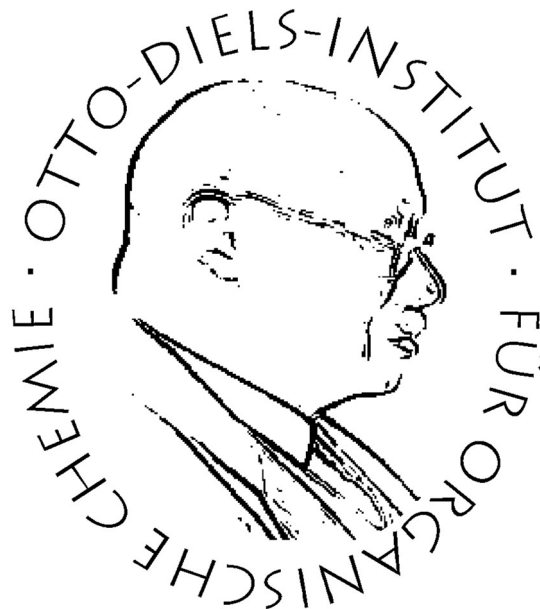


# Synthese und Charakterisierung von Rezeptoren für eine lichtgetriebene Oxoanionenkondensation



## **Dissertation**

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

vorgelegt von

**Fabian Kruse**

Otto Diels-Institut für Organische Chemie

Kiel 2021



Erster Gutachter:	Prof. Dr. Rainer Herges
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Frank D. Sönnichsen
Tag der mündlichen Prüfung:	06.08.2021
Zum Druck genehmigt:	06.08.2021



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von

Prof. Dr. Rainer Herges

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

im Zeitraum von November 2016 bis Mai 2021 angefertigt.

Diese Arbeit wurde durch den Sonderforschungsbereich 677

„Funktion durch Schalten“ gefördert.



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, Fabian Kruse, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die Arbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Rainer Herges, durch mich eigenständig und nach den Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden. Sie wurde weder in Auszügen noch in vollständiger Form an einer anderen Stelle zur Veröffentlichung eingereicht oder im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Dies ist mein erster Promotionsversuch und mir wurde kein akademischer Grad entzogen.

Kiel, den 16.08.2021

---

Unterschrift





## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Rainer Herges für die Bereitstellung des interessanten und spannenden Themas, den Freiraum bei der Bearbeitung und die gute Betreuung bedanken. Auch bin ich ihm sehr dankbar, dass ich die Möglichkeit hatte, an hochklassigen und internationalen Fachtagungen teilzunehmen.

Prof. Dr. Frank Sönnichsen danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur, die gute Zusammenarbeit im Strukturaufklärungsmodul und für jegliche Hilfestellungen bei NMR-Experimenten.

Zusätzlich bedanke ich mich bei der spektroskopischen Abteilung des Otto Diels-Instituts für das geduldige Anfertigen etlicher Spektren und den immer freundlichen Umgang.

Dem ganzen Arbeitskreis Herges - aktuellen und ehemaligen Mitgliedern - danke ich für das erfreuliche Miteinander und produktive Arbeitsklima. Immer hatte jemand Zeit mir die eine oder andere Frage zu beantworten.

Weiterhin danke ich Bahne Krahwinkel, Sebastian Hamer, Daniel Hugenbusch und Torsten Winkler für das Korrekturlesen dieser Arbeit sowie Pascal Lentès, Achim Fölster und Mats Bohnsack für sämtliche Hilfestellungen.

Ein besonderer Dank gilt meinen Kommilitonen und Freunden für unterhaltsame und willkommene Abwechslungen.

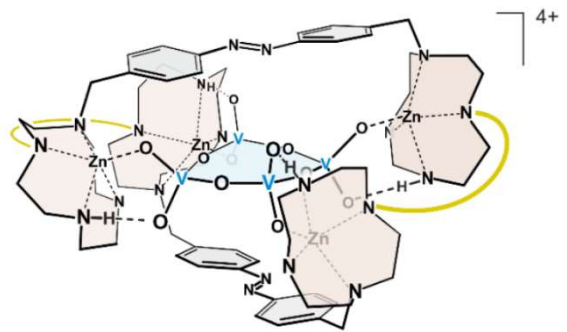
Außerdem möchte ich mich bei Julia bedanken. Du hast mich immer unterstützt und mir Selbstvertrauen und Kraft in dieser langen Zeit geschenkt. Vielen Dank!

Zuletzt bedanke ich mich bei meinen Eltern dafür, dass sie mir alles ermöglicht und mich stets unterstützt haben.

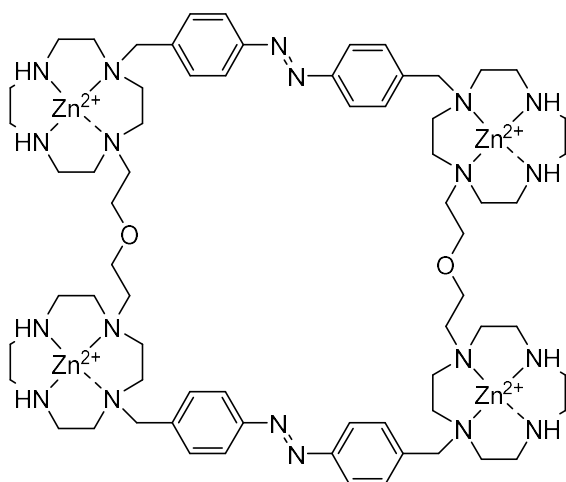


## Kurzdarstellung

Die lichtgetriebene Oxoanionenkondensation soll nach dem Vorbild der ATP-Synthase die Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie ermöglichen. In Vorarbeiten wurde ein photoschaltbarer Rezeptor entwickelt, welcher die Kondensation von Monovanadat zu Tetravanadat induzieren kann. Dieser besteht neben einer Azobenzoleinheit aus Zink-Cycleneinheiten als Bindungsstellen für Oxoanionen. Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer Rezeptoren für eine artifizielle Vanadat-kondensation. Als Grundlage dient der postulierte Tetravanadatkomplex des Zink-Cyclen-basierten Rezeptors. Eine kovalente Verknüpfung der Koordinationsstellen soll zu einer Vororientierung führen und gleichzeitig die Flexibilität des Systems reduzieren. Dadurch kann das Koordinationsverhalten des Rezeptors vereinfacht und eine Polymerbildung unterdrückt werden. Quantenmechanische Berechnungen ergaben, dass die Verwendung von Diethylether-Brücken eine günstige Komplexierungsgeometrie zulässt.



Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an photoschaltbaren Rezeptoren dargestellt und auf ihre Fähigkeit hin untersucht, die Kondensation von Vanadaten zu katalysieren. Der Schwerpunkt der Synthese bestand in der Entwicklung einer gezielten Schutzgruppenstrategie, um die gewünschte Funktionalisierung der Cycleneinheiten zu realisieren. Entsprechend umfasste die Darstellung des Diethylether-verbrückten Makrozyklus insgesamt



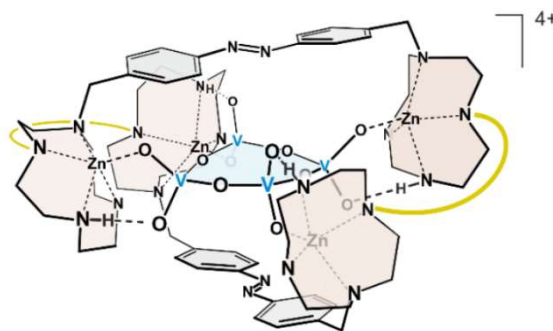
13 Reaktionsschritte. Durch Austausch der Gegenionen konnten außerdem die Lösungseigenschaften der Rezeptoren variiert werden. <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopische Messungen zeigten einen starken Einfluss der untersuchten Moleküle auf das Vanadatgleichgewicht. Sowohl in Wasser als auch in einem organischen Lösungsmittel erwies sich das Koordinations-

verhalten als wider Erwarten komplex. Eine selektive Anreicherung des Tetravanadats oder anderer Oligovanadaten konnte nicht festgestellt werden.



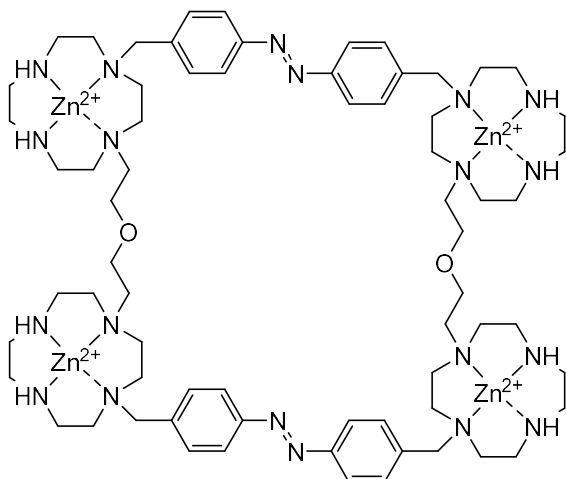
## Abstract

Artificial light-driven oxoanion condensation should allow the conversion of light energy into chemical energy similar to biological ATP synthase. In previous works, a photoswitchable receptor was developed, which induces the condensation of monovanadate to tetravanadate. This receptor contains zinc cyclen units as binding sites for oxoanions and an azobenzene unit for affinity switching. The aim of this work was the synthesis and characterization of new receptors for an artificial vanadate condensation. The target tetravanadate complex of the zinc cyclen based receptor serves as a basis. Covalent linkage of the coordination sites was designed to achieve pre-orientation and rigidity to optimize the coordination strength of the receptor and to suppress polymer formation. Quantum mechanical calculations showed that the use of diethyl ether bridges allows for a favorable complexation geometry.



In this work, a variety of photoswitchable receptors are presented and investigated regarding their ability to catalyze vanadate condensation. The synthetic focus was on developing a targeted protecting group strategy to realize the desired functionalization of the cyclen units.

Accordingly, synthesis of the diethyl ether bridged macrocycle included a total of 13 reaction



steps. Additionally, the solution properties of the receptors were improved by exchanging the counterions.  $^{51}\text{V}$  NMR spectroscopic measurements confirmed a strong influence of the studied molecules on the vanadate equilibrium. Both in water and in an organic solvent, the coordination behavior proved to be unexpectedly complex. Selective enrichment of

tetravanadate or other oligovanadates could not be detected.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theoretischer Hintergrund .....</b>	<b>1</b>
1.1	Die ATP-Synthase .....	2
1.2	Molekulare Assembler .....	3
1.3	Artifizielle Phosphatkondensation .....	5
1.4	Vanadate als Phosphatanaloga .....	7
1.4.1	<sup>51</sup> V-NMR-Spektroskopie .....	9
1.5	Artifizielle Vanadat-kondensation .....	10
1.6	Lichtgetriebene Vanadat-kondensation .....	11
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>Diethylether-verbrückter Makrozyklus .....</b>	<b>19</b>
3.1	Vorarbeiten und Syntheseplanung .....	19
3.2	Oxamid-geschützter Makrozyklus <b>12</b> .....	25
3.2.1	Synthese des Oxamid-geschützten Precursors <b>17</b> .....	25
3.2.2	Synthese des Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazens ( <b>16</b> ) .....	28
3.2.3	Synthese des Oxamid-geschützten Makrozyklus <b>12</b> .....	29
3.2.4	Versuche zur Abspaltung der Oxamidschutzgruppen .....	31
3.3	Boc-geschützter Makrozyklus <b>26</b> .....	36
3.3.1	Syntheseplanung .....	36
3.3.2	Synthese des Boc-geschützten Precursors <b>28</b> .....	39
3.3.3	Versuche zur Darstellung des Boc-geschützten Makrozyklus <b>26</b> .....	43
3.3.4	Synthese des Boc-geschützten Precursors <b>31</b> .....	46
3.3.5	Synthese des Boc-geschützten Makrozyklus <b>26</b> .....	53
3.3.6	Abspaltung der Boc-Schutzgruppen und Einlagerung der Zinkionen .....	55
3.4	<sup>51</sup> V-NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	63

---

3.4.1	<sup>51</sup> V-NMR-Titration des Makrozyklus <b>6</b> .....	64
3.4.2	<sup>51</sup> V-NMR-Titration des Makrozyklus <b>48</b> .....	74
<b>4</b>	<b><i>m</i>-Xylol-verbrückter Makrozyklus</b> .....	<b>81</b>
4.1	Vorarbeiten und Syntheseplanung .....	81
4.2	Oxamid-geschützter Makrozyklus <b>51</b> .....	82
4.2.1	Synthese des Oxamid-„Ohrwärmers“ <b>13</b> .....	82
4.2.2	Synthese des Oxamid-geschützten Makrozyklus <b>51</b> .....	84
4.2.3	Versuche zur Abspaltung der Oxamidschutzgruppen .....	86
4.3	Boc-geschützter Makrozyklus <b>55</b> .....	88
4.3.1	Syntheseplanung.....	89
4.3.2	Synthese des Precursors <b>56</b> .....	90
4.3.3	Synthese des Boc-geschützten Makrozyklus <b>55</b> .....	91
4.3.4	Abspaltung der Boc-Schutzgruppen und Einlagerung der Zinkionen .....	94
4.4	<sup>51</sup> V-NMR-spektroskopische Untersuchung .....	96
<b>5</b>	<b>Organisch lösliche Rezeptoren</b> .....	<b>101</b>
<b>6</b>	<b>TACN-basierter Rezeptor</b> .....	<b>120</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>126</b>
7.1	Synthese des Diethylether-verbrückten Makrozyklus <b>6</b> .....	127
7.2	Synthese des <i>m</i> -Xylol-verbrückten Makrozyklus <b>7</b> .....	130
7.3	<sup>51</sup> V-NMR-spektroskopische Untersuchungen in Wasser .....	133
7.4	Organisch lösliche Rezeptoren.....	135
7.5	TACN-basierter Rezeptor .....	137
<b>8</b>	<b>Fazit und Ausblick</b> .....	<b>139</b>
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>142</b>
9.1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	142
9.2	Synthesen .....	149



---

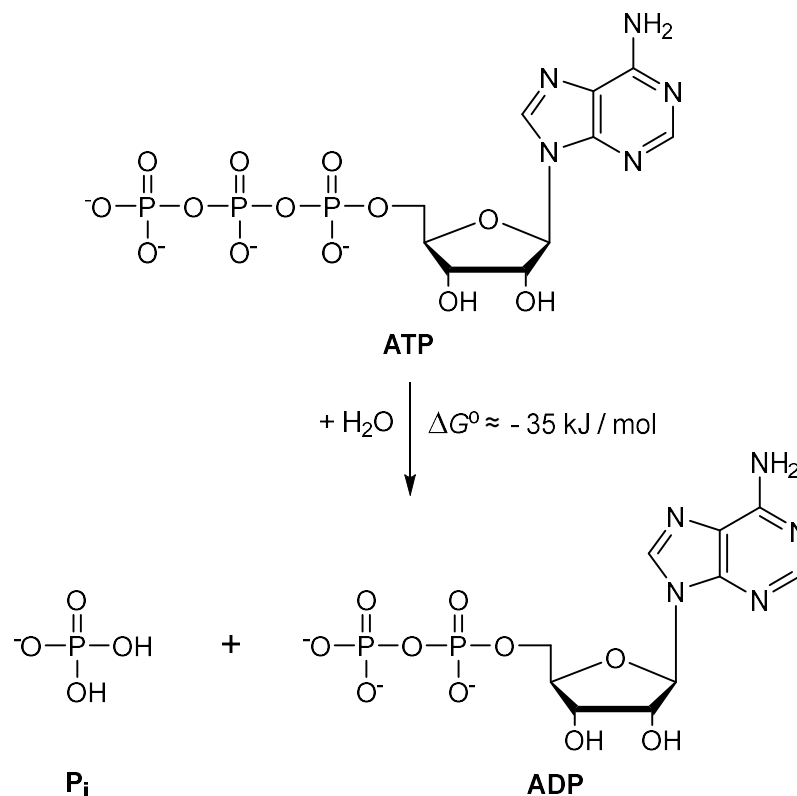
9.3	NMR-Titrationsmessungen .....	215
9.3.1	Stammlösungen .....	215
9.3.2	Messpunkte der NMR-Titrationen .....	216
<b>10</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>219</b>
10.1	Abkürzungsverzeichnis .....	219
10.2	Kristallographische Daten .....	222
10.3	NMR-Spektren .....	253
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>301</b>



# 1 Theoretischer Hintergrund

Die Energieversorgung der Welt unterliegt im 21. Jahrhundert einem gewaltigen Wandel. Fossile Brennstoffe wie Öl, Kohle und Gas gehen zur Neige und werden immer mehr durch regenerative Energiequellen ersetzt.<sup>[1,2]</sup> Die Nutzung des Sonnenlichts, der Primärenergie des Planeten, wird vor allem durch die Herstellung geeigneter Energiekonverter bzw. -speicher limitiert.<sup>[2-4]</sup> Als Vorbild für die Entwicklung neuer Methoden der Energiegewinnung dient die Natur.

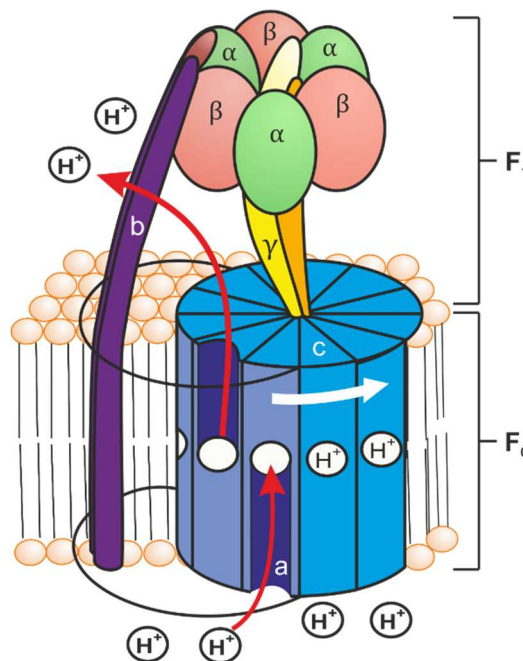
Auf Zellebene gilt das Nukleotid Adenosintriphosphat (ATP) als universeller, chemischer Energiespeicher.<sup>[5,6]</sup> Dabei steckt die Energie speziell in den Phosphatgruppen, welche an das Nukleosid Adenosin gebunden sind. Prozesse im lebenden Organismus, welche Energie benötigen, werden durch die Hydrolyse von ATP angetrieben. Bei dieser Spaltung zu Adenosindiphosphat (ADP) und Monophosphat ( $P_i$ ) wird eine Energie  $\Delta G^\circ$  zwischen 31.5 kJ/mol und 38.3 kJ/mol freigesetzt (vgl. **Abb. 1.1**).<sup>[7-11]</sup> Der Mensch verbraucht schätzungsweise 40 kg ATP am Tag, wobei jedes einzelne ATP-Molekül ca. tausendmal dephosphoryliert und wieder phosphoryliert wird.<sup>[6,12]</sup>



**Abb. 1.1:** Hydrolyse von Adenosintriphosphat (ATP) zu Adenosindiphosphat (ADP) und Monophosphat ( $P_i$ ).

## 1.1 Die ATP-Synthase

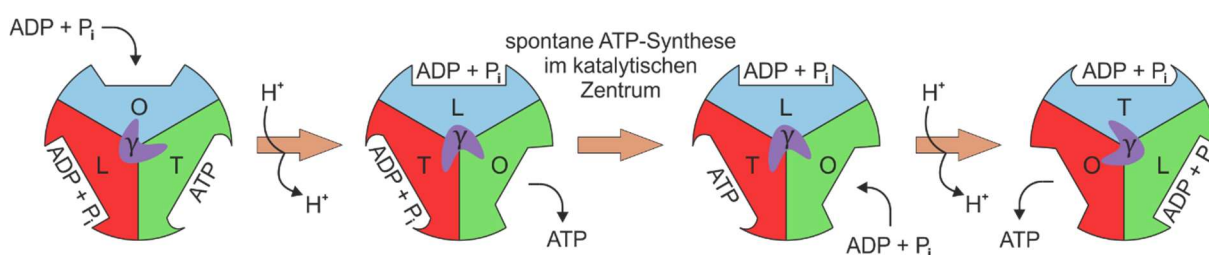
Die Bildung von ATP spielt sich in einem großen Enzymkomplex ab – der ATP-Synthase. Das Transmembranprotein hat eine molekulare Masse zwischen 550 und 650 kDa und kommt in der inneren Membran der Mitochondrien aller pflanzlichen und tierischen Zellen, in Plasmamembranen von Bakterien sowie in Thylakoidmembranen von Chloroplasten vor.<sup>[6,12,13]</sup> Die endergonische Kondensationsreaktion von ADP und Monophosphat wird durch die ATP-Synthase katalysiert, indem ein Protonengradient als Energiequelle genutzt wird. Letzterer wird dabei durch vorangegangene Prozesse wie der Lichtreaktion der Photosynthese oder der Atmungskette aufgebaut.<sup>[6,14-17]</sup> Die Struktur des Enzyms besteht grundsätzlich aus den zwei Einheiten  $F_0$  und  $F_1$  (vgl. **Abb. 1.2**). Dabei ist die hydrophobe  $F_0$ -Einheit in die Membran eingebettet, während die hydrophile  $F_1$ -Einheit in das Zellinnere hineinragt.<sup>[6,12]</sup> Je nach Organismus unterscheiden sich diese Domänen in ihren Untereinheiten a-c bzw.  $\alpha$ - $\gamma$ .<sup>[13,18-20]</sup>



**Abb. 1.2:** Schematische Darstellung der ATP-Synthase. Die Abbildung wurde in veränderter Form übernommen von HUGENBUSCH.<sup>[21]</sup>

Die endgültige Aufklärung der Struktur und des Mechanismus der ATP-Synthase gelang im Jahr 1997 und wurde mit dem Chemie-Nobelpreis für BOYER und WALKER sowie für SCOUT für die Entdeckung der Natrium-Kalium-ATPase honoriert.<sup>[22-24]</sup> Die katalytische Bildung des ATP findet in einem Bindungswechselmechanismus in den aktiven Zentren der  $\beta$ -Untereinheiten statt, welche in unterschiedlichen Strukturen vorliegen können (vgl. **Abb. 1.3**). Zunächst

können ADP und Monophosphat in der offenen Konformation (O) in die Bindungstasche gelangen und werden anschließend durch eine Konformationsänderung lose gebunden (L). Nach einer erneuten Änderung in die *tight*-Konformation (T) werden die Substrate unter Überwindung der Coulomb-Abstoßung in räumliche Nähe zueinander gebracht.<sup>[6,12,25]</sup> Dabei stabilisieren und verbrücken Magnesium(II)-ionen die negativ geladenen Phosphate, welche zusätzlich durch Guanidiniumreste von Arginineinheiten gebunden werden.<sup>[26-29]</sup> Es kommt zur spontanen ATP-Kondensation. Die Freisetzung des ATP-Moleküls geht erst mit einer weiteren Konformationsänderung der Bindungsstelle einher, durch welche die Affinität zum gebildeten ATP reduziert wird.<sup>[12,30]</sup>



**Abb. 1.3:** Schematische Darstellung des Bindungswechselmechanismus der ATP-Synthese in den aktiven Zentren der  $\beta$ -Untereinheiten. Die Abbildung wurde in veränderter Form mit Genehmigung der *Springer Nature Customer Service Centre GmbH* (© 2005) aus der Publikation von KARP übernommen.<sup>[31]</sup>

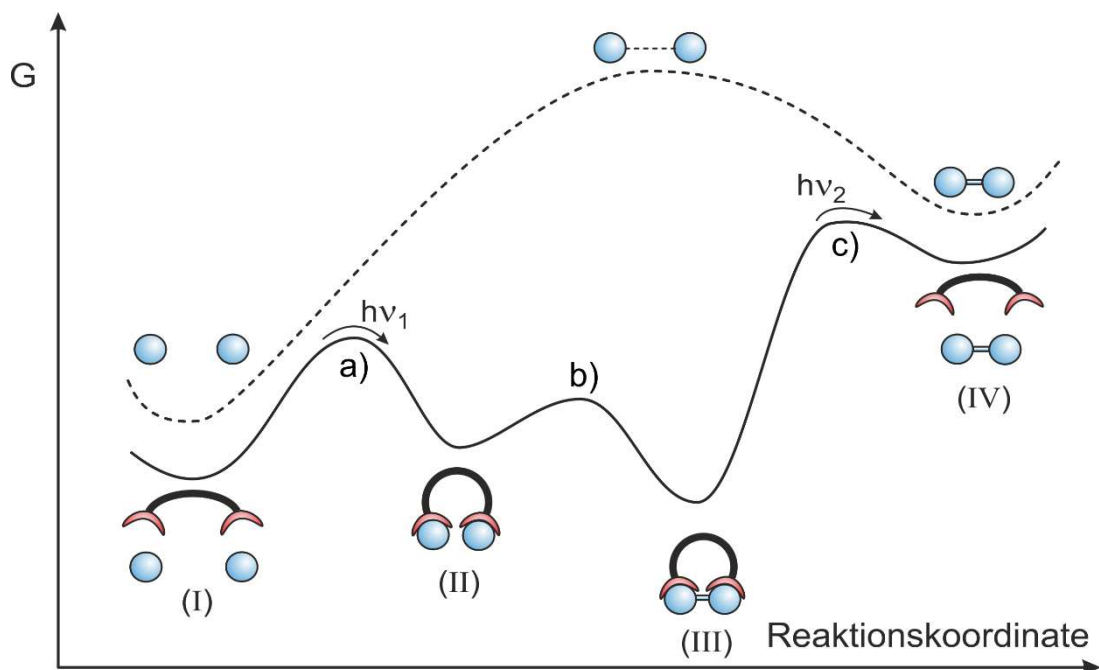
Damit es zu Konformationsänderungen der  $\beta$ -Untereinheiten kommt, müssen verschiedene Teile ( $\gamma$ - und  $c$ -Untereinheiten) der ATP-Synthase rotieren. Die dafür benötigte Energie wird durch einen elektrochemischen Protonengradienten (protonenmotorische Kraft) zur Verfügung gestellt.<sup>[6,12,32]</sup> In Chloroplasten diffundieren die Protonen durch die  $F_0$ -Einheit der ATP-Synthase in das Stroma und erzeugen dabei ein Drehmoment. Letztendlich speichern Pflanzen so die Energie des Sonnenlichts in Form von ATP.<sup>[6,12]</sup>

## 1.2 Molekulare Assembler

Die ATP-Synthase ist ein perfektes Beispiel für einen natürlichen molekularen Assembler, eine Maschine, welche chemische Synthese durchführt. Der eigentliche Begriff wurde von DREXLER geprägt und unter anderem in seinem bekannten Werk *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* aus dem Jahre 1986 beschrieben.<sup>[33]</sup> Er beschreibt künstliche Maschinen im atomaren Maßstab, welche in der Lage sind, einzelne Atome und Moleküle präzise zu manipulieren und zu höhermolekularen, anspruchsvollen Strukturen zusammenzusetzen. Die Vorteile einer solchen theoretischen Synthesemaschine liegen auf der Hand. Sie ermöglicht

chemo-, regio- und stereoselektive Synthese ohne Nebenreaktionen und ohne Verwendung von Schutzgruppen oder chiralen Auxiliaren.<sup>[34]</sup> Ob diese Theorie in die Praxis umgesetzt werden kann, ist jedoch fraglich. SMALLEY, Nobelpreisträger und berühmter Kritiker der Ideen DREXELERS, postulierte mit den Begriffen „fat fingers“ und „sticky fingers“ zwei fundamentale Probleme in der praktischen Realisierbarkeit des Konzepts der molekularen Assembler.<sup>[35]</sup> Einerseits müssen die Greifarme einer Synthesemaschine selbst aus Atomen bzw. Molekülen bestehen, um eine präzise Orientierung von Atomen zu gewährleisten. Für eine komplette Kontrolle der Positionierung müssten eine Menge dieser „fetten Nanofinger“ nötig sein, für welche jedoch schlichtweg kein Platz im Reaktionsraum sei. Andererseits können die festgehaltenen Moleküle nicht einfach an beliebiger Stelle freigesetzt werden, da diese über verschiedene Wechselwirkungen an den Bindungsstellen des Assemblers „kleben“.

Nichtsdestotrotz inspirieren die grundsätzlichen Ideen DREXELERS und können zumindest einen Ansatz für die Entwicklung von Systemen zur Energiespeicherung nach dem Prinzip der ATP-Synthase bieten. So kann zum Beispiel das Konzept eines der ATP-Synthase ähnlichen molekularen Assemblers anhand des Energiediagramms einer einfachen Kondensationsreaktion erläutert werden (vgl. **Abb. 1.4**).



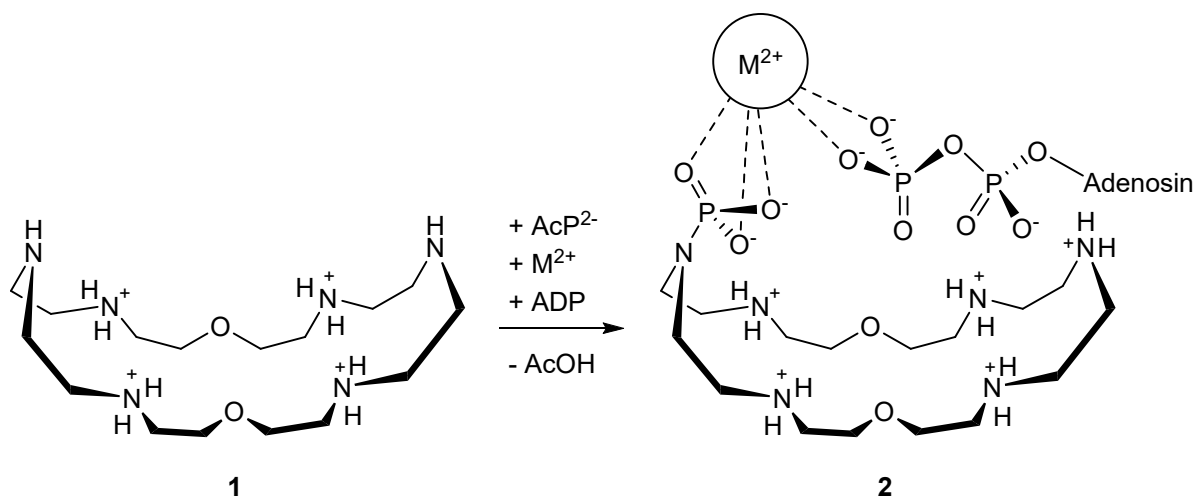
**Abb. 1.4:** Schematische Darstellung des Energieverlaufs einer Kondensationsreaktion, welche analog zur ATP-Synthase durch einen molekularen Assembler katalysiert wird (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie spiegelt die endergone Reaktion ohne Synthesemaschine wider. Die Abbildung wurde mit Änderungen übernommen von HERGES.<sup>[36]</sup>

Wird die endergone Kondensation zweier Monomere zu einem kinetisch stabilen Dimer betrachtet, wie beispielsweise von Monophosphaten zu Pyrophosphat, so läuft diese nur nach Überwindung einer hohen Energiebarriere ab. Mithilfe einer gezielt designten Synthesemaschine könnte die Reaktion in vier Schritten katalysiert werden, indem diese analog zur ATP-Synthase in Chloroplasten an Licht als externe Energiequelle gekoppelt ist.<sup>[34]</sup> Zuerst muss der Ligand die Monomere erkennen und binden (**I**). Durch eine Konformationsänderung unter Energiezufuhr (**a**), wie der Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge, werden die Monomere präzise orientiert und so in unmittelbare Nähe zueinander gebracht (**II**). Anschließend kann die katalytische Bindungsbildung stattfinden (**b**). Damit diese innerhalb des Assemblers spontan und unter Energiegewinn verläuft, muss das gebundene Dimer (**III**) eine deutlich höhere Bindungsenergie als die gebundenen Monomere (**II**) aufweisen. Der letzte Schritt umfasst die Freisetzung des Kondensationsprodukts (**IV**) aus der Synthesemaschine durch eine Konformationsänderung (**c**). Dieser Schritt benötigt die meiste Energie, da der stabile Produktkomplex (**III**) gespalten werden muss und es zu keiner Produktinhibition bzw. erneuten Hydrolyse des Kondensationsprodukts kommen darf („sticky finger“-Problem).

### 1.3 Artifizielle Phosphatkondensation

Bereits vor der endgültigen Aufklärung des Mechanismus der ATP-Synthase im Jahre 1997 wurden Versuche unternommen, artifizielle Systeme mit ähnlichem Konzept zu entwickeln. Im Jahr 1983 beschrieben HOSSEINI *et al.* eine ATP-Hydrolyse, welche durch das protonierte, makrozyklische Polyamin **1** katalysiert werden konnte.<sup>[37]</sup> Die Ammoniumgruppen koordinieren dabei an ein ATP-Molekül über Wasserstoffbrückenbindungen. Zwei Jahre später konnten HOSSEINI und LEHN dann erstmals die supramolekular katalysierte Synthese eines Pyrophosphatmoleküls durch denselben Makrozyklus **1** beschreiben.<sup>[38]</sup> Dabei nutzten sie das energiereiche Acetylphosphat, welches mit dem Makrozyklus **1** unter Abspaltung der Acetylgruppe ein Phosphoramidat bildet und einen Phosphoryltransfer auf ein Monophosphatmolekül ermöglicht. In einem DMSO-Wasser-Gemisch konnten HOSSEINI und LEHN außerdem die katalytische Bildung von Triphosphat, ADP und ATP durch Phosphoryltransfer des entsprechenden Phosphoramidats feststellen.<sup>[39]</sup> Durch die Zugabe zweiwertiger Metallkationen wie Calcium- oder Magnesiumionen konnte die katalytische

Bildung von ATP aus ADP, Acetylphosphat und dem Polyamin **1** weiter verbessert und in Wasser bei einem pH-Wert von 7 bei 40 °C ermöglicht werden.<sup>[40]</sup> Das Metallkation sorgt dabei durch koordinative Metall-Sauerstoffbindungen für eine Präorganisation und Verbrückung des Phosphoramidats und ADP zum Komplex **2** (vgl. **Abb. 1.5**).



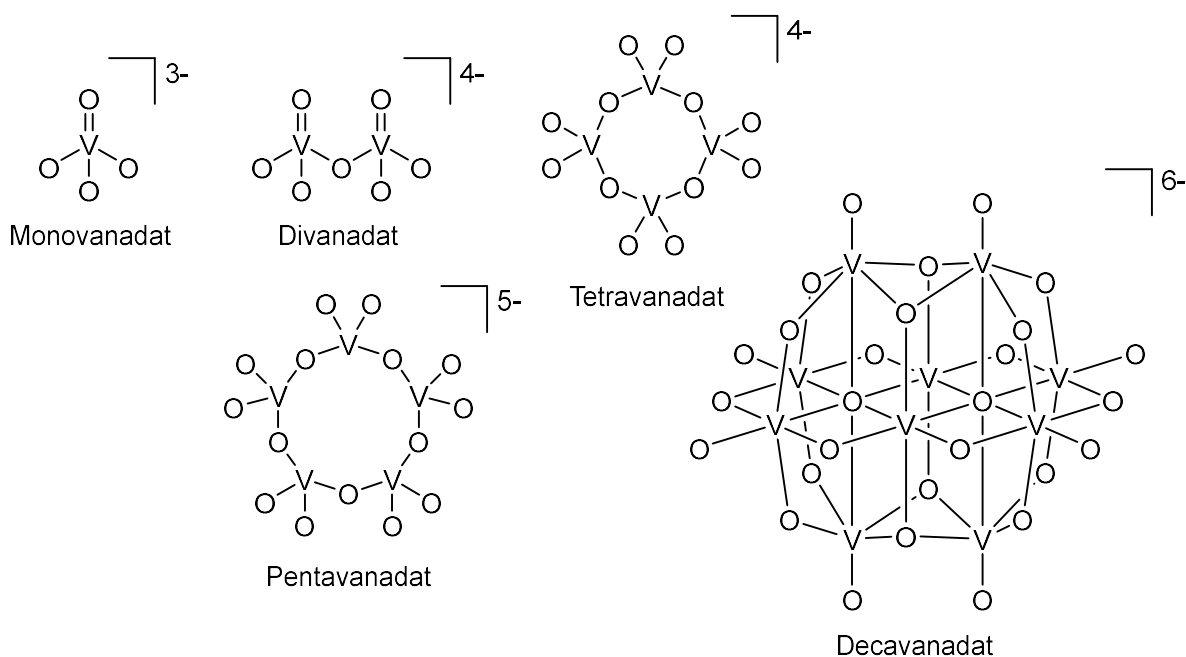
**Abb. 1.5:** Reaktion des protonierten, makrozyklischen Polyamins **1** mit Acetylphosphat (AcP<sup>2-</sup>), ADP und einem zweiwertigen Metallkation (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) zum Komplex **2**. Letzterer ermöglicht die katalytische Bildung von ATP in Wasser bei pH 7 und 40 °C.<sup>[40]</sup> Die Abbildung wurde in veränderter Form mit Genehmigung der *American Chemical Society* (© 1989) aus der Publikation von HOSSEINI *et al.* übernommen.<sup>[41]</sup>

Die ATP-Generierung mit dem von HOSSEINI und LEHN vorgestellten System kann über Variation der Konzentration bzw. stöchiometrischen Verhältnisse der eingesetzten Spezies (Makrozyklus **1**, Acetylphosphat, ADP und Metallkation) zueinander gesteuert werden. Dabei konnte jedoch maximal eine 29.7%ige Ausbeute an ATP erreicht werden.<sup>[40]</sup> Limitiert wird das System vor allem dadurch, dass das Polyamin **1** eine deutlich höhere Affinität zum gebildeten ATP hat als zu ADP, infolgedessen es zu einer Produktinhibition kommen kann. Außerdem katalysiert der Makrozyklus **1** zusätzlich die Hydrolyse des ATPs zurück zum Phosphoramidat und ADP.<sup>[37,40-42]</sup> Insgesamt besteht ein fundamentaler Unterschied zum biologischen Vorbild der ATP-Synthase: Mit der Verwendung des aktivierten Acetylphosphats als Reaktionspartner des ADPs wird die Darstellung des ATPs lediglich durch den Makrozyklus **1** katalysiert und nicht durch eine externe Energiequelle wie dem Protonengradienten weg vom chemischen Gleichgewicht getrieben.



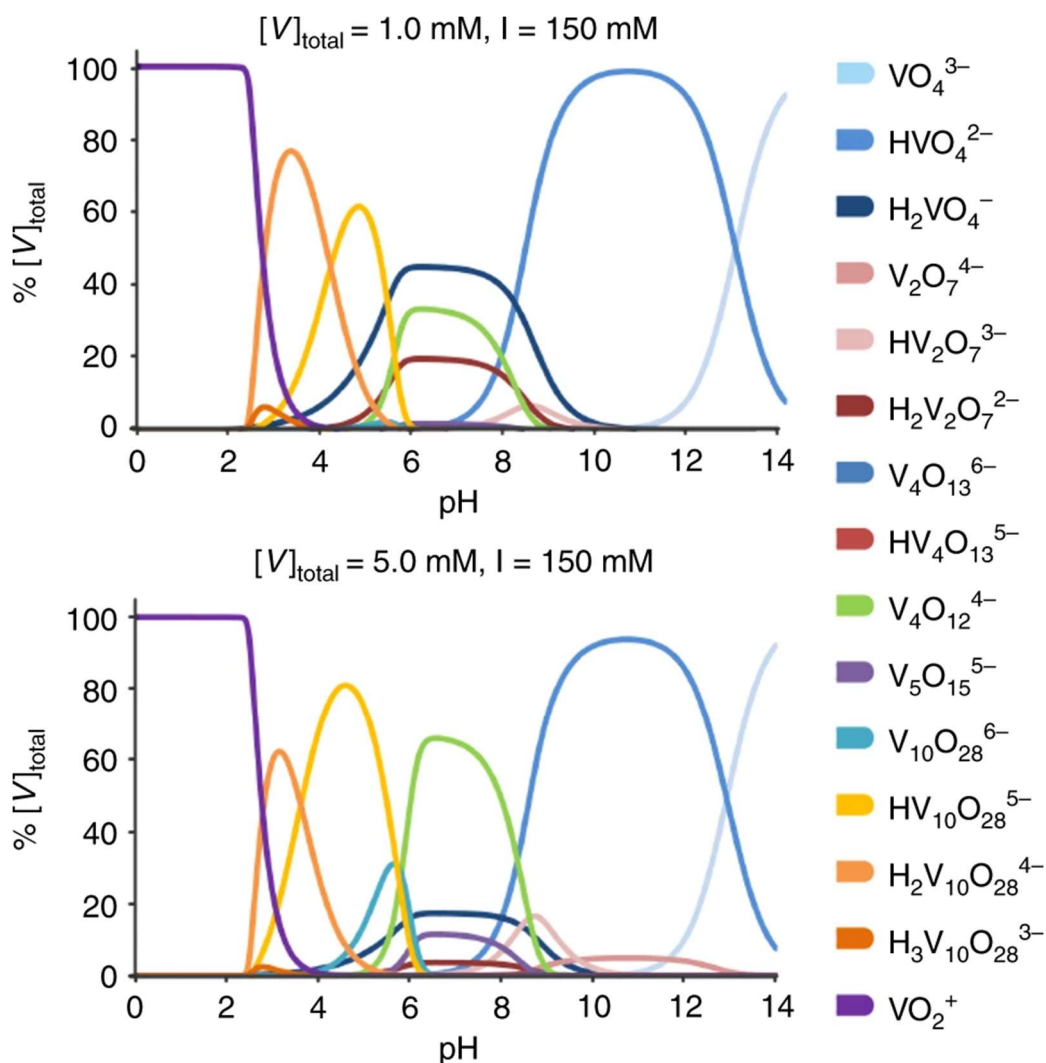
## 1.4 Vanadate als Phosphatanaloga

Die endergone Kondensation zweier Monophosphate zu Pyrophosphat zeichnet sich durch eine sehr hohe Aktivierungsbarriere mit einer Änderung der freien Enthalpie ( $\Delta G^\circ$ ) von grob 20-25 kJ/mol aus.<sup>[43]</sup> So wird beispielsweise erst ab 200 °C und Entfernen des Wassers eine vollständige Gleichgewichtsverschiebung der Kondensation zweier Monophosphorsäuren zur Seite der Diphosphorsäure erreicht. Ab 300 °C entstehen höhermolekulare kettenförmige Oligomere.<sup>[44]</sup> Die rezeptorvermittelte Katalyse einer solchen Reaktion ist entsprechend schwierig und benötigt ein hochkomplexes System. Die katalytische Bildung von Pyrophosphat bzw. ATP mit dem von LEHN und HOSSEINI beschriebenen System war lediglich durch die Verwendung des energiereichen Acetylphosphats möglich.<sup>[38-40]</sup> Diese Reaktion ist ohnehin exergon.<sup>[45]</sup> Um die Energiebarriere der Kondensationsreaktion herabzusetzen, können statt der Phosphate die struktur- und elektronisch analogen Vanadate verwendet werden.<sup>[46]</sup> Die große Ähnlichkeit zu den Phosphaten spiegelt sich unter anderem darin wieder, dass viele Phosphatasen und ATPasen Vanadate aufnehmen und dadurch inhibiert werden.<sup>[47,48]</sup> Monovanadat hingegen liegt in wässriger Lösung bereits bei Raumtemperatur in einem Gleichgewicht mit seinen höhermolekularen Oligomeren wie beispielsweise Divanadat, dem zyklischen Tetra- und Pentavanadat, sowie dem hochsymmetrischen Decavanadat vor (vgl. **Abb. 1.6**). Dieses Gleichgewicht ist vor allem vom pH-Wert der Lösung, jedoch auch von deren Gesamtkonzentration und Ionenstärke abhängig.<sup>[46,49-52]</sup>



**Abb. 1.6:** Strukturformeln einiger der in wässriger Lösung im Gleichgewicht vorliegenden Vanadate.

Der Einfluss des pH-Werts auf das Vanadatgleichgewicht in wässriger Lösung bei verschiedenen Vanadiumgesamtkonzentrationen ist in **Abb. 1.7** gezeigt.<sup>[53]</sup> Bei höheren pH-Werten liegt hauptsächlich das Monovanadat in verschiedenen Protonierungsstufen vor. Im neutralen Bereich dominieren zusätzlich Divanadate sowie die zyklischen Tetra- und Pentavanadate. Niedrigere pH-Werte bevorzugen die Kondensation zu höhermolekularen Spezies wie den Decavanadaten, deren Vanadium(V)-zentren im Gegensatz zu den meisten Vanadaten nicht tetraedrisch, sondern oktaedrisch koordiniert sind.<sup>[44]</sup> Höhere Vanadiumgesamtkonzentrationen steigern zusätzlich den Anteil höher kondensierter Spezies. Im stark sauren Milieu kommt es zur Hydrolyse der Vanadate, sodass lediglich das Vanadylkation vorliegt, welches als Tetrahydrat vorkommt.<sup>[44]</sup>

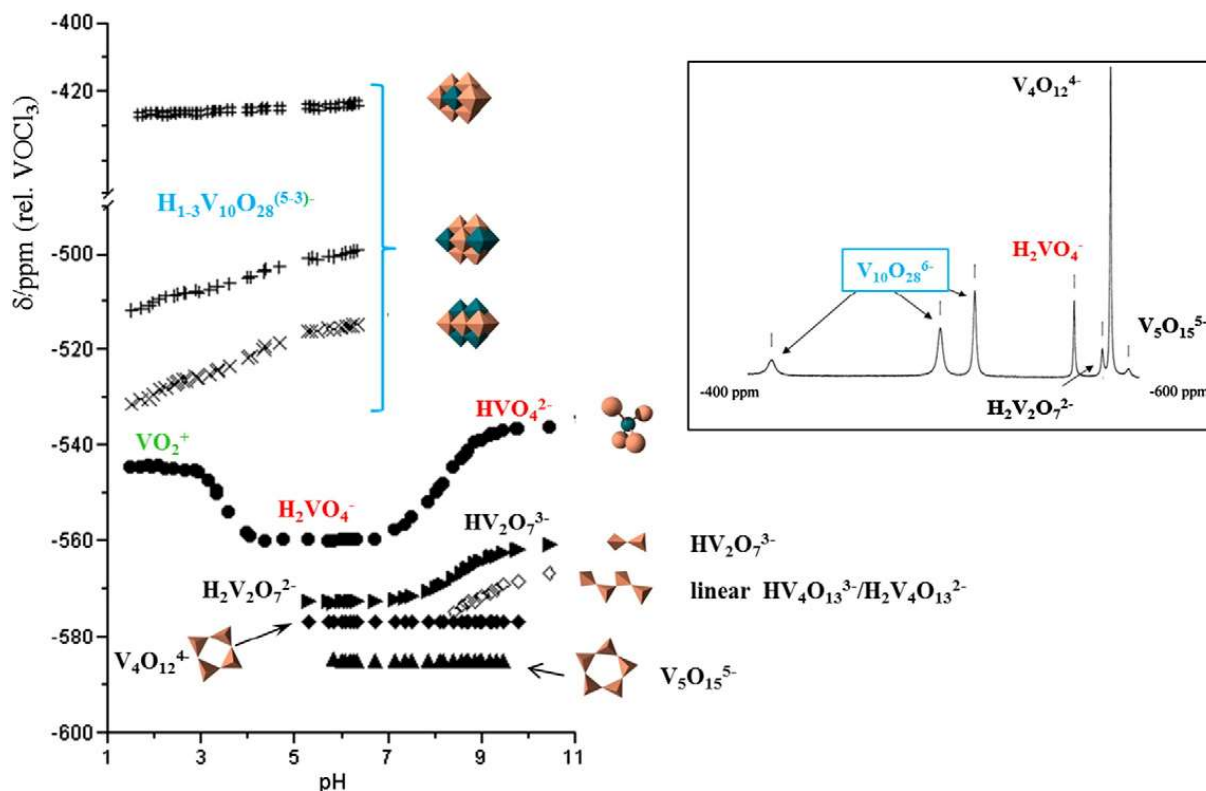


**Abb. 1.7:** Prozentuale Verteilung der verschiedenen Vanadatspezies in wässriger Lösung abhängig vom pH-Wert bei einer Vanadiumgesamtkonzentration von 1.0 mM und 5.0 mM und einer Ionenstärke von 150 mM. Die Abbildung wurde aus der Publikation von SELL *et al.*<sup>[53]</sup> übernommen (veröffentlicht unter der *Creative Commons Attribution 4.0 International License*; <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

### 1.4.1 $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie

Die beste Möglichkeit, das Vanadatgleichgewicht zu untersuchen, ist die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie. Mit einer natürlichen Häufigkeit von 99.75 %, einem Kernspin von  $I = 7/2$  und einem gyromagnetischen Verhältnis von  $\gamma = +7.049 \cdot 10^7 \text{ rad/Ts}$  ist das Vanadiumisotop  $^{51}\text{V}$  gut für die NMR-Spektroskopie geeignet und einer der empfindlichsten NMR-aktiven Kerne. Das vergleichsweise kleine elektrische Quadrupolmoment von  $Q = -4.8 \text{ fm}^2$  führt zu einer extrem kurzen  $T_2$ -Relaxation, was zu entsprechend kurzen Messzeiten führt. Allerdings kommt es durch die schnelle Relaxation zusätzlich zu einer Linienverbreiterung.<sup>[54,55]</sup> Der Bereich der chemischen Verschiebung des  $^{51}\text{V}$ -Kerns umfasst fast 5000 ppm, sodass selbst kleine Veränderungen in den elektronischen Umgebungen erfasst werden können.<sup>[55]</sup>

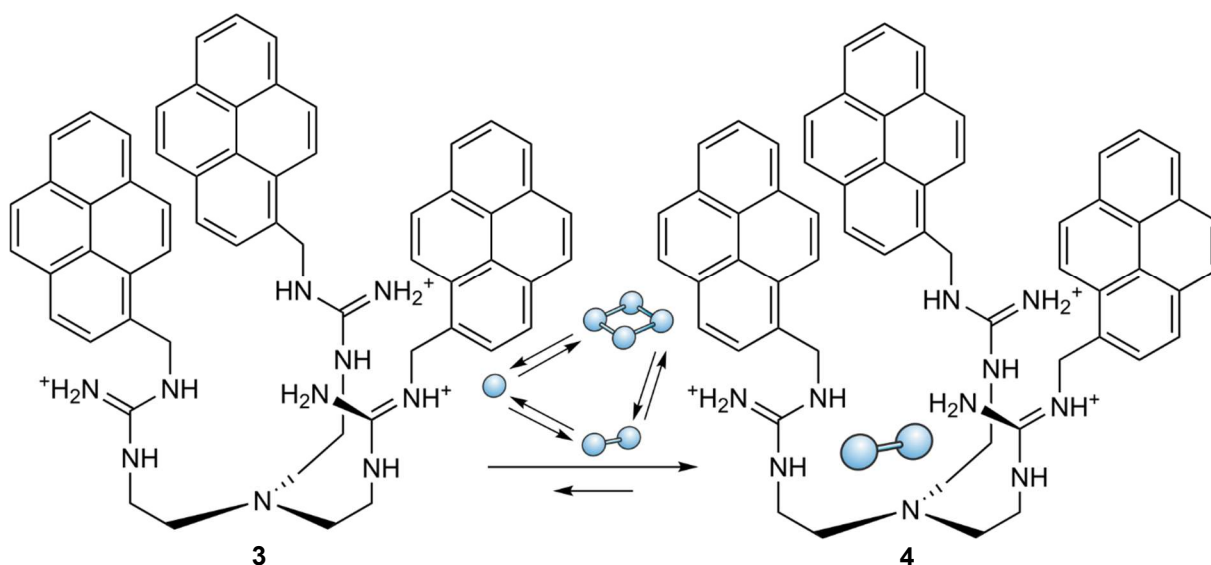
Untersuchungen des wässrigen Vanadatgleichgewichts wurden bereits 1965 mithilfe der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie von HOWARTH und RICHARDS unternommen.<sup>[56]</sup> Ca. 20 Jahre später konnten HEATH und HOWARD durch Kombination von  $^{51}\text{V}$ - und  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie bzw. PETERSSON *et al.* durch zusätzliche potentiometrische Messungen das in wässriger Lösung vorliegende Vanadat-Protonen-Gleichgewicht in Abhängigkeit vom pH-Wert aufklären.<sup>[51,52,57]</sup> Für jede Vanadatspezies werden im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum charakteristische Signale erhalten, welche eindeutig zugeordnet und deren Konzentration leicht über Integration bestimmt werden kann. Protonenübertragungen zwischen den verschiedenen Protolysestufen der jeweiligen Vanadate sind hingegen im Vergleich zur NMR-Zeitskala sehr schnell, sodass jeweils ein einzelnes, gemittelt Signal erhalten wird. Der chemische Verschiebungsbereich der oben genannten typischen Vanadatspezies erstreckt sich dabei von ca. -400 bis -600 ppm (vgl. **Abb. 1.8**). Besonders die Signale für Mono- und Divanadat unterliegen deutlichen Verschiebungen mit schwankendem pH-Wert. So führt Protonierung durch sinkenden pH-Wert zu einer Hochfeldverschiebung. Das zyklische Tetra- und Pentavanadat lässt sich nicht ohne Weiteres protonieren, sodass die chemische Verschiebung der entsprechenden Signale unabhängig vom pH-Wert ist.<sup>[51,52,54,57,58]</sup>



**Abb. 1.8:** Chemische Verschiebungen der verschiedenen Vanadatspezies in wässriger Lösung abhängig vom pH-Wert bei einer Ionenstärke von 600 mM (links). Das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum ist bei einem pH-Wert von 5.7, einer Vanadiumgesamtkonzentration vom 5 mM und einer Ionenstärke von 600 mM aufgenommen worden (rechts). Die Abbildung wurde mit Genehmigung von Elsevier (© 2015) aus der Publikation von REHDER übernommen.<sup>[58]</sup>

## 1.5 Artifizielle Vanadatcondensation

Im Jahr 2005 beschrieben ZHANG und WOGGON einen Fluoreszenzsensor für Divanadat.<sup>[59]</sup> Als Koordinationsstellen dienten drei miteinander verbundene Guanidiniumeinheiten, welche bereits zuvor eine hohe Affinität zu Monovanadat zeigten.<sup>[60]</sup> Durch drei zusätzliche methylenverbrückte Pyreneinheiten konnte eine korbartige Anordnung erreicht werden, in welcher bevorzugt Divanadat gebunden wird (vgl. **Abb. 1.9**). Neben Fluoreszenzspektroskopie wurde das Bindungsverhalten durch  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. So konnte durch Zugabe des Sensors **3** zu einer TetrabutylammoniumvanadatLösung in einem Wasser-DMSO-Gemisch (1:3) ein deutlicher Rückgang der Signale für Mono- und Tetravanadat beobachtet werden. Das Divanadatsignal hingegen wurde immer intensiver und breiter. Außerdem konnten ZHANG und WOGGON zeigen, dass der Rezeptor **3** einen 1:1-Komplex mit dem strukturell und elektronisch ähnlichen Pyrophosphat ausbildet.<sup>[59]</sup>



**Abb. 1.9:** Reaktion des von ZHANG und WOGGON veröffentlichten Fluoreszenzsensors **3** zum Divanadatkomplex **4** in einer Vanadatlösung.<sup>[59]</sup> Mono-, Di- und das zyklische Tetravanadat sind schematisch dargestellt. Die Abbildung wurde in veränderter Form mit Genehmigung der *American Chemical Society* (© 2005) aus der Publikation von ZHANG und WOGGON übernommen.<sup>[59]</sup>

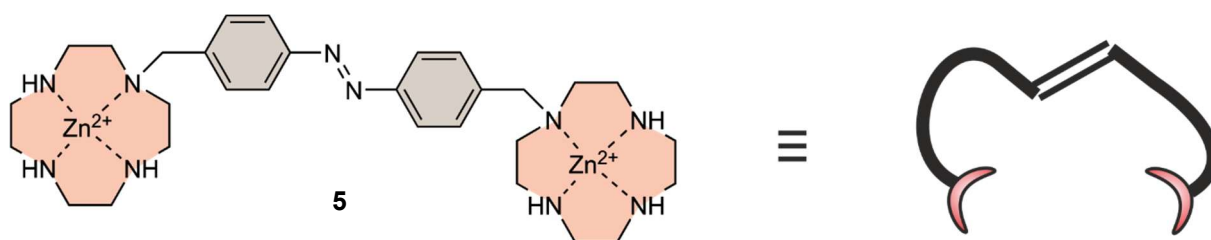
ZHOU *et al.* konnten das System durch die Einführung von Hydroxygruppen und Austausch der Guanidinium- durch Imineinheiten verändern, wodurch eine bevorzugte Komplexbildung von Tetravanadat in DMSO erreicht wurde. Konzentrations- und zeitabhängig wurden außerdem Mono- und Pentavanadatkomplexe nachgewiesen.<sup>[61]</sup>

## 1.6 Lichtgetriebene Vanadatkondensation

Die vorgestellten Systeme sind jeweils in der Lage, mit hoher Affinität bestimmte Phosphate oder Vanadate gezielt zu binden bzw. eine Kondensationsreaktion zu katalysieren. Im Vergleich zur ATP-Synthase als molekularem Assembler wird jedoch keine Freisetzung des Produkts erreicht. Dieser Schritt ist für die Entwicklung von Systemen zur Energiespeicherung essentiell, damit es zu keiner Produktinhibition kommt und der Assembler in einer zyklischen, kontinuierlichen Weise arbeiten kann. Dafür ist analog zum Protonengradienten der ATP-Synthase eine Kopplung an eine externe Energiequelle nötig.

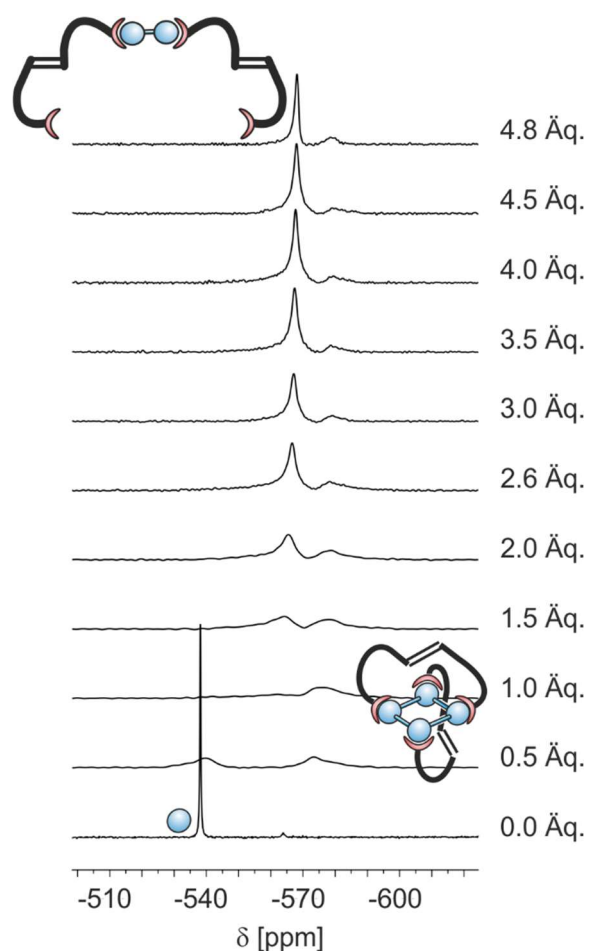
In der Arbeitsgruppe HERGES wurde das Prinzip der lichtgetriebenen Vanadatkondensation entwickelt.<sup>[34,53,62-64]</sup> Dabei soll nach dem in **Abb. 1.4** gezeigten Mechanismus Licht als externer Stimulus verwendet werden, um durch Konformationsänderungen von gezielt designten Rezeptoren eine gesteuerte Produktfreisetzung zu ermöglichen. In seiner Dissertation stellte BUCHHEIM-STEHN den Rezeptor **5** dar, welcher später umfassend von GEHL und SELL auf seine

Komplexbildungseigenschaften untersucht wurde.<sup>[53,62-64]</sup> Als Bindungsstellen für Vanadate fungieren Zink(II)-Cyclen-Einheiten, welche eine hohe Affinität zu Oxoanionen aufweisen.<sup>[65-69]</sup> Die photoinduzierte Konformationsänderung wird über eine Azobenzoleinheit erreicht, welche über Methylenbrücken mit den Bindungsstellen verbunden ist (vgl. **Abb. 1.10**). Azobenzole lassen sich von ihrer thermodynamisch stabilen *trans*-Konfiguration durch Belichtung in die metastabile *cis*-Konfiguration überführen. Eine Rückisomerisierung ist sowohl thermisch als auch photochemisch möglich.<sup>[70-74]</sup> Der Rezeptor **5** wird aufgrund seiner Struktur als Zink-„Ohrwärmer“ bezeichnet.



**Abb. 1.10:** Strukturformel und schematische Darstellung des photoschaltbaren Rezeptors **5**, welcher als molekularer Assembler zur lichtgetriebenen Vanadatcondensation entwickelt wurde.

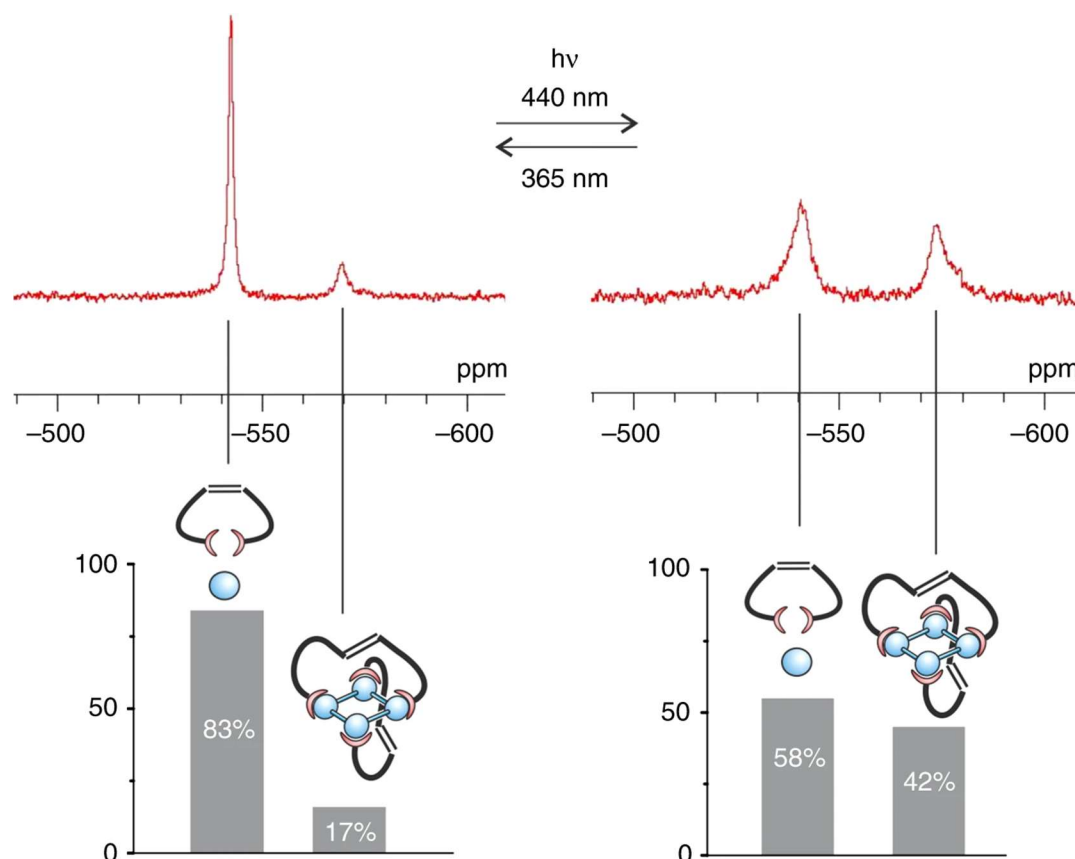
Die Koordinationseigenschaften des Rezeptors **5** wurden vor allem in  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titrationsexperimenten untersucht. Dafür wurden unterschiedliche Mengen des *trans*-Zink-„Ohrwärmers“ **5** zu einer wässrigen Natriumorthovanadatlösung bei verschiedenen pH-Werten gegeben. Zusätzlich verwendete GEHL einen Puffer, um den pH-Wert innerhalb einer Titrationsreihe möglichst konstant zu halten. **Abb. 1.11** zeigt die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren bei einem pH-Wert von ca. 9.5 mit dem 2-Cyclohexylaminoethansulfonsäure-Puffer (CHES). Während zu Beginn der Titration hauptsächlich Monovanadat und ein kleiner Teil Divanadat vorliegen, verschiebt sich das Gleichgewicht schon bei geringen Mengen des Rezeptors **5** deutlich. So konnte ein neues Signal im Bereich des zyklischen Tetravanadats beobachtet werden. Durch Gleichgewichtsanalysen der Integrale im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum konnte ein Verhältnis von zwei Zink-„Ohrwärmer“-Molekülen **5** zu einem Tetravanadat festgestellt werden. DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31+G\*) stützen die Vermutung, dass es sich um eine tennisballartige Komplexierung des Tetravanadats handelt (vgl. **Abb. 1.13**). So wird eine geringe Verzerrung der Rezeptormoleküle erreicht, während eine maximale Anzahl an Wechselwirkungen zum Substrat in Form von Wasserstoffbrücken- und koordinativen Bindungen ausgebildet wird. Bei höheren Rezeptorkonzentrationen verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung eines Divanadatkomplexes.<sup>[53,63,64]</sup>



**Abb. 1.11:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der von GEHL durchgeführte Titration des *trans*-Zink-„Ohrwärmers“ **5** zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Lösung ( $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ ,  $\text{pH} = 9.5$ ,  $T = 298\text{ K}$ ). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5\text{ mM}$ ,  $[\mathbf{5}] = 0.0\text{ bis }7.2\text{ mM}$  (0.0 bis 4.8 Äq.),  $[\text{CHES}] = 100\text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50\text{ mM}$ . Die Abbildung wurde in veränderter Form aus der Dissertation von GEHL übernommen.<sup>[63]</sup>

Zusätzlich wurden Belichtungsexperimente durchgeführt, um zu überprüfen, inwieweit der *cis*-Rezeptor **5** zur Koordination an Vanadat befähigt ist. Durch Bestrahlen einer Probe, die 0.5 Äquivalente des Zink-„Ohrwärmers“ **5** (vgl. **Abb. 1.11**) enthielt, mit 365 nm konnte das *cis*-Isomer zu 70 % angereichert werden. Daraufhin nimmt das Monovanadatsignal im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum wieder zu, sodass angenommen wird, dass der *cis*-Rezeptor **5** kein Vanadat koordiniert. DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G\*\*) legen die Vermutung nahe, dass die beiden Zink-Cycleneinheiten in der *cis*-Konfiguration über ein Hydroxidion verbrückt werden (vgl. **Abb. 1.13**).<sup>[53,63,64]</sup> Diese Annahme wird zusätzlich durch die literaturbekannte Kristallstruktur eines  $\mu$ -Hydroxokomplex des strukturähnlichen Di-(zinkbenzylcyclen)-phenantrolins gestützt.<sup>[75]</sup> Durch die photoinduzierte *trans-cis*-Isomerisierung wird das Tetravanadat dementsprechend freigesetzt und hydrolysiert bei dem eingestellten pH-Wert von ca. 9.5 zurück zum Monovanadat. Eine Belichtung mit 440 nm führt zur Anreicherung des *trans*-Isomers und zur erneuten Ausbildung des Tetravanadatkomplexes zu 42 %.<sup>[53,63,64]</sup>

In **Abb. 1.12** sind die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren und Anteile der Vanadatspezies nach Belichtung mit den jeweiligen Wellenlängen gezeigt.

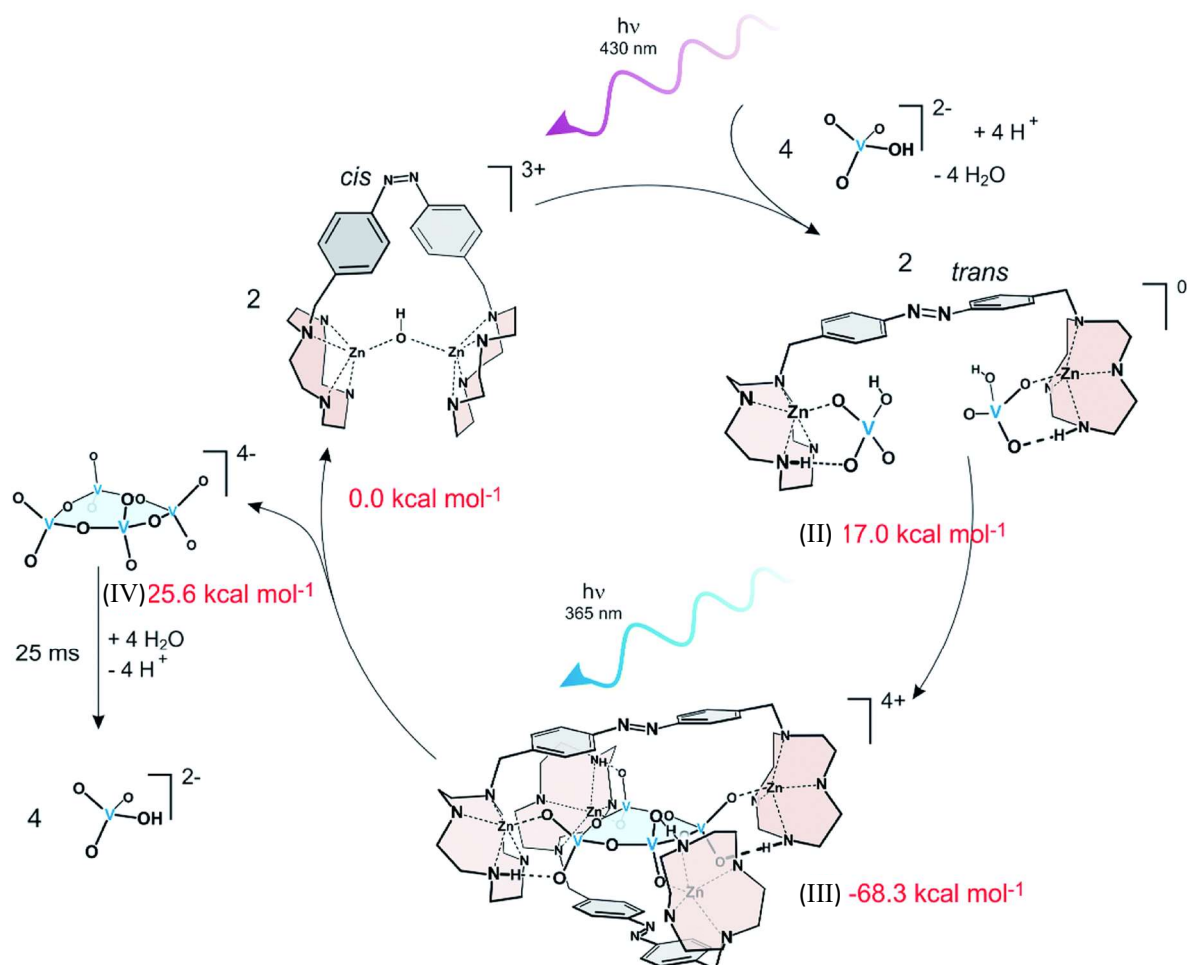


**Abb. 1.12:** Belichtungsexperimente des photoschaltbaren Rezeptors **5** in einer wässrigen Natriumorthovanadat-Lösung ( $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ ,  $\text{pH} = 9.5$ ,  $T = 298\text{ K}$ ). Die prozentualen Anteile des Mono- und Tetravanadats werden durch die photochemischen Gleichgewichte der beiden Isomere bei den angegebenen Wellenlängen bestimmt. Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5\text{ mM}$ ,  $[\mathbf{5}] = 0.75\text{ mM}$ ,  $[\text{CHES}] = 100\text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50\text{ mM}$ . Die Abbildung wurde aus der Publikation von SELL *et al.*<sup>[53]</sup> übernommen (veröffentlicht unter der *Creative Commons Attribution 4.0 International License*; <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Die Schaltung zwischen den beiden Isomeren lässt sich über eine große Anzahl von Zyklen durchführen, ohne dass es zur Zersetzung der Komponenten kommt. So arbeitet der photoschaltbare Rezeptor **5** als molekularer Assembler in einem kontinuierlichen Prozess mit Kopplung an Licht als externe Energiequelle (vgl. **Abb. 1.13**): Das *trans*-Isomer ermöglicht eine Koordination von Monovanadat (**II**) und spontane Kondensation zu Tetravanadat ( $\Delta G = -68.3\text{ kcal/mol}$ ) innerhalb der tennisballartigen Komplexierung (**III**) durch ein zweites Rezeptormolekül **5**. Die Belichtung mit 365 nm führt zur Freisetzung des energiereichen Tetravanadats (**IV**) und verhindert eine Produktinhibition. Dieser kurzlebige Zustand liegt 25.6 kcal/mol über dem Ausgangszustand, jedoch hydrolysiert das Tetravanadat unmittelbar zurück zum Monovanadat. Das *cis*-Isomer liegt als  $\mu$ -Hydroxokomplex vor und kann durch



Belichtung wieder in das *trans*-Isomer überführt werden, wodurch der Zyklus von vorne beginnt.<sup>[34,53,64]</sup>

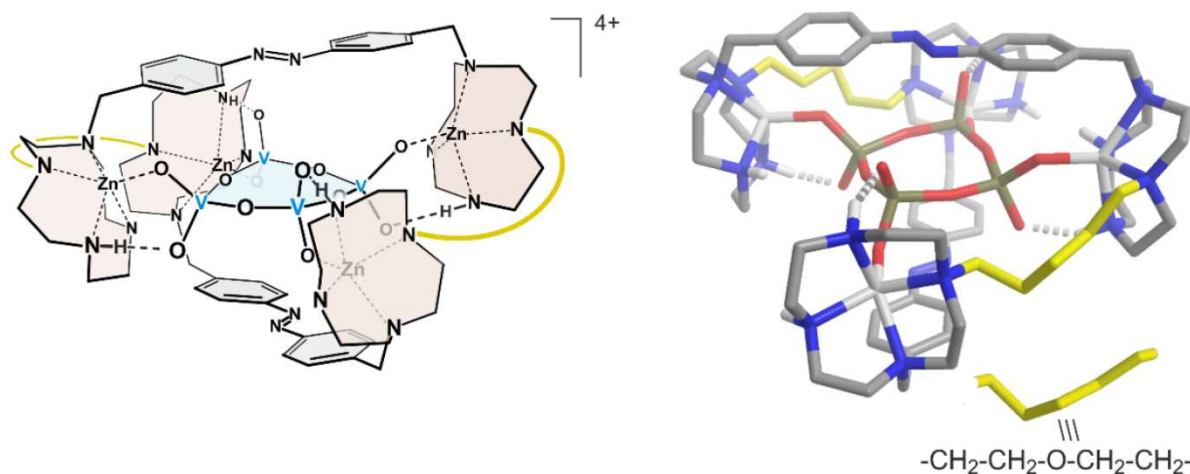


**Abb. 1.13:** Darstellung des zyklischen Prozesses der lichtgetriebenen Vanadat-kondensation des photoschaltbaren Rezeptors 5, welcher als molekularer Assembler arbeitet. Die angegebenen  $\Delta G$ -Werte wurden über NMR-Titration bestimmt.<sup>[53,64]</sup> Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die Stufen des in **Abb. 1.4** gezeigten Energieschemas. Die Abbildung wurde in veränderter Form aus der Publikation von HERGES<sup>[34]</sup> übernommen (veröffentlicht durch die *Royal Society of Chemistry* unter der *Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence*; <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>).

## 2 Aufgabenstellung

Der photoschaltbare Rezeptor **5** ist in der Lage, die endergone Kondensation von Mono- vanadat zu zyklischem Tetravanadat zu vermitteln und als molekularer Assembler zu arbeiten.<sup>[53,63,64]</sup> Jedoch ist die Veränderung des Vanadatgleichgewichts deutlich komplexer als erwartet. Während bei geringen Rezeptorkonzentrationen der Tetravanadatkomplex überwiegt, wird bei höheren Konzentrationen die Koordination von Divanadat bevorzugt (vgl. **Abb. 1.11**). Zusätzlich bildet der Rezeptor **5** Koordinationsoligo- bzw. -polymere mit Vanadaten, was anhand von Niederschlagsphasen in den Proben erhöhter Rezeptorkonzentrationen beobachtet werden konnte. Auch mit Pyrophosphat konnte ein kettenförmiges Koordinationspolymer, in welchem jeweils zwei *trans*-Rezeptormoleküle **5** parallel angeordnet sind, anhand einer Kristallstruktur nachgewiesen werden.<sup>[63]</sup> Dass der *trans*-Zink-„Ohrwärmer“ **5** mit Oxoanionen viele verschiedene Koordinationskomplexe unterschiedlicher Struktur und Stöchiometrie ausbildet, liegt vor allem an der hohen Anzahl an Rotationsfreiheitsgraden. Die ungehinderte Drehbarkeit der Zink-Cycleneinheiten um die Einfachbindungen der Methylenbrücken führt dazu, dass mehrere Konformationen in Lösung vorliegen. Dies schränkt eine Strukturvorhersage der Vanadat-Koordinationskomplexe stark ein. Um das Koordinationsverhalten des photoschaltbaren Rezeptors **5** zu vereinfachen, muss die Flexibilität verringert werden.

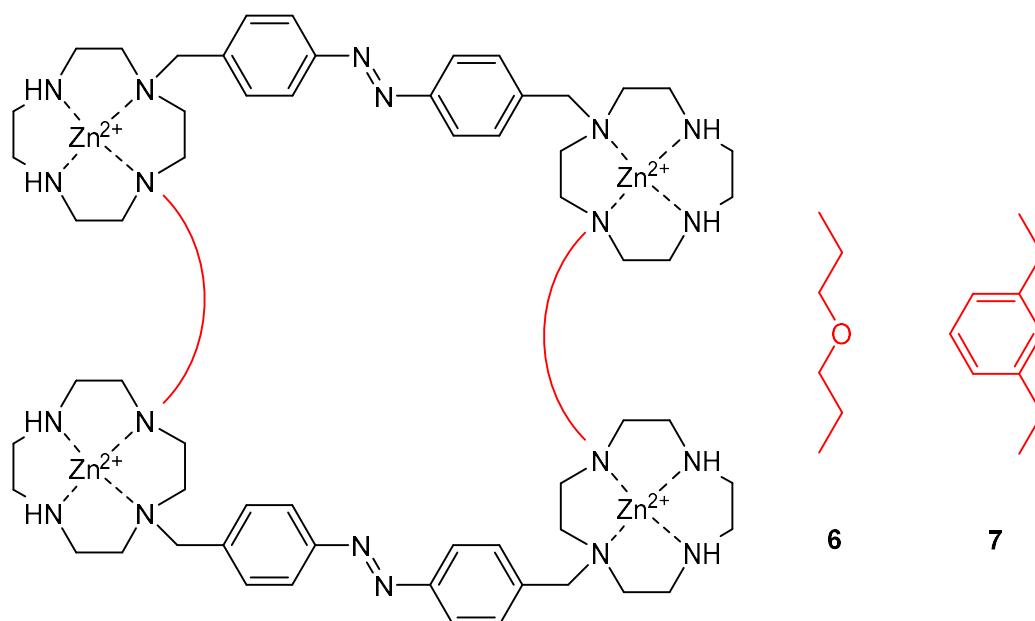
An entsprechenden Optimierungen wird in der Arbeitsgruppe HERGES seit einigen Jahren geforscht.<sup>[21,76]</sup> Unter anderem ist die kovalente Verknüpfung zweier Rezeptormoleküle **5** denkbar. Dadurch sollte die Rotation der Zink-Cycleneinheiten eingeschränkt und eine Koordinationspolymerbildung unterdrückt werden. Zusätzlich liegt eine Vororientierung der Bindungsstellen vor, sodass die tennisballartige Komplexierung eines Tetravanadats entropisch günstiger ist als im Falle zweier einzelner Rezeptormoleküle **5**. Dies erlaubt höhere Konzentrationen des prognostizierten Koordinationskomplexes, wodurch eine chemische Charakterisierung und strukturelle Aufklärung ermöglicht werden soll. DFT-Rechnungen (PBE/SVP) ergaben, dass die Verknüpfung über zwei Diethyletherbrücken energetisch günstig sei.<sup>[77]</sup> Dabei werden jeweils zwei Aminogruppen der Cycleneinheiten verbunden, welche nicht über Wasserstoffbrückenbindungen an der Komplexierung beteiligt sind. (vgl. **Abb. 2.1**).



**Abb. 2.1:** Schematische und berechnete Struktur der tennisballartigen Komplexierung von Tetravanadat mit zwei verknüpften Rezeptormolekülen **5**. DFT-Rechnungen (PBE/SVP) ergaben eine energetisch günstige Struktur durch die Verwendung von Diethyletherbrücken.<sup>[77]</sup> Die Abbildung wurde übernommen von HERGES.<sup>[36]</sup>

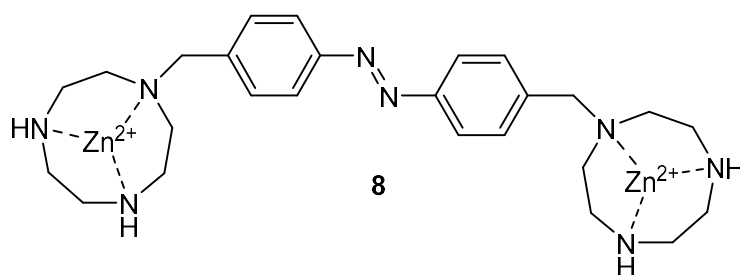
Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Syntheseroute für den Diethylether-verbrückten, makrozyklischen Rezeptor **6** entwickelt werden (vgl. **Abb. 2.2**). Dabei ist vor allem auf eine gezielte Schutzgruppenstrategie zu achten, um die selektive *N1,N4*-Funktionalisierung der Cycleneinheiten zu realisieren und die Bildung von Nebenprodukten zu unterdrücken. Anschließend sollte der Rezeptor **6** auf seine Fähigkeit zur Vanadatcondensation untersucht werden. Mithilfe von <sup>51</sup>V-NMR-Spektroskopie sollten Titrationsreihen nach GEHL durchgeführt werden, um den Einfluss auf das Vanadatgleichgewicht zu analysieren.<sup>[63]</sup> Der vorhergesagte tennisballartige Komplex sollte zusätzlich durch ESI-Massenspektrometrie und Kristallisationsexperimenten mit Vanadat und Tetraphosphat nachgewiesen werden.

Im Rahmen einer Masterarbeit wurde aus synthetischen Gründen nach Alternativen zu den Diethyletherbrücken gesucht. Dabei konnte bereits eine Vorstufe einer *m*-Xylol-Verbrückung zweier Rezeptormoleküle **5** realisiert werden.<sup>[78]</sup> Aus diesem Grund sollten die entsprechenden Synthesen reproduziert und anschließend der *m*-Xylol-verbrückte Makrozyklus **7** als zweiter Rezeptor für die lichtgetriebene Vanadatcondensation dargestellt und untersucht werden (vgl. **Abb. 2.2**).



**Abb. 2.2:** Strukturformeln der beiden makrozyklischen Zielverbindungen **6** und **7**.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit sollte der Triazacyclononan(TACN)-basierte Rezeptor **8** dargestellt werden (vgl. **Abb. 2.3**). Im Vergleich zum Cyclen besitzt Zink-TACN eine geringere Komplexstabilität. Das Zinkion liegt über der Koordinationsebene und weist ein anderes Koordinationsverhalten auf.<sup>[79-83]</sup> Durch <sup>51</sup>V-NMR-Spektroskopie sollte überprüft werden, inwiefern der TACN-basierte Rezeptor **8** das Vanadatgleichgewicht beeinflusst und sich vom Zink-„Ohrwärmer“ **5** unterscheidet.



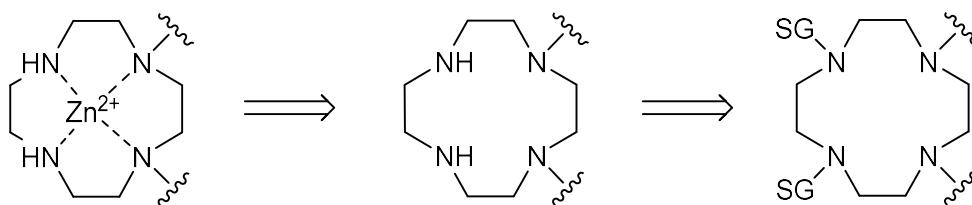
**Abb. 2.3:** Strukturformel des TACN-basierten Rezeptors **8**.

## 3 Diethylether-verbrückter Makrozyklus

### 3.1 Vorarbeiten und Syntheseplanung

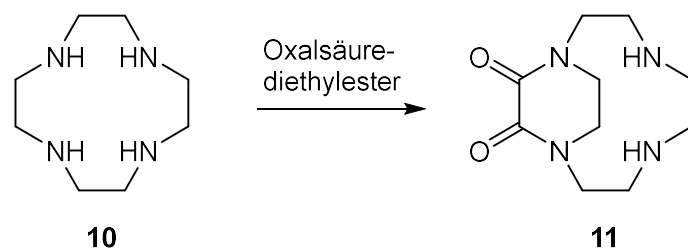
Der synthetische Zugang des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** birgt einige Herausforderungen. Vor allem die gezielte *N1,N4*-Funktionalisierung der Cycleneinheiten stellt eine Schwierigkeit dar. Bei Ringschlussreaktionen zu Makrozyklen ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Nebenprodukten wie höherkondensierten zyklischen oder offenkettigen Oligo- bzw. Polymeren ohnehin sehr hoch. Um die Anzahl dieser unerwünschten Nebenprodukte möglichst gering zu halten, mussten eine gezielte Schutzgruppenstrategie entwickelt und optimale Reaktionsbedingungen gefunden werden.

Wird die retrosynthetische Zerlegung des Makrozyklus **6** betrachtet, werden im ersten Schritt die Zinkionen entfernt (vgl. **Abb. 3.1**). Da eine Einlagerung von Zinkionen in die Cycleneinheiten des „Ohrwärmers“ **9** quantitativ möglich ist, sollte dieser Schritt auch im verbrückten Rezeptor kein Problem darstellen und zuletzt durchgeführt werden.<sup>[53,63]</sup> Für die erwähnte *N1,N4*-Funktionalisierung des Cyclens müssen Schutzgruppen verwendet werden, welche bestenfalls selektiv zwei benachbarte Aminofunktionen schützen.



**Abb. 3.1:** Retrosynthetische Zerlegung der Zink-Cycleneinheiten des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** (SG = Schutzgruppe). Aus Übersichtsgründen ist der restliche Makrozyklus nicht dargestellt.

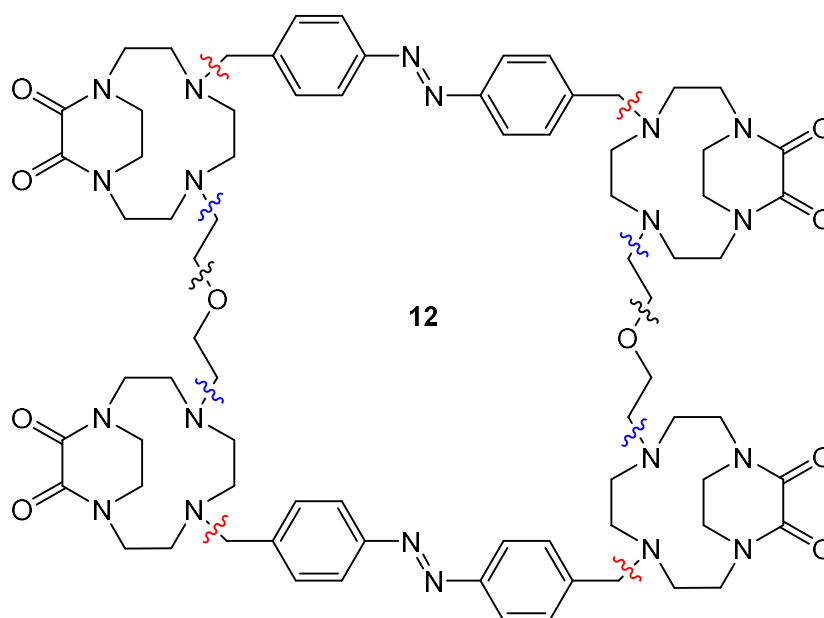
Dabei haben sich besonders Oxamide bewährt, welche erstmals 1999 von BELLOUARD *et al.* zur *N1,N4*-Disubstitution von Cyclen verwendet wurden.<sup>[84]</sup> Durch Reaktion von Cyclen (**10**) mit Oxalsäurediethylester in Ethanol kann das Oxamid-Cyclen **11** (vgl. **Abb. 3.2**) nahezu quantitativ erhalten werden. Die retrosynthetische Betrachtung sollte dementsprechend ausgehend vom Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** erfolgen.



**Abb. 3.2:** Selektive Schützung des Cyclens (**10**) mit Oxalsäurediethylester zum Oxamid-Cyclen **11**, welches nach BELLOUARD *et al.* erhalten werden kann und eine selektive N1,N4-Disubstitution zulässt.<sup>[84]</sup>

Die Abspaltung der Oxamidschutzgruppe stellt jedoch ein mögliches Problem dar. Eine Spaltung von Amiden lässt sich in der Regel nur unter stark basischen oder sauren Bedingungen sowie hoher Reaktionstemperatur erreichen.<sup>[85]</sup> So verwendeten BELLOUARD *et al.* für die Hydrolyse wässrige, fünfmolare Natronlauge bei 90 °C.<sup>[84]</sup> Ob diese harschen Bedingungen auch für den Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** verwendet werden können, musste getestet werden. Andernfalls mussten alternative Reaktionsbedingungen gefunden werden.

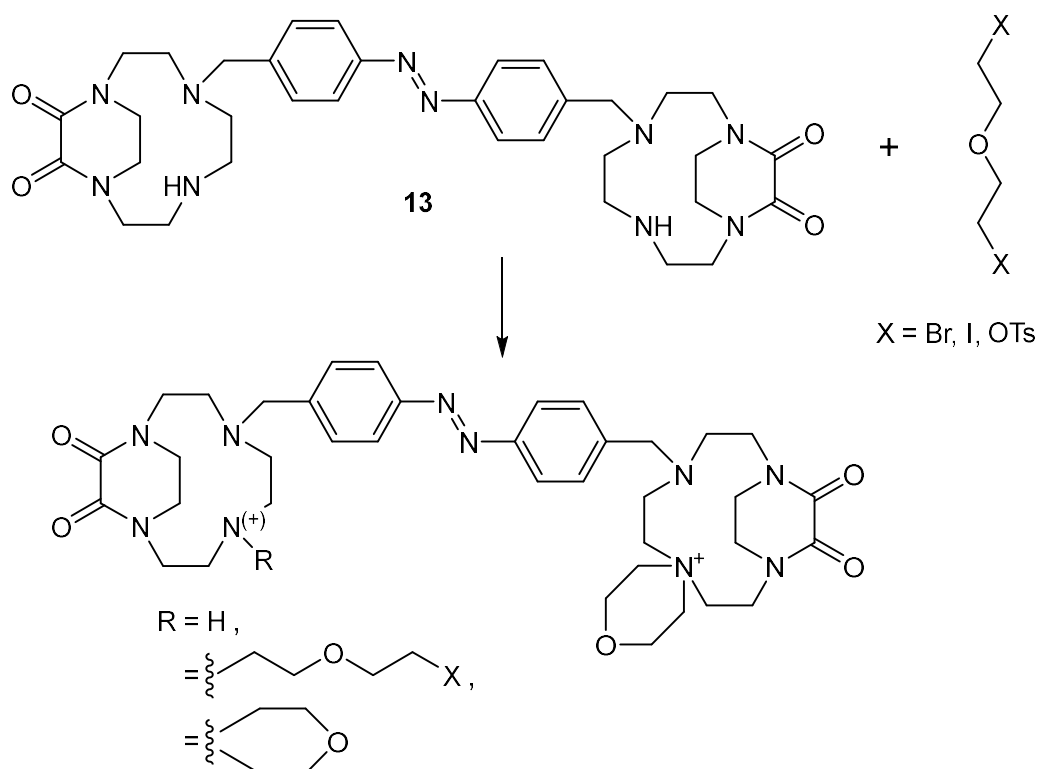
Wie **Abb. 3.3** zeigt, lässt sich der Oxamid-geschützte Makrozyklus **12** grundsätzlich auf drei verschiedenen Wegen retrosynthetisch zerlegen, sodass möglichst sinnvolle bzw. einfache Synthone entstehen.



**Abb. 3.3:** Drei mögliche Wege, den Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** retrosynthetisch zu zerlegen (schwarz, rot und blau).

Der Weg, die komplette Etherbrücke erst im Schritt des Ringschlusses einzuführen (vgl. **Abb. 3.3**, blau), wurde von HABERKORN im Rahmen einer Bachelorarbeit verfolgt.<sup>[86]</sup> Die

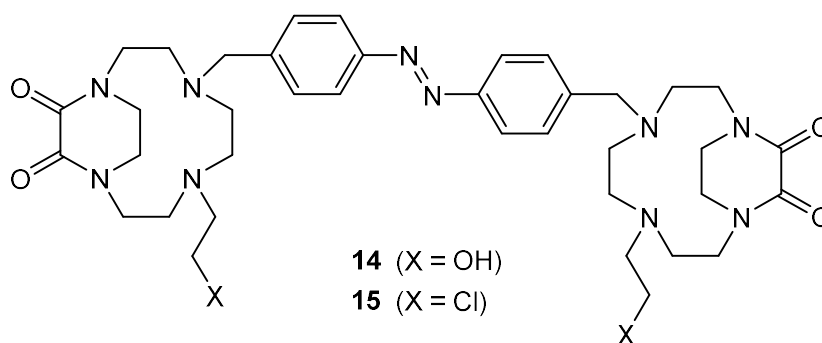
retrosynthetische Betrachtung führt hierbei zum Oxamid-„Ohrwärmer“ **13**, welchen HABERKORN in einer sechsstufigen Syntheseroute erfolgreich darstellen konnte (vgl. Abschnitt 4.2.1). Ausgehend vom Precursor **13** wurden verschiedene Reaktionen mit Brom-, Iod- und Tosyl-substituierten Diethyletherderivaten zum Makrozyklus **12** durchgeführt. Letzterer konnte jedoch ausschließlich im MALDI-MS nachgewiesen und nicht isoliert werden. Neben den ohnehin auftretenden Oligo- bzw. Polymeren sowie höhermolekularen Makrozyklen stellte die Bildung von Morpholiniumsalzen des einfach und zweifach substituierten Oxamid-„Ohrwärmers“ das größte Problem dar (vgl. **Abb. 3.4**). Die Reaktion zum thermodynamisch stabilen Sechsring lief dabei bevorzugt ab und ließ sich auch durch die Variation der Reaktionsbedingungen bzw. der eingesetzten Etherspezies nicht unterdrücken. Die intramolekulare Reaktion zum Sechsring gegenüber der Ringbildung zum Makrozyklus **12** wurde zusätzlich durch die hohen Verdünnungen und langen Reaktionszeiten begünstigt, die zur Synthese von Makrozyklen verwendet werden.<sup>[86]</sup>



**Abb. 3.4:** Von HABERKORN durchgeführte Reaktion des Oxamid-„Ohrwärmers“ **13** mit substituierten Diethyletherderivaten. Als Produkte konnten hauptsächlich Morpholiniumsalze des einfach und zweifach substituierten Oxamid-„Ohrwärmers“ erhalten werden.<sup>[86]</sup>

Aus den genannten Gründen sollte dieser Syntheseweg zum Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** nicht weiter verfolgt werden.

Im Rahmen einer Masterarbeit wurde versucht, die Etherbrücke sukzessive aufzubauen (vgl. **Abb. 3.3**, schwarz).<sup>[78]</sup> Dies sollte über eine Williamson-Ethersynthese realisiert werden. In **Abb. 3.5** sind die beiden dafür möglichen Precursor **14** und **15** zu sehen. Ausgehend vom Oxamid-„Ohrwärmer“ **13** konnte der 2-Hydroxyethyl-funktionalisierte Precursor **14** durch direkte Reaktion mit 2-Bromethanol erhalten werden. Auch die Überführung der Hydroxylgruppe in eine für die Veretherung notwendige Abgangsgruppe konnte durch Funktionalisierung mit einem 2-Chlorethylrest zum Precursor **15** erreicht werden.<sup>[78]</sup>



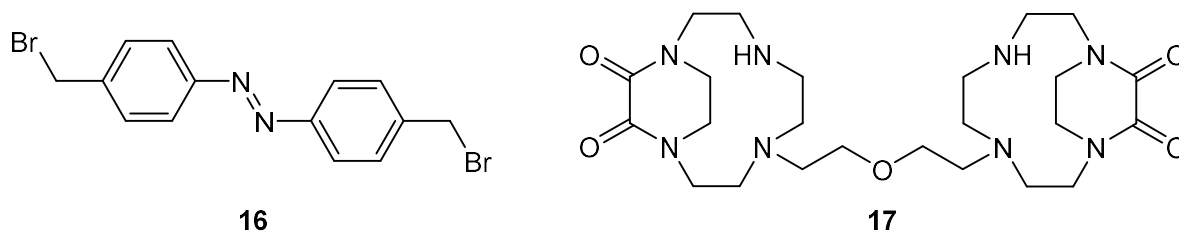
**Abb. 3.5:** Strukturformeln des 2-Hydroxyethyl- und 2-Chlorethyl-funktionalisierten Oxamid-„Ohrwärmers“ **14** und **15**, welche für eine Williamson-Ethersynthese zum Makrozyklus **12** eingesetzt werden sollten.<sup>[78]</sup>

Zur Aktivierung war es notwendig, die Hydroxylgruppe des 2-Hydroxyethyl-funktionalisierten Oxamid-„Ohrwärmers“ **14** zu deprotonieren. Die hierfür notwendigen, starken Basen wie Natriumhydrid oder -bis(trimethylsilyl)amid führten jedoch zum Teil zu einer Zersetzung des Edukts. Außerdem konnte nach Zugabe der Base eine drastische Farbänderung von orange zu tief violett beobachtet werden, weshalb angenommen wurde, dass die Deprotonierung nicht an der Hydroxylgruppe, sondern in Benzylstellung stattfand. Die erweiterte Delokalisierung des aromatischen Systems und dadurch hervorgerufene Verschiebung des Absorptionsmaximums könnten die Farbänderung erklären.<sup>[78]</sup>

Aus diesen genannten Gründen sollte auch der Syntheseweg des Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** über eine Williamson-Ethersynthese bzw. ausgehend vom Oxamid-„Ohrwärmer“ **13** nicht weiter verfolgt werden.

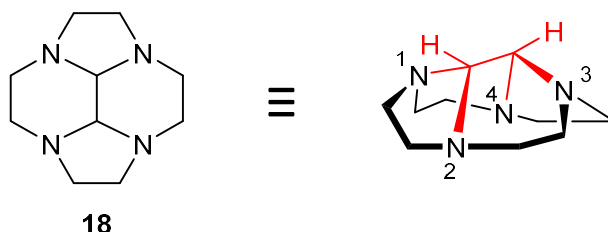
Stattdessen sollte innerhalb dieser Arbeit die retrosynthetische Spaltung an der Benzylgruppe des Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** realisiert werden (vgl. **Abb. 3.3**, rot). Die Betrachtung führt dabei neben dem literaturbekannten Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazon (**16**) zum literaturunbekannten Precursor **17** (vgl. **Abb. 3.6**).





**Abb. 3.6:** Strukturformeln des Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazens (**16**) und des Precursors **17**, welche für die Synthese des Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** eingesetzt werden sollten.

Für die Darstellung des Precursors **17** wurden bereits erste Synthesen im Rahmen einer Masterarbeit durchgeführt.<sup>[78]</sup> Die Einführung der Etherbrücke ausgehend vom Oxamid-Cyclen **11** durch Reaktion mit einem bromsubstituierten Diethyletherderivat würde vermutlich zur Bildung von Morpholiniumsalzen führen, wie oben beim Oxamid-„Ohrwärmer“ **13** beschrieben. Deshalb wurde ein Syntheseweg verfolgt, welcher auf den Ergebnissen von LE BACCON *et al.* aus dem Jahr 2001 beruht.<sup>[87]</sup> Diese benutzten für die Verbrückung zweier Cyclen-, Cyclam- und Homocyclammoleküle Bis-Aminale, welche durch die Kondensation der Tetraazamakrozyklen mit Glyoxal erhalten werden können und erstmals von WEISMAN *et al.* im Jahre 1980 beschrieben wurden.<sup>[88]</sup> Im Falle des Cyclens entsteht bei dieser Reaktion das Glyoxal-Cyclen **18**. Dieses Bis-Aminale liegt hauptsächlich in der stabileren *cis*-Konfiguration vor und besitzt eine gewölbte Struktur (vgl. **Abb. 3.7**).<sup>[87-89]</sup>



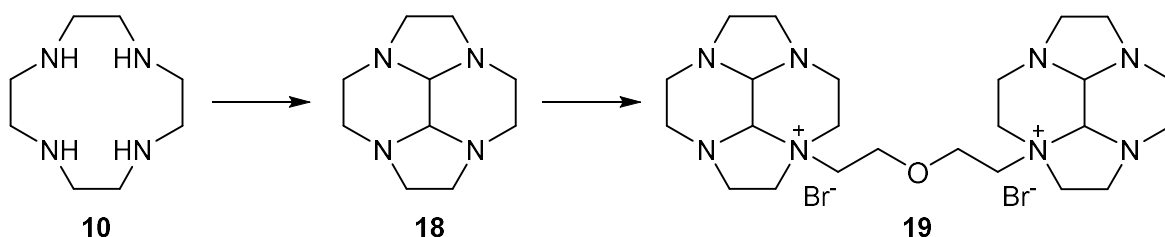
**Abb. 3.7:** Strukturformel des Glyoxal-Cyclens **18**, welches aufgrund seiner gewölbten Struktur unterschiedlich reaktive Stickstoffatome besitzt.<sup>[87]</sup>

Durch Molekülorbital-Berechnungen (AM1) fanden LE BACCON *et al.* heraus, dass die Elektronenpaare der Stickstoffatome *N*-1 und *N*-3 im Gegensatz zu *N*-2 und *N*-4 aus der Wölbung herausragen und somit eine erhöhte Nukleophilie aufweisen.<sup>[87]</sup> Zwei gegenüberliegende Stickstoffatome besitzen damit eine Reaktivität, die ausreicht, um diese mit entsprechenden Elektrophilen unter Bildung eines Ammoniumsalzes zu funktionalisieren.<sup>[90,91]</sup>

LE BACCON *et al.* verwendeten für die Verbrückung zweier Cyclenmoleküle unter anderem 1,5-Dibrompentan, weshalb im Rahmen der Masterarbeit eine analoge Reaktion mit

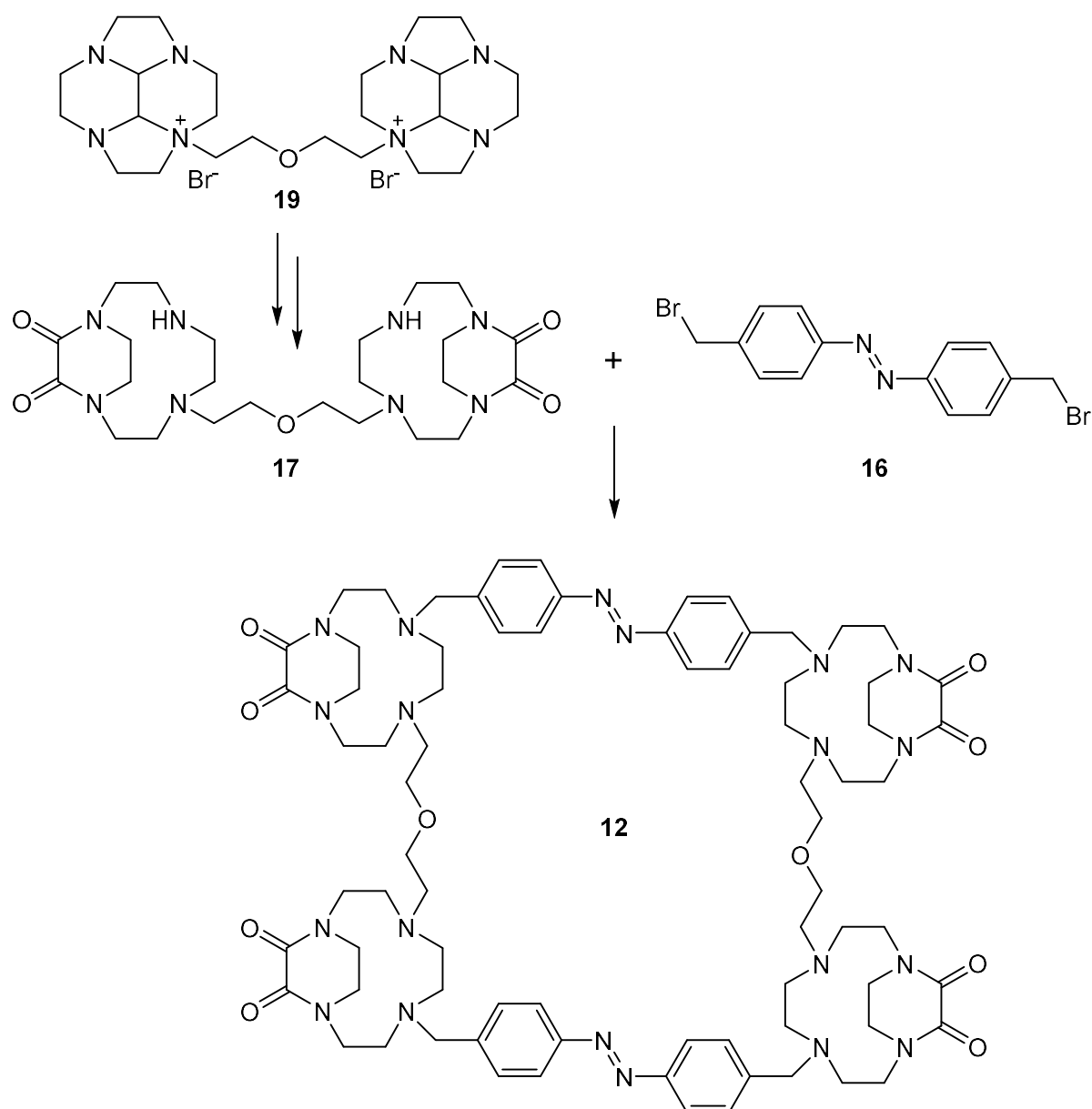
Bis(2-bromomethyl)ether erfolgreich durchgeführt werden konnte. Ein intramolekularer Ringschluss zwischen den gegenüberliegenden Stickstoffatomen kann durch die Verwendung dieser hinreichend kleinen Brücke verhindert werden, während die Bildung eines Morpholiniumsalzes ohnehin ausgeschlossen ist. Außerdem fällt das gewünschte Produkt aus der Lösung aus, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Bildung von kettenförmigen Polymeren sehr gering ist.<sup>[87]</sup>

Ausgehend vom literaturbekannten Glyoxal-Cyclen **18** konnte somit das Diethylether-verbrückte Dibromid **19** erhalten werden (vgl. **Abb. 3.8**).<sup>[78]</sup>



**Abb. 3.8:** Syntheseschritte auf dem Weg zum Precursor **17**. Ausgehend von Cyclen (**10**) konnte nach LE BACCON *et al.* Glyoxal-Cyclen **18** erhalten werden, welches eine anschließende Funktionalisierung zum Diethylether-verbrückten Dibromid **19** zulässt.<sup>[78,87]</sup>

Auf Basis dieser Vorarbeiten sollte nun der synthetische Zugang des Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** realisiert werden. Ausgehend vom Diethylether-verbrückten Dibromid **19** musste die Glyoxalschutzgruppe abgespalten und die Oxamidenschutzgruppe eingeführt werden. Ersteres wird nach LE BACCON *et al.* unter anderem durch Reaktion mit Hydrazin-Monohydrat bei 120 °C erreicht, welches deshalb zuerst getestet werden sollte.<sup>[87]</sup> Die Einführung der Oxamidgruppen sollte durch Reaktion mit Oxalsäurediethylester analog zum Oxamid-Cyclen **11** möglich sein. Anschließend sollte die Makrozyklisierung mit Bis(4-(bromomethyl)phenyl)-diazen (**16**) erfolgen (vgl. **Abb. 3.9**).



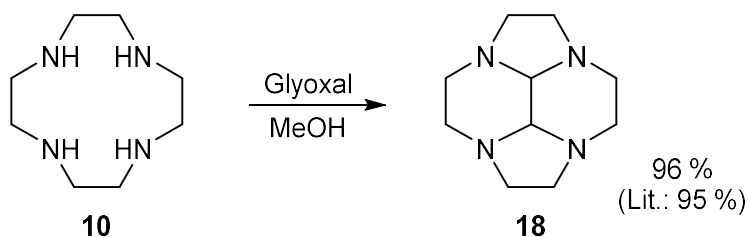
**Abb. 3.9:** Synthesepfad zum Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** ausgehend vom Diethylether-verbrückten Dibromid **19**.

## 3.2 Oxamid-geschützter Makrozyklus **12**

### 3.2.1 Synthese des Oxamid-geschützten Precursors **17**

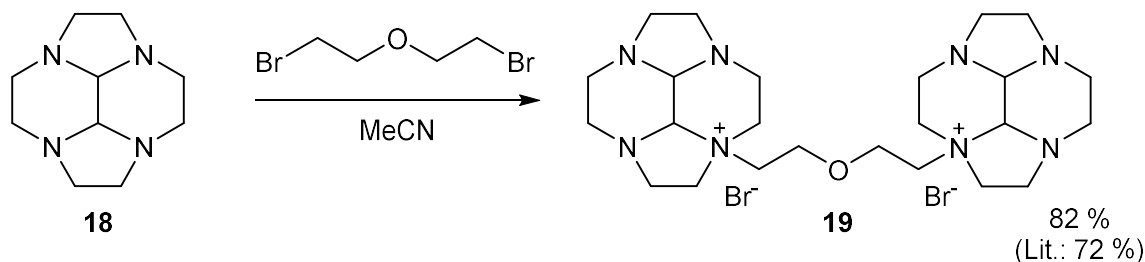
Wie in Abschnitt **3.1** erwähnt, sollte die Darstellung des Diethylether-verbrückten, Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** ausgehend vom Precursor **17** erfolgen. Dafür wurden zuerst die bereits im Rahmen der Masterarbeit durchgeführten Synthesen reproduziert (vgl. **Abb. 3.8**).<sup>[78]</sup> Nach einer Vorschrift von LE BACCON *et al.* konnte ausgehend von Cyclen (**10**)

durch Reaktion mit einer Glyoxallösung in Methanol das Glyoxal-Cyclen **18** in einer Ausbeute von 96 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.10**).<sup>[87]</sup>



**Abb. 3.10:** Synthese des Glyoxal-Cyclens **18** ausgehend von Cyclen (**10**), welche nach einer Vorschrift von LE BACCON *et al.* durchgeführt wurde.<sup>[87]</sup>

Der nächste Schritt sah die Verbrückung zweier Glyoxal-Cyclen-Moleküle **18** mit Bis(2-bromethyl)ether vor. Nach einer leicht modifizierten Vorschrift von LE BACCON *et al.*, welche 1,5-Dibrompentan statt des Ethers einsetzten, konnte das Dibromid **19** in einer Ausbeute von 82 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.11**).<sup>[87]</sup> Dabei fiel das gewünschte Produkt während der Reaktion aus Acetonitril aus, wodurch eine Oligomer- bzw. Polymerbildung verhindert werden konnte und keine weitere Aufreinigung nötig war.



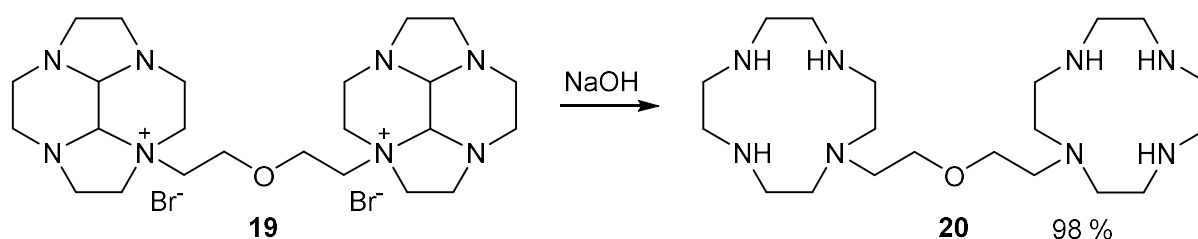
**Abb. 3.11:** Synthese des Diethylether-verbrückten Dibromids **19** ausgehend vom Glyoxal-Cyclen **18**, welche nach einer veränderten Vorschrift von LE BACCON *et al.* durchgeführt wurde.<sup>[87]</sup>

Anschließend musste die Glyoxalschutzgruppe abgespalten werden. Hierfür finden sich in der Literatur mehrere Möglichkeiten, wobei hauptsächlich basische Reagenzien wie Hydroxylamin, Kaliumhydroxid oder Hydrazin-Monohydrat verwendet werden.<sup>[91-93]</sup> Zuerst wurde die Abspaltung mittels Hydrazin-Monohydrat getestet, welches ebenfalls von LE BACCON *et al.* bei verbrückten „Cyclen-Glyoxalen“ eingesetzt wurde.<sup>[87]</sup>

Dafür wurde das Dibromid **19** in Hydrazin-Monohydrat gelöst und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Durch MALDI-MS konnte das Entschützungsprodukt **20** nachgewiesen, jedoch nicht aufgereinigt werden. Nach dem Abkühlen sollte laut LE BACCON *et al.* für analoge Moleküle ein Feststoff ausfallen, der abfiltriert wurde.<sup>[87]</sup> Dies konnte für das Diethylether-verbrückte Dicyclen **20** nicht beobachtet werden. Einzig in kleinem Maßstab wurde ein Feststoff erhalten,

nachdem die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung über Nacht im Eisfach gelagert wurde. Allerdings war eine Isolierung des Feststoffs durch Filtration nicht möglich, da dieser sehr hygroskopisch war. So wurde versucht, das überschüssige Hydrazin-Monohydrat nach der Reaktion im Vakuum und durch wässrige Aufarbeitung zu entfernen. Dabei wurde jedoch eine bräunliche, viskose Substanz erhalten, welche im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einige Verunreinigungen aufwies. Auch eine Umkristallisation aus Aceton nach LE BACCON *et al.* war nicht erfolgreich.<sup>[87]</sup> Das Aceton reagierte mit dem übrigen Hydrazinresten zu Acetonazin, welches wiederum schwierig zu entfernen war.

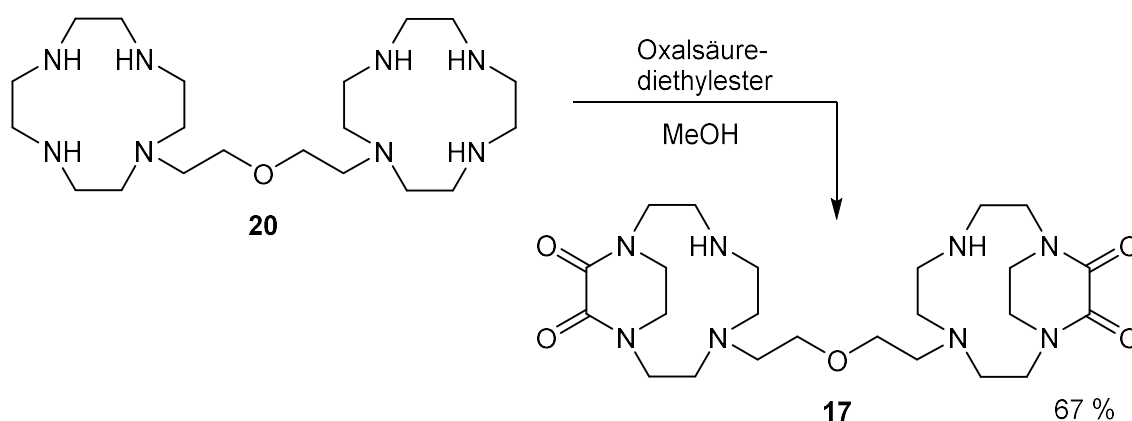
Da für die geplante Reaktion zum Makrozyklus **12** geringe Ausbeuten zu erwarten sind, wurden größere Mengen des Precursors **17** ohne Verunreinigungen benötigt. Deshalb sollten andere Bedingungen für die Glyoxalentschützung getestet werden, welche ohne die Verwendung von Hydrazin-Monohydrat auskommen. BAKER *et al.* beschrieben erstmals eine Entschützung von alkylsubstituierten Glyoxal-Cyclenen mit 20 %iger Kalilauge bei 60 °C.<sup>[91]</sup> Nach einer leicht modifizierten Vorschrift nach RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ *et al.* wurde die Entschützung des Dibromids **19** mit dreimolarer Natronlauge bei 100 °C getestet.<sup>[94]</sup> Diese Reaktion lief erfolgreich und auch die Aufarbeitung stellte keine Schwierigkeit dar, weshalb diese Methode der Entschützung mit Hydrazin-Monohydrat vorzuziehen ist. Das Produkt **20** konnte aus der basischen Reaktionslösung mit Chloroform extrahiert und in einer Ausbeute von 98 % isoliert werden (vgl. **Abb. 3.12**).



**Abb. 3.12:** Synthese des Diethylether-verbrückten Dicyclens **20** ausgehend vom Dibromid **19**, welche nach einer Vorschrift von RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ *et al.* durchgeführt wurde.<sup>[94]</sup>

Im nächsten Schritt sollte die Oxamidenschutzgruppe eingeführt werden. Wie in Abschnitt **3.1** erwähnt, kann dies nach BELLOUARD *et al.* durch Reaktion mit Oxalsäurediethylester in Ethanol bei Raumtemperatur erreicht werden.<sup>[84]</sup> Unter diesen Bedingungen wurde das Diethylether-verbrückte Dicyclic **20** umgesetzt, jedoch konnten trotz eines Überschusses des Esters nach 24 Stunden durch MALDI-MS hauptsächlich das Edukt sowie das einfach Oxamid-geschützte Molekül nachgewiesen werden. Bei der Synthese des Oxamid-„Ohrwärmers“ **13** stellte

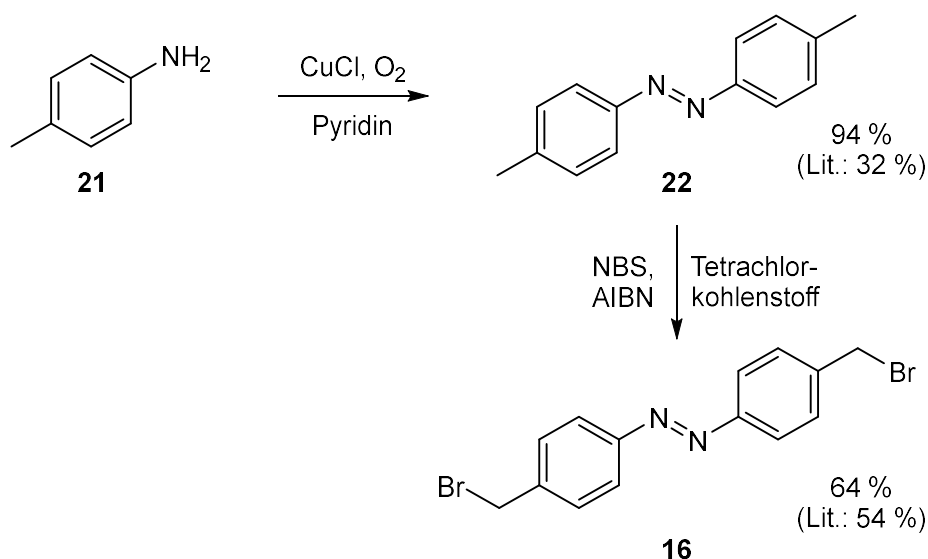
HABERKORN fest, dass durch den Austausch von Ethanol durch Methanol als Lösungsmittel eine deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird, wobei eine *in situ* Umesterung in den reaktiveren Oxalsäuredimethylester vermutet wurde.<sup>[86]</sup> Aus diesem Grund wurde für die Darstellung des Precursors **17** ebenfalls Methanol verwendet, was zu einer deutlich besseren Umsetzung des Edukts **20** führte. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 67 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.13**). Ein Teil des Ausbeutenverlusts wurde auf die Bildung eines Nebenprodukts zurückgeführt, welches per Säulenchromatographie abgetrennt, aber nicht weiter charakterisiert werden konnte.



**Abb. 3.13:** Synthese des Oxamid-geschützten Precursors **17** ausgehend vom Diethylether-verbrückten Dicyclen **20**.

### 3.2.2 Synthese des Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazens (**16**)

Für die Reaktion zum Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** wird neben dem Precursor **17** das literaturbekannte Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**) benötigt (vgl. **Abb. 3.9**). In der Arbeitsgruppe HERGES wurden die Synthesen bereits 2008 von BUCHHEIM-STEHN etabliert und 2012 von GEHL weiter optimiert.<sup>[62,63]</sup> Die Azogruppe wird dabei durch eine oxidative Kupplung zweier *p*-Toluidinmoleküle (**21**) mit Kupfer(I)-chlorid und Luftsauerstoff in Pyridin nach einer Vorschrift von JOUSSELME *et al.* gebildet.<sup>[95]</sup> So konnte das Bis(4-methylphenyl)diazen (**22**) in einer Ausbeute von 94 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.14**). Die Darstellung des Bis(4-(brommethyl)-phenyl)diazens (**16**) im nächsten Schritt erfolgte durch eine radikalische Bromierung in Benzylstellung nach HUUSKONEN *et al.* mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in Tetrachlorkohlenstoff.<sup>[96]</sup> Nach dieser Vorschrift wurde das bromierte Produkt **16** in einer Ausbeute von 64 % erhalten (vgl. **Abb. 3.14**).



**Abb. 3.14:** Zweistufige Synthese des Bis(4-(bromomethyl)phenyl)diazens (**16**) ausgehend von *p*-Toluidin (**21**). Im ersten Schritt wurde das Bis(4-methylphenyl)diazen (**22**) durch oxidative Kupplung nach JOUSSELME *et al.* erhalten, welches anschließend nach einer Vorschrift von HUUSKONEN *et al.* bromiert wurde.<sup>[95,96]</sup>

Anschließend konnte der Aufbau des Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** ausgehend vom Precursor **17** und dem bromierten Azobenzol **16** getestet werden, was im nächsten Abschnitt besprochen wird.

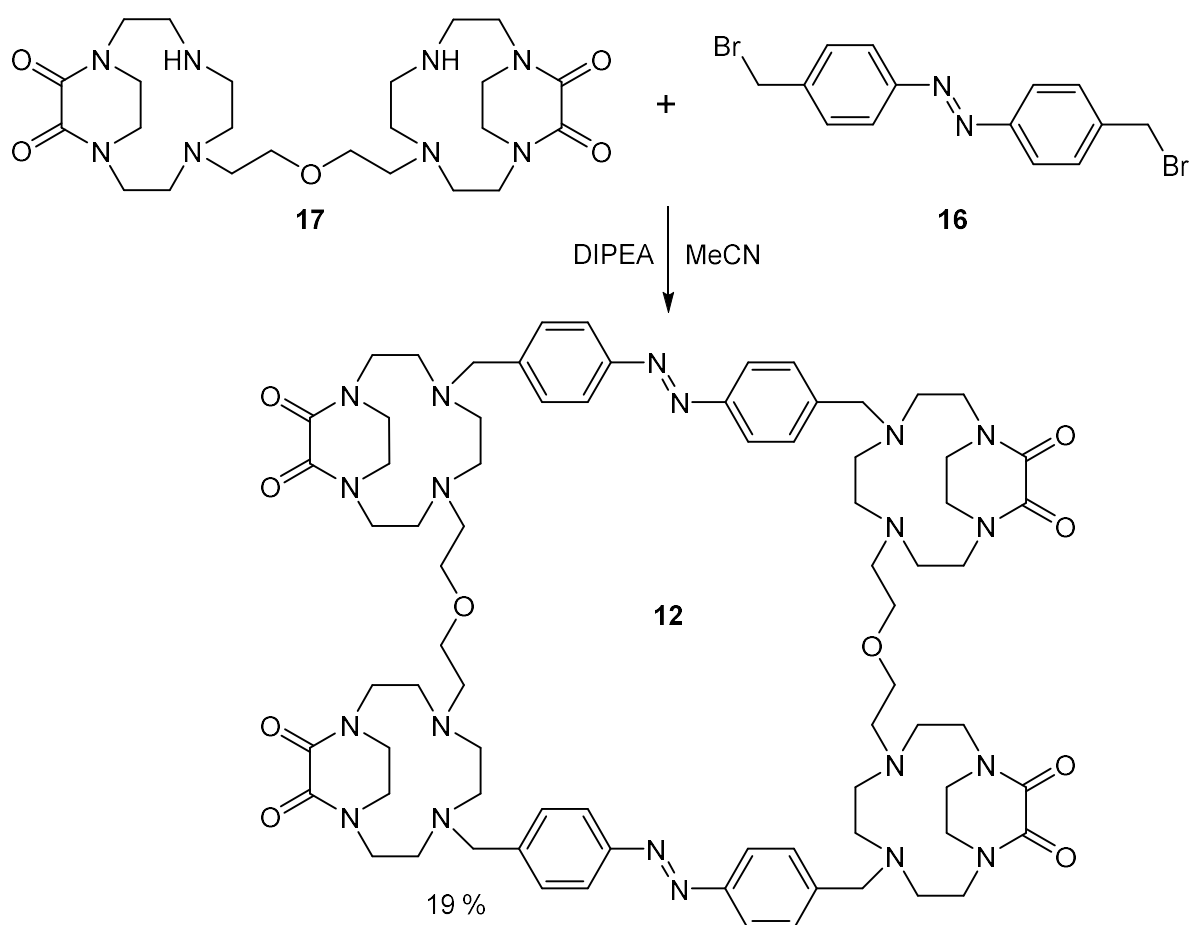
### 3.2.3 Synthese des Oxamid-geschützten Makrozyklus **12**

Durch die erfolgreiche Synthese des Precursors **17** konnte die Makrozyklisierung mit dem Bis(4-(bromomethyl)-phenyl)diazen (**16**) erfolgen. Da sich bei der nucleophilen Substitution vier Moleküle mit jeweils zwei reaktiven Gruppen zusammenfinden müssen, wurden keine hohen Ausbeuten erwartet. Um die intramolekulare Ringschlussreaktion gegenüber der intermolekularen Bildung von Oligo- bzw. Polymeren zu begünstigen, sollte deshalb im ersten Schritt unter hoher Verdünnung gearbeitet werden. Außerdem sollte ein sukzessiver Aufbau des Makrozyklus **12** verfolgt werden, da dieser die Ausbeute weiter steigern könnte.

So wurden zwei Äquivalente des Precursors **17** mit *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA) vorgelegt und eine Lösung von einem Äquivalent des bromierten Azobenzols **16** innerhalb von zwölf Stunden über eine Spritzenpumpe hinzugegossen. Hierbei dient DIPEA als nicht-nucleophile Base zum Abfangen der bei der Reaktion entstehenden Säure. Durch die Zugabe eines Äquivalents des Azobenzols **16** sollte sich zuerst bevorzugt ein Trimer bilden, das anschließend mit dem zweiten Äquivalent, welches ebenfalls langsam zugegeben wurde, zum

gewünschten Makrozyklus **12** reagieren sollte. Tatsächlich konnte das gewünschte Produkt nach der Durchführung erstmals erhalten und isoliert werden. Die Ausbeute betrug jedoch nur 2 %, was hauptsächlich auf die Bildung der erwarteten Nebenprodukte, welche säulenchromatographisch abgetrennt werden konnten, zurückzuführen war. Problematisch an dieser Durchführung war außerdem die schlechte Löslichkeit des bromierten Azobenzols **16**, wodurch die Ansatzgröße limitiert wurde.

Deutlich bessere Ergebnisse wurden erreicht, indem die beiden Edukte **17** und **16** äquimolar und ohne hohe Verdünnung direkt zusammengegeben wurden. So konnte der Oxamid-geschützte Makrozyklus **12** in Ausbeuten von bis zu 19 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.15**).

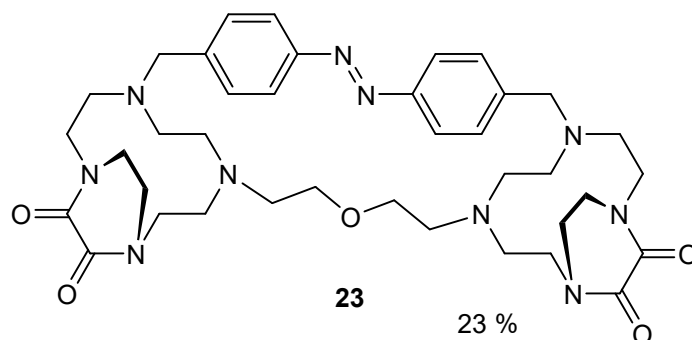


**Abb. 3.15:** Synthese des Oxamid-geschützten Makrozyklus **12**, ausgehend vom Precursor **17** und dem bromierten Azobenzol **16**.

Wider Erwarten wurden bessere Ausbeuten durch konzentrierte Mischung der Ausgangsstoffe erreicht. Normalerweise sollte dies die Bildung von Oligo- bzw. Polymeren deutlich begünstigen. Einzig die erwähnte schlechte Löslichkeit des Azobenzols **16** führte dazu, dass die Konzentration in Lösung gering blieb, was einen ähnlichen Effekt wie die langsame Zugabe im ersten Versuch haben sollte.



Zusätzlich zu dem gewünschten Produkt **12** sind größere Mengen des kleineren Makrozyklus **23** entstanden, welcher sich als Dimer aus den beiden eingesetzten Edukten bildet (vgl. **Abb. 3.16**). Bei der säulenchromatographischen Auftrennung lief das Dimer **23** vorweg und konnte in einer Ausbeute von bis zu 23 % isoliert werden.



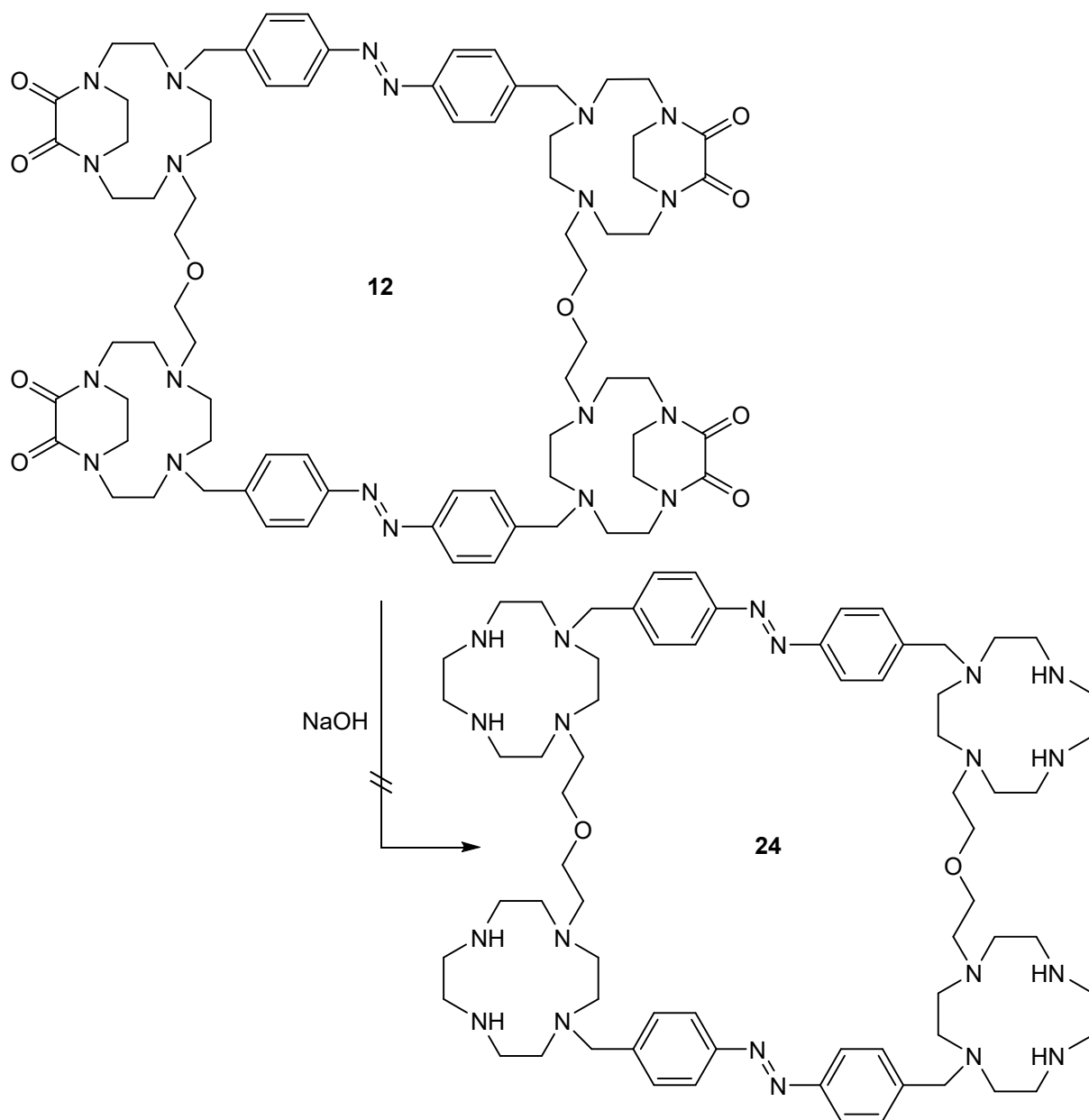
**Abb. 3.16:** Strukturformel des Dimers **23**, welches zusätzlich bei der Synthese des Makrozyklus **12** entstand und in einer Ausbeute von 23 % erhalten werden konnte.

Strukturell unterscheidet sich der Makrozyklus **23** nach Entschützung und Zinkeinlagerung nur durch die zusätzliche Diethylether-Verbrückung von dem Zink-„Ohrwärmer“ **5**. Wie im Abschnitt **2** erwähnt, stellt die freie Rotation der Zink-Cycleneinheiten ein Hindernis für die Anwendung als Rezeptor zur lichtgetriebenen Vanadat Kondensation dar. Durch die Verbrückung sollte die Flexibilität deutlich eingeschränkt sein, wodurch dieser neue Makrozyklus **23** ebenfalls eine interessante Verbindung darstellte.

Aus diesem Grund sollte die nachfolgende Abspaltung der Oxamidschutzgruppen sowie die Zinkeinlagerung an beiden Makrozyklen **12** und **23** erfolgen.

### 3.2.4 Versuche zur Abspaltung der Oxamidschutzgruppen

Nachdem die Makrozyklen **12** und **23** erfolgreich dargestellt werden konnten, sah der nächste Schritt die Entfernung der Oxamidschutzgruppen vor. Wie im Abschnitt **3.1** erwähnt, lassen sich Amide in der Regel nur unter stark basischen oder sauren Bedingungen sowie hohen Temperaturen spalten.<sup>[85]</sup> So verwendeten BELLOUARD *et al.* für die Spaltung der Oxamide fünfmolare Natronlauge bei 90 °C.<sup>[84]</sup> Die Entschützung des Makrozyklus **12** sollte deshalb unter ähnlichen Bedingungen getestet werden (vgl. **Abb. 3.17**). **Tab. 3.1** zeigt die Reaktionsbedingungen zur Darstellung des entschützten Makrozyklus **24**.



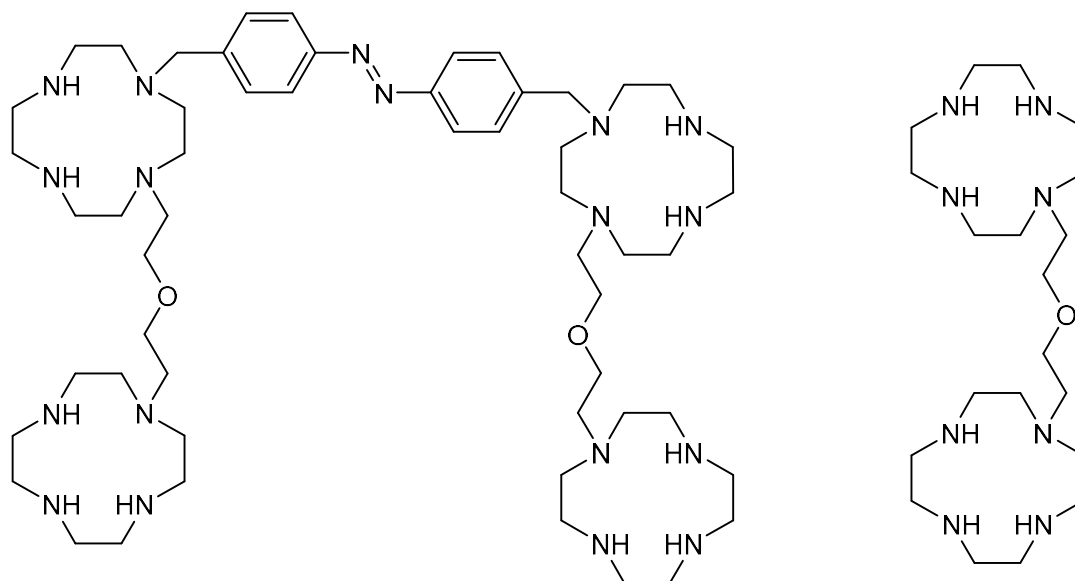
**Abb. 3.17:** Versuche zur Abspaltung der Oxamidschutzgruppe mit wässriger Natronlauge ausgehend vom Makrozyklus **12**. In **Tab. 3.1** sind die getesteten Reaktionsbedingungen gezeigt.

**Tab. 3.1:** Verschiedene Reaktionsbedingungen zur Abspaltung der Oxamidenschutzgruppen mit wässriger Natronlauge ausgehend vom Makrozyklus **12** (vgl. **Abb. 3.17**).

Nr.	Reagenzien	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
1.	NaOH (2 M)	90 °C, 24 h	Produkt + Zersetzung
2.	NaOH (3 M)	90 °C, 24 h	Produkt + Zersetzung
3.	NaOH (5 M)	90 °C, 24 h	Produkt + Zersetzung
4.	NaOH (5 M)	60 °C, 24 h	keine Umsetzung
5.	NaOH (5 M)	Raumtemp., 24 h	keine Umsetzung

In den ersten drei Ansätzen wurde der Makrozyklus **12** mit Natronlauge versetzt und für 24 Stunden bei 90 °C gerührt. Dabei wurden verschiedene Konzentrationen (zwei-, drei- und fünfmolar) der Natronlauge verwendet und der Reaktionsverlauf per MALDI-MS verfolgt. In allen drei Fällen konnte das Produkt **24** nach einigen Stunden nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden verschiedene Massen detektiert, welche Zwischenprodukten wie nur teilweise entschützten Spezies zugeordnet werden konnten. Mit steigender Konzentration der Natronlauge nahmen die Konzentrationen dieser Zwischenprodukte schneller ab, was für eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit spricht. Jedoch nahm dabei auch die Konzentration von Zersetzungsprodukten zu. Anhand der detektierten Massen wurde festgestellt, dass bei der Reaktion eine Spaltung an der Benzylstellung stattfindet (vgl. **Abb. 3.18**). Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der im Rahmen der Masterarbeit durchgeführten Williamson-Ethersynthesen, welche eine ähnliche Anfälligkeit der Benzylstellung gegenüber Basen zeigten (vgl. Abschnitt **3.1**).<sup>[78]</sup>

In allen drei Fällen (vgl. **Tab. 3.1**, Nr. 1.-3.) konnte kein Zeitpunkt festgestellt werden, an welchem eine vollständige Entschützung ohne Zersetzung stattfand. Aufgrund der hohen Polarität des entschützten Makrozyklus **24** war eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel nicht möglich. Auch unter Verwendung einer Umkehrphase (*reversed phase*, RP) konnte keine Auftrennung beobachtet werden. Eine Abtrennung der Zwischen- bzw. Zersetzungsprodukte mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) war ebenfalls nicht erfolgreich.



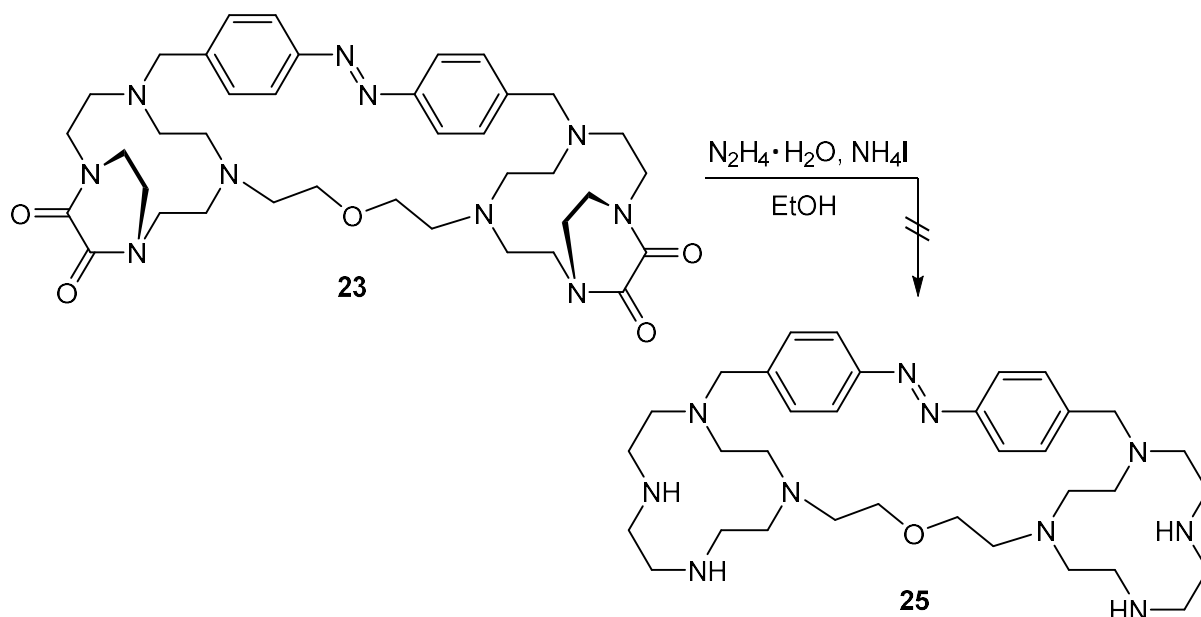
**Abb. 3.18:** Strukturformeln der Zersetzungsprodukte, welche bei der Entschützung des Makrozyklus **12** mit Natronlauge nachgewiesen wurden.

Stattdessen wurde durch Verringerung der Reaktionstemperatur versucht, eine Abspaltung der Oxamidenschutzgruppen ohne Zersetzung des Produkts **24** zu erreichen. Jedoch wurde festgestellt, dass sowohl bei 60 °C also auch bei Raumtemperatur mit fünfmolarer Natronlauge nach 24 Stunden keine Umsetzung des Edukts **12** stattfand (vgl. **Tab. 3.1**, Nr. 4. und 5.). Dies spiegelt die anfangs erwähnte hohe Stabilität von Amiden wider. Das Variieren weiterer Reaktionsbedingungen wurde als nicht zielführend erachtet, weswegen die Darstellung des Makrozyklus **24** mittels Natronlauge verworfen wurde. Für das Oxamid-geschützte Dimer **23** wurden ähnliche Ergebnisse erwartet, weswegen die Entschützung unter den genannten Bedingungen nicht getestet wurde.

Daraufhin wurde für die Spaltung der Oxamidgruppen nach alternativen Reagenzien gesucht. SHIMIZU *et al.* veröffentlichten im Jahre 2014 eine milde Hydrazinolyse von unaktivierten Amidbindungen mit hoher Toleranz an funktionellen Gruppen.<sup>[97]</sup> Neben Hydrazin-Monohydrat wurde außerdem ein Ammoniumsalz eingesetzt, durch welches die Reaktion bei milden Temperaturen von 50 bis 60 °C erst ermöglicht wurde. Dabei wurden die besten Ausbeuten mit Ammoniumiodid, welches vermutlich als Protonenquelle dient, erzielt. Ein genauer Mechanismus wurde nicht vorgeschlagen.

Anhand dieser Ergebnisse wurde die Entschützung ausgehend vom Makrozyklus **23** getestet. Nach SHIMIZU *et al.* wurde das Oxamid-geschützte Dimer **23** in Ethanol gelöst, mit Hydrazin-

Monohydrat und einer Spatelspitze Ammoniumiodid versetzt und bei 50 °C für 18 Stunden gerührt (vgl **Abb. 3.19**).<sup>[97]</sup>



**Abb. 3.19:** Versuch der Darstellung des Makrozyklus **25** durch Spaltung der Oxamidschutzgruppen des Makrozyklus **23** nach einer Vorschrift von SHIMIZU *et al.*<sup>[97]</sup>

Tatsächlich konnte per MALDI-MS festgestellt werden, dass die Oxamidschutzgruppen vollständig entfernt wurden. Jedoch wurde zusätzlich die Azogruppe zum Hydrazin reduziert, was unter anderem dadurch auffiel, dass sich die zu Beginn orange Reaktionslösung mit der Zeit entfärbte.

Anschließend wurde versucht, durch Rückoxidation das gewünschte Produkt **25** zu erhalten. Die Auswahl der Oxidationsmittel bzw. Katalysatoren ist hierbei jedoch begrenzt, da beispielsweise Metallsalze wie Kupfer(I)-chlorid in die freien Cycleneinheiten eingelagert bzw. die freien Amine ebenfalls oxidiert werden können. So führte die Reaktion mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) vermutlich zur Bildung von Hydroxylamin- und Azoxyderivaten. Getestet wurde außerdem 1,4-Benzochinon, welches vielfach als Dehydrierungsreagenz eingesetzt wird.<sup>[98]</sup> Dabei färbte sich die Reaktionslösung jedoch umgehend schwarz und per MALDI-MS konnten eine Reihe von Zersetzungsprodukten detektiert werden, weshalb dieser Reaktionsweg nicht weiter verfolgt wurde. Abschließend wurde ein Versuch unternommen, bei dem das Hydrazinderivat in Methanol gelöst und Luftsauerstoff durchgeleitet wurde. Zwar färbte sich die Reaktionslösung langsam orange, aber nach sechs Tagen wurden über das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum immer noch 68 % des

Hydrazinderivats nachgewiesen. Da eine Auftrennung wegen der hohen Polarität der freien Amine schwierig war, wurde der Syntheseweg der Hydrazinolyse an dieser Stelle verworfen.

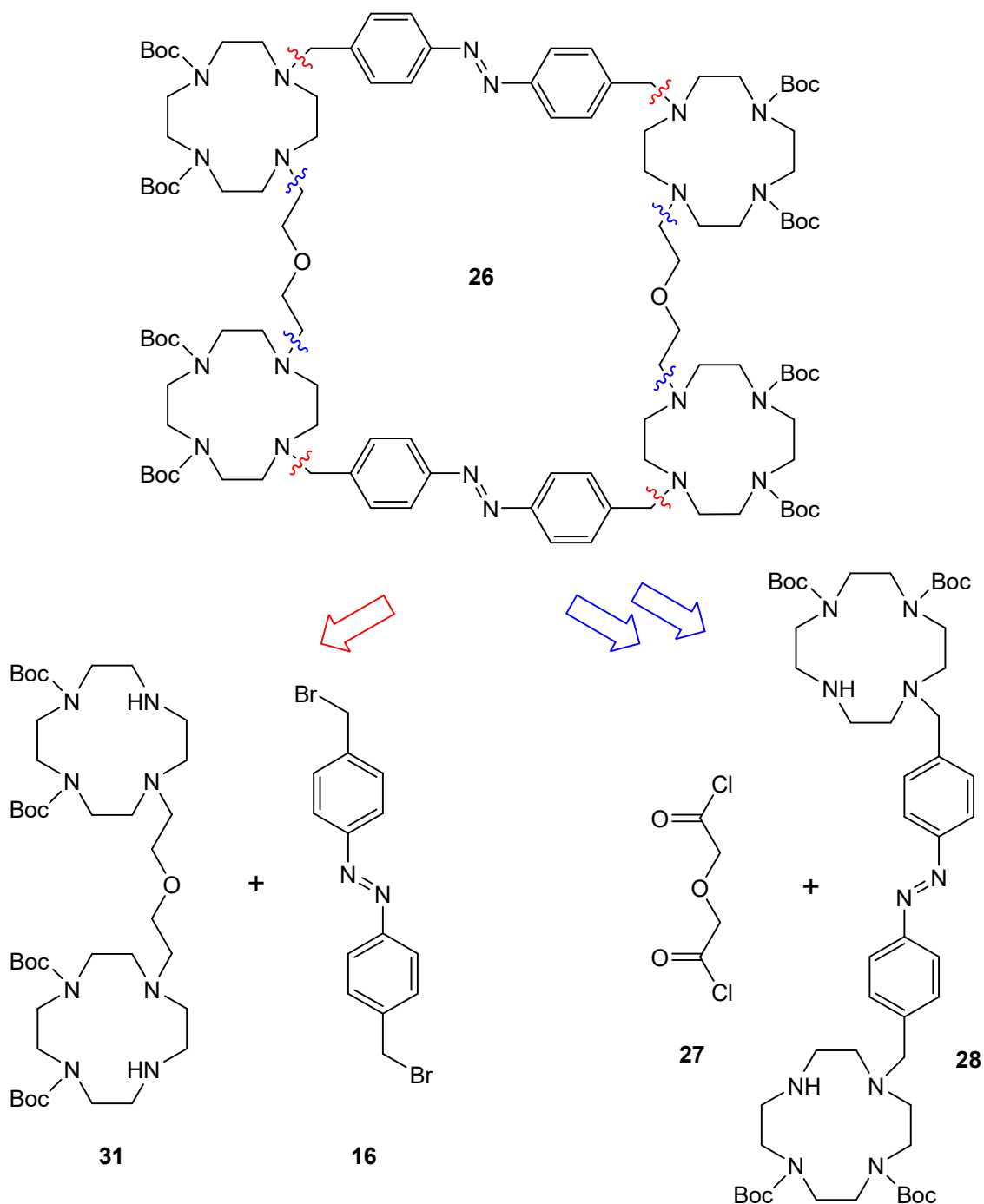
Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurde entschieden, die Oxamidenschutzung nicht an den Makrozyklen **12** und **23** durchzuführen. Stattdessen soll schon im Vorfeld der Austausch zu einer Schutzgruppe erfolgen, welche sich unter milderen Bedingungen entfernen lässt.

### 3.3 Boc-geschützter Makrozyklus 26

Nachdem die Abspaltung der stabilen Oxamidgruppen der Makrozyklen **12** und **23** nicht erfolgreich war, sollte ein Schutzgruppenaustausch noch vor der Makrozyklisierung erfolgen. Hierbei sollten *tert*-Butyloxycarbonyl (Boc)-Schutzgruppen verwendet werden, da sich diese bereits bei der Synthese des Zink-„Ohrwärmers“ **5** bewährten. Eine Abspaltung ist also mit der Azogruppe sowie der Benzylstellung kompatibel, weshalb die milde, saure Entschützung auch beim entsprechenden Makrozyklus möglich sein sollte. Im nächsten Abschnitt wird die Synthesepanung des Boc-geschützten Makrozyklus **26** diskutiert.

#### 3.3.1 Synthesepanung

Der synthetische Zugang des Boc-geschützten Makrozyklus **26** ist grundsätzlich wieder auf verschiedenen Wegen möglich. In **Abb. 3.20** sind zwei retrosynthetische Zerlegungen gezeigt, welche ähnlich zum Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** vorgenommen wurden (vgl. **Abb. 3.3**). Die Etherbrücke erst in der Makrozyklisierung aufzubauen, würde höchstwahrscheinlich zu der bereits erwähnten Problematik der Morpholiniumsalze (vgl. Abschnitt **3.1**) führen, da diese sich unabhängig von den gewählten Schutzgruppen bilden sollten. Aufgrund der Boc-Schutzgruppen ist jedoch ein neuer Syntheseweg denkbar, welcher auf der Verwendung von Diglycolsäuredichlorid (**27**) basiert (vgl. **Abb. 3.20**, blau). Das Dichlorid **27** ist kommerziell erhältlich und sollte die intramolekulare Bildung eines Sechsrings verhindern. Die entstehenden Amide müssen im nächsten Schritt noch reduziert werden, was bei der Verwendung von Oxamidenschutzgruppen zu einer entsprechenden Konkurrenzreaktion geführt hätte. Dennoch müssen Reaktionsbedingungen gefunden werden, unter welchen die Reduktion der Amide kompatibel zu der Azogruppe und den Boc-Schutzgruppen ist.



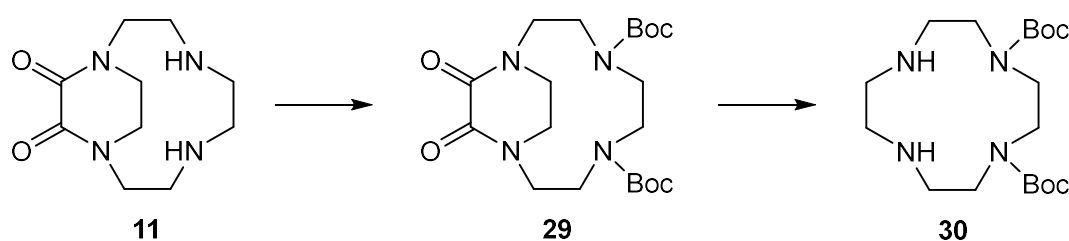
**Abb. 3.20:** Zwei mögliche Wege den Boc-geschützten Makrozyklus **26** retrosynthetisch zu zerlegen.

Neben dem Dicarbonsäurechlorid **27** führt die retrosynthetische Zerlegung zu dem literaturunbekannten Precursor **28** (vgl. **Abb. 3.20**, blau). Letzterer ist strukturell zwar ähnlich aufgebaut wie der Oxamid-„Ohrwärmer“ **13**, jedoch kann die Darstellung nicht auf einem analogen Weg erfolgen.

Besonders die selektive *N1,N4*-Schützung der Cycleneinheiten unter Verwendung von Boc-Schutzgruppen stellt eine Herausforderung dar. Ausgehend von Cyclen (**10**) liefert die Reaktion mit Di-*tert*-butyldicarbonat (Boc-Anhydrid) eine Mischung aus *N1,N7*-, dreifach- und

vierfach-geschützten Cyclenen, wovon hauptsächlich das dreifach geschützte Derivat entsteht.<sup>[99]</sup> Eine hohe Regioselektivität wird durch die Verwendung von *N*-(*tert*-Butoxycarbonyloxy)succinimid erreicht, wodurch sich das *N*1,*N*7-geschützte Cyclen nahezu quantitativ erhalten lässt.<sup>[100]</sup> Eine direkte, selektive *N*1,*N*4-Boc-Schätzung ausgehend von Cyclen (**10**) ist jedoch nicht literaturbekannt.

Um die gewünschte *N*1,*N*4-Funktionalisierung mittels Boc-Schutzgruppen dennoch zu realisieren, muss ein Umweg über die bereits verwendeten Oxamidschutzgruppen gegangen werden. Ausgehend vom bereits gezeigten Oxamid-Cyclen **11** sollten sich die beiden freien Amine beispielsweise mit Boc-Anhydrid schützen lassen. Die Schwierigkeit besteht wiederum in der Abspaltung der Oxamidschutzgruppe des Diboc-Oxamid-Cyclens **29**, da nicht klar ist, ob die Boc-Schutzgruppen unter diesen Bedingungen stabil sind. Sollte die Entschätzung selektiv möglich sein, kann das gewünschte Diboc-Cyclen **30** auf diesem Weg dargestellt werden (vgl. **Abb. 3.21**).<sup>1</sup>



**Abb. 3.21:** Mögliche Darstellung des Diboc-Cyclens **30** ausgehend vom Oxamid-Cyclen **11**.

Ausgehend vom Diboc-Cyclen **30** lässt sich dann die Synthese des Precursors **28** realisieren. Dieser Weg zur Darstellung des Boc-geschützten Makrozyklus **26** sollte zuerst verfolgt werden.

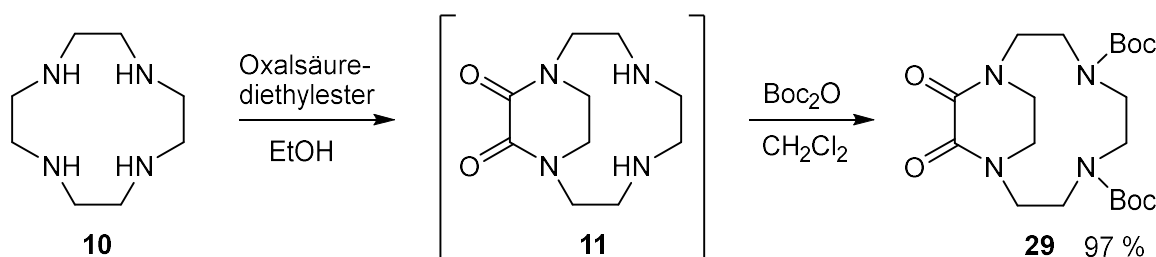
Des Weiteren besteht die Möglichkeit der retrosynthetischen Zerlegung des Makrozyklus **26** an den Benzylstellungen, was zum literaturunbekannten Precursor **31** und dem bereits bekannten Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**) führt (vgl. **Abb. 3.20**, rot). Auch in diesem Falle muss ein Umweg über die Oxamidschutzgruppe gegangen werden, um die selektive *N*1,*N*4-Schätzung des Precursors **31** zu erreichen. Dieser alternative Syntheseweg wird in Abschnitt **3.3.4** beschrieben.

<sup>1</sup> Zum Zeitpunkt dieser Synthesepanung und -durchführung war das Diboc-Cyclen **30** noch literaturunbekannt. Mittlerweile ist der Syntheseweg von YASUDA *et al.* veröffentlicht worden.<sup>[101]</sup>



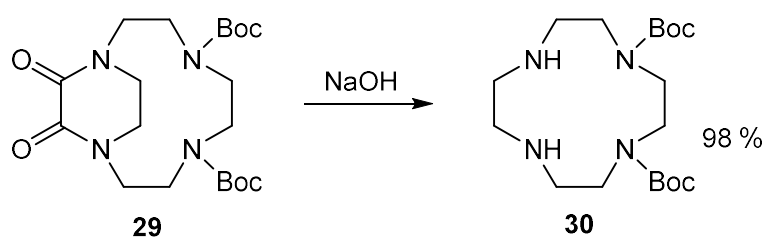
### 3.3.2 Synthese des Boc-geschützten Precursors 28

Die Darstellung des Diethylether-verbrückten, Boc-geschützten Makrozyklus **26** sollte ausgehend vom Precursor **28** erfolgen. Um die angesprochene selektive *N1,N4*-Schützung der Cycleneinheiten zu erzielen, sollte im ersten Schritt das Oxamid-Cyclen **11** nach BELLOUARD *et al.* hergestellt werden.<sup>[84]</sup> Dafür wurde Cyclen (**10**) in Ethanol gelöst, mit Oxalsäurediethylester versetzt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Laut Literatur wäre eine säulenchromatographische Aufreinigung mit Chloroform und Isopropylamin möglich. Jedoch wurde auf eine Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts verzichtet und es stattdessen direkt im nächsten Schritt weiter umgesetzt. Durch Reaktion mit Boc-Anhydrid in Dichlormethan konnte das Diboc-Oxamid-Cyclen **29** nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 97 % ausgehend von Cyclen (**10**) erhalten werden (vgl. **Abb. 3.22**).



**Abb. 3.22:** Synthese des Diboc-Oxamid-Cyclens **29** ausgehend von Cyclen (**10**). Das Zwischenprodukt **11** konnte nach BELLOUARD *et al.* erhalten werden und wurde ohne Aufreinigung umgesetzt.<sup>[84]</sup>

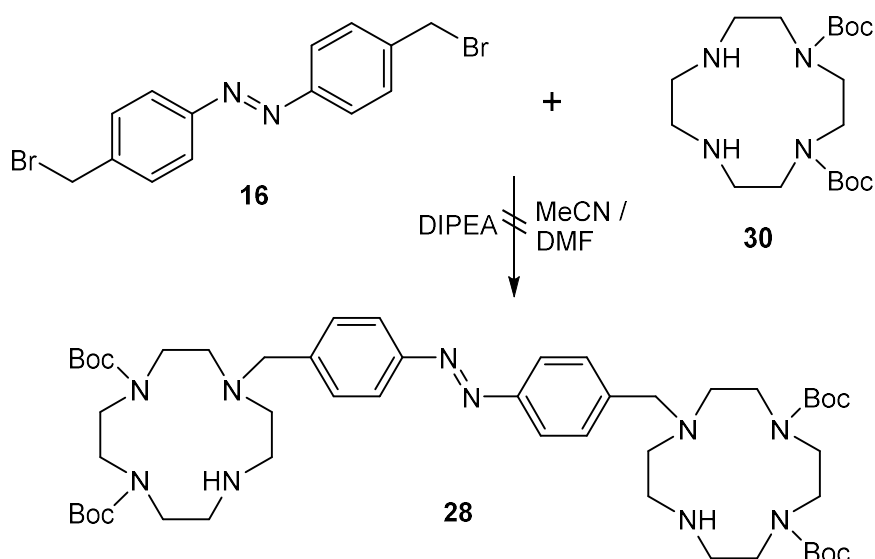
Anschließend sollte die Oxamidschutzgruppe entfernt werden. Wie oben erwähnt, findet dies standardmäßig unter stark basischen Bedingungen und hohen Reaktionstemperaturen statt.<sup>[84]</sup> Dafür wurde das Diboc-Oxamid-Cyclen **29** mit fünfmolarer Natronlauge versetzt und für 18 Stunden bei 90 °C gerührt. Tatsächlich blieben die Boc-Schutzgruppen unter diesen Bedingungen stabil und das Diboc-Cyclen **30** konnte anschließend durch Extraktion in einer Ausbeute von 98 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.23**).



**Abb. 3.23:** Synthese des Diboc-Cyclens **30** ausgehend vom Diboc-Oxamid-Cyclen **29**. Die Spaltung der Oxamidschutzgruppen wurde in Anlehnung an BELLOUARD *et al.* durchgeführt.<sup>[84]</sup>

Durch die erfolgreiche Darstellung des Diboc-Cyclens **30** lassen sich selektive *N1,N4*-Funktionalisierungen analog zum Oxamid-Cyclen **11** durchführen, mit dem Vorteil, dass die verwendete Schutzgruppe später deutlich leichter abgespalten werden kann.

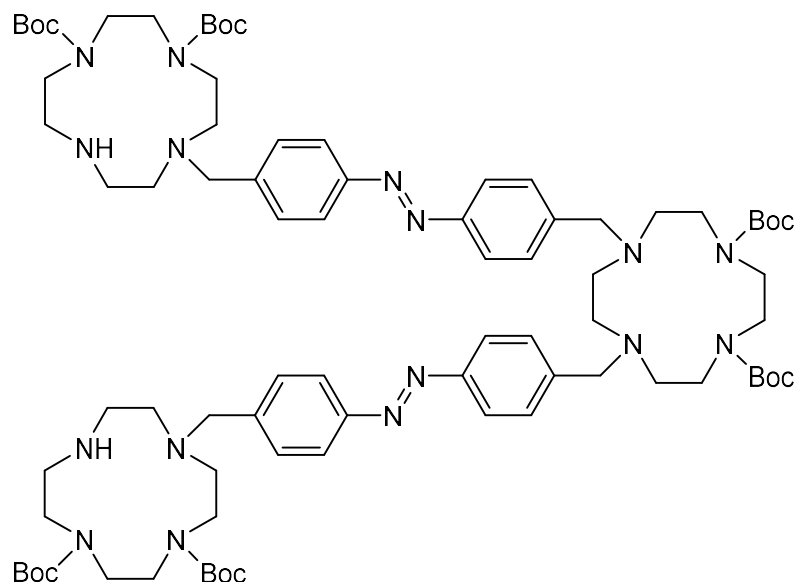
Der nächste Schritt sah die Herstellung des Precursors **28** ausgehend vom Diboc-Cyclen **30** und Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**) vor (vgl. **Abb. 3.24**).



**Abb. 3.24:** Versuch der Darstellung des Precursors **28** ausgehend vom Diboc-Cyclen **30** und Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**).

Die Herausforderung bei dieser Synthese bestand darin, mögliche Mehrfachsubstitutionen weitestgehend zu unterdrücken. Dafür galt es die Konzentration des Azobenzols **16** in Lösung vergleichsweise gering zu halten. Im ersten Versuch wurde deshalb ein achtfacher Überschuss des Diboc-Cyclens **30** mit dem Azobenzol **16** und DIPEA in Acetonitril zur Reaktion gebracht, was auch zu einer bevorzugten Bildung des gewünschten Produkts **28** führte. Jedoch war es nicht möglich, den großen Überschuss des Edukts **30** im Anschluss vollständig mittels Säulenchromatographie abzutrennen. So konnte der Precursor **28** zwar erhalten, aber nicht isoliert werden. Aus diesem Grund wurde der Überschuss auf 2,2 Äquivalente des Diboc-Cyclens **30** im zweiten Versuch verringert. Die erforderliche geringe Konzentration des Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazens (**16**) in Lösung wurde in diesem Fall durch eine langsame Zugabe mittels Spritzenpumpe erreicht. Aufgrund der bereits erwähnten schlechten Löslichkeit des bromierten Azobenzols **16** wurde auf *N,N*-Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel ausgewichen. Auch in diesem Versuch wurde hauptsächlich das gewünschte Produkt **28** gebildet. Zusätzlich entstand jedoch ein Nebenprodukt, welches durch Mehrfachsubstitution des Diboc-Cyclens **30** gebildet und durch MALDI-MS nachgewiesen werden konnte (vgl.

**Abb. 3.25).** Auch diese Verunreinigung konnte nicht über Säulenchromatographie abgetrennt werden, da der Retentionsfaktor dem des Produkts **28** in allen getesteten Laufmitteln sehr ähnlich war. Eine Umkristallisation war ebenfalls nicht erfolgreich.



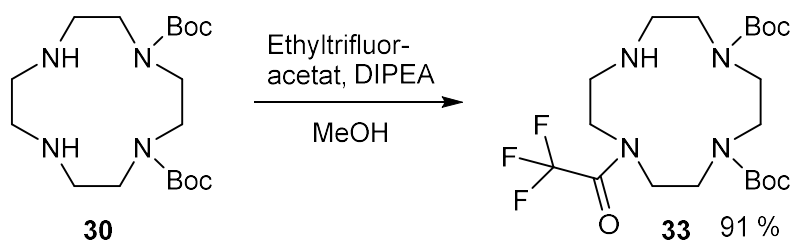
**Abb. 3.25:** Strukturformel des Nebenprodukts, welches bei der Reaktion des „Diboc-Cyclens“ **30** mit dem Azobenzol **16** entstanden ist.

Nach den beschriebenen Methoden war es nicht möglich, den Precursor **28** erfolgreich darzustellen, da zusätzlich entstandene Nebenprodukte nicht entfernt werden konnten. Eine weitere Umsetzung des verunreinigten Precursors **28** wurde nicht vorgenommen, da bei der anschließenden Makrozyklisierung ohnehin eine hohe Bildung an Nebenprodukten und geringe Ausbeuten zu erwarten waren. Die direkte Darstellung ausgehend vom Diboc-Cyclen **30** wurde aus diesen Gründen nicht weiter verfolgt.

Stattdessen sollte durch Einführen einer weiteren Schutzgruppe die Mehrfachsubstitution unterbunden werden. Hierbei galt es, selektiv eine weitere Aminofunktion des Diboc-Cyclens **30** zu schützen, damit keine aufwendige Aufreinigung nötig ist bzw. keine hohen Ausbeuteverluste durch die Bildung eines vierfach geschützten Derivats entstehen. Außerdem muss die verwendete Schutzgruppe sowohl stabil gegenüber der anschließenden nukleophilen Substitution mit dem bromierten Azobenzol **16** sein, als auch sich hinterher leicht und unabhängig von den Boc-Schutzgruppen abspalten lassen. YANG *et al.* beschrieben im Jahr 2003 die Verwendung von Trifluoracetylenschutzgruppen für die selektive N1-Funktionalisierung von Cyclen (**10**), Cyclam und TACN (**32**).<sup>[102]</sup> Dabei beobachteten sie, dass bei einem hohen Überschuss an Ethyltrifluoracetat als Reagenz nahezu quantitativ das

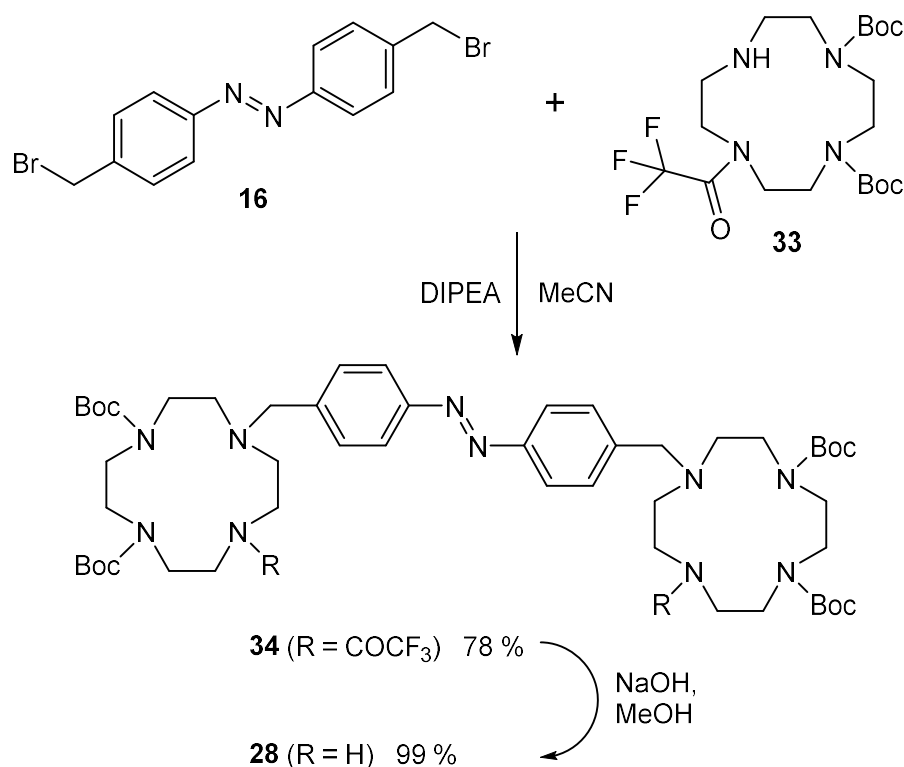
dreifach bzw. das im Falle des TACN zweifach geschützte Derivat entsteht. Das dreifach geschützte Cyclamderivat wurde außerdem für die erfolgreiche Darstellung des Arzneimittels *AMD3100* durch Reaktion mit 1,4-Bis(brommethyl)benzol verwendet, was dessen gewünschte Stabilität bestätigt. Die Abspaltung erfolgt unter mild basischen Bedingungen durch Reaktion mit wässriger Natronlauge in Methanol bei Raumtemperatur.<sup>[102]</sup> Unter diesen Bedingungen ist zu erwarten, dass die verwendeten Boc-Schutzgruppen nicht abgespalten werden. Inwieweit die bevorzugt selektive Schützung nur einer Aminofunktion des Diboc-Cyclens **30** gelingt, sollte getestet werden.

In Anlehnung an YANG *et al.* wurde das Diboc-Cyclen **30** in Methanol gelöst und mit DIPEA und drei Äquivalenten Ethyltrifluoracetat versetzt (vgl. **Abb. 3.26**).<sup>[102]</sup> Tatsächlich konnte das gewünschte Diboc-TFA-Cyclen **33** nach einfacher Filtration über Kieselgel in einer hohen Ausbeute von 91 % erhalten werden.



**Abb. 3.26:** Synthese des Diboc-TFA-Cyclens **33** ausgehend vom Diboc-Cyclen **30**, welche in Anlehnung an YANG *et al.* durchgeführt wurde.<sup>[102]</sup>

Durch die erfolgreiche Darstellung des Diboc-TFA-Cyclens **33** konnte nun die nukleophile Substitution mit Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**) erfolgen. Die Reaktion wurde mit DIPEA in Acetonitril durchgeführt und der trifluoracetylgeschützte Precursor **34** konnte in einer Ausbeute von 78 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.27**). Die säulenchromatographische Aufreinigung stellte hierbei keine Schwierigkeit dar, da durch die zusätzliche Verwendung der Trifluoracetylschutzgruppen keine Mehrfachsubstitution möglich war. Außerdem verbesserten sich die Laufeigenschaften an Kieselgel im Vergleich zum Precursor **28** deutlich, da keine freien Aminofunktionen vorliegen. Im Anschluss erfolgte die Abspaltung der Trifluoracetylschutzgruppen durch Reaktion in einer 6:1-Mischung aus Methanol und fünfmoлярer Natronlauge bei Raumtemperatur. Der Precursor **28** konnte nach wässriger Aufarbeitung nahezu quantitativ erhalten werden (vgl. **Abb. 3.27**).



**Abb. 3.27:** Zweistufige Synthese des Precursors **28** ausgehend vom Diboc-TFA-Cyclen **33** und dem bromierten Azobenzol **16**. Im ersten Schritt wurde der trifluoracetylgeschützte Precursor **34** erhalten, welcher anschließend unter mild basischen Bedingungen entschützt wurde.

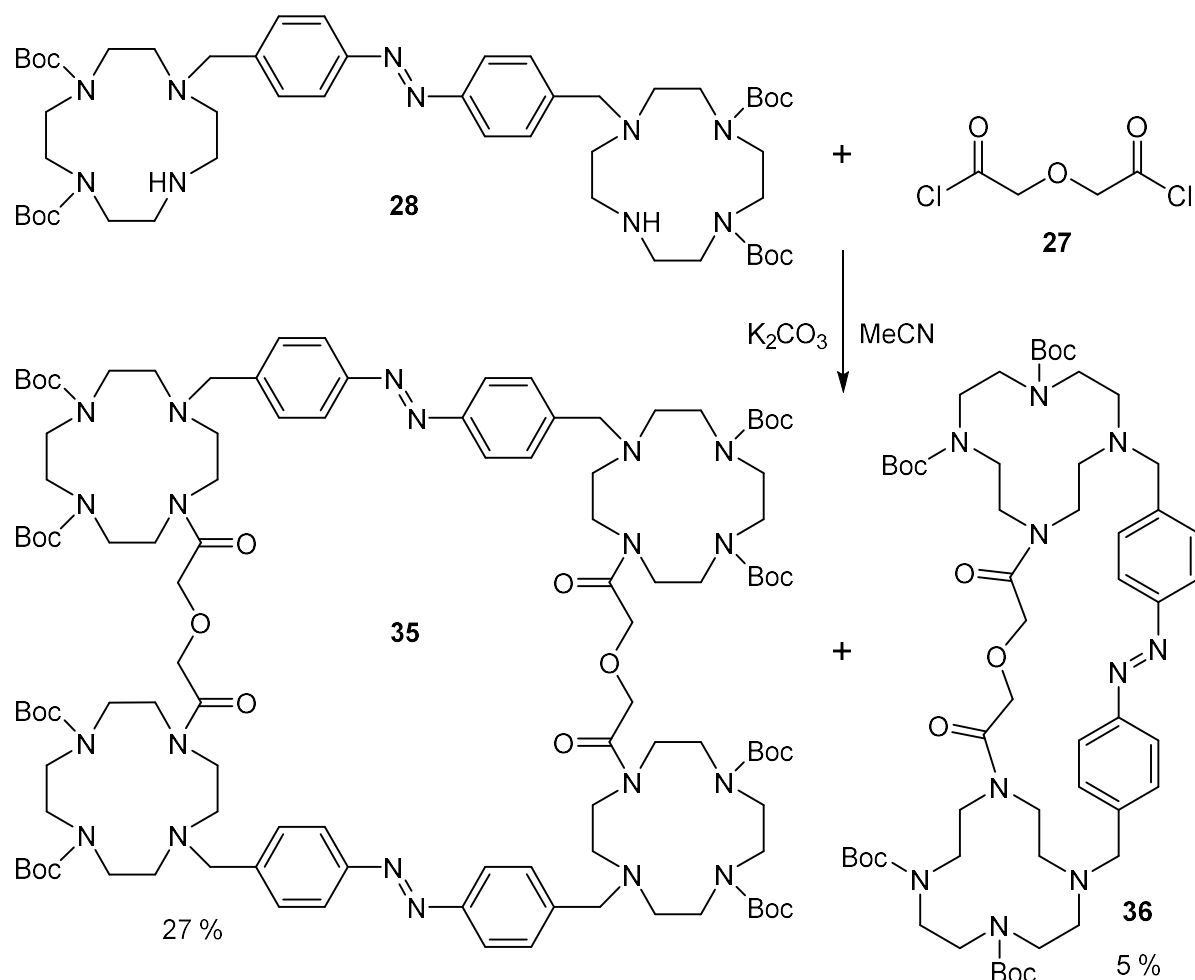
Durch die erfolgreiche Darstellung des Precursors **28** konnte im nächsten Schritt die Makrozyklisierung mit Diglycolsäuredichlorid (**27**) auf dem Weg zum Boc-geschützten Makrozyklus **26** untersucht werden.

### 3.3.3 Versuche zur Darstellung des Boc-geschützten Makrozyklus **26**

Die Darstellung des Boc-geschützten Makrozyklus **26** sollte ausgehend vom Precursor **28** und Diglycolsäuredichlorid (**27**) erfolgen. Im Gegensatz zum Bis(2-bromethyl)ether wurde durch die Verwendung des Dicarbonsäurechlorids **27** die Problematik der intramolekularen Sechsringsbildung verhindert. Dafür mussten jedoch Bedingungen gefunden werden, um das entstehende Amid im Anschluss zu reduzieren.

Analog zur Synthese des Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** sollte durch gezielte Reaktionsführung die Bildung von Oligo- bzw. Polymeren so weit wie möglich unterdrückt werden. Dafür wurde der Precursor **28** unter hoher Verdünnung in Acetonitril gelöst und mit Kaliumcarbonat versetzt. Das Diglycolsäuredichlorid (**27**) wurde über eine Spritzenpumpe

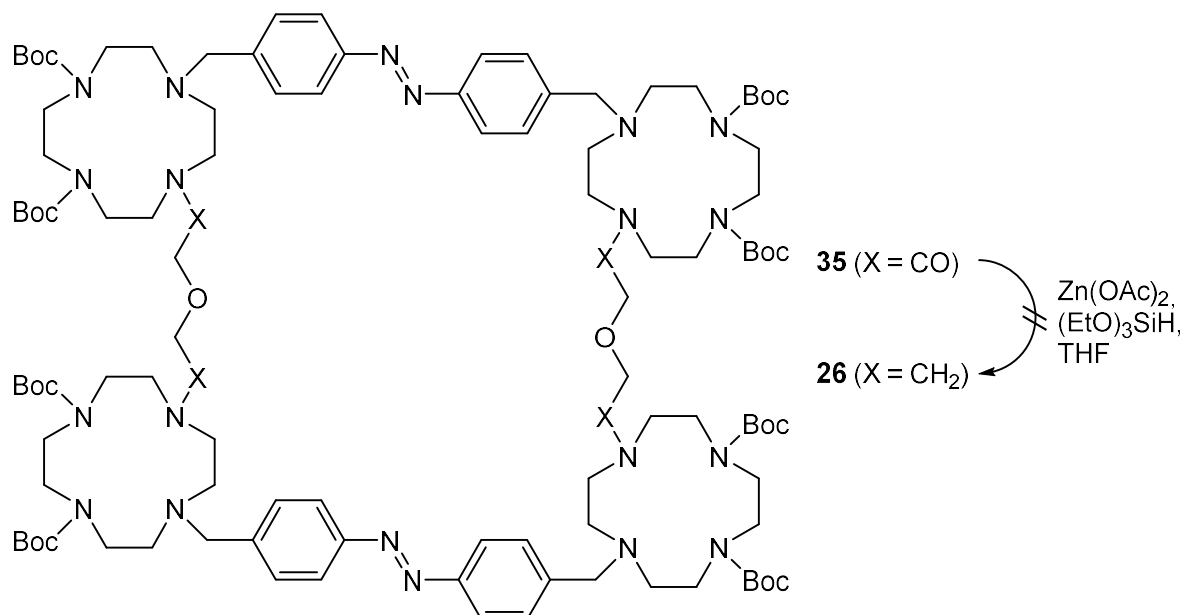
innerhalb von zwölf Stunden hinzugegeben. Nach anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung konnte der Makrozyklus **35** in einer Ausbeute von 27 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.28**). Zusätzlich konnte der Makrozyklus **36** isoliert werden, welcher sich als Dimer aus den beiden eingesetzten Monomeren gebildet hat. Die Ausbeute war mit 5 % jedoch deutlich geringer, was vermutlich auf eine hohe Ringspannung der Struktur zurückzuführen ist.



**Abb. 3.28:** Synthese des Makrozyklus **35** ausgehend vom Precursor **28** und Diglycolsäuredichlorid (**27**). Zusätzlich konnte das Dimer **36** isoliert werden.

Für die Darstellung des Boc-geschützten Makrozyklus **26** musste die Amidfunktion in der Brücke des Makrozyklus **35** zum Amin reduziert werden. In der Regel wird die Reduktion von Amiden durch metallkatalysierte Hydrierung, Hydridreagenzien oder Hydrosilylierung erreicht. Katalytische Hydrierungen von Amiden benötigen dafür meist sehr harsche Bedingungen, wie hohe Temperaturen und Drücke, wodurch keine gute Chemoselektivität gegenüber vielen funktionellen Gruppen vorliegt.<sup>[103]</sup> Im Falle des Makrozyklus **35** stellte vor allem die reduktionsempfindliche Azogruppe eine Herausforderung dar, während die Boc-Schutzgruppen im Allgemeinen relativ stabil gegenüber Reduktionsmitteln sind.<sup>[85]</sup>

Gewöhnliche Hydridreagenzien wie Lithiumaluminiumhydrid kamen deshalb nicht in Frage. Um eine Reduktion von Amiden zu Aminen unter milden Bedingungen und hoher Toleranz an funktionellen Gruppen zu realisieren, wurden in den letzten Jahrzehnten vor allem metallkatalysierte Hydrosilylierungen entwickelt, welche erstmals 1998 von KUWANO *et al.* mit einem Rhodiumkomplex als Katalysator beschrieben wurden.<sup>[103,104]</sup> Im Jahr 2010 publizierten DAS *et al.* eine Hydrosilylierung mit einem Zinkacetatkatalysator und Triethoxysilan als Hydridquelle.<sup>[105]</sup> Die Reduktion des tertiären Amids läuft dabei teilweise schon bei Raumtemperatur ab und wurde unter anderem an einem Molekül mit Azobenzoleinheit durchgeführt. Nach dieser Vorschrift sollte die Reduktion der Amidfunktionen des Makrozyklus **35** getestet werden. Dafür wurde das Amid **35** in Tetrahydrofuran (THF) gelöst, mit Zinkacetat und Triethoxysilan versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (vgl. **Abb. 3.29**). Jedoch konnte per MALDI-MS und Dünnschichtchromatographie lediglich das Edukt und somit keine Umsetzung festgestellt werden. Im nächsten Schritt wurde die Reaktion unter Rückfluss wiederholt, da DAS *et al.* bei einigen Amiden erst bei leicht höherer Temperatur (40 °C) eine vollständige Reduktion beobachteten.<sup>[105]</sup> Allerdings konnte auch unter Rückfluss keine Umsetzung des Makrozyklus **35** festgestellt werden.



**Abb. 3.29:** Versuch der Darstellung des Boc-geschützten Makrozyklus **26** durch Reduktion der Amidfunktionen des Makrozyklus **35** nach einer Vorschrift von DAS *et al.*<sup>[105]</sup> Die Reaktion verlief nicht erfolgreich, da keine Umsetzung des Edukts festgestellt werden konnte.

An dieser Stelle wurden keine weiteren Versuche zur Reduktion der Amidfunktionen des Makrozyklus **35** unternommen, da harschere Bedingungen höchstwahrscheinlich nicht

kompatibel mit dem komplexen Molekül wären. Der Makrozyklus **35** an sich sollte jedoch aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit ebenfalls auf seine Funktionsweise als Rezeptor für die Vanadatcondensation getestet werden. Dafür mussten zuerst die Boc-Schutzgruppen entfernt und Zinkionen eingelagert werden, was im Abschnitt **3.3.6** besprochen wird. Die Darstellung des Boc-geschützten Makrozyklus **26** sollte stattdessen über den in **Abb. 3.20** gezeigten zweiten Weg ausgehend vom Precursor **31** realisiert werden, was im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

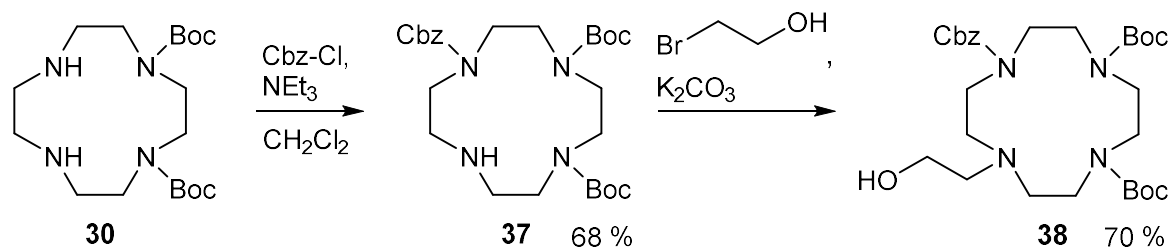
### 3.3.4 Synthese des Boc-geschützten Precursors **31**

Der Precursor **31** sollte durch Reaktion mit Bis(4-(brommethyl)-phenyl)diazen (**16**) die Darstellung des Boc-geschützten Makrozyklus **26** analog zum Oxamid-geschützten Precursor **17** (vgl. **Abb. 3.15**) ermöglichen. Der synthetische Zugang ist generell wieder auf vielen verschiedenen Wegen möglich. Da im Abschnitt **3.3.2** das Diboc-Cyclen **30** erfolgreich dargestellt werden konnte, sollte zuerst ein Syntheseweg ausgehend von diesem verfolgt werden. Aufgrund der Morpholiniumsalzbildung kann die Etherbrücke nicht direkt mittels Bis(2-brommethyl)ether eingeführt werden, weshalb diese sukzessive über eine Williamson-Ethersynthese aufgebaut werden sollte. Dafür musste jedoch eine weitere Aminofunktion geschützt werden, um eine Konkurrenzreaktion während der Williamson-Ethersynthese auszuschließen. Die in Abschnitt **3.3.2** verwendete Trifluoracetylenschutzgruppe kommt dafür nicht in Frage, da sie unter den stark basischen Bedingungen der Williamson-Ethersynthese abgespalten würde. Stattdessen wurde eine Benzyloxycarbonyl (Cbz)-Schutzgruppe verwendet, welche unter den benötigten Bedingungen stabil sein sollte und sich später hydrogenolytisch und damit unabhängig von der Boc-Schutzgruppe abspalten lässt.<sup>[85]</sup>

Ausgehend vom Diboc-Cyclen **30** konnte mittels Chlorameisensäurebenzylester (Cbz-Chlorid) und Triethylamin in Dichlormethan das Diboc-Cbz-Cyclen **37** in einer Ausbeute von 68 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.30**). Eine Mehrfachschützung wurde durch langsame Zugabe des Cbz-Chlorids eingeschränkt, konnte jedoch nicht vollständig verhindert werden, was einen Teil des Ausbeuteverlusts erklärt. Im nächsten Schritt sollte der 2-Hydroxyethylrest eingeführt werden. Nach Li *et al.* kann dies für unsubstituierte Cyclene durch Reaktion mit 2-Bromethanol und Kaliumcarbonat in Acetonitril erfolgen.<sup>[106]</sup> Für das Diboc-Cbz-Cyclen **37** konnte jedoch trotz eines Überschusses an 2-Bromethanol nur eine geringe Umsetzung festgestellt werden,

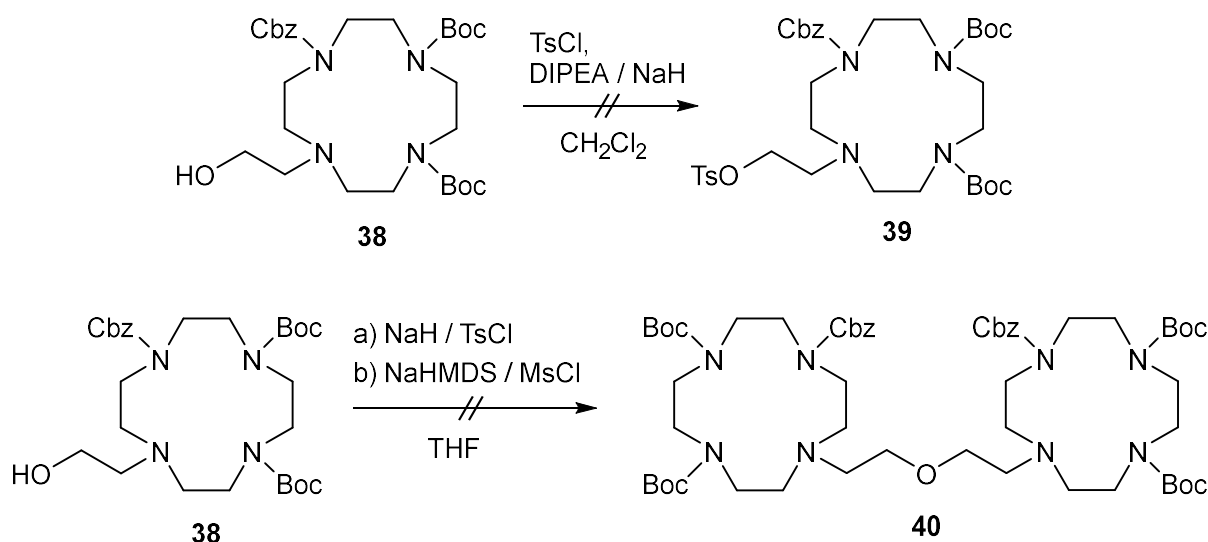


weshalb anschließend auf das Lösungsmittel verzichtet und die Reaktion im reinen 2-Bromethanol mit Kaliumcarbonat durchgeführt wurde. Das 2-Hydroxyethyl-funktionalisierte Cyclen **38** konnte dadurch in einer Ausbeute von 70 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.30**).



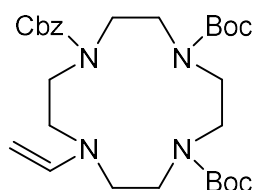
**Abb. 3.30:** Zweistufige Synthese des 2-Hydroxyethyl-funktionalisierten Cyclens **38** ausgehend vom Diboc-Cyclen **30**. Zuerst wurde das Diboc-Cbz-Cyclen **37** durch Reaktion mit Cbz-Chlorid erhalten und anschließend mit 2-Bromethanol umgesetzt.

Für die anschließende Williamson-Ethersynthese musste die Hydroxylgruppe des funktionalisierten Cyclens **38** in eine Abgangsgruppe überführt werden. Dafür eignen sich besonders Tosylat und Mesylat, da diese direkt aus dem Alkohol durch Reaktion mit Tosyl- bzw. Mesylchlorid gebildet werden können. Zuerst wurde ein Versuch unternommen, das tosylierte Derivat **39** durch Reaktion mit Tosylchlorid und DIPEA in Dichlormethan darzustellen (vgl. **Abb. 3.31**, oben). Dabei konnte jedoch keine Umsetzung festgestellt werden. Selbst durch die Verwendung einer stärkeren, nicht nukleophilen Base wie Natriumhydrid konnte lediglich das Edukt **38** wiedergewonnen werden. Deshalb wurde anschließend versucht, die Abgangsgruppe *in situ* darzustellen. Der Alkohol **38** wurde in THF vorgelegt und mit einem Äquivalent Natriumhydrid deprotoniert. Durch Zugabe eines halben Äquivalents Tosylchlorid sollte das entsprechende Tosylat entstehen und in einer Williamson-Ethersynthese mit dem Enolat direkt zum gewünschten Produkt **40** reagieren (vgl. **Abb. 3.31**, unten). Leider konnte auch in diesem Fall keine Umsetzung festgestellt werden. Abschließend wurden die Base und Abgangsgruppe variiert. Mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid wurde ebenfalls eine starke, nicht-nukleophile Base eingesetzt. Die Abgangsgruppe sollte mittels Mesylchlorid eingeführt werden (vgl. **Abb. 3.31**, unten).



**Abb. 3.31:** Versuche zur Darstellung des tosylierten Derivats **39** bzw. des Diethylether-verbrückten Derivats **40** ausgehend vom 2-Hydroxyethyl-funktionalisierten Cyclen **38**.

Tatsächlich kam es diesmal zu einer Umsetzung des Alkohols **38**. Per MALDI-MS konnte aber nicht das gewünschte Produkt **40** nachgewiesen werden, sondern lediglich ein Eliminierungsprodukt (vgl. **Abb. 3.32**). Demnach scheint die Mesylierung im Gegensatz zur Tosylierung erfolgreich gewesen zu sein, jedoch eliminierte das Substrat, bevor eine nukleophile Substitution durch das Enolat stattfand. Möglicherweise wird durch das  $\beta$ -ständige, elektronenziehende Stickstoffatom eine Deprotonierung der  $\beta$ -Stellung erleichtert, sodass die Eliminierung gegenüber der Williamson-Ethersynthese bevorzugt abläuft. Weiteres Variieren der Reaktionsbedingungen wurde nicht als zielführend erachtet, sodass dieser Syntheseweg verworfen wurde.

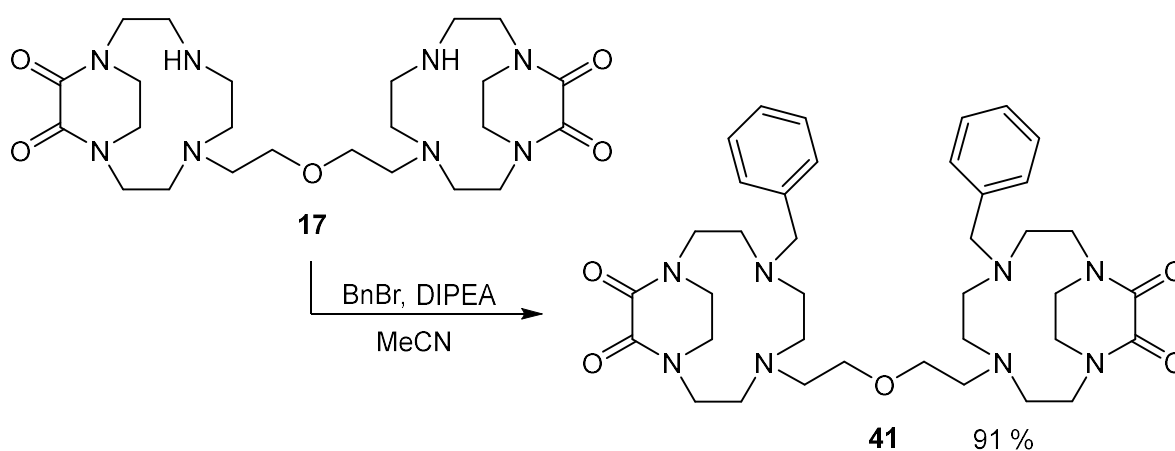


**Abb. 3.32:** Strukturformel des Eliminierungsprodukts, welches bei der direkten Williamson-Ethersynthese ausgehend vom 2-Hydroxyethyl-funktionalisierten Cyclen **38** gebildet wurde (vgl. **Abb. 3.31**, unten).

Der Precursor **31** sollte deshalb über einen anderen Weg synthetisiert werden. Statt der Verwendung des Diboc-Cyclens **30** sollte die Darstellung ausgehend von dem bereits vorgestellten Oxamid-geschützten Precursor **17** erfolgen. Um selektiv die zwei benachbarten Aminofunktionen zu schützen, musste vor der Oxamidenschutzung zuerst eine weitere Schutzgruppe eingeführt werden. Diese musste unter den Bedingungen der Abspaltung der

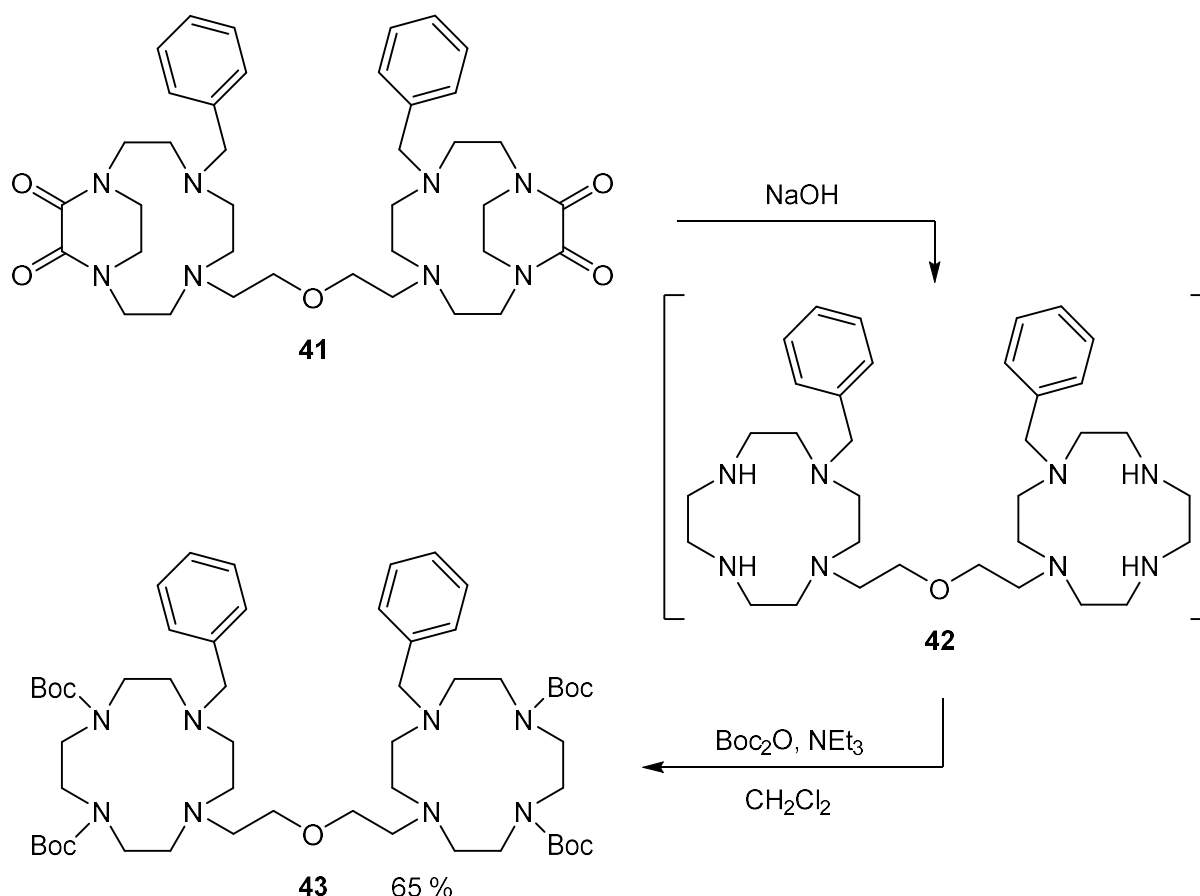
Oxamidschutzgruppen stabil sein und sich zusätzlich am Ende wieder unabhängig von den Boc-Schutzgruppen abspalten lassen. Dafür sollte eine Benzylschutzgruppe verwendet werden, da diese unter stark basischen Bedingungen selbst bei hohen Temperaturen stabil sein sollte. Die Abspaltung erfolgt in der Regel hydrogenolytisch und ist somit orthogonal zur Boc-Schutzgruppe.<sup>[85]</sup>

Ausgehend vom Oxamid-geschützten Precursor **17** konnten die Benzylschutzgruppen mittels Benzylbromid und DIPEA in Acetonitril eingeführt werden. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das oxamid- und benzylgeschützte Derivat **41** in einer Ausbeute von 91 % erhalten (vgl. **Abb. 3.33**).



**Abb. 3.33:** Synthese des oxamid- und benzylgeschützten Derivats **41** ausgehend vom Precursor **17**.

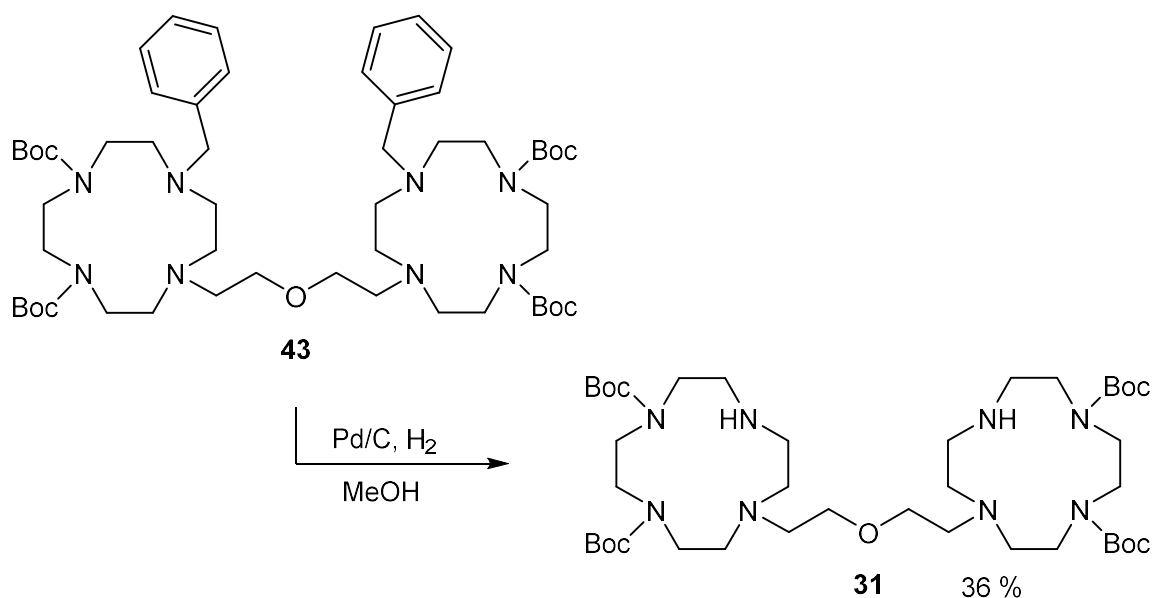
Im nächsten Schritt erfolgte die Abspaltung der Oxamidschutzgruppen nach BELLOUARD *et al.* mit fünfmolarer Natronlauge bei 90 °C.<sup>[84]</sup> Die Benzylschutzgruppen blieben unter diesen Bedingungen stabil, jedoch wies das erhaltene dibenzylgeschützte Derivat **42** einige Verunreinigungen auf, welche nicht weiter analysiert wurden. Da eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel aufgrund der hohen Polarität der freien Aminogruppen nicht möglich war, wurde das Rohprodukt weiter umgesetzt. Durch Reaktion mit Boc-Anhydrid und Triethylamin in Dichlormethan wurden die Boc-Schutzgruppen eingeführt. Das Boc-geschützte Derivat **43** konnte anschließend durch säulenchromatographische Aufreinigung in einer Ausbeute von 65 % ausgehend vom Oxamid-geschützten Derivat **41** isoliert werden (vgl. **Abb. 3.34**). Der Ausbeuteverlust kann durch die auftretenden Nebenprodukte während der Entschützung erklärt werden.



**Abb. 3.34:** Zweistufige Synthese des Boc-geschützten Derivats **43** durch Abspaltung der Oxamid- und Einführung der Boc-Schutzgruppen ausgehend vom Oxamid-geschützten Derivat **41**.

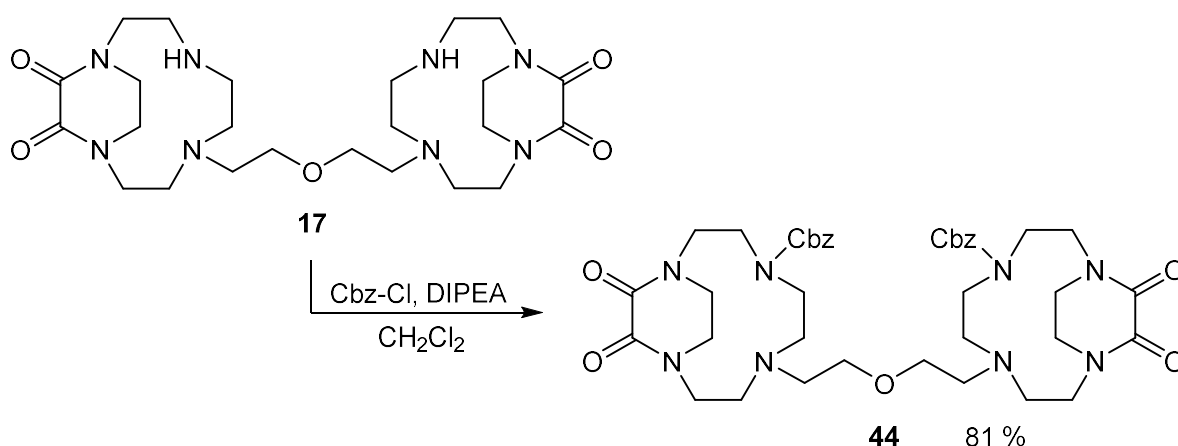
Zu einigen Schwierigkeiten kam es bei der anschließenden Abspaltung der Benzylschutzgruppen. Diese sollte hydrogenolytisch erfolgen, um die Orthogonalität zur Boc-Schutzgruppe zu gewährleisten. Nach einer Vorschrift von BOROS und CARAVAN, welche ebenfalls Benzylschutzgruppen für Cyclenderivate verwendeten, wurde die Reaktion in Methanol unter Wasserstoffatmosphäre mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator durchgeführt (vgl. **Abb. 3.35**).<sup>[107]</sup> Die Abspaltung der Benzylschutzgruppen verlief dabei zwar erfolgreich, jedoch sehr langsam. So konnten nach einer Woche Reaktionszeit noch immer das Edukt **43** und das einfach entschützte Derivat per MALDI-MS und Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden. Dass die Hydrogenolyse von Benzylaminen mittels Palladium auf Aktivkohle oft sehr langsam und unvollständig abläuft, ist literaturbekannt und stellte nicht das eigentliche Problem dar, weil die beiden genannten Moleküle leicht per Säulenchromatographie abgetrennt werden konnten.<sup>[85,108]</sup> Zusätzlich entstand allerdings ein Nebenprodukt, welches auf Kieselgel sehr ähnliche Laufeigenschaften zum Produkt **31** aufwies und nicht vollständig vom diesem getrennt werden konnte. Somit erwies sich die

säulenchromatographische Aufreinigung als schwierig und zeitaufwändig, sodass der Precursor **31** lediglich in einer Ausbeute von 36 % isoliert werden konnte. Das Nebenprodukt konnte massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch analysiert, jedoch nicht identifiziert werden.



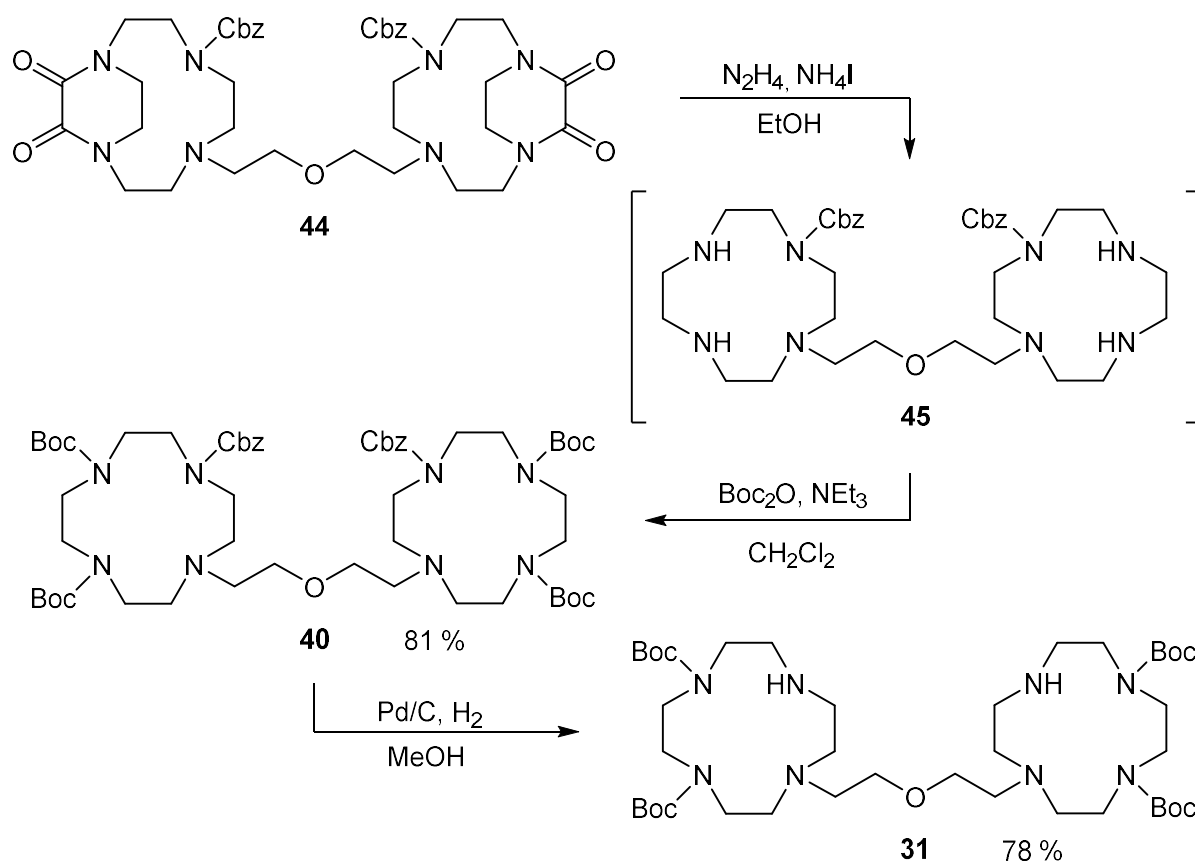
**Abb. 3.35:** Synthese des Precursors **31** durch Hydrogenolyse des benzylgeschützten Derivats **43** nach einer Vorschrift von BOROS und CARAVAN.<sup>[107]</sup> Durch die Bildung eines nicht vollständig abtrennbaren Nebenprodukts wurde ein hoher Ausbeuteverlust verzeichnet.

Durch die vorgestellten Synthesen war es nun erstmals möglich, den Precursor **31** erfolgreich darzustellen. Vor allem die Abspaltung der Benzylschutzgruppen ließ sich jedoch nur unter einem hohen Zeitaufwand und Ausbeuteverlust durchführen. Da für die Darstellung des Boc-geschützten Makrozyklus **26** größere Mengen des Precursors **31** benötigt wurden, sollte die Synthese optimiert werden. Statt der Benzylschutzgruppen sollten deshalb Cbz-Schutzgruppen verwendet werden, da sich diese in der Regel deutlich leichter hydrogenolytisch abspalten lassen. Ausgehend vom Oxamid-geschützten Precursor **17** konnte durch Reaktion mit Chlorameisensäurebenzylester und DIPEA in Dichlormethan das oxamid- und Cbz-geschützte Derivat **44** in einer Ausbeute von 81 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.36**).



**Abb. 3.36:** Synthese des oxamid- und Cbz-geschützten Derivats **44** ausgehend vom Precursor **17**.

Für die nachfolgende Entschützung wurden jedoch andere Bedingungen verwendet, da es nicht zu erwarten war, dass die Cbz-Schutzgruppen der fünfmolaren Natronlauge bei 90 °C standhalten.<sup>[85]</sup> Stattdessen sollte die Abspaltung der Oxamidschutzgruppen nach der bereits in Abschnitt **3.2.4** vorgestellten Hydrazinolyse nach SHIMIZU *et al.* erfolgen.<sup>[97]</sup> Durch Reaktion in Ethanol mit Hydrazin-Monohydrat und Ammoniumiodid bei 60 °C konnte das Cbz-geschützte Derivat **45** erhalten werden (vgl. **Abb. 3.37**). Während die Oxamidschutzgruppen vollständig entfernt werden konnten, wies das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nach der wässrigen Aufarbeitung noch wenige Verunreinigungen auf. Da eine Säulenchromatographie an Kieselgel aufgrund der hohen Polarität der freien Aminogruppen nicht möglich war, wurde das Rohprodukt direkt weiter umgesetzt. Im nächsten Schritt konnten durch Reaktion mit Boc-Anhydrid und Triethylamin in Dichlormethan die Boc-Schutzgruppen eingeführt werden. Das Boc-geschützte Derivat **40** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 81 % ausgehend vom Oxamid-geschützten Derivat **44** erhalten (vgl. **Abb. 3.37**). Zuletzt wurden die Cbz-Schutzgruppen unter Wasserstoffatmosphäre mit Palladium an Aktivkohle in Methanol abgespalten. Wie zu erwarten war, lief die Entschützung im Vergleich zum benzylgeschützten Derivat **43** deutlich schneller ab. Nach 18 Stunden konnte per MALDI-MS kein Edukt **40** oder einfach geschütztes Derivat mehr detektiert werden und auch bei der säulenchromatographischen Aufreinigung traten keine entsprechenden Probleme durch Bildung von schwierig abzutrennenden Nebenprodukten auf. Der Precursor **31** konnte in einer Ausbeute von 78 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.37**).



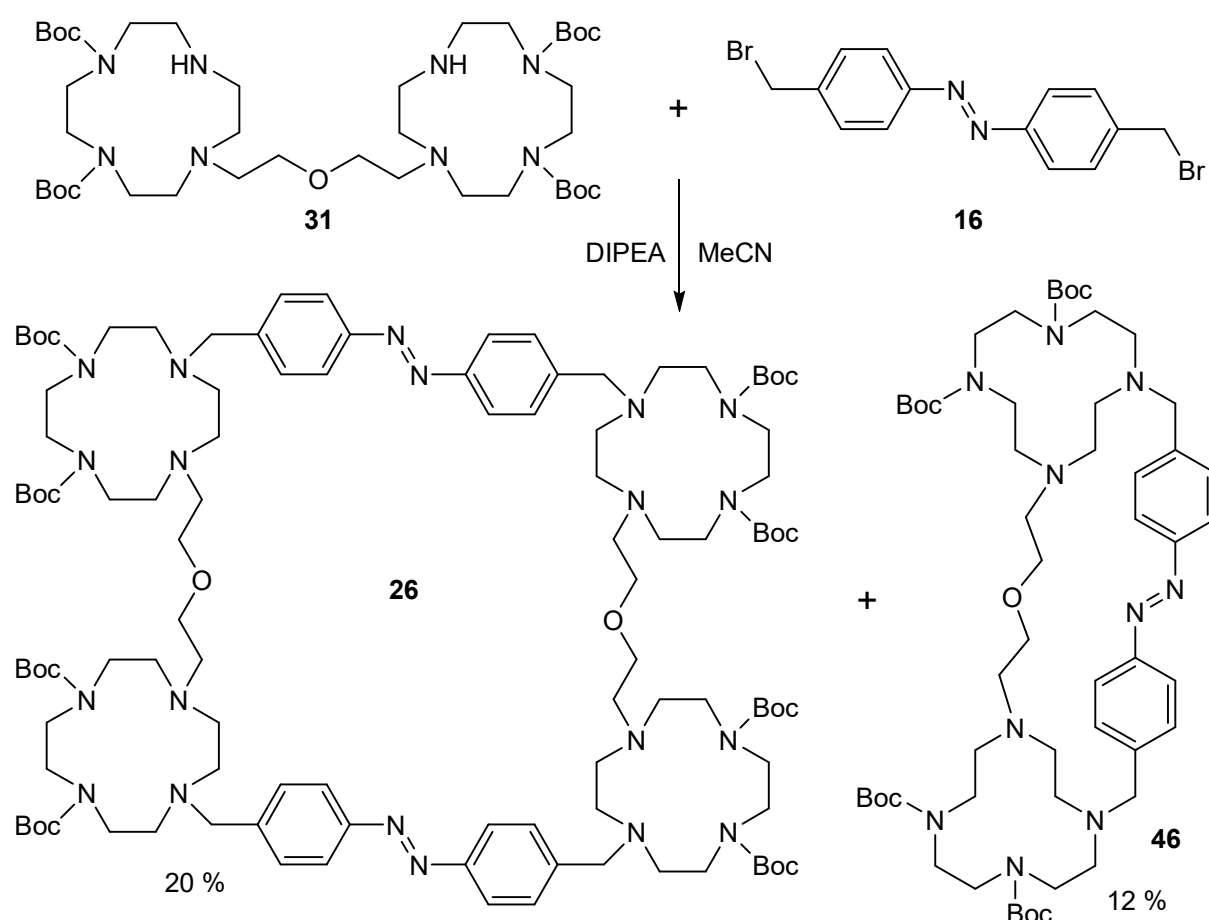
**Abb. 3.37:** Dreistufige Synthese des Precursors **31** ausgehend vom oxamid- und Cbz-geschützten Derivat **44**. Die Abspaltung der Oxamidschutzgruppen erfolgte nach SHIMIZU *et al.* und das Rohprodukt **45** wurde anschließend mit Boc-Anhydrid zum vollständig geschützten Derivat **40** umgesetzt.<sup>[97]</sup> Im letzten Schritt erfolgte die hydrogenolytische Spaltung der Cbz-Schutzgruppen mit Palladium an Aktivkohle.

Durch die Verwendung der Cbz-Schutzgruppen und der alternativen Oxamidentschützung nach SHIMIZU *et al.* war es möglich, den Precursor **31** in einer deutlich optimierten Syntheseroute darzustellen.<sup>[97]</sup> Im Vergleich zum vorherigen Weg unter Verwendung der Benzylschutzgruppen konnte die Ausbeute ausgehend vom Oxamid-geschützten Precursor **17** über vier Stufen von 21 % auf 51 % gesteigert werden. Hinzu kam die weniger zeitaufwändige hydrogenolytische Entschützung und unkompliziertere Aufreinigung im letzten Schritt. Ausgehend vom Precursor **31** sollte nun anschließend die Darstellung des Boc-geschützten Makrozyklus **26** durch Reaktion mit Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**) erfolgen, welche im nächsten Abschnitt besprochen wird.

### 3.3.5 Synthese des Boc-geschützten Makrozyklus **26**

Die Darstellung des Boc-geschützten Makrozyklus **26** sollte durch Reaktion des Precursors **31** mit dem Azobenzol **16** erfolgen. Die Reaktionsbedingungen wurden analog zur Synthese des

Oxamid-geschützten Makrozyklus **12** gewählt (vgl. **Abb. 3.15**). Dabei wurde festgestellt, dass die beste Ausbeute durch direktes Zusammengeben äquimolarer Mengen beider Komponenten ohne allzu hohe Verdünnung erreicht wird. Lediglich die schlechte Löslichkeit des Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazens (**16**) in Acetonitril sorgt für eine geringere Konzentration in Lösung, wodurch die Bildung von Nebenprodukten wie Oligo- bzw. Polymeren eingeschränkt werden sollte. Tatsächlich konnte durch diese Bedingungen der Boc-geschützte Makrozyklus **26** in einer Ausbeute von bis zu 20 % erhalten werden, was für eine Makrozyklisierung aus vier Komponenten ohne Verwendung eines Templates oder einer hohen Verdünnung wider Erwarten hoch ist (vgl. **Abb. 3.38**).



**Abb. 3.38:** Synthese des Boc-geschützten Makrozyklus **26** ausgehend vom Precursor **31** und Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**). Zusätzlich konnte das Dimer **46** isoliert werden.

Zusätzlich konnte auch der Makrozyklus **46**, welcher sich als Dimer aus den beiden Monomeren gebildet hat, in einer Ausbeute von bis zu 12 % isoliert werden. Im Vergleich zum amidverbrückten Dimer **36** konnte eine höhere Ausbeute erreicht werden, was unter anderem auf eine weniger gespannte Struktur durch die Diethyletherbrücke hinweisen könnte. Da beide Makrozyklen auf Kieselgel ähnliche Laufeigenschaften besitzen, musste die



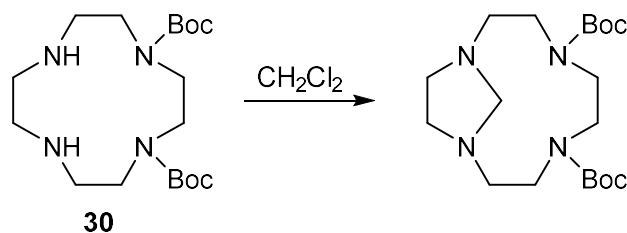
Säulenchromatographie mehrfach durchgeführt werden, um beide Produkte vollständig voneinander zu trennen. Neben NMR-Spektroskopie wurde die erfolgreiche Auftrennung beider Makrozyklen voneinander über analytische RP-HPLC überprüft.

Wie schon beim Oxamid-geschützten Makrozyklus **23** erwähnt, sollte das Dimer **46** aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zum „Ohrwärmer“ **5** auch als Rezeptor für die Vanadat-kondensation getestet werden. Die anschließende Boc-Entschützung und Einlagerung der Zinkionen wurden deshalb an den beiden Makrozyklen **26** und **46** durchgeführt. Zusätzlich wurden die in Abschnitt **3.3.3** erhaltenen, amidverbrückten Makrozyklen **35** und **36** weiter umgesetzt.

### 3.3.6 Abspaltung der Boc-Schutzgruppen und Einlagerung der Zinkionen

Bevor die erhaltenen Makrozyklen als Rezeptoren für die Vanadat-kondensation getestet werden konnten, mussten die Schutzgruppen der Aminofunktionen der Cycleneinheiten abgespalten und die Zinkionen eingelagert werden. Durch die erfolgreiche Darstellung der Boc-geschützten Makrozyklen **26**, **35**, **36** und **46** konnte eine im Vergleich zu den vorher verwendeten Oxamidschutzgruppen mildere Entschützung vorgenommen werden. In der Regel erfolgt eine Abspaltung von Boc-Schutzgruppen unter Verwendung von starken Säuren, wie beispielsweise Trifluoressigsäure oder Salzsäure. Dabei entstehen als Nebenprodukte meist nur Kohlenstoffdioxid und Isobuten, welche direkt aus der Lösung ausgasen.<sup>[85]</sup> So wurde der Boc-geschützte „Ohrwärmer“ **47** von GEHL mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan bei Raumtemperatur entschützt.<sup>[53,63]</sup> Für die Entschützung der Makrozyklen mussten die Bedingungen jedoch leicht variiert werden. So wurde eine zweimolare Lösung von Chlorwasserstoff in 1,4-Dioxan verwendet, da sich das polare Dioxan im Gegensatz zum Dichlormethan als besseres Lösungsmittel für die Entschützung der Makrozyklen erwies. Außerdem traten bei der Verwendung von Dichlormethan bei der Aufarbeitung einige Schwierigkeiten auf. Nach Abspaltung der Boc-Schutzgruppen im sauren Milieu liegen die Aminofunktionen protoniert vor, weshalb die entstehenden Hydrochloride anschließend mit starken Basen behandelt werden. Die freien Amine können daraufhin mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden. Durch den Einsatz von Dichlormethan als Extraktionsmittel konnte jedoch eine Verunreinigung des Produkts beobachtet werden. Angenommen wurde, dass das Dichlormethan mit den freien Aminen teilweise unter Substitution reagiert und ein

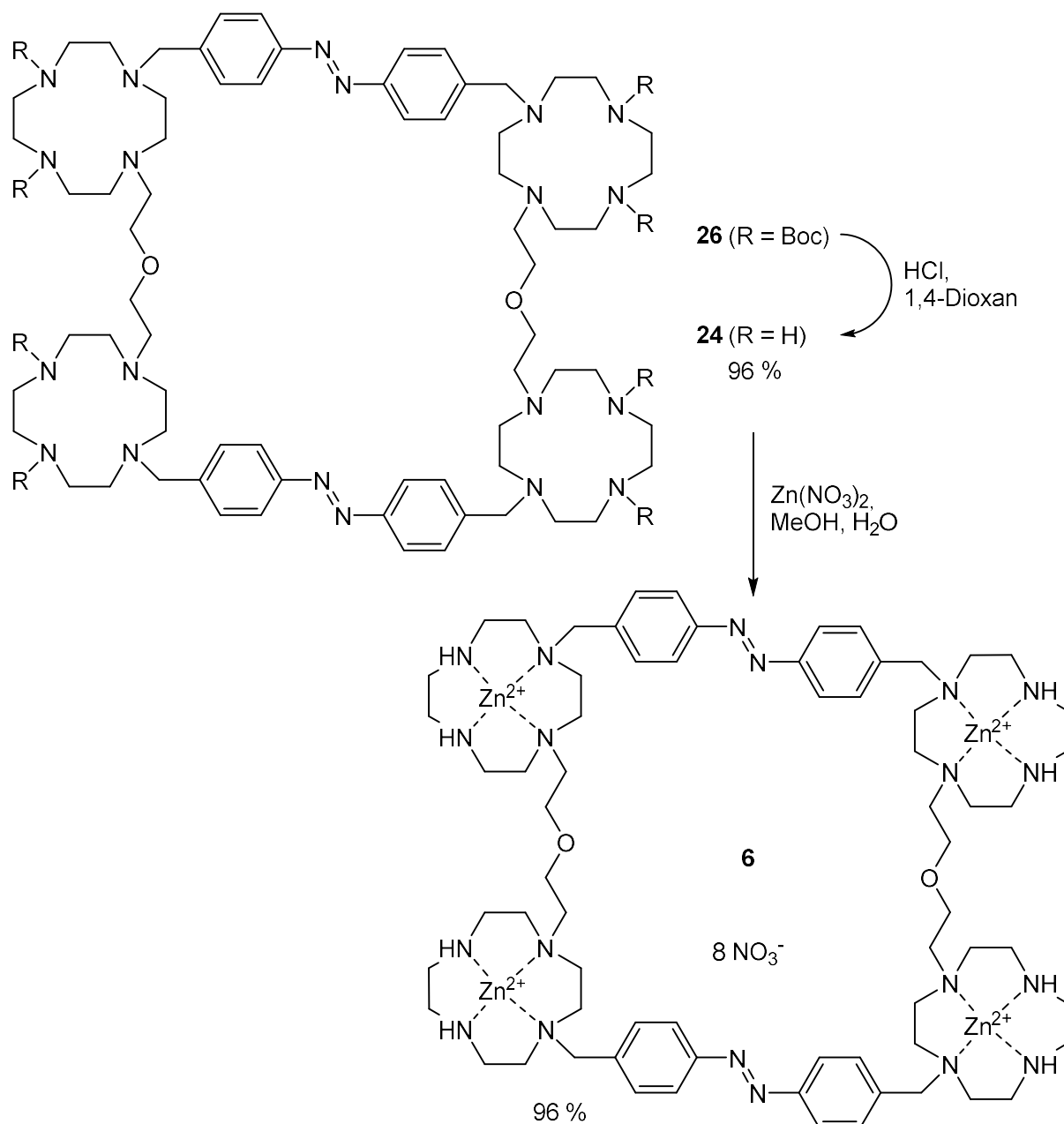
Aminal entsteht. Gestützt wurde diese Vermutung durch eine Testreaktion des Diboc-Cyclens **30** in Dichlormethan (vgl. **Abb. 3.39**). Nur durch Rühren im Lösungsmittel konnte über Dünnschichtchromatographie die langsame Bildung eines neuen Produkts nachgewiesen werden. Dieses konnte säulenchromatographisch isoliert und analysiert werden. Sowohl das Massen- als auch das NMR-Spektrum legten die Bildung des Aminals nahe, jedoch erwies sich dieses als nicht sehr stabil und zersetzte sich mit der Zeit wieder zum Diboc-Cyclen **30**.



**Abb. 3.39:** Vermutete Bildung eines Aminals durch Reaktion des Diboc-Cyclens **30** mit Dichlormethan.

Warum dieses Problem hauptsächlich bei *N1,N4*-substituierten Cyclenen und beispielsweise nicht beim freien „Ohrwärmer“ **9** auftrat, konnte nicht geklärt werden. Da durch die Verwendung von Chloroform als Extraktionsmittel keine Amination festgestellt werden konnte, wurde fortan auf Dichlormethan bei der Entschützung der Makrozyklen verzichtet. Des Weiteren dürfen die entschützten Makrozyklen mit freien Aminofunktionen nach der Extraktion nicht über Magnesiumsulfat getrocknet werden, da eine Einlagerung von Magnesiumionen in die Cycleneinheiten beobachtet werden konnte.

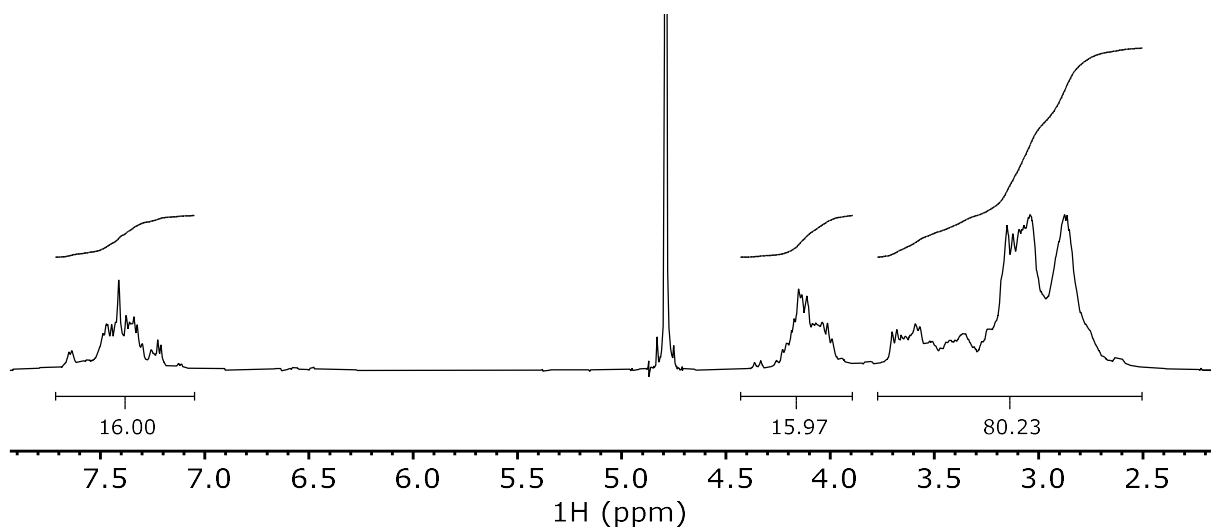
Ausgehend vom Boc-geschützten Makrozyklus **26** konnte durch Reaktion mit Chlorwasserstoff in 1,4-Dioxan der entschützte Makrozyklus **24** in einer Ausbeute von 96 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.40**). Im nächsten Schritt sollten die Zinkionen in die Cycleneinheiten eingelagert werden. Dies sollte analog zum Zink-„Ohrwärmer“ **5** durchgeführt werden.<sup>[53,63]</sup> Nach GEHL wurde der entschützte Makrozyklus **24** in Methanol gelöst und mit der entsprechenden Menge einer Zinknitratlösung versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte der Zink-Makrozyklus **6** in einer Ausbeute von 96 % erhalten werden (vgl. **Abb. 3.40**).



**Abb. 3.40:** Zweistufige Synthese des Zink-Makrozyklus **6** ausgehend vom Boc-geschützten Makrozyklus **26**. Im ersten Schritt wurden die Boc-Schutzgruppen im sauren Milieu abgespalten und der entschützte Makrozyklus **24** anschließend mit Zinknitrat versetzt.

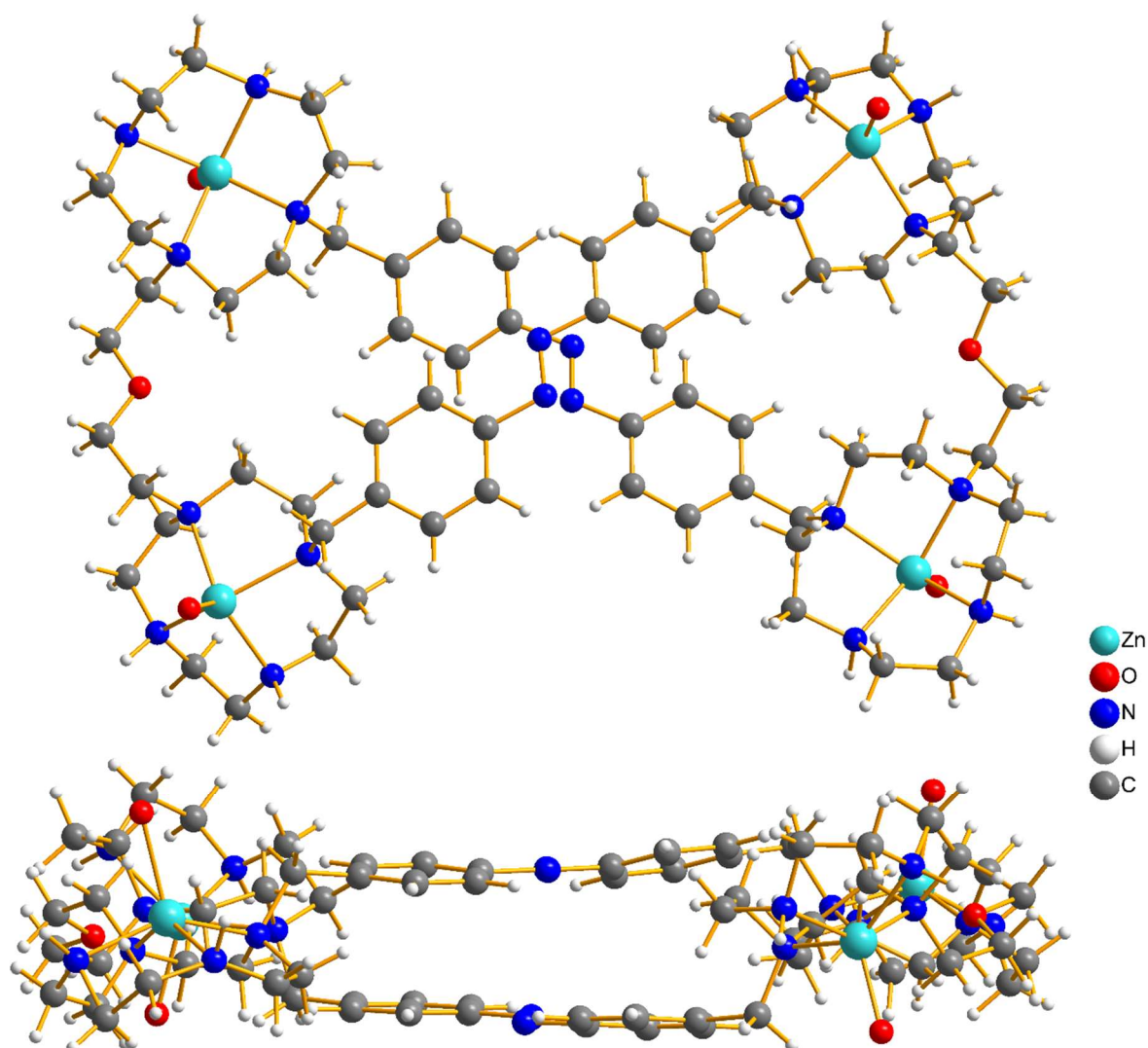
Die anschließende NMR-spektroskopische Analyse des Zink-Makrozyklus **6** erwies sich jedoch als schwierig. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthielt sehr breite und wider Erwarten viele Signale (vgl. **Abb. 3.41**). Die Methylengruppen der Cycleneinheiten erzeugen ohnehin in vielen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der in dieser Arbeit beschriebenen Moleküle sehr breite, schwer auszuwertende Signale, welche lediglich durch Integration ausgewertet werden können. Doch in diesem Fall wurden selbst im aromatischen Bereich viele, sich teilweise überlappende Signale erhalten.

Auch einer Erhöhung der Messtemperatur auf 70 °C führte zu keiner nennenswerten Verbesserung.



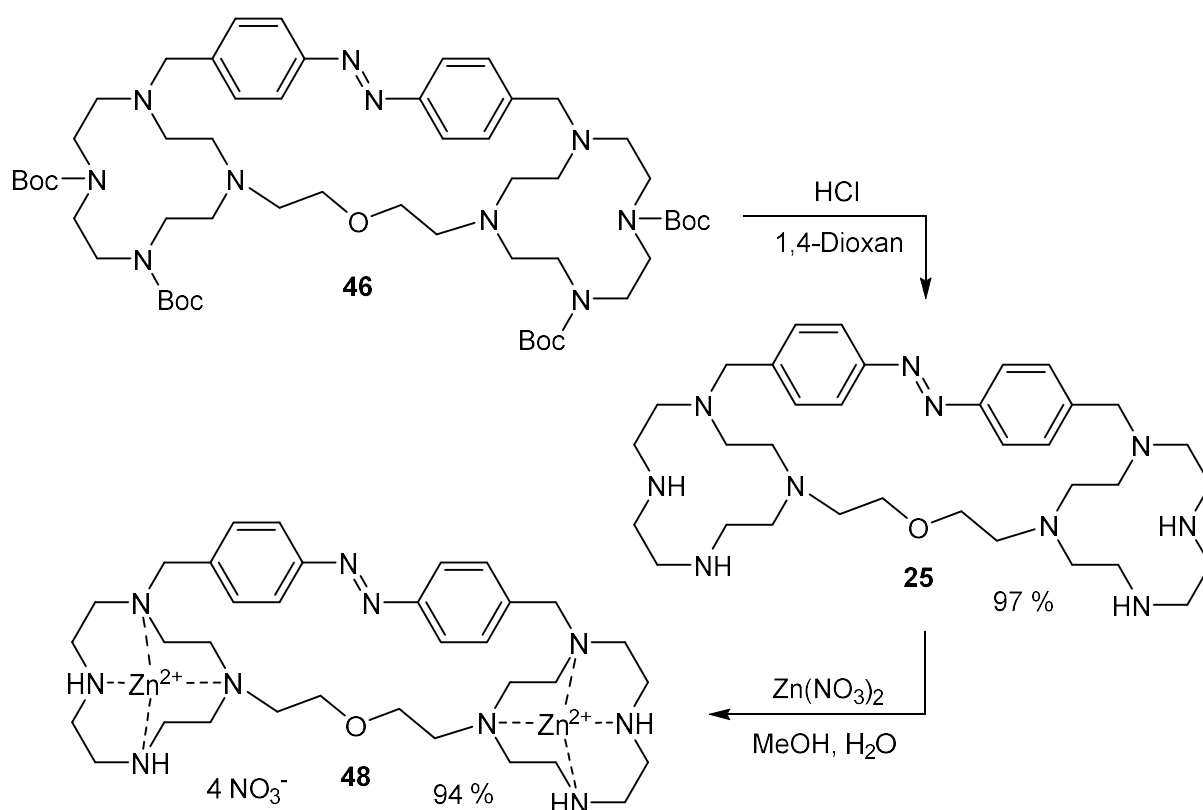
**Abb. 3.41:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Zink-Makrozyklus **6** (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K).

So konnte anfangs nicht festgestellt werden, ob die Zinkionen vollständig bzw. überhaupt in die Cycleneinheiten eingelagert werden. Die vielen Signale im NMR-Spektrum könnten für das Vorliegen mehrerer Spezies mit unterschiedlicher Anzahl an eingelagerten Zinkionen sprechen. Anschließend wurden hochauflösende ESI-Massenspektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Hierbei konnten lediglich Massen für den Makrozyklus mit vier eingelagerten Zinkionen und unterschiedlichen Gegenionen detektiert werden. Außerdem war es möglich, den Zink-Makrozyklus **6** durch Diffusion von THF in die wässrige Mutterlauge zu kristallisieren. Die Kristalle wurden von TRUONG aus dem Arbeitskreis RISSANEN analysiert.<sup>[109]</sup> Die erhaltene Kristallstruktur zeigt, dass die Zinkionen in allen vier Cycleneinheiten eingelagert werden. Dadurch kommt es zu stark unterschiedlichen Polaritäten innerhalb des Moleküls, sodass die hydrophilen Zink-Cycleneinheiten in Wasser nach außen ragen, während sich die lipophilen Azobenzoleinheiten übereinanderlegen und innen befinden (vgl. **Abb. 3.42**). Diese Konformation lässt in Wasser nicht viel Flexibilität zu, sodass auch die vielen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erklärt werden können. Durch die Vorzugsorientierung verlieren viele Protonen ihre chemische Äquivalenz zueinander. Anhand dieser Ergebnisse wurde davon ausgegangen, dass die Zinkionen in der Reaktion durch Rühren bei Raumtemperatur vollständig in die Cycleneinheiten eingelagert werden.



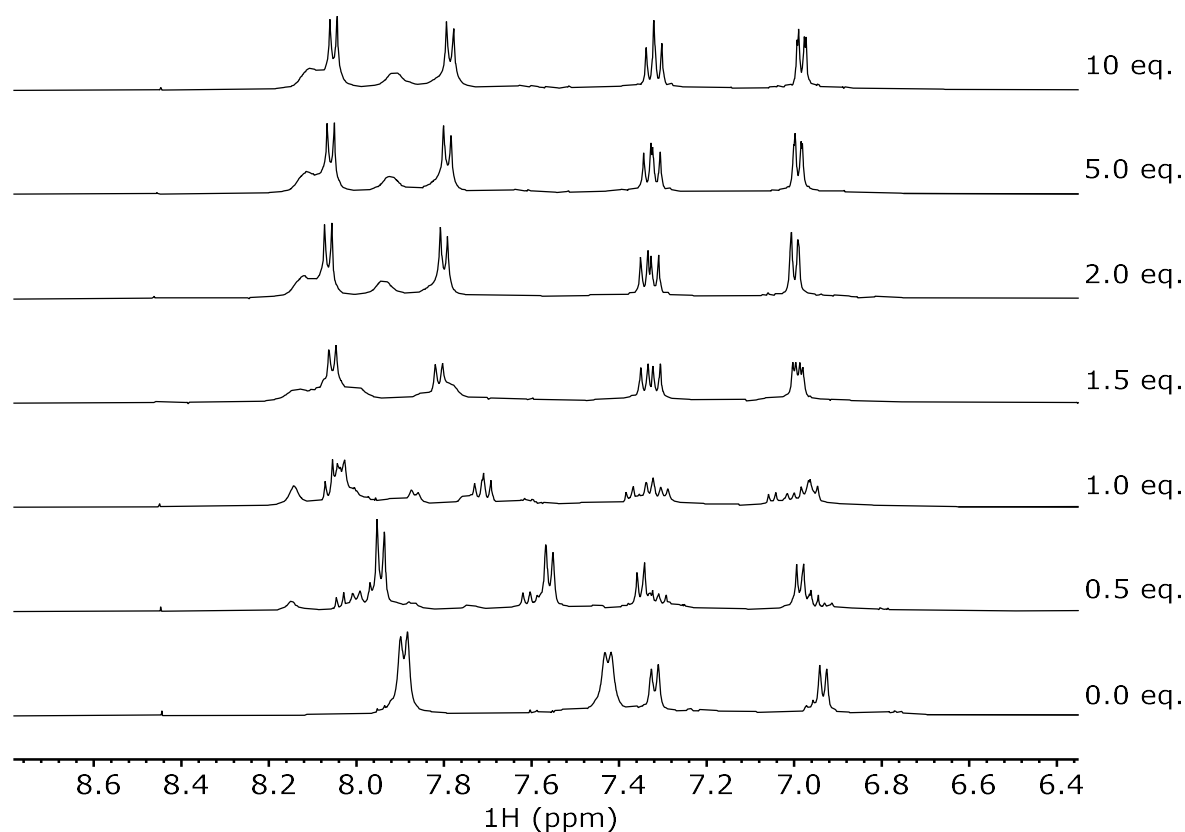
**Abb. 3.42:** Molekülstruktur des Zink-Makrozyklus **6**, welche aus den Daten der Kristallstrukturanalyse erhalten werden konnte.

Analog wurde mit dem Dimer **46** verfahren. Die Boc-Schutzgruppen wurden mit Chlorwasserstoff in 1,4-Dioxan abgespalten, was den entschützten Makrozyklus **25** in einer Ausbeute von 97 % lieferte. Durch anschließende Reaktion mit einer Zinknitratlösung konnte der Zink-Makrozyklus **48** in einer Ausbeute von 94 % dargestellt werden (vgl. **Abb. 3.43**).



**Abb. 3.43:** Zweistufige Synthese des Zink-Makrozyklus **48** ausgehend vom Boc-geschützten Makrozyklus **46**. Im ersten Schritt wurden die Boc-Schutzgruppen im sauren Milieu abgespalten und der entschützte Makrozyklus **25** anschließend mit Zinknitrat versetzt.

Auch im Falle des Zink-Makrozyklus **48** wies das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum breite und wider Erwarten viele Signale auf. Im Bereich der aromatischen Protonensignale wurden sowohl verbreiterte als auch scharfe Signale für die *trans*-Spezies erhalten. Außerdem war es selbst durch längeres Lagern der Proben bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  nicht möglich, die *trans*-Konfiguration vollständig anzureichern. Dies spricht dafür, dass durch die Diethylether-Verbrückung die *cis*-Konfiguration energetisch günstiger ist als im Zink-„Ohrwärmer“ **5**. Um zu klären, ob die Zinkionen vollständig in die Cycleneinheiten eingelagert waren, wurde eine  $^1\text{H}$ -NMR-Titration durchgeführt. Dafür wurde jeweils die gleiche Menge des entschützten Makrozyklus **25** in Deuteriumoxid gelöst und mit unterschiedlichen Äquivalenten Zinknitrat versetzt. **Abb. 3.44** zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Titrationsreihe.

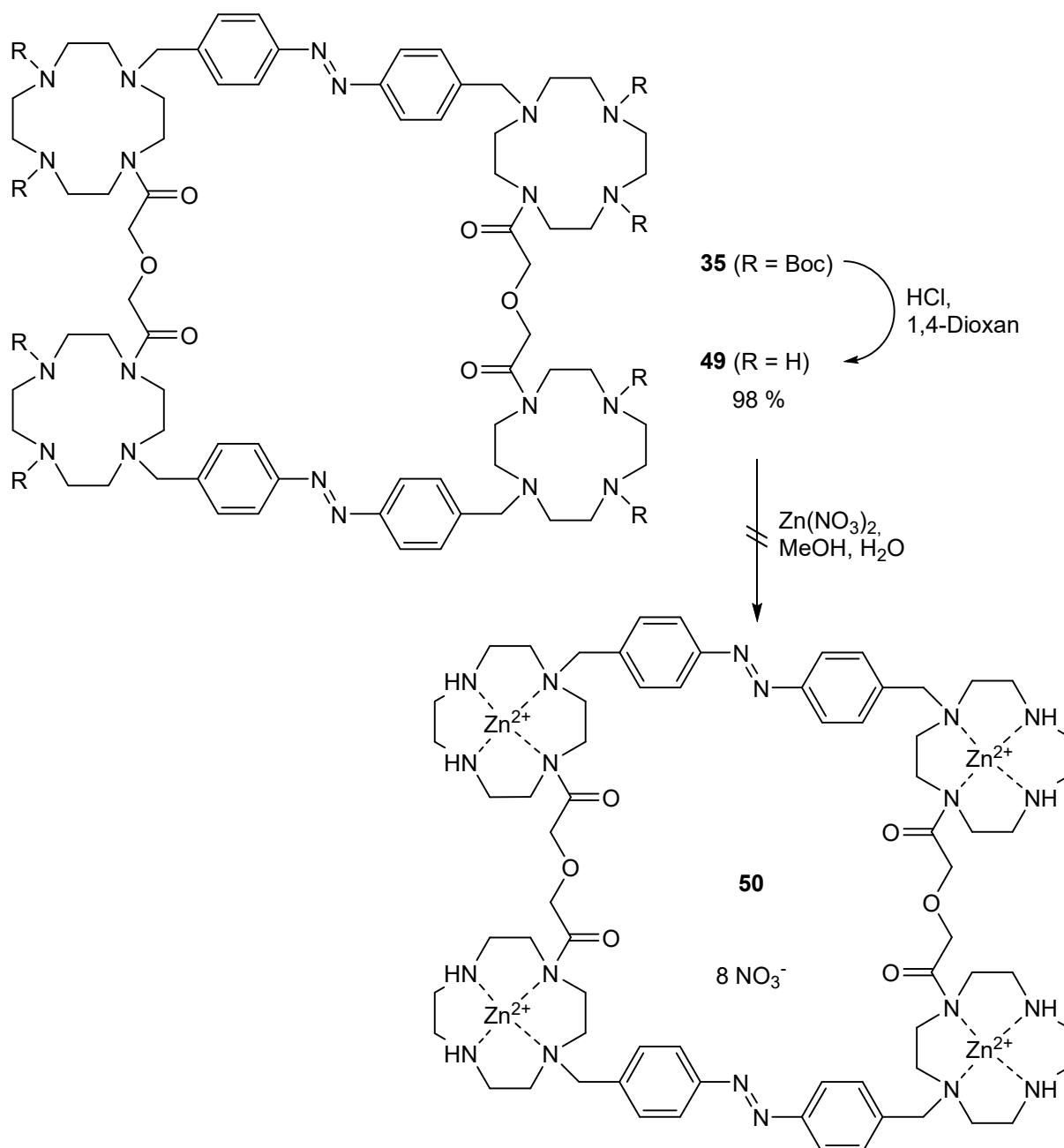


**Abb. 3.44:**  $^1\text{H}$ -NMR-Titration von Zinknitrat zu einer wässrigen Lösung des entschützten Makrozyklus **25** (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\mathbf{25}] = 7.14 \text{ mM}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 0.00$  bis  $71.4 \text{ mM}$  (0.0 bis 10 eq.). Aus Übersichtsgründen wird lediglich der Bereich der aromatischen Protonensignale gezeigt. Es liegt ein *trans*-zu-*cis*-Verhältnis von ca. 65:35 vor.

Wie eindeutig zu erkennen ist, verändert sich das Spektrum durch Zugabe der Zinkionen deutlich, was für eine Komplexierung der Metallionen spricht. Erst ab zwei Äquivalenten des Zinknitrats treten nahezu keine Veränderungen der Signale mehr auf, was darauf hindeutet, dass die Zinkionen in beide Cycleneinheiten eingelagert werden. Auch durch hochauflösende ESI-Massenspektrometrie wurden lediglich Massen von Makrozyklen mit zwei komplexierten Zinkionen detektiert, weshalb davon ausgegangen wird, dass die Zinkeinlagerung für den Makrozyklus **48** ebenfalls vollständig abläuft.

Im nächsten Schritt sollte der amidverbrückte Makrozyklus **35** entschützt werden. Erneut wurden die Boc-Schutzgruppen mit Chlorwasserstoff in 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur abgespalten, was den entschützten Makrozyklus **49** in einer Ausbeute von 98 % lieferte (vgl. **Abb. 3.45**). Die anschließende Zinkeinlagerung wurde analog in Methanol und wässriger Zinknitratlösung durchgeführt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wies viele verschiedene Signale auf, wovon einige sehr breit, andere jedoch scharf waren, was sich teilweise von den Spektren der Zink-Makrozyklen **6** und **48** unterschied. Diese Abweichung könnte durch verschiedene

Konformere, welche aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters der Amidgruppen vorliegen, oder durch nur teilweise komplexierte Zinkionen zu Stande kommen. Lediglich durch Integration der breiten Signale im aromatischen und aliphatischen Bereich konnte eine Auswertung vorgenommen werden. Das Verhältnis der Protonen zueinander war jedoch nicht korrekt, was für eine teilweise Zersetzung des Produkts **50** oder Edukts **49** sprechen kann.



**Abb. 3.45:** Synthese des entschützten Makrozyklus **49** ausgehend vom Boc-geschützten Makrozyklus **35**. Die Darstellung des Zink-Makrozyklus **50** verlief nicht erfolgreich.

Auch durch hochauflösende ESI-Massenspektrometrie konnte lediglich der entschützte Makrozyklus **49** und keine Zinkspezies detektiert werden. Eine Kristallisation des Zink-



Makrozyklus **50** war ebenfalls nicht erfolgreich. Dass die Zinkionen im Vergleich zu den anderen Makrozyklen schwächer binden sollten, war zu erwarten, da jeweils das Stickstoffatom der Amidgruppe nicht oder nur sehr schwach zur Koordination befähigt sein sollte. In der Literatur gibt es ebenfalls wenig Beispiele für die Zinkeinlagerung in Cyclenderivate mit mindestens einer Amidfunktion. Hierbei spielen außerdem die Seitengruppen eine entscheidende Rolle für die Koordination. So beschreiben ИТОН *et al.* die Komplexierung von Zinkionen in Aminoacyl-funktionalisierten Cyclenderivaten.<sup>[110]</sup> Eine Kristallstruktur zeigt, dass nicht das Stickstoffatom der Amidfunktion, sondern eine weitere, sich in der Seitengruppe befindende Aminofunktion an das Metallzentrum koordiniert. In den Ergebnissen von AMBROSI *et al.* wird eine zusätzliche Koordination durch Sauerstoffatome der 3-Hydroxy-2(1H)-pyridinon-Seitenarme erreicht.<sup>[111]</sup> Im Falle des Makrozyklus **50** ist eine zusätzliche Koordination der übrigen Stickstoff- bzw. Sauerstoffatome des Moleküls angesichts der relativ starren Struktur jedoch nicht realistisch. Insgesamt wurde nicht davon ausgegangen, dass der Zink-Makrozyklus **50** erhalten werden konnte.

Auf eine Entschützung des amidverbrückten Dimers **36** wurde verzichtet. Es ist anzunehmen, dass die anschließende Zinkeinlagerung ebenfalls nicht erfolgreich verläuft. Außerdem war die Ausbeute mit 5 % bei der Makrozyklisierung sehr gering (vgl. **Abb. 3.28**), sodass die Darstellung im größeren Ansatz sehr viel Zeit benötigen würde, was angesichts der genannten Problematik nicht sinnvoll erschien.

Im nächsten Abschnitt werden die spektroskopischen Untersuchungen zur Vanadat-kondensation an den erfolgreich dargestellten Diethylether-verbrückten Makrozyklen **6** und **48** besprochen.

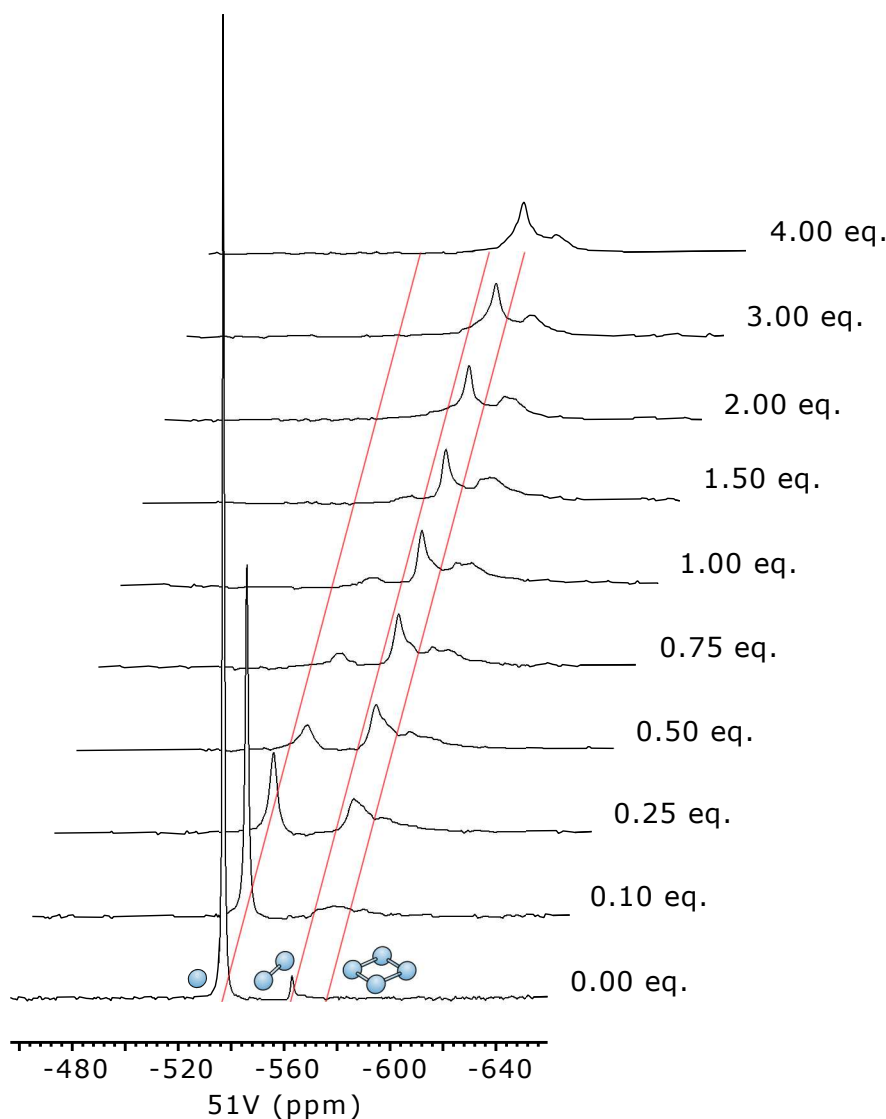
### 3.4 <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Durch <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopische Untersuchungen sollte festgestellt werden, inwiefern die Zink-Makrozyklen **6** und **48** in der Lage sind, das Vanadatgleichgewicht in Wasser zu verschieben. Insbesondere für den Rezeptor **6** wurde durch quantenmechanische Berechnungen eine Komplexierung bzw. Stabilisierung des Tetravanadats in einer tennisballartigen Struktur prognostiziert (vgl. Abschnitt **2**). Um dies zu prüfen, wurden <sup>51</sup>V-NMR-Titrationsreihen durchgeführt. Dafür wurden die gleichen Bedingungen gewählt, die

GEHL in den Experimenten mit dem Zink-„Ohrwärmer“ **5** verwendet hat.<sup>[63]</sup> In allen Proben wurde eine konstante Konzentration an Natriumorthovanadat verwendet und unterschiedliche Mengen der Rezeptoren zugegeben. Da das Vanadatgleichgewicht, wie in Abschnitt **1.4** erwähnt, sehr stark vom pH-Wert abhängt, wurde zusätzlich eine Puffersubstanz verwendet. Außerdem sollten die Titrationsen jeweils bei einem pH-Wert von ca. 7.5 und 9.5 durchgeführt werden, um Unterschiede bei verschiedenen vorliegenden Vanadatspezies als Ausgangspunkt festzustellen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren wurden direkt nach Zugabe der Rezeptorlösung aufgenommen. Als Standard für das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum diente Natrium-3-(trimethylsilyl)propan-1-sulfonat (DSS), während die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren indirekt auf das jeweilige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum referenziert wurden. Die genauen Konzentrationen der Stammlösungen sowie Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titrationsen sind in Abschnitt **9.3** aufgelistet.

### 3.4.1 $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Makrozyklus **6**

In einer ersten Titrationsreihe wurde der Diethylether-verbrückte Makrozyklus **6** zu einer wässrigen Lösung aus Natriumorthovanadat bei einem pH-Wert von ca. 9.5 gegeben (vgl. **Abb. 3.46**). Als Puffersubstanz wurde CHES verwendet. Die Rezeptorstammlösung wurde im Vorfeld für zwölf Stunden bei 60 °C gelagert, um die Bildung der *cis*-Spezies zu verhindern. Da die Synthese des Rezeptors relativ aufwendig war, wurden lediglich zehn Titrationspunkte gewählt, um nicht allzu viel Rezeptorlösung pro Titration zu verwenden. Dabei wurden im Bereich bis zu einem Äquivalent Rezeptor bezogen auf Natriumorthovanadat kleinere Schritte ausgewählt, da die NMR-Titrationsen von GEHL zeigten, dass in diesem Bereich die meisten Veränderungen stattfinden.<sup>[63]</sup>



**Abb. 3.46:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung (131 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ , pH = 9.5, 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{6}] = 0.00 \text{ bis } 6.00 \text{ mM}$  (0.00 bis 4.00 eq.),  $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ . Die roten Linien geben die Signallagen der freien Vanadatspezies (Mono-, Di- und Tetravanadat) wieder.

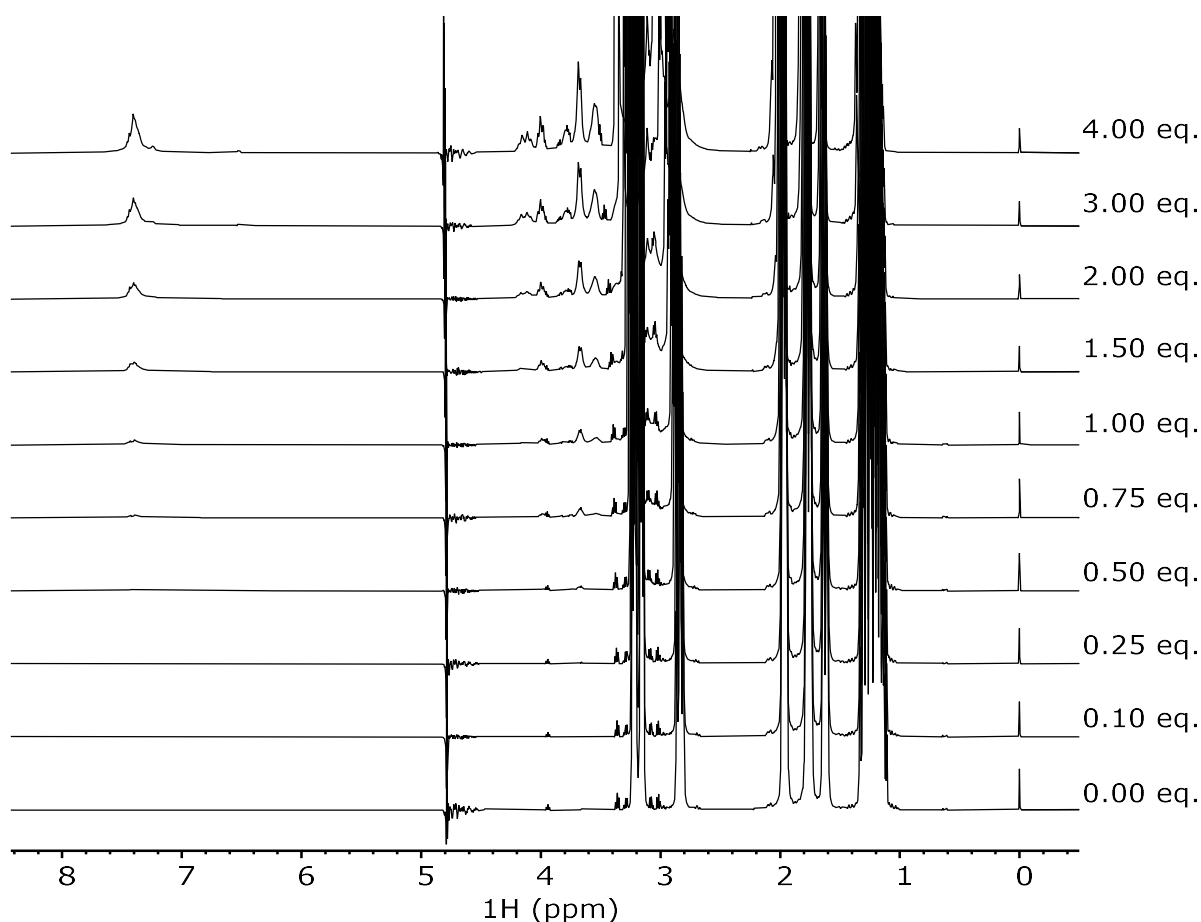
Bei einem pH-Wert von ca. 9.5 und einer Vanadatkonzentration von 1.5 mM liegen, wie in **Abb. 3.46** zu erkennen ist, lediglich zwei Vanadatspezies vor. Dabei ist das Monovanadat bei -537 ppm die Hauptspezies, während bei -563 ppm noch ein kleiner Anteil des Divanadats festgestellt werden kann. Mit der Zugabe von 0.1 Äquivalenten Rezeptor kommt es zu einer deutlichen Abnahme des Monovanadatsignals. Zusätzlich entsteht ein neues, sehr breites Signal bei ca. -573 ppm, welches damit zwischen dem freien Di- und Tetravanadat liegt. Bei erhöhter Konzentration des Rezeptors nimmt die Intensität des Monovanadatsignals weiter ab, unterliegt einem Hochfeldshift und wird breiter, bis es ab ca. zwei Äquivalenten nicht mehr zu erkennen ist. Bis ca. 0.5 Äquivalenten nimmt das neue Signal in seiner Intensität zu, während zusätzlich weitere, breite Signale in Hochfeldrichtung dazukommen. Zwischen zwei

und vier Äquivalenten des Rezeptors kommt es neben einem leichten Hochfeldshift der Signale zu keiner weiteren nennenswerten Veränderung.

Insgesamt lässt sich erkennen, dass der Rezeptor **6** einen großen Effekt auf das Vanadatgleichgewicht hat. Es kommt zu einer Koordination, wodurch das Monovanadatsignal einem leichten Hochfeldshift unterliegt und breiter wird. Dies steht im Einklang mit  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titrations aus der Literatur mit ähnlichen Zink-Cyclen-Rezeptoren, wie dem Zink-„Ohrwärmer“ **5** bzw. Zink-Benzylcyclen.<sup>[53,63,69]</sup> Dass die Koordination an sich keinen großen Shift des Monovanadatsignals im NMR-Spektrum verursacht, hängt mit zwei entgegengesetzten Faktoren zusammen. Durch DFT Rechnungen (B3LYP/6-31G\*) wurde ein Bindungsmuster postuliert, bei welchem ein Monovanadat sowohl an das Zinkzentrum als auch über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Protonen der Stickstoffatome des Cyclenrings an den Rezeptor koordiniert.<sup>[69]</sup> Während die Koordination zum komplexierten Metallkation einen Tieffeldshift verursachen sollte, führen Wasserstoffbrückenbindungen analog zu Protonierungen von Vanadaten zu einem Hochfeldshift.<sup>[51,52]</sup> Die Linienverbreiterung spricht ebenfalls für eine Koordination des Rezeptors, da ein Gleichgewicht zwischen komplexiertem und freiem Monovanadat vorliegt. In diesem dynamischen System werden je nach Geschwindigkeit des Gleichgewichts breite bzw. intermediäre Austauschsignale erhalten.

Es lässt sich jedoch schwer vorhersagen, um welche Vanadatspezies es sich bei den neuen Signalen exakt handelt. Da diese sehr breit sind und überlappen, handelt es sich höchstwahrscheinlich auch hier nicht um einzelne, definierte Vanadate, sondern um Gleichgewichte aus verschiedenen Spezies, welche mit dem Rezeptor **6** Koordinationskomplexe bilden. Diese bestehen vermutlich aus Di- und Tetravanadaten, was anhand der chemischen Verschiebung abgeleitet werden kann. Außerdem scheint der Rezeptor **6** Koordinationspolymere mit Vanadaten zu bilden, da sich in allen neun Proben nach kurzer Zeit ein unlöslicher Feststoff bildete. Insgesamt lässt sich keine bevorzugte Anreicherung des zyklischen Tetravanadats feststellen. Auch die gezeigte Kristallstruktur des Makrozyklus **6** spricht gegen die postulierte tennisballartige Komplexierung eines Tetravanadatmoleküls (vgl. **Abb. 3.42**). In Wasser liegen die beiden lipophilen Azobenzol-einheiten verdreht übereinander, sodass sich kein Hohlraum bildet. Die hydrophilen Zink-Cycleneinheiten hingegen ragen nach außen und bevorzugen so die Bildung von Koordinationspolymeren.

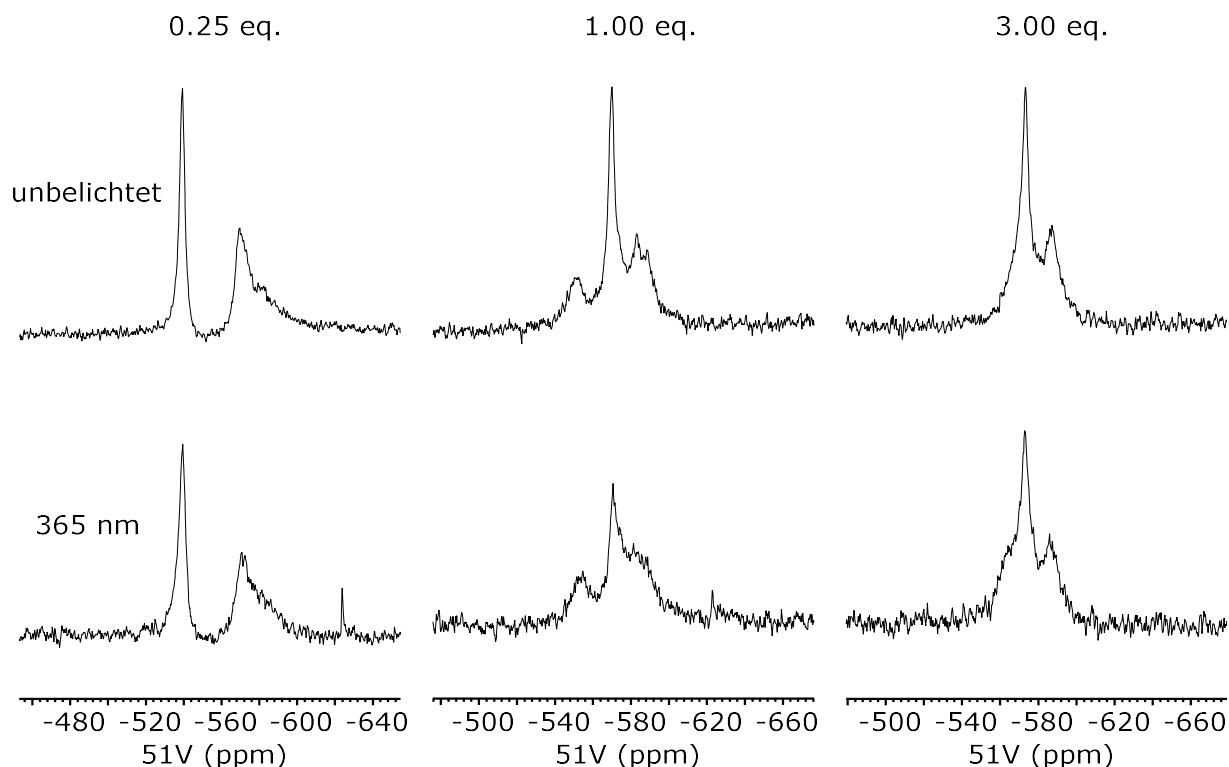
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Titrationsreihe sind wenig aussagekräftig, da diese von den Signalen der Puffermoleküle dominiert werden. Lediglich bei hohen Konzentrationen des Rezeptors **6** lassen sich die entsprechenden Signale erkennen (vgl. **Abb. 3.47**). Da diese ohnehin sehr breit und komplex sind, lassen sich Veränderungen durch das Vorliegen von Vanadaten in der Lösung nur schwer erkennen. Dass jedoch keine schärferen, definierten Signale detektiert werden, spricht ebenfalls für die Bildung von verschiedenen, sich im Gleichgewicht befindenden Koordinationskomplexen und nicht für das Vorliegen einer einzigen, bevorzugten Struktur wie dem postulierten tennisballartigen Tetravanadatkomplex.



**Abb. 3.47:**  $^1\text{H}$ -NMR-Titration des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ ,  $\text{pH} = 9.5$ , 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{6}] = 0.00 \text{ bis } 6.00 \text{ mM}$  (0.00 bis 4.00 eq.),  $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ . Die Spektren wurden mit Lösungsmittelunterdrückung gemessen.

Nichtsdestotrotz wurde im nächsten Schritt getestet, ob die Belichtung und damit induzierte *trans-cis*-Isomerisierung des Rezeptors **6** einen Effekt auf das Vanadatgleichgewicht hat. Dafür wurden drei Punkte der Titration gewählt, bei welchem 0.25, 1 und 3 Äquivalente des Rezeptors bezogen auf Monovanadat vorliegen. Die drei Proben wurden neu angesetzt und mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt. Direkt im Anschluss wurden ein  $^1\text{H}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-

Spektrum aufgenommen (vgl. **Abb. 3.48**). Um die thermische Rückisomerisierung des Rezeptors **6** möglichst gering zu halten, wurde die Messzeit bzw. die Anzahl der Scans im Vergleich zur Titrationsreihe verringert.



**Abb. 3.48:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** in einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung vor (oben) und nach (unten) Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm (131 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ , pH = 9.5, 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{6}] = 0.38, 1.50$  und  $4.50 \text{ mM}$  (0.25, 1.00 und 3.00 eq.),  $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ .

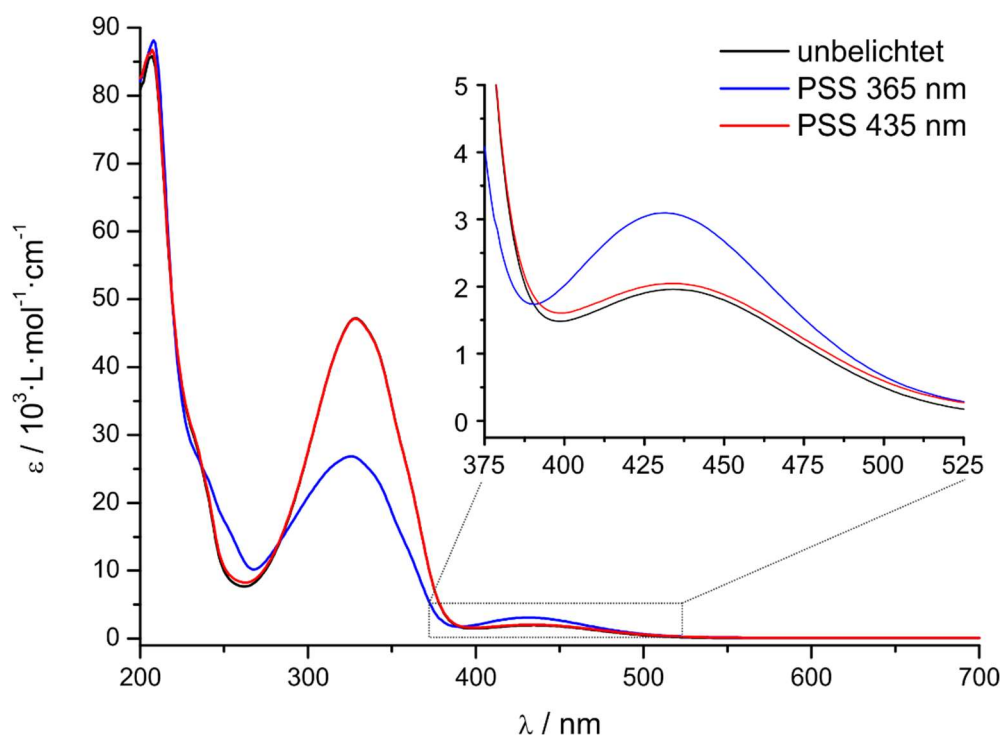
Aufgrund der verringerten Messzeit liegt ein im Vergleich zu den Spektren der Titration geringeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis vor. Dies lässt zwar keinen direkten Vergleich der Signalintensitäten zu, jedoch können die Signallagen und -verhältnisse verglichen sowie überprüft werden, ob neue Signale bzw. Vanadatspezies durch die Belichtung entstehen. Wie **Abb. 3.48** zeigt, kommt es zu keinen wesentlichen Veränderungen durch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm. Das Verhältnis der Signale zueinander verändert sich geringfügig, was am besten bei einem Äquivalent des Rezeptors zu beobachten ist. Dies spricht zwar dafür, dass das *cis-trans*- bzw. *cis-cis*-Isomer ein anderes Koordinationsverhalten besitzt, sich dieses jedoch nicht deutlich von dem des *trans-trans*-Isomers unterscheidet. Außerdem entsteht ein neues, sehr scharfes Signal bei ca. -624 ppm, welches bei 0.25 Äquivalenten des Rezeptors **6** am stärksten ausgeprägt ist. Worum es sich bei diesem Signal handelt, konnte nicht geklärt werden. GEHL fand in ihren  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titrationen sowohl mit dem

Zink-„Ohrwärmer“ **5** als auch mit Zink-Benzylcyclen ein Signal bei gleicher chemischer Verschiebung. Dies trat jedoch nur bei einem pH-Wert von ca. 10.5 mit dem CAPS-Puffer (3-(Cyclohexylamino)-1-propansulfonsäure) auf. Sie vermutete, dass in dem basischen Milieu die Zinkionen aus den Cycleneinheiten zum Teil herausgelöst werden und einen direkten Zink-Vanadat-Komplex bilden.<sup>[63]</sup> Ebenfalls bei diesem pH-Wert und Puffer konnte SELL ein entsprechend hochfeldverschobenes Signal in einer <sup>51</sup>V-NMR-Titration mit einem phenoxoverbrückten, Zink-dpa-basierten Rezeptor detektieren. Er erklärte das Signal durch einen Austausch der Zink(II)-ionen, sodass das Vanadiumzentrum direkt durch die Stickstoffatome im Rezeptor koordiniert wird. Das basische Milieu sorgt dafür, dass die Zinkionen in Form von Hydroxozinkaten leichter herausgelöst werden können.<sup>[64]</sup> Bei der Titration des Makrozyklus **6** scheint der pH-Wert von 9.5 für die Bildung dieser Vanadiumspezies vermutlich nicht auszureichen, sodass zusätzlich Energie in Form der Belichtung benötigt wird. Gestützt wird diese Vermutung dadurch, dass ein erneutes Belichten der Probe mit einer Wellenlänge von 435 nm und damit induzierten *cis-trans*-Isomerisierung zu keiner weiteren Veränderung führte. Die konformative Änderung des Rezeptors scheint also keinen Einfluss auf das Auftreten des Signals bei -624 ppm zu haben. Da es sich außerdem um einen sehr geringen Anteil im Vergleich zu den Hauptspezies im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum handelt, wurde auf weitere Experimente bezüglich des neu auftretenden Signals verzichtet.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Belichtung des Rezeptors **6** mit für die Isomerisierung typischen Wellenlängen sehr geringe Änderungen des Vanadatgleichgewichts hervorruft. Ob überhaupt eine lichtinduzierte Isomerisierung stattfindet, kann im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum anhand der sehr breiten und komplexen Signale bzw. teilweise geringen Konzentrationen des Rezeptors schlecht nachgewiesen werden. Deshalb wurden UV/Vis-Experimente des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** in Wasser und in einer Wasser-Vanadat-Pufferlösung durchgeführt. Für Letzteres wurden die gleichen Konzentrationen wie im dritten Spektrum (0.25 Äquivalente des Rezeptors bezogen auf Monovanadat) der NMR-Titration verwendet (vgl. **Abb. 3.46**).

In **Abb. 3.49** sind die UV/Vis-Spektren des reinen Rezeptors **6** in Wasser gezeigt. Dabei wurde zuerst ein Spektrum (schwarz) einer unbelichteten Probe aufgenommen. Hier zeigt sich die für ein *trans*-Azobenzol typische, intensive  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande bei ca. 330 nm, sodass davon ausgegangen werden kann, dass hauptsächlich der thermodynamisch stabile *trans-trans*-Makrozyklus **6** vorliegt. Anschließend wurde solange mit der Wellenlänge 365 nm belichtet,

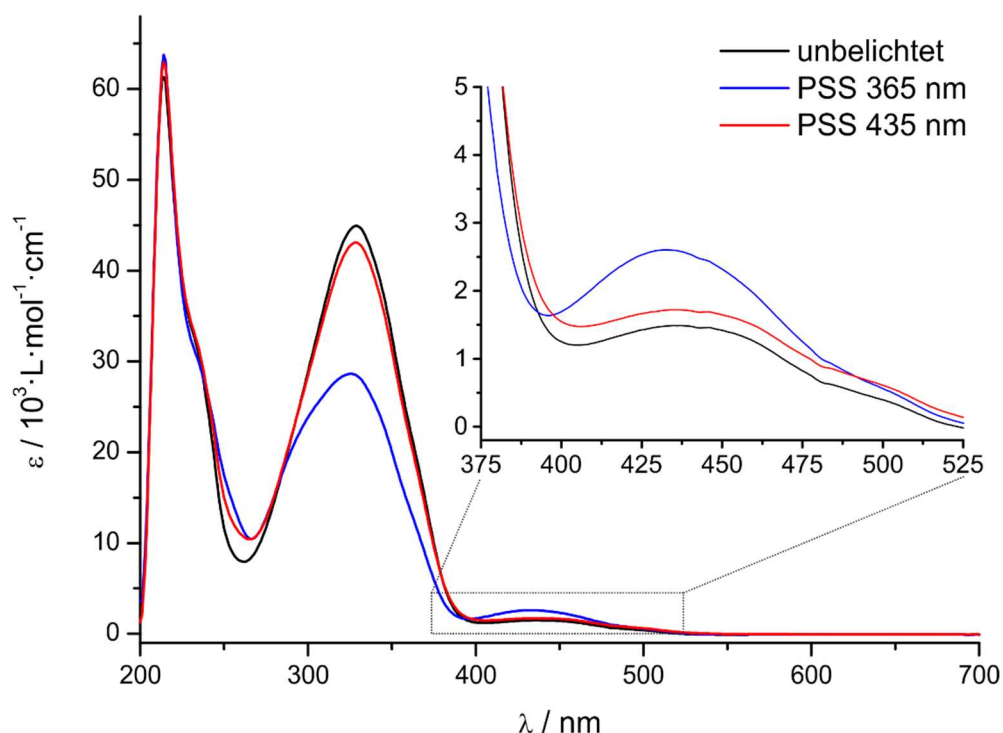
bis keine Änderung im UV/Vis-Spektrum zu erkennen war und damit das photostationäre Gleichgewicht (PSS) erreicht wurde. Das Spektrum (blau) zeigt eine Abnahme der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande, während gleichzeitig die Intensität der  $n$ - $\pi^*$ -Bande bei ca. 430 nm zunimmt. Es kommt also zu einer photoinduzierten *trans-cis*-Isomerisierung, jedoch kann nicht bestimmt werden, ob bzw. zu wie viel Prozent der *cis-cis*-Makrozyklus **6** vorliegt. Da für die reine *cis-cis*-Spezies eine deutlich weniger intensive  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande erwartet wurde, ist es möglich, dass lediglich eine Azobenzoleinheit durch das Belichten mit der Wellenlänge 365 nm isomerisiert werden kann. Allerdings kann das PSS auch aus ähnlich großen Anteilen der *trans-trans*- und *cis-cis*-Spezies bestehen. Durch Belichten mit der Wellenlänge 435 nm wird ein fast identisches Spektrum (rot) zu dem Spektrum vor der Belichtung (schwarz) erhalten. Allgemein kann also gezeigt werden, dass der Diethylether-verbrückte Makrozyklus **6** in Wasser durch Belichtung mit 365 nm bzw. 435 nm einer photoinduzierten Isomerisierung unterliegt.



**Abb. 3.49:** UV/Vis-Spektren des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** in Wasser. Die photostationären Gleichgewichte (PSS) wurden erreicht, indem solange mit den Wellenlängen 365 nm bzw. 435 nm belichtet wurde, bis keine Änderung mehr eintrat ( $[6] = 39.5 \mu\text{M}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ ).

Wie in **Abb. 3.50** zu sehen ist, führt auch das Belichten des Rezeptors **6** in einer wässrigen Vanadat-Pufferlösung bei einem pH-Wert von ca. 9.5 zu einer ähnlich guten Isomerisierung.

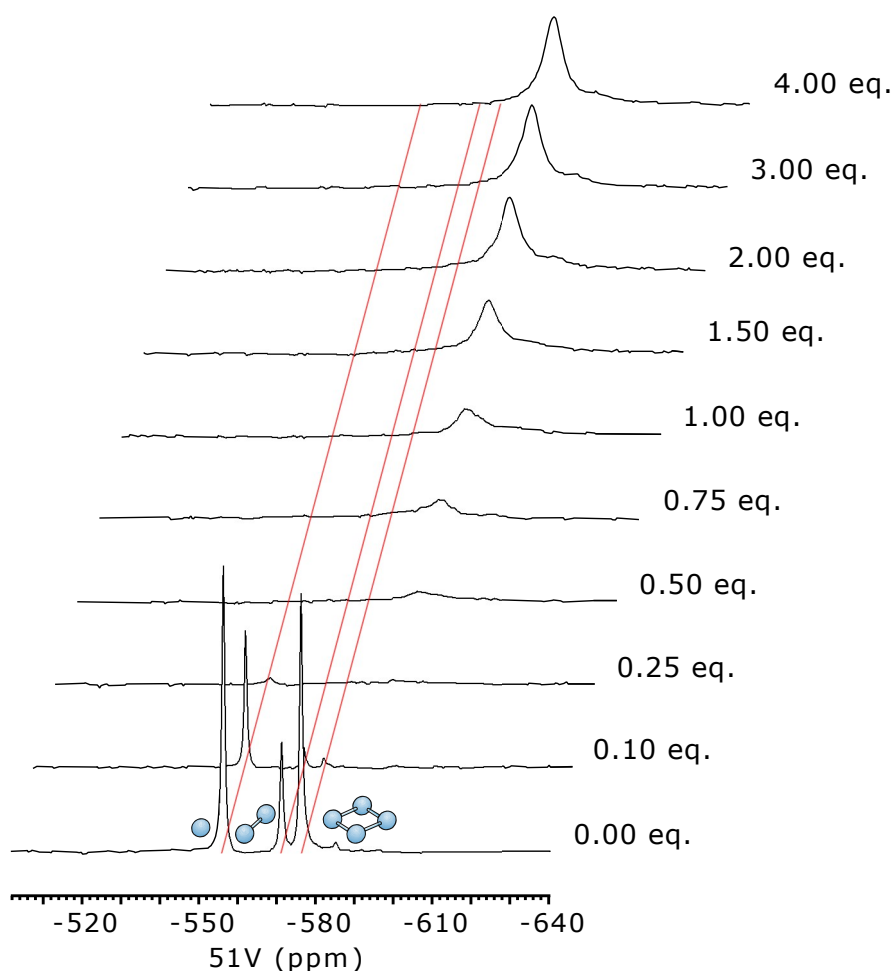




**Abb. 3.50:** UV/Vis-Spektren des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** in einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung. Die photostationären Gleichgewichte (PSS) wurden erreicht, indem solange mit den Wellenlängen 365 nm bzw. 435 nm belichtet wurde, bis keine Änderung mehr eintrat ( $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{6}] = 0.38 \text{ mM}$ ,  $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 9.5$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $d = 0.1 \text{ cm}$ ).

Bezogen auf das Vanadatgleichgewicht stützen die UV/Vis-Spektren erneut die Vermutung der Bildung von verschiedenen Koordinationskomplexen bzw. -polymeren. Würden einzelne, bevorzugte Rezeptor-Vanadat-Spezies vorliegen, sollte die lichtinduzierte Isomerisierung des Rezeptors **6** eine deutlich stärkere Veränderung im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum hervorrufen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die oben beschriebene Anordnung der hydrophilen Zink-Cycleneinheiten im Vergleich zu den lipophilen *trans*-Azobenzoleinheiten auch im Falle einer *cis*-Konfiguration ähnlich bleibt.

Im nächsten Schritt wurde die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Makrozyklus **6** bei einem pH-Wert von ca. 7.5 mit dem HEPES (4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinethansulfonsäure)-Puffer unter ansonsten analogen Bedingungen durchgeführt (vgl. **Abb. 3.51**).



**Abb. 3.51:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung (131 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ ,  $\text{pH} = 7.5$ , 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{6}] = 0.00 \text{ bis } 6.00 \text{ mM}$  (0.00 bis 4.00 eq.),  $[\text{HEPES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ . Die roten Linien geben die Signallagen der freien Vanadatspezies (Mono-, Di- und Tetravanadat) wieder.

Wie im ersten Spektrum der Titrationsreihe zu erkennen ist, liegen bei einem pH-Wert von ca. 7.5 und einer Natriumorthovanadatkonzentration von 1.5 mM drei Spezies vor. Dabei sind das Monovanadat bei ca. -556 ppm und das zyklische Tetravanadat bei ca. -576 ppm die Hauptspezies. Das Divanadat hat einen etwa halb so großen Anteil und einen chemischen Shift von ca. -571 ppm. Durch Zugabe des Rezeptors **6** nimmt die Intensität dieser Signale deutlich ab. Bereits bei 0.1 Äquivalenten sind nur noch sehr geringe Anteile des Di- und Tetravanadats zu erkennen, während bei 0.25 Äquivalenten des Rezeptors fast kein Vanadatsignal mehr vorliegt. Ab 0.5 Äquivalenten kommt ein neues, sehr breites Signal mit einem chemischen Shift von ca. -590 ppm hinzu, welches bei steigenden Rezeptorkonzentrationen an Intensität gewinnt. Auch bei ca. -601 ppm lässt sich ein breites Signal erkennen.

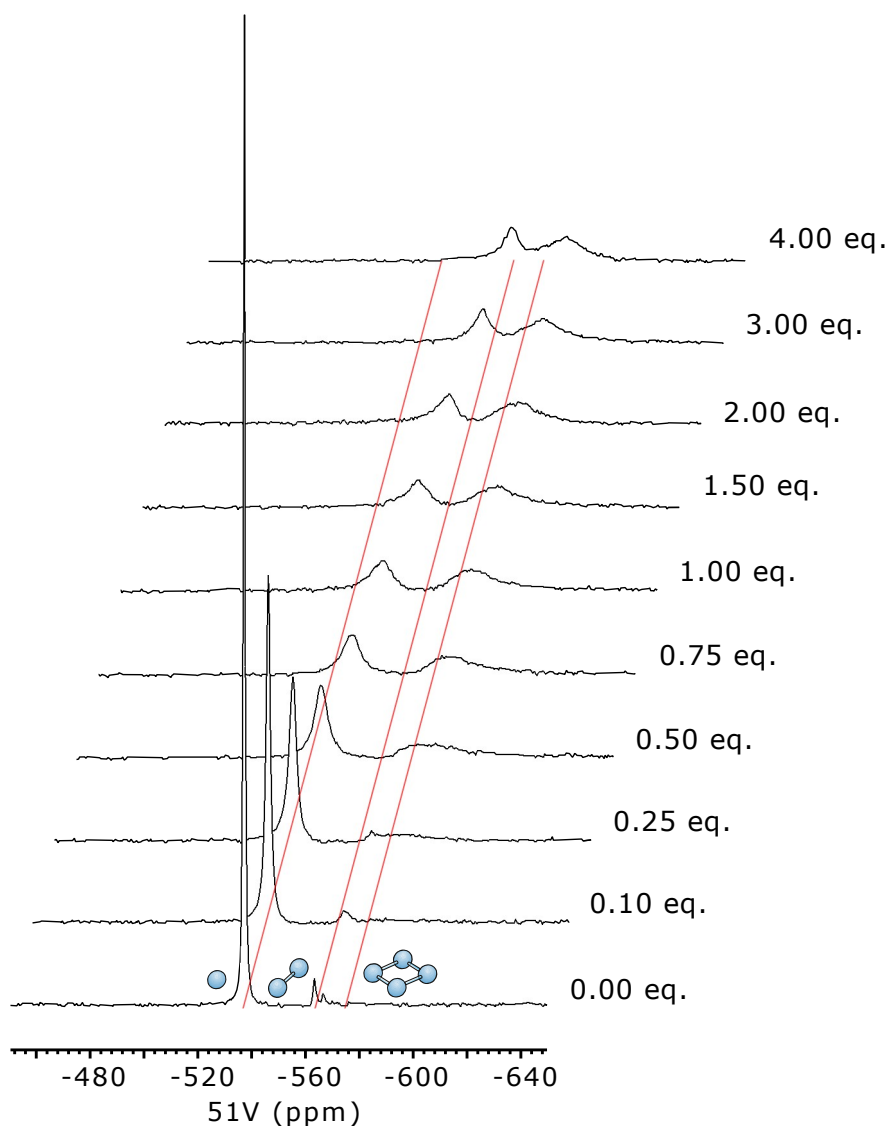
Im Gegensatz zu der Titration bei einem pH-Wert von ca. 9.5 konnte die allmähliche Bildung eines Feststoffes nicht in allen, sondern lediglich in den drei Proben von 0.1 bis 0.5

Äquivalenten des Rezeptors **6** beobachtet werden. Dadurch können unter anderem die sehr geringen Signalintensitäten dieser drei Spektren erklärt werden. Ein ähnliches Verhalten konnte auch SELL in seinen  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titrationsen mit einem phenoxoverbrückten, Zink-dpa-basierten Rezeptor bei entsprechenden pH-Wert (7.5) und Puffer (HEPES) beobachten.<sup>[64]</sup> Aufgrund der schlechten Lösungseigenschaften lässt sich der gebildete Feststoff schwer analysieren. SELL fand durch IR- und RAMAN- bzw. Festkörper-NMR-Spektroskopie lediglich heraus, dass der Feststoff Vanadium und den Rezeptor enthält. Außerdem deuteten die erhaltenen Ergebnisse mit Vergleich auf die Literatur darauf hin, dass zyklische oder offenkettige Polyanionen aus zweifach eckenverknüpften  $\text{VO}_4$ -Tetraedern vorliegen.<sup>[64]</sup> Da der erhaltene Feststoff im Falle der Titration des Makrozyklus **6** völlig amorph war, wurde auf weitere Analysemethoden verzichtet. Aufgrund der geringen Signalintensitäten im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum sowie der leicht gelben bis orangen Farbe der gebildeten Festphase kann davon ausgegangen werden, dass es sich erneut um unlösliche Rezeptor-Vanadat-Koordinationsoligo- bzw. -polymere handelt. Die Linienbreite der Signale bei höheren Rezeptorkonzentrationen spricht für verschiedene komplexierte Vanadate, welche sich in einem dynamischen Gleichgewicht befinden. Eine selektive Anreicherung einer bestimmten Vanadatspezies konnte somit nicht beobachtet werden. Ein Belichten der Titrationsproben bei einem pH-Wert von 7.5 wurde nicht vorgenommen, da zu erwarten ist, dass eine konformative Änderung des Rezeptors **6** erneut keinen Einfluss auf das Vorliegen der Koordinationskomplexe hat.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass der Diethylether-verbrückte Makrozyklus **6** aufgrund seiner Zink-Cyclen-Koordinationsstellen einen starken Einfluss auf das Vanadatgleichgewicht hat. Jedoch konnte nicht, wie erhofft, eine Anreicherung der zyklischen Tetravanadatspezies durch tennisballartige Komplexierung (vgl. Abschnitt **2**) erreicht werden. Das Hauptproblem hierbei stellen die gleichzeitig vorliegenden hydrophilen und lipophilen Einheiten im Rezeptor dar. Wie in der erhaltenen Kristallstruktur liegen vermutlich auch in wässriger Lösung die Azobenzoleinheiten übereinander und lassen keinen Hohlraum für eine Komplexierung des Tetravanadats zu. Vielmehr sorgen die nach außen ragenden Zink-Cycleneinheiten für die Bildung von verschiedenen Koordinationskomplexen und -polymeren, welche sich zusätzlich je nach Rezeptorkonzentration und pH-Wert in ihren enthaltenen Vanadatspezies und Lösungseigenschaften unterscheiden.

### 3.4.2 $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Makrozyklus **48**

Als nächstes wurde der Zink-Makrozyklus **48** in einer  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration untersucht. Strukturell unterscheidet sich dieser Rezeptor vom Zink-„Ohrwärmer“ **5** nur durch die zusätzliche Diethylether-Verbrückung, welche die Flexibilität der Zink-Cycleneinheiten einschränken sollte. Die gespannte Struktur des Makrozyklus **48** führte jedoch auch dazu, dass das *cis*-Isomer thermodynamisch deutlich stabiler im Vergleich zu anderen *cis*-Azobenzolderivaten dieser Arbeit zu sein scheint. So konnte durch Temperieren der Rezeptorstammlösung bei 60 °C für zwölf Stunden lediglich 70 % *trans*-Isomer angereichert werden. Die NMR-Titration wurde deshalb bei eben diesem Gemisch durchgeführt (vgl. **Abb. 3.52**).

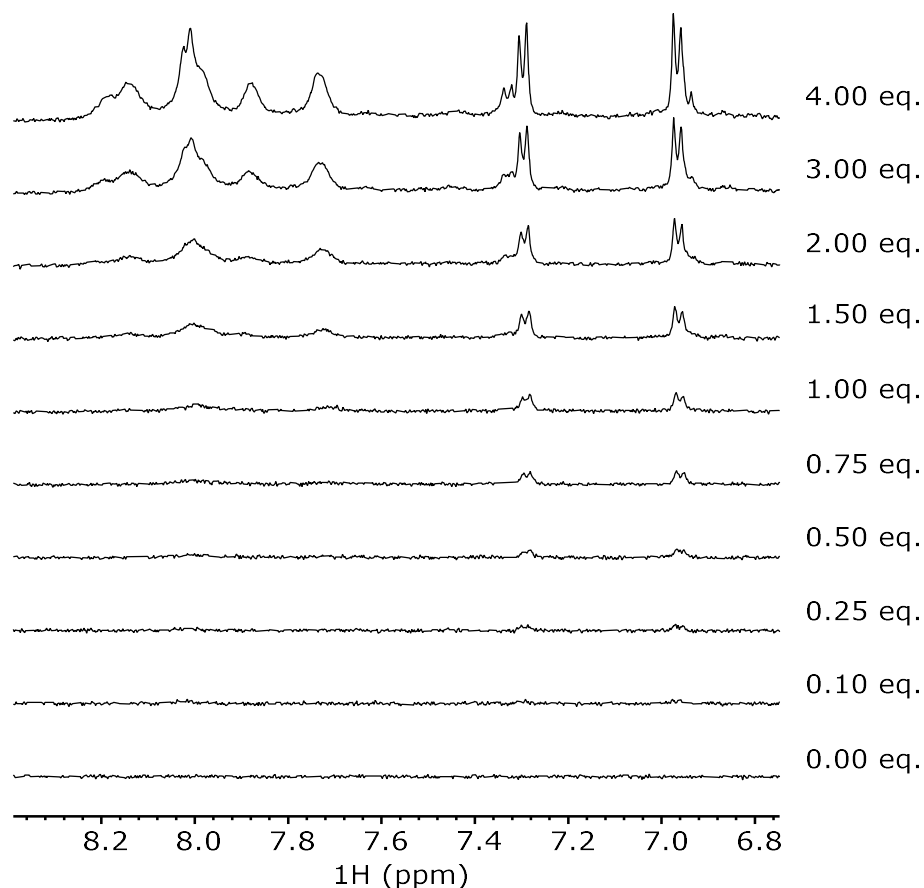


**Abb. 3.52:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **48** zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung (131 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ , pH = 9.5, 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{48}] = 0.00 \text{ bis } 6.00 \text{ mM}$  (0.00 bis 4.00 eq.),  $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ . Die roten Linien geben die Signallagen der freien Vanadatspezies (Mono-, Di- und Tetravanadat) wieder.

Bei einem pH-Wert von 9.5 und einer Natriumorthovanadatkonzentration von 1.5 mM liegt nahezu ausschließlich Monovanadat bei -537 ppm vor. Lediglich ein geringer Anteil von Divanadat bei -563 ppm ist noch zu erkennen. Analog zur Titration des Makrozyklus **6** verliert das Monovanadatsignal bei Zugabe des Rezeptors **48** signifikant an Intensität, während es breiter wird und einem Hochfeldshift unterliegt. In diesem Fall bleibt es aber bis zum Endpunkt der Titration bei 4 Äquivalenten des Rezeptors **48** bestehen. Ab ca. 0.25 Äquivalenten lässt sich ein neues, breites Signal bei ca. -581 ppm erkennen, welches im Laufe der Titration weiter an Intensität gewinnt.

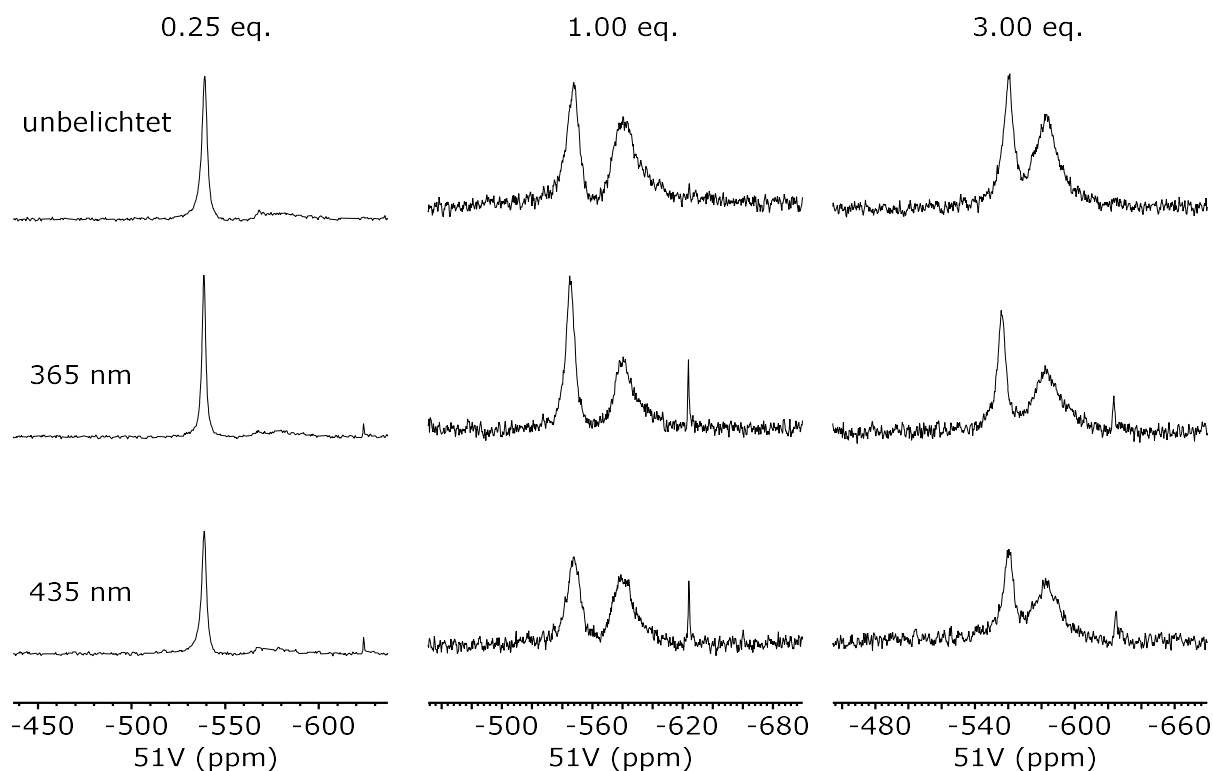
Unter Beachtung eines Hochfeldshifts durch Koordination an die Zink-Cycleneinheiten liegt das Signal im Bereich eines Divanadats. Die Breite des neuen Signals spricht vermutlich dafür, dass es sich um eine komplexierte Vanadatspezies handelt. Da auch das Monovanadatsignal bei höheren Rezeptorkonzentrationen entsprechend breit wird, kann davon ausgegangen werden, dass ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen koordinierten Monovanadatmolekülen vorliegt.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Titration des Makrozyklus **48** werden durch die Signale der Puffermoleküle überlagert. Im aromatischen Bereich lassen sich die Rezeptorsignale bei höheren Konzentrationen gut erkennen (vgl. **Abb. 3.53**). Hierbei lässt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den *trans*- und *cis*-Rezeptorsignalen feststellen. Im Vergleich zum reinen Makrozyklus **48** sind die Signale des *trans*-Isomers signifikant breiter, während das *cis*-Isomer gleich scharfe Signale hervorruft (vgl. **Abb. 3.44**). Ein ähnliches Verhalten wurde auch mit dem Zink-„Ohwärmer“ **5** beobachtet. Dies wurde damit begründet, dass lediglich das *trans*-Isomer zur Koordination an Vanadat befähigt ist. Das *cis*-Isomer hingegen liegt in einer geschlossenen Konformation vor, bei welcher beide Zink-Cycleneinheiten über ein Hydroxidion verbrückt sind und somit kein Vanadat komplexiert wird (vgl. Abschnitt **1.6**).<sup>[53]</sup>



**Abb. 3.53:**  $^1\text{H-NMR}$ -Titration des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **48** zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ ,  $\text{pH} = 9.5$ , 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ , **[48]** = 0.00 bis 6.00 mM (0.00 bis 4.00 eq.),  $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ . Die Spektren wurden mit Lösungsmittelunterdrückung gemessen.

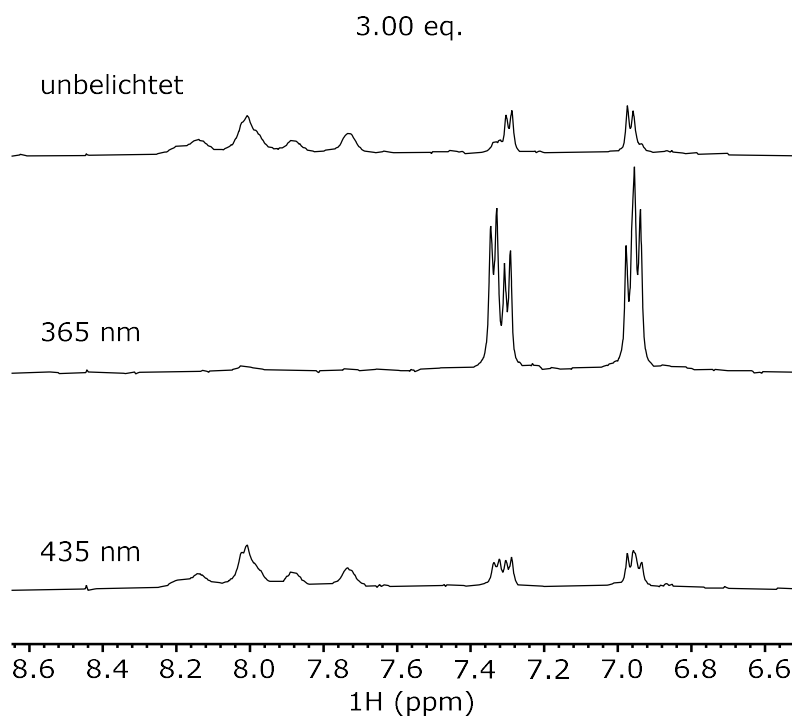
Um zu überprüfen, ob sich der Rezeptor **48** ähnlich verhält, wurden Belichtungsexperimente durchgeführt. Analog zum Makrozyklus **6** wurden dafür drei Proben der Titration (0.25, 1 und 3 Äquivalente) mit Licht der Wellenlänge 365 nm belichtet und direkt im Anschluss ein  $^1\text{H}$ - und  $^{51}\text{V-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Die Messzeit bzw. Anzahl der Scans wurde dabei verringert, um die thermische Rückisomerisierung möglichst gering zu halten. Anschließend wurden die Proben mit 435 nm belichtet und erneut vermessen. **Abb. 3.54** zeigt die  $^{51}\text{V-NMR}$ -Spektren vor und nach der Belichtung der drei verwendeten Proben.



**Abb. 3.54:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **48** in einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung vor (oben) und nach Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm (mittig) und 435 nm (unten) (131 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ ,  $\text{pH} = 9.5$ , 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{48}] = 0.38, 1.50 \text{ und } 4.50 \text{ mM}$  (0.25, 1.00 und 3.00 eq.),  $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ .

In allen drei Proben tritt erneut durch die Belichtung mit 365 nm das zuvor diskutierte Signal bei ca. -624 ppm auf. Ansonsten verändern sich die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren durch die Belichtung nur geringfügig. Hauptsächlich verändert sich das Verhältnis der beiden breiten Signale zueinander, wobei das Monovanadatsignal zunimmt. Durch Belichtung mit 435 nm wird ein ähnliches Verhältnis beider Signale zueinander wie im Ausgangsspektrum vor der Belichtung erreicht.

In **Abb. 3.55** sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren vor und nach der Belichtung der Probe mit 3.00 Äquivalenten des Rezeptors **48** bezogen auf Natriumorthovanadat gezeigt. Wie zu erkennen ist, kann durch Belichten mit 365 nm nahezu quantitativ das *cis*-Isomer erhalten werden, wobei die entsprechenden Signale im Gegensatz zum *trans*-Isomer scharf bleiben. Das erneute Belichten mit 435 nm induziert die Rückisomerisierung, wodurch das *trans*-Isomer zu ca. 65 % angereichert werden kann. Bei 1.00 bzw. 0.25 Äquivalenten kann das Verhältnis beider Konfigurationsisomere aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht direkt bestimmt werden, jedoch sollte die Belichtung bei diesen Rezeptorkonzentrationen zu ähnlichen Ergebnissen führen.

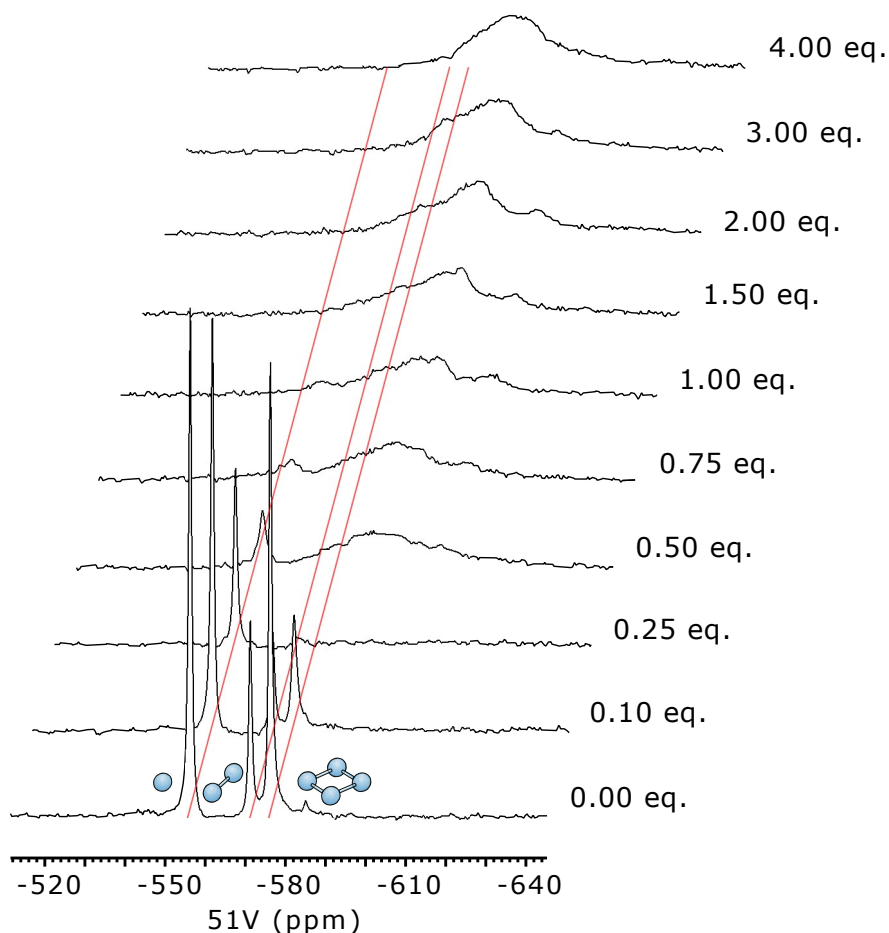


**Abb. 3.55:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **48** in einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung vor (oben) und nach Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm (mittig) und 435 nm (unten) (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ ,  $\text{pH} = 9.5$ , 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{48}] = 4.50 \text{ mM}$  (3.00 eq.),  $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ .

Insgesamt überraschen die Ergebnisse der Belichtungsexperimente des Rezeptors **48**. Durch die scharfen Signale des *cis*-Isomers im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde vermutet, dass dieses analog zum Zink-„Ohrwärmer“ **5** nicht zur Vanadatkoordination befähigt ist.<sup>[53]</sup> Wäre dies der Fall, müssten jedoch deutlich stärkere Änderungen im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum zu erkennen sein, da die Belichtung mit 365 nm nahezu quantitativ das *cis*-Isomer anreichert. So würde eher ein Spektrum erwartet werden, welches dem der rezeptorfreien Vanadat-Pufferlösung entspricht. Stattdessen verändern sich lediglich die Verhältnisse der beiden breiten Signale. Dies spricht dafür, dass sowohl der *trans*- als auch der *cis*-Rezeptor Vanadat komplexiert. Aufgrund der Breite und der chemischen Verschiebung der Signale kann davon ausgegangen werden, dass der Rezeptor **48** in beiden Konfigurationen verschiedene Koordinationskomplexe mit Mono- und Divanadat bildet. Außerdem scheint es zu einer Entstehung von Rezeptor-Vanadat-Polymeren zu kommen. Diese Vermutung wird erneut dadurch gestützt, dass sich in allen Proben der Titration mit der Zeit eine Festphase bildete.

Im nächsten Schritt wurde der Rezeptor **48** bei einem pH-Wert von ca. 7.5 zu einer wässrigen Natriumorthovanadat titriert (vgl. **Abb. 3.56**). Als Puffer diente erneut HEPES.





**Abb. 3.56:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **48** zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung (131 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ ,  $\text{pH} = 7.5$ , 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{48}] = 0.00 \text{ bis } 6.00 \text{ mM}$  (0.00 bis 4.00 eq.),  $[\text{HEPES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ . Die roten Linien geben die Signallagen der freien Vanadatspezies (Mono-, Di- und Tetravanadat) wieder.

Die drei Hauptsignale des Mono-, Di- und Tetravanadats nehmen mit Zugabe des Rezeptors **48** rasch ab und verbreitern sich. So ist bereits ab 0.25 Äquivalenten fast nur noch das Monovanadat zu erkennen. Ab 0.50 Äquivalenten des Rezeptors kommen sehr breite, neue Signale im Bereich von -570 ppm bis -600 ppm hinzu, während die Intensität des Monovanadatsignals weiter abnimmt. Bei höheren Rezeptorkonzentrationen verändern sich die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren nicht mehr wesentlich. Lediglich ein kleines Signal bei ca. -604 ppm ist zwischen 1.00 und 3.00 Äquivalenten des Rezeptors **48** noch zu erkennen.

Die Ergebnisse der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration bei einem pH-Wert von ca. 7.5 zeigen erneut, dass der Makrozyklus **48** einen starken Einfluss auf das vorliegende Vanadatgleichgewicht hat. Ab 0.50 Äquivalenten liegen sehr breite, sich überlappende Signale vor, welche für ein vergleichbar langsames Gleichgewicht zwischen verschiedenen und verschiedenen koordinierten Vanadatspezies sprechen, sodass intermediäre Austauschsignale erhalten werden. Es liegt

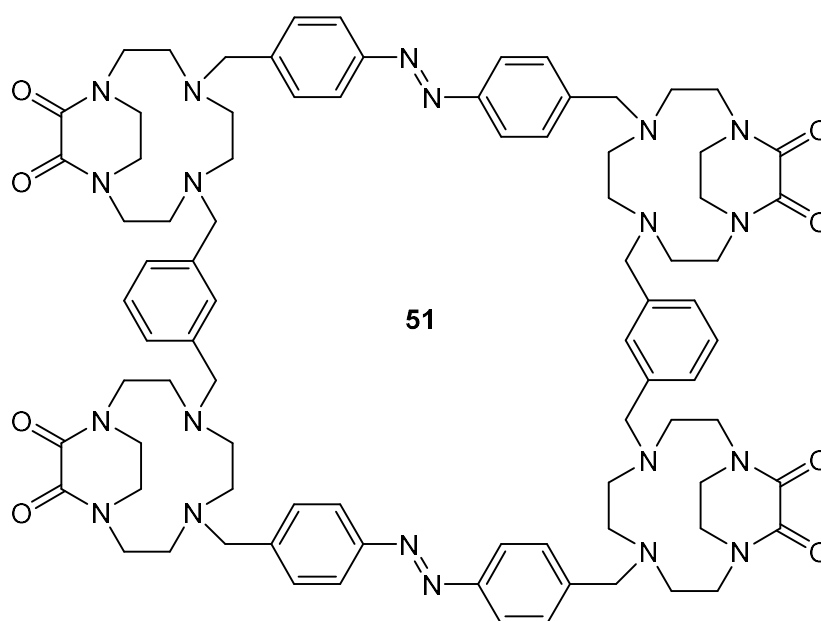
nahe, dass der Rezeptor Koordinationsoligo- bzw. -polymere mit Vanadaten bildet und nicht selektiv ein spezifisches Vanadatmolekül komplexiert. Auf eine Belichtung der Proben bei pH 7.5 wurde verzichtet, da keine wesentlichen Veränderungen zu erwarten sind.

Allgemein lässt sich sagen, dass der Makrozyklus **48** nicht als Rezeptor für eine selektive Vanadatkondensation geeignet ist. Sowohl der *trans*- als auch der *cis*-Rezeptor **48** komplexieren verschiedene Vanadatspezies in unterschiedlichen Konformationen. Außerdem bilden sich vermutlich Koordinationspolymere, was anhand von unlöslichen Festphasen in den vermessenen Proben beobachtet werden konnte. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, selektiv ein bevorzugtes, höherkondensiertes Vanadatmolekül anzureichern.

## 4 *m*-Xylol-verbrückter Makrozyklus

### 4.1 Vorarbeiten und Syntheseplanung

Im Abschnitt 2 wurde beschrieben, dass der Oxamid-geschützte, *m*-Xylol-verbrückte Makrozyklus **51** im Rahmen der Masterarbeit als Vorstufe eines alternativen Rezeptors dargestellt wurde (vgl. **Abb. 4.1**).<sup>[78]</sup> Die Synthese konnte ausgehend vom Oxamid-„Ohrwärmer“ **13** erfolgen, welcher bereits von HABERKORN in seiner Bachelorarbeit dargestellt wurde.<sup>[86]</sup> Während es bei der Verwendung von Bis(2-bromethyl)ether als Verbrückungsreagenz zur intramolekularen Bildung von Morpholiniumsalzen kam (vgl. **Abb. 3.4**), konnte die Sechsringbildung durch die Verwendung der starren *m*-Xyloleinheiten verhindert werden. Um die quantenmechanisch berechnete Komplexierungsgeometrie des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** nicht zu sehr zu verändern, wurde auf eine ähnliche Länge der Brücke von fünf Atomen geachtet.



**Abb. 4.1:** Strukturformel des Oxamid-geschützten, *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **51**, welcher bereits im Rahmen einer Masterarbeit dargestellt werden konnte.<sup>[78]</sup>

Ein Hindernis stellte in diesem Fall erneut die Verwendung der Oxamidschutzgruppen dar. Beim Diethylether-verbrückten Makrozyklus **12** war es nicht möglich, die Schutzgruppen vollständig und ohne Zersetzung des Produkts abzuspalten. Es konnten Nebenprodukte nachgewiesen werden, welche eine Spaltung an der Benzylstellung nahelegten. Die Hydrolyse erfordert nach BELLOUARD *et al.* in der Regel sehr harsche Bedingungen, wie die Verwendung fünf molarer Natronlauge bei 90 °C.<sup>[84]</sup> Bei dem strukturell ähnlichen *m*-Xylol-verbrückten

Makrozyklus **51** könnte es ebenfalls zu einer entsprechenden Zersetzung kommen. Dennoch sollte dies im Experiment überprüft werden, da die Synthesen zur Darstellung des Oxamid-geschützten Makrozyklus **51** bereits bekannt waren und oft erfolgreich reproduziert werden konnten. Ein alternativer Umweg über beispielsweise Boc-Schutzgruppen würde hingegen eine neue und zeitaufwendige Syntheseroute erfordern.

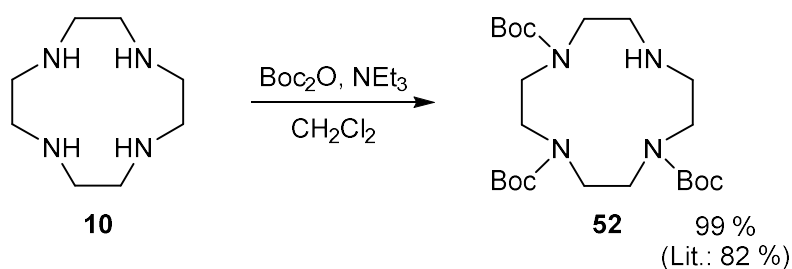
Anschließend wird deshalb zuerst die von HABERKORN etablierte sechsstufige Syntheseroute des Oxamid-„Ohrwärmers“ **13** beschrieben.<sup>[86]</sup> Danach wurde die im Rahmen der Masterarbeit erfolgte Makrozyklisierung reproduziert.<sup>[78]</sup>

## 4.2 Oxamid-geschützter Makrozyklus **51**

### 4.2.1 Synthese des Oxamid-„Ohrwärmers“ **13**

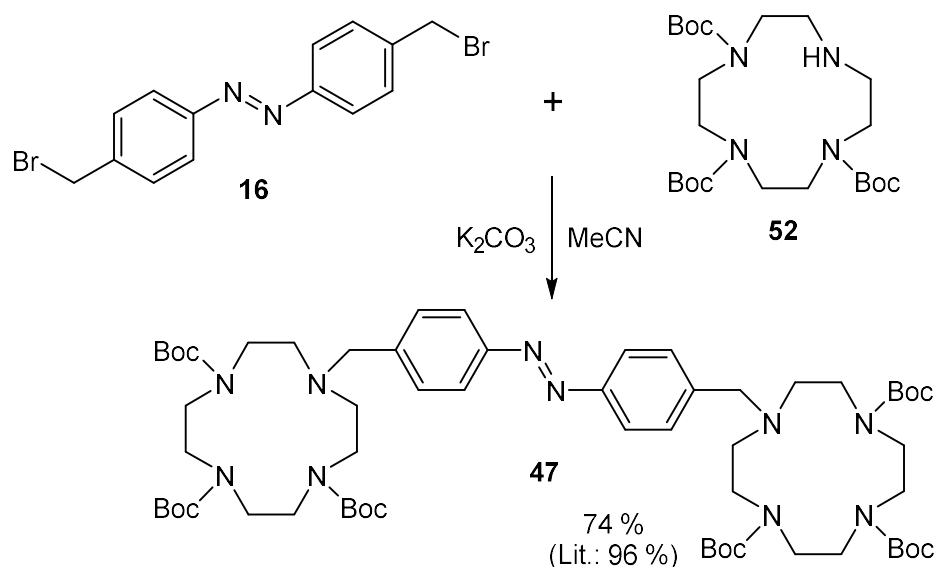
Die Darstellung des Oxamid-„Ohrwärmers“ **13** erfolgte in einer sechsstufigen Syntheseroute nach HABERKORN.<sup>[86]</sup> Diese orientiert sich in den ersten fünf Stufen an der Syntheseroute des „Ohrwärmers“ **9**, welche 2008 von BUCHHEIM-STEHN in der Arbeitsgruppe HERGES etabliert und 2019 von SELL *et al.* veröffentlicht wurde.<sup>[53,62]</sup>

Im ersten Schritt wurde das Triboc-Cyclen **52** ausgehend von Cyclen (**10**) dargestellt. Wie in Abschnitt **3.3.1** erwähnt, entsteht bei der Reaktion von Cyclen mit Boc-Anhydrid hauptsächlich das dreifach geschützte Derivat.<sup>[99]</sup> Um die Bildung von Nebenprodukten dennoch weiter zu reduzieren, erfolgte die Synthese nach einer modifizierten Vorschrift von JOBE *et al.*, indem zuerst zwei Äquivalente Boc-Anhydrid bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Cyclen (**10**) und Triethylamin in Dichlormethan langsam zugegeben wurden. Das dritte Äquivalent wurde anschließend bei -15 °C sukzessive zugegeben.<sup>[112]</sup> Nach wässriger Aufarbeitung konnte das Triboc-Cyclen **52** in einer Ausbeute von 99 % erhalten werden (vgl. **Abb. 4.2**).



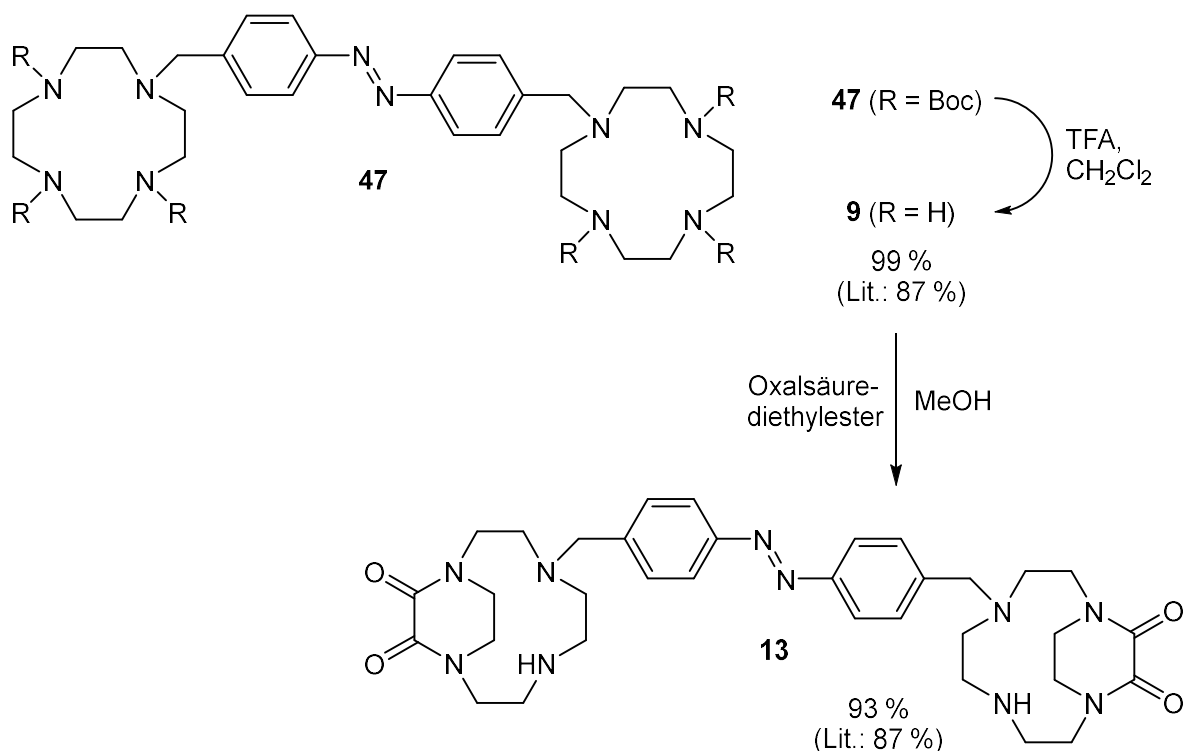
**Abb. 4.2:** Synthese des Triboc-Cyclens **52** ausgehend von Cyclen (**10**), welche nach einer modifizierten Vorschrift von JOBE *et al.* durchgeführt wurde.<sup>[112]</sup>

Durch die dreifache Boc-Schätzung des Cyclens konnte die nukleophile Substitution mit Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**) ohne Bildung von höhermolekularen Nebenprodukten erfolgen. Die Reaktion fand in Acetonitril mit Kaliumcarbonat als Hilfsbase statt. Der Boc-„Ohrwärmer“ **47** ist im verwendeten Lösungsmittel unlöslich und konnte nach Filtration in einer Ausbeute von 74 % erhalten werden (vgl. **Abb. 4.3**).



**Abb. 4.3:** Synthese des Boc-„Ohrwärmers“ **47** ausgehend vom Triboc-Cyclen **52** und Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**), welche nach SELL *et al.* durchgeführt wurde.<sup>[53]</sup>

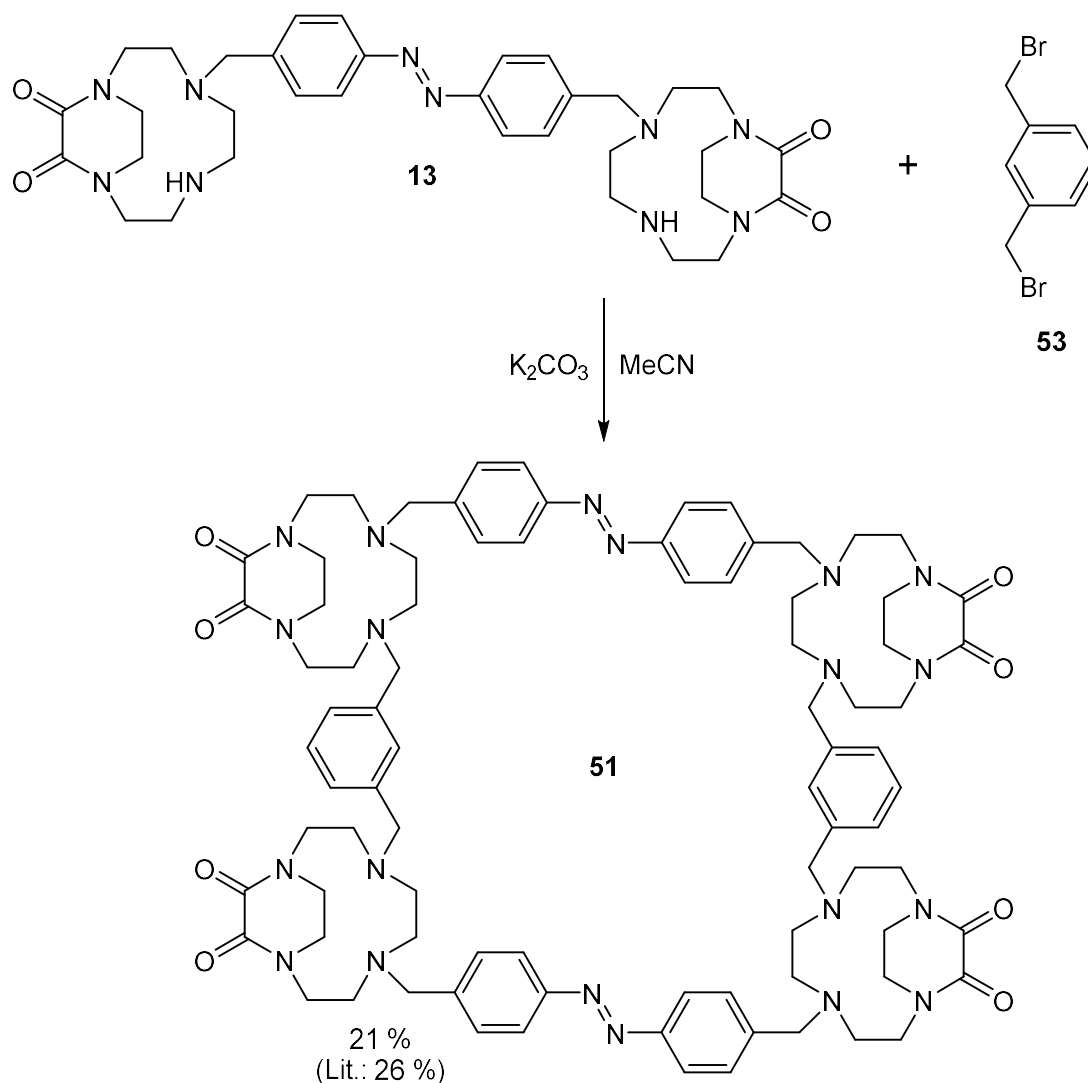
Im nächsten Schritt wurden die Boc-Schutzgruppen mit Trifluoressigsäure (TFA) in Dichlormethan nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift von BUCHHEIM-STEHN bzw. SELL *et al.* abgespalten.<sup>[53,62]</sup> Nach Behandlung mit Natronlauge konnte die entschützte Verbindung mit Dichlormethan extrahiert werden, ohne dass es zu einer Aminabildung kommt (vgl. **Abb. 3.39**). Der „Ohrwärmer“ **9** konnte in einer Ausbeute von 99 % erhalten werden (vgl. **Abb. 4.4**). Anschließend wurden die Oxamidenschutzgruppen nach HABERKORN durch Reaktion mit Oxalsäurediethylester in Methanol eingeführt.<sup>[86]</sup> Die Vorschrift beruht auf einer modifizierten Variante von BELLOUARD *et al.*, bei welcher Methanol statt Ethanol verwendet wurde.<sup>[84]</sup> Dadurch konnte die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöht werden, wobei eine *in situ* Umesterung in den reaktiveren Oxalsäuredimethylester angenommen wird. Der Oxamid-„Ohrwärmer“ **13** konnte in einer Ausbeute von 93 % erhalten werden (vgl. **Abb. 4.4**). Durch die erfolgreiche Synthese des Oxamid-„Ohrwärmers“ **13** sollte im nächsten Schritt die Darstellung des Oxamid-geschützten, *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **51** durchgeführt werden.



**Abb. 4.4:** Zweistufige Synthese des Oxamid-„Ohrwärmers“ **13** ausgehend vom Boc-„Ohrwärmer“ **47**. Im ersten Schritt wurde der „Ohrwärmer“ **9** durch Abspaltung der Boc-Schutzgruppen nach SELL *et al.* mit Trifluoressigsäure (TFA) erhalten.<sup>[53]</sup> Anschließend konnten die Oxamidenschutzgruppen nach HABERKORN mit Oxalsäurediethylester eingeführt werden.<sup>[86]</sup>

#### 4.2.2 Synthese des Oxamid-geschützten Makrozyklus **51**

Die Darstellung des Oxamid-geschützten, *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **51** erfolgte bereits im Rahmen der Masterarbeit und sollte reproduziert werden.<sup>[78]</sup> Dafür wurde der Oxamid-„Ohrwärmer“ **13** unter hoher Verdünnung in Acetonitril gelöst und mit Kaliumcarbonat versetzt. Bei 65 °C wurde das kommerziell erhältliche 1,3-Bis(brommethyl)benzol (**53**) innerhalb von zwölf Stunden zugegeben. Durch die hohe Verdünnung und langsame Zugabe des Verbrückungsreagenz sollte der intramolekulare Ringschluss bevorzugt und die Bildung von Oligo- bzw. Polymeren benachteiligt werden. Eine säulenchromatographische Aufreinigung lieferte den Oxamid-geschützten Makrozyklus **51** in einer Ausbeute von 21 % (vgl. **Abb. 4.5**). Die Reaktion ließ sich gut reproduzieren, da im Rahmen der Masterarbeit eine ähnliche Ausbeute von 26 % erreicht wurde.<sup>[78]</sup> Die Bildung eines Dimers, welche bei der Synthese der ether- und amidverbrückten Makrozyklen stattfand, konnte nicht beobachtet werden.

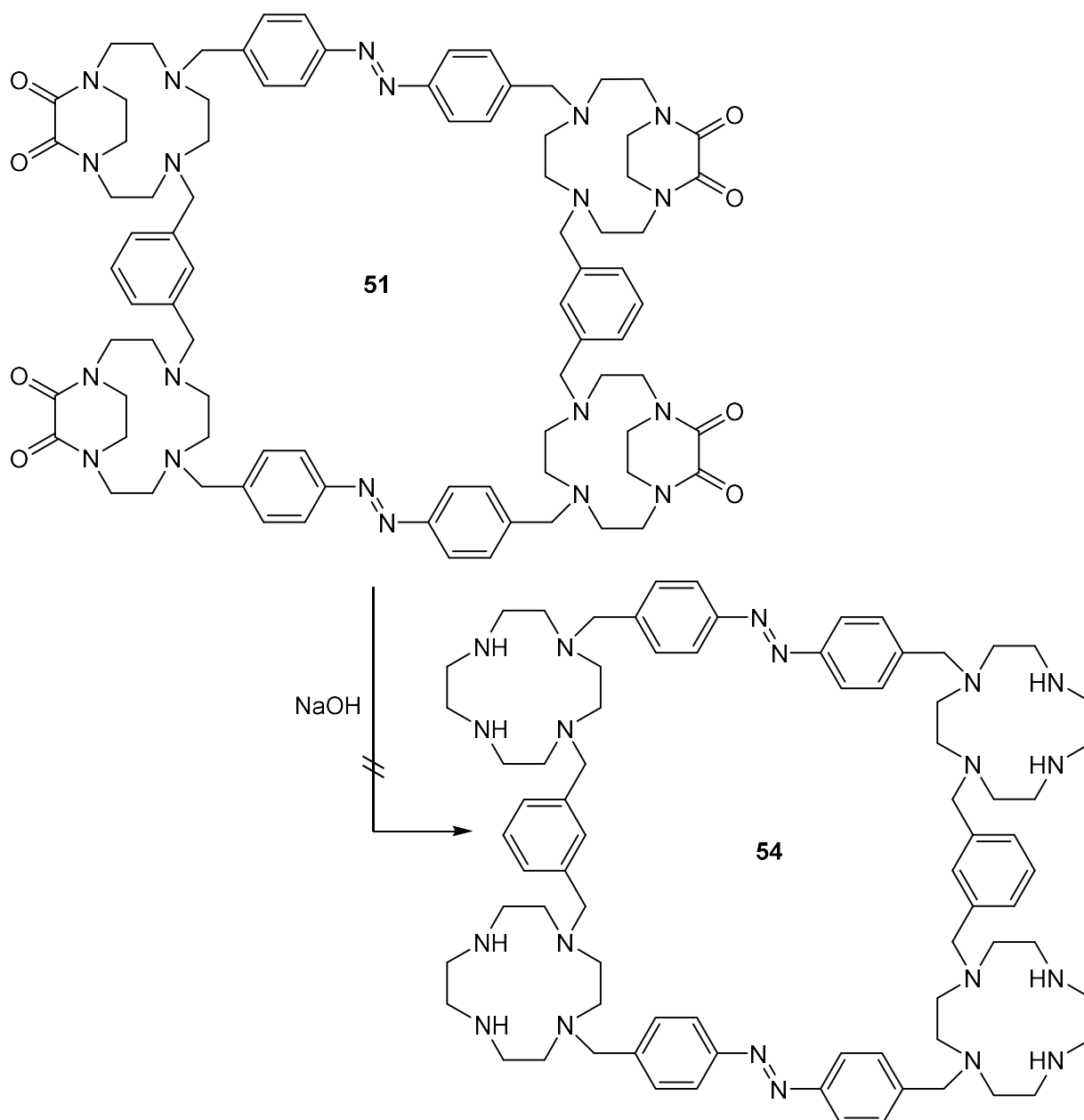


**Abb. 4.5:** Synthese des Oxamid-geschützten Makrozyklus **51** ausgehend vom Oxamid-„Ohrwärmer“ **13** durch Reaktion mit 1,3-Bis(bromomethyl)benzol (**53**).

Anschließend mussten die Oxamidschutzgruppen abgespalten werden, was im nächsten Abschnitt besprochen wird.

### 4.2.3 Versuche zur Abspaltung der Oxamidschutzgruppen

Die Abspaltung der Oxamidschutzgruppen stellte eine Schwierigkeit aufgrund der hohen Stabilität dar. Analog zum etherverbrückten Makrozyklus **12** sollte die Entschützung des *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **51** unter basischen Bedingungen erfolgen (vgl. **Abb. 4.6**). Dabei wurde die Konzentration der Base, die Reaktionstemperatur und -dauer variiert. **Tab. 4.1** zeigt die Reaktionsbedingungen zur Darstellung des entschützten Makrozyklus **54**.



**Abb. 4.6:** Versuche zur Abspaltung der Oxamidschutzgruppe mit wässriger Natronlauge ausgehend vom Makrozyklus **51**. In **Tab. 4.1** sind die getesteten Reaktionsbedingungen gezeigt.



**Tab. 4.1:** Verschiedene Reaktionsbedingungen zur Abspaltung der Oxamidschutzgruppen ausgehend vom Makrozyklus **51** (vgl. **Abb. 4.6**).

Nr.	Reagenzien	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
1.	NaOH (2 M)	90 °C, 24 h	Produkt + Zersetzung
2.	NaOH (3 M)	90 °C, 24 h	Produkt + Zersetzung
3.	NaOH (5 M)	90 °C, 24 h	Produkt + Zersetzung
4.	NaOH (5 M)	90 °C, 5 h	kein Produkt
5.	NaOH (5 M)	70 °C, 24 h	kein Produkt
6.	KOH (5 M) in MeOH	Raumtemp., 24 h	kein Produkt
7.	KOH (5 M) in MeOH	60 °C, 24 h	kein Produkt
8.	KOH (5 M) in MeOH	90 °C, 24 h	Produkt + Zersetzung

Zuerst wurden verschiedene Konzentrationen an Natronlauge (zwei-, drei- und fünfmolar) bei 90 °C getestet (Nr. 1-3). In allen drei Fällen konnte nach 24 Stunden das Produkt per MALDI-MS nachgewiesen werden. Zusätzlich konnten jedoch auch Zersetzungsprodukte bzw. teils entschützte Spezies detektiert werden, was außerdem durch NMR-Spektroskopie bestätigt wurde. Mit zunehmender Konzentration der Natronlauge wurden mehr Zersetzungsprodukte und weniger teils entschützte Spezies nachgewiesen. Dabei wurden oft Peaks im MALDI-MS-Spektrum ermittelt, welche wenige Massenzahlen größer waren als das Produkt **54**, was beispielsweise dafür spricht, dass der Makrozyklus an einer Stelle unter Addition eines Hydroxidions aufgebrochen wird. In keinem Fall wurde lediglich das Produkt ohne Nebenprodukte detektiert, was dazu führte, dass der Ansatz verworfen werden musste. Eine Aufreinigung des Produkts ist aufgrund der hohen Polarität der freien Amine schwierig. Eine erneute Boc-Schützung der gesamten Reaktionsmischung wurde nicht verfolgt, da die vielen verschiedenen und teils ähnlichen Zersetzungsprodukte ebenfalls geschützt und schwer abzutrennen sein würden.

In den nächsten beiden Tests wurden bei fünfmolarer Natronlauge die Reaktionszeit bzw. Reaktionstemperatur verringert (Nr. 4-5). In beiden Fällen konnte kein Produkt aus der basischen Reaktionsmischung mit Chloroform oder anderen organischen Lösungsmitteln extrahiert werden, was gut an der Farbe der Azoverbindungen erkennbar war. Dass lediglich die wässrige Phase orangegelblich war, lässt darauf schließen, dass die Entschützung nur zum Teil abläuft und geladene bzw. hochpolare Zwischenstufen vorliegen. Im Vergleich zu den ersten Ansätzen ist für eine vollständige Abspaltung der Oxamidschutzgruppen somit eine hohe Reaktionstemperatur und -dauer entscheidend.

Abschließend erfolgte noch ein Austausch der wässrigen Natronlauge durch methanolische Kalilauge (Nr. 6-8). Durch die Verwendung des organischen Lösungsmittels konnte eine bessere Löslichkeit des Edukts **51** erreicht werden, während gleichzeitig stärkere Nukleophile durch die sich im Gleichgewicht befindenden Methanolate vorliegen. Die Tests zeigten jedoch einen ähnlichen Verlauf wie zuvor. Bei Verringerung der Temperatur auf 60 °C bzw. Raumtemperatur konnte kein Produkt nachgewiesen werden. Bei 90 °C hingegen wurden erneut das Produkt **54** sowie verschiedene Zersetzungsprodukte im MALDI-MS detektiert.

Wie zu erwarten war, führte die Abspaltung der Oxamidschutzgruppen auch beim *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **51** zu Problemen. Durch die hohe Stabilität konnte keine vollständige Entschützung ohne gleichzeitiges Auftreten von Zersetzungen des Produkts beobachtet werden. Weitere Versuche, die Oxamidschutzgruppen an dieser Stelle durch Variation der Reaktionsbedingungen abzuspalten, wurden nicht unternommen. Stattdessen sollte die Darstellung des *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **54** durch die Verwendung von Boc-Schutzgruppen erfolgen, da diese bereits erfolgreich für die Synthese des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** eingesetzt werden konnten.

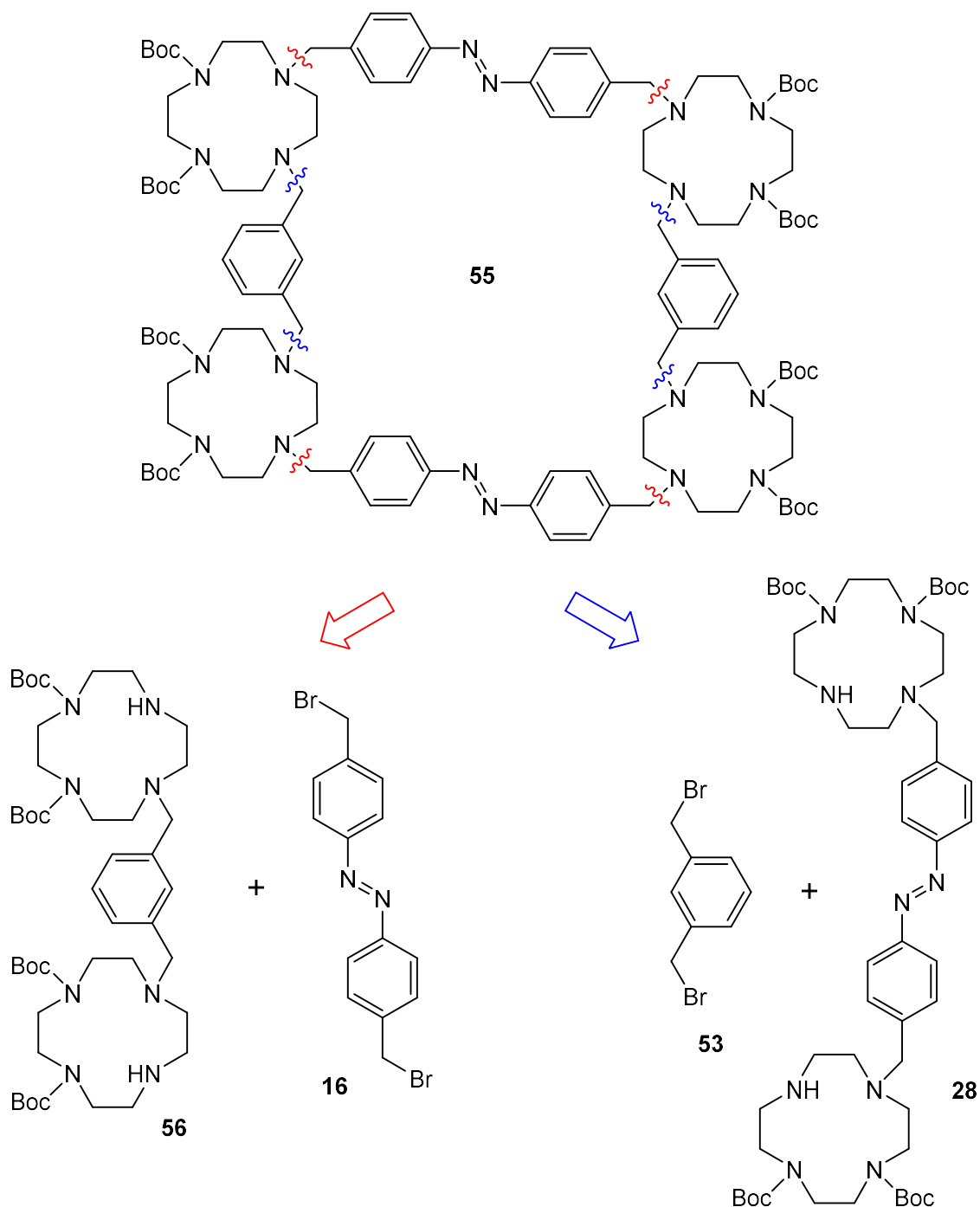
### 4.3 Boc-geschützter Makrozyklus 55

Nachdem die Abspaltung der Oxamidschutzgruppen nicht erfolgreich war, wurde ein Umweg über Boc-Schutzgruppen analog zum Diethylether-verbrückten Makrozyklus **26** verfolgt. Die Abspaltung verläuft unter deutlich mildereren Bedingungen und sollte auch beim *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **55** möglich sein. Die selektive *N1,N4*-Schützung der Cycleneinheiten wurde dabei über den in Abschnitt **3.3.1** beschriebenen Weg erreicht, der eine Abspaltung der

Oxamidschutzgruppen vor der Makrozyklisierung vorsieht. Nachfolgend soll die Syntheseplanung besprochen werden.

### 4.3.1 Syntheseplanung

Die Darstellung des Boc-geschützten, *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **55** kann prinzipiell wieder über zwei Wege erfolgen, wobei die retrosynthetische Spaltung jeweils in Benzylstellung zur Azobenzoleinheit bzw. zur *m*-Xylol-Brücke stattfindet (vgl. **Abb. 4.7**).



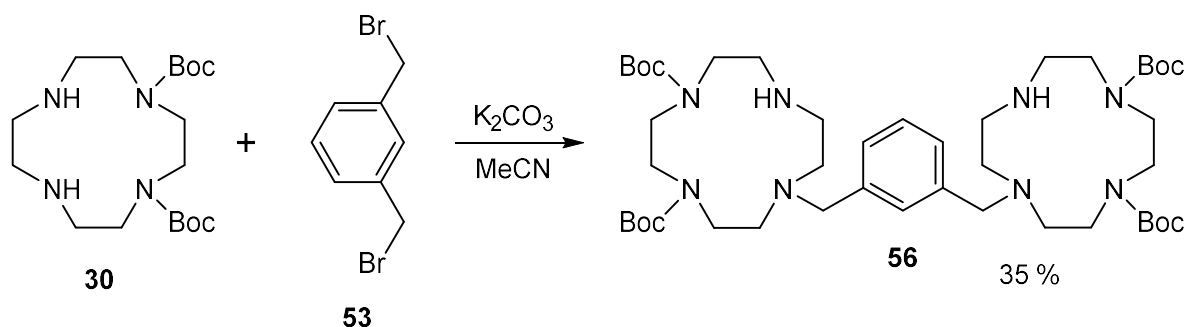
**Abb. 4.7:** Zwei mögliche Wege den Boc-geschützten Makrozyklus **55** retrosynthetisch zu zerlegen.

Eine Möglichkeit besteht darin, die *m*-Xylol-Brücke erst im Schritt der Makrozyklisierung aufzubauen (vgl. **Abb. 4.7**, blau). Die retrosynthetische Betrachtung führt dabei zum 1,3-Bis(brommethyl)benzol (**53**) und zum Boc-geschützten Precursor **28**, dessen erfolgreiche Darstellung bereits in Abschnitt **3.3.2** besprochen wurde (vgl. **Abb. 3.27**). Der zweite Weg sieht die Synthese eines neuen Precursors **56** vor, welcher aus zwei Diboc-Cycleneinheiten und einer *m*-Xylol-Brücke aufgebaut ist und anschließend mit dem Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazan (**16**) umgesetzt werden kann (vgl. **Abb. 4.7**, rot). Analog zum Precursor **28** sollte sich auch der Precursor **56** ausgehend vom Diboc-Cyclen **30** erhalten lassen können. Dabei muss möglicherweise erneut ein Umweg über das dreifachgeschützte Diboc-TFA-Cyclen **33** gegangen werden, sofern es zur Bildung von schwer abzutrennenden Nebenprodukten kommt.

Im nächsten Abschnitt wird die Synthese des Precursors **56** besprochen. Anschließend sollten beide zuvor besprochenen Wege zur Darstellung des Makrozyklus **55** getestet und miteinander verglichen werden.

### 4.3.2 Synthese des Precursors **56**

Die Synthese des Precursors **56** sollte ausgehend vom Diboc-Cyclen **30**, dessen Darstellung bereits in Abschnitt **3.3.2** besprochen wurde, erfolgen. Um die Bildung von Nebenprodukten durch Mehrfachsubstitution möglichst gering zu halten, wurde das 1,3-Bis(brommethyl)benzol (**53**) innerhalb von 15 Stunden zugegeben. Dennoch konnten per MALDI-MS einige Nebenprodukte, wie zweifach verbrückte bzw. längerkettige Derivate, nachgewiesen werden. Diese ließen sich jedoch säulenchromatographisch gut abtrennen, wodurch der Boc-geschützte Precursor **56** in einer Ausbeute von 35 % erhalten werden konnte (vgl. **Abb. 4.8**).

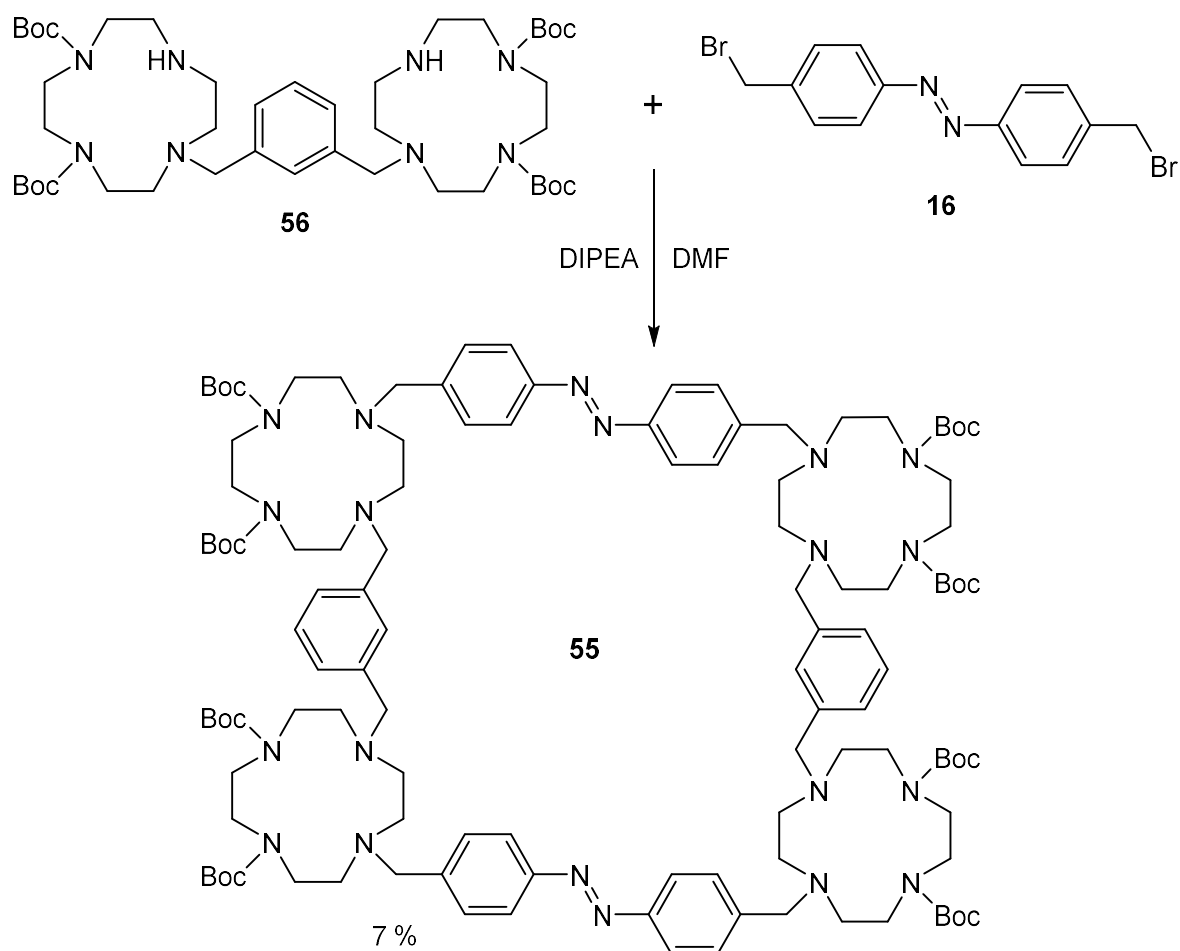


**Abb. 4.8:** Synthese des Precursors **56** ausgehend vom Diboc-Cyclen **30** und 1,3-Bis(brommethyl)benzol (**53**).

Die Ausbeute ließe sich höchstwahrscheinlich durch den Einsatz der Trifluoracetylenschutzgruppe des dreifachgeschützten Diboc-TFA-Cyclens **33** analog zur Darstellung des Precursors **28** deutlich erhöhen, da mögliche Mehrfachsubstitutionen unterbunden werden. Die beiden zusätzlichen Reaktionsschritte führen jedoch zu einem erhöhten Zeitaufwand, weshalb auf diesen Schritt an dieser Stelle verzichtet wurde. Der Precursor **56** sollte zuerst für die Darstellung des Makrozyklus **55** getestet werden, bevor mögliche Syntheseoptimierungen vorgenommen werden.

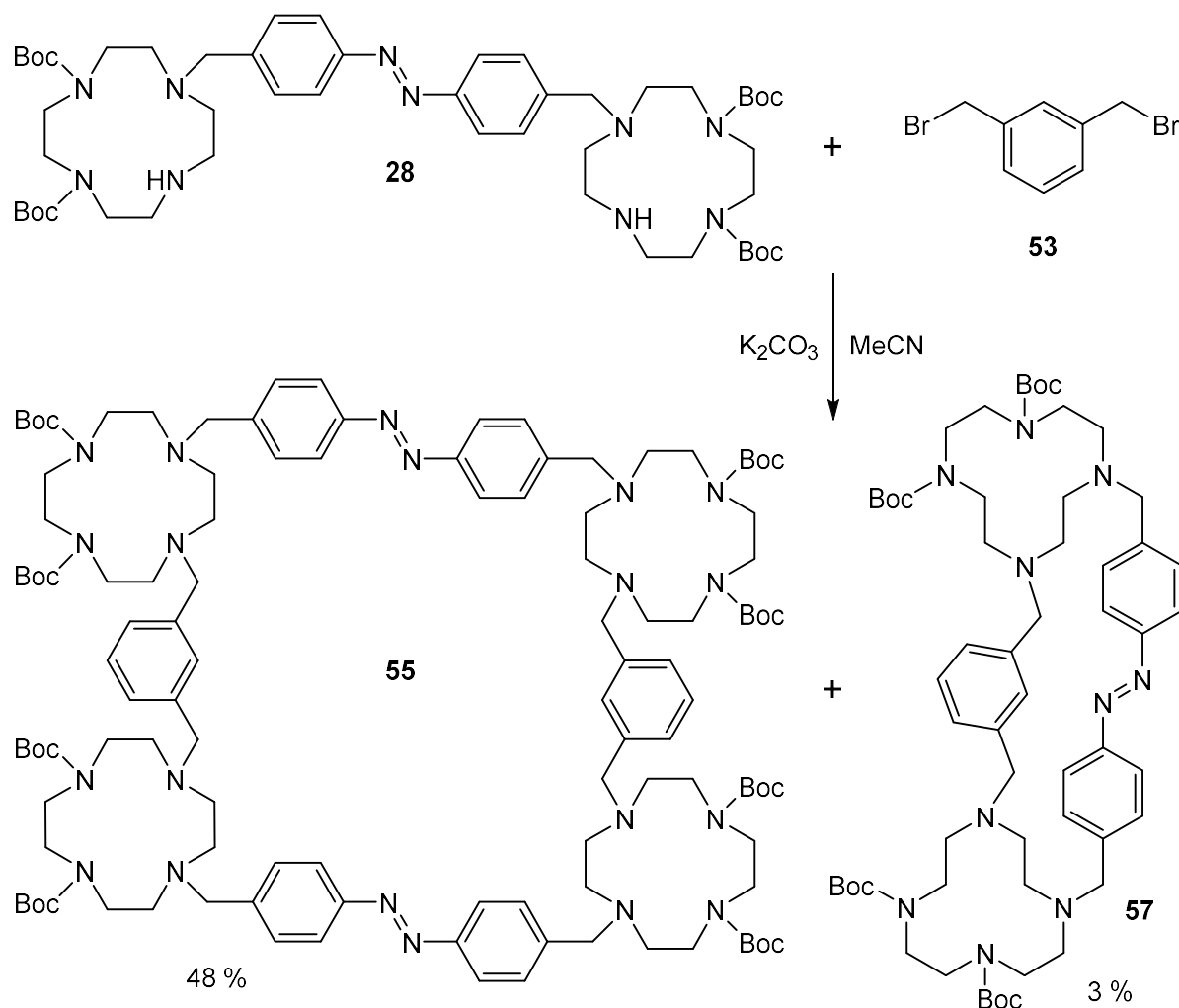
### 4.3.3 Synthese des Boc-geschützten Makrozyklus **55**

Die Darstellung des Boc-geschützten, *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **55** sollte auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Im ersten Schritt wurde der Syntheseweg ausgehend vom zuvor dargestellten Precursor **56** und Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**) untersucht. Dafür wurde das bromierte Azobenzol **16** in DMF und DIPEA vorgelegt und der Precursor **56** innerhalb von zwölf Stunden zugegeben. Durch die langsame Zugabe sollte die Konzentration in Lösung möglichst geringgehalten werden, um die Bildung von Oligo- bzw. Polymeren zu verringern. Nach insgesamt 24 Stunden Reaktionszeit konnte das Produkt **55** per MALDI-MS nachgewiesen und durch Säulenchromatographie isoliert werden. Die Ausbeute betrug jedoch lediglich 7 % (vgl. **Abb. 4.9**). Weder das direkte Zusammengeben beider Komponenten, das bei der Synthese des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **12** zu einer Erhöhung der Ausbeute führte (vgl. **Abb. 3.15**), noch die Verwendung von Acetonitril und Kaliumcarbonat brachten eine Verbesserung der Ausbeute. Trotz gezielter Reaktionsführung konnte die Bildung von zahlreichen Oligo- bzw. Polymeren beobachtet werden, was durch das Ausfallen unlöslicher Feststoffe aus der Reaktionslösung auffiel.



**Abb. 4.9:** Synthese des Boc-geschützten Makrozyklus **55** ausgehend vom Precursor **56** und Bis(4-(bromomethyl)phenyl)diazen (**16**).

Anschließend sollte die Reaktion ausgehend vom Precursor **28**, dessen Synthese im Abschnitt **3.3.2** vorgestellt wurde, durchgeführt werden. Analog zu einigen bisherigen Makrozyklisierungen wurde das Edukt **28** unter hoher Verdünnung in Acetonitril gelöst und mit Kaliumcarbonat versetzt. Das 1,3-Bis(bromomethyl)benzol (**53**) wurde anschließend bei 65 °C innerhalb von zwölf Stunden hinzugegeben. Eine säulenchromatographischer Aufreinigung lieferte das Produkt **55** in einer Ausbeute von bis zu 48 % (vgl. **Abb. 4.10**). Das ist die höchste Ausbeute, die innerhalb dieser Arbeit für die Darstellung von Makrozyklen erreicht werden konnte. Für Makrozyklisierungen aus vier Komponenten und in Anbetracht der Tatsache, dass kein Templat verwendet wurde, ist diese Ausbeute wider Erwarten hoch. Dies spricht für eine sehr gute Vororientierung des Precursors **28** in Bezug auf den Makrozyklus **55**. Zusätzlich konnte der Makrozyklus **57**, welcher sich als Dimer aus den beiden eingesetzten Monomeren gebildet hat, in einer deutlich geringeren Ausbeute von maximal 3 % isoliert werden.



**Abb. 4.10:** Synthese des Boc-geschützten Makrozyklus **55** ausgehend vom Precursor **28** und 1,3-Bis(bromomethyl)benzol (**53**). Zusätzlich konnte das Dimer **57** erhalten werden.

Die hohe Ausbeute von 48 % führt dazu, dass der zweite vorgestellte Syntheseweg zur Darstellung des Makrozyklus **55** ausgehend vom Precursor **28** gegenüber dem ersten deutlich zu bevorzugen ist. Obwohl die Precursorsynthese zwei Reaktionsschritte mehr erfordert, konnte die Ausbeute ausgehend vom Diboc-Cyclen **30** über alle Schritte von 2 % auf 34 % gesteigert werden. Der Precursor **56** scheint demnach eine sehr schlechte Vororientierung in Bezug auf den Makrozyklus **55** in Lösung zu besitzen, sodass die Bildung von Oligo- bzw. Polymeren bevorzugt abläuft. Eine Syntheseoptimierung des Precursors **56** wurde aus diesem Grund nicht weiter verfolgt.

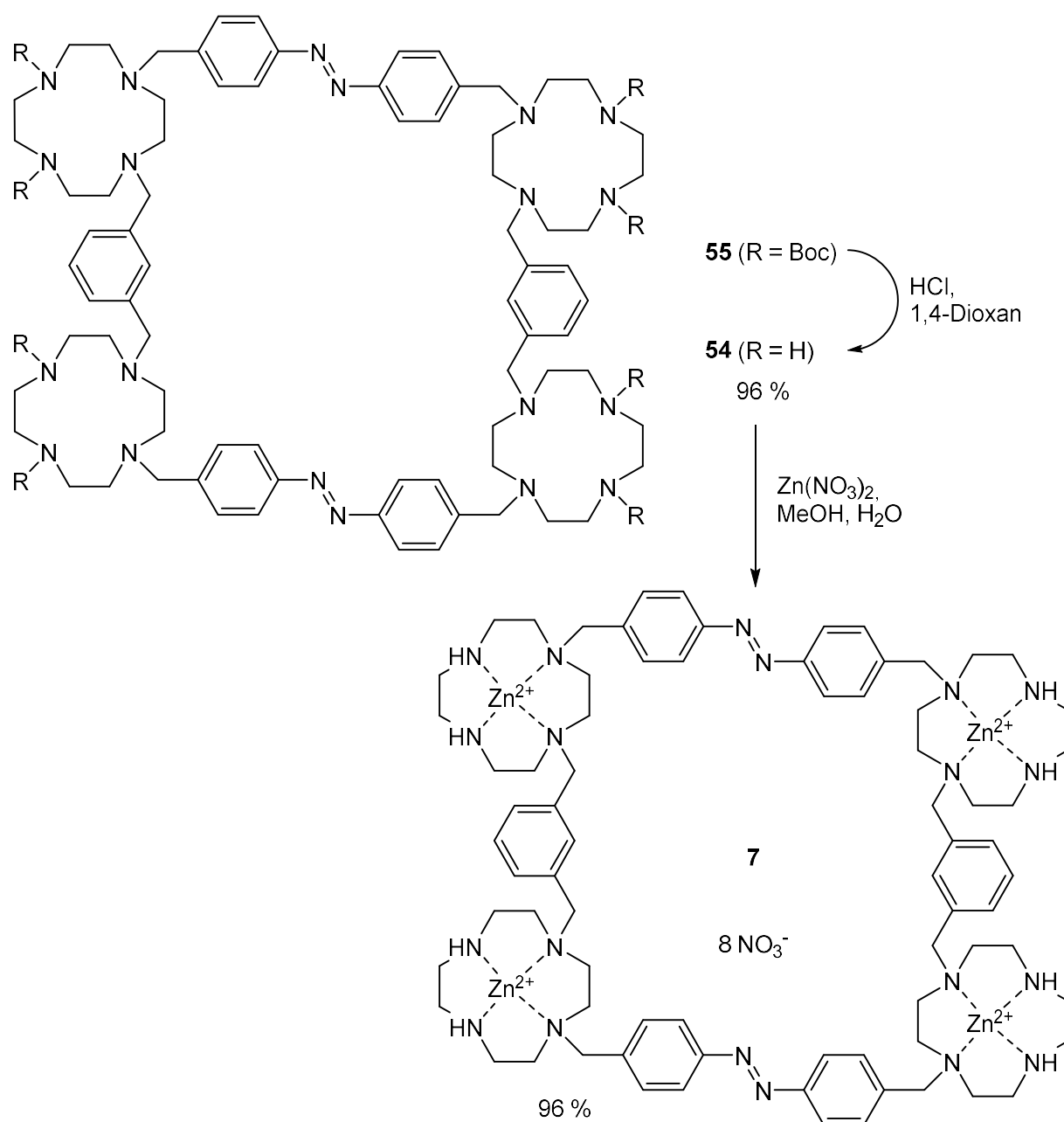
Im nächsten Schritt sollte die Entschützung des Makrozyklus **55** sowie die anschließende Einlagerung der Zinkionen erfolgen. Der Makrozyklus **57** wurde ebenfalls weiter umgesetzt.

#### 4.3.4 Abspaltung der Boc-Schutzgruppen und Einlagerung der Zinkionen

Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppen wurde analog zum Diethylether-verbrückten Makrozyklus **26** durchgeführt (vgl. Abschnitt **3.3.6**). Dafür wurde der Boc-geschützte, *m*-Xylol-verbrückte Makrozyklus **55** mit einer Lösung aus Chlorwasserstoff in 1,4-Dioxan versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließender Umsetzung mit Natronlauge und Extraktion mit Chloroform konnte der entschützte Makrozyklus **54** in einer Ausbeute von 96 % erhalten werden (vgl. **Abb. 4.11**). Anschließend wurden die Zinkionen nach GEHL in die Cycleneinheiten eingelagert.<sup>[63]</sup> Dafür wurde der entschützte Makrozyklus **54** in Methanol gelöst, mit einer wässrigen Zinknitratlösung versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Der Zink-Makrozyklus **7** konnte nach Entfernen des Lösungsmittels in einer Ausbeute von 96 % erhalten werden (vgl. **Abb. 4.11**).

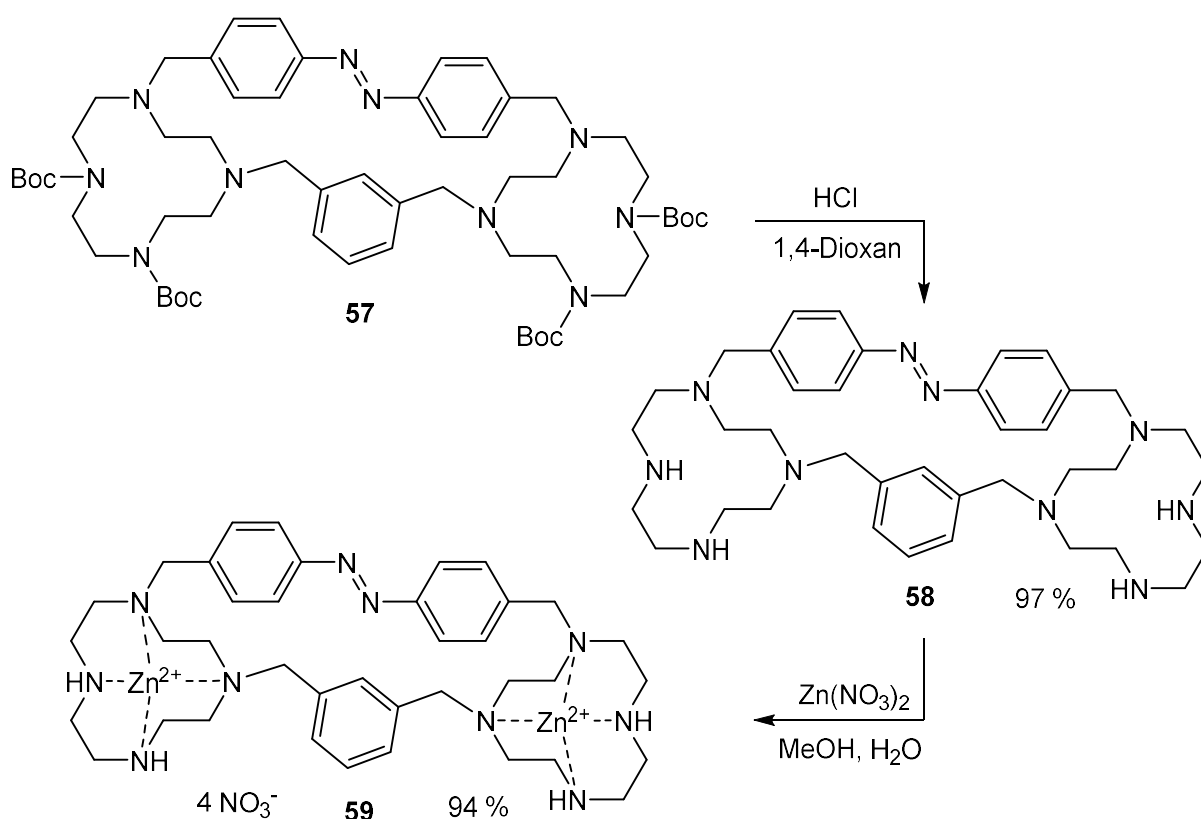
Wie auch bei den bisher vorgestellten Zink-Makrozyklen wurden erneut sehr breite Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet, welche eine genaue Auswertung nicht möglich machten. Über hochauflösende ESI-Massenspektrometrie konnten jedoch lediglich Signale vierfach komplexierte Zinkspezies detektiert werden, weshalb davon ausgegangen wurde, dass die Zinkionen vollständig in die Cycleneinheiten des *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **7** eingelagert sind.





**Abb. 4.11:** Zweistufige Synthese des Zink-Makrozyklus **7** ausgehend vom Boc-geschützten Makrozyklus **55**. Zuerst wurden die Boc-Schutzgruppen im sauren Milieu abgespalten und der entschützte Makrozyklus **54** anschließend mit Zinknitrat versetzt.

Entsprechend wurde mit dem Dimer **57** verfahren. Die Boc-Schutzgruppen wurden mit einer Lösung aus Chlorwasserstoff in 1,4-Dioxan abgespalten, was den entschützten Makrozyklus **58** in einer Ausbeute von 97 % lieferte. Anschließend wurde der Zink-Makrozyklus **59** durch Reaktion mit wässriger Zinknitratlösung in einer Ausbeute von 94 % dargestellt (vgl. **Abb. 4.12**). Die vollständige Einlagerung der Zinkionen in die Cycleneinheiten konnte über hochauflösende ESI-Massenspektrometrie bestätigt werden.



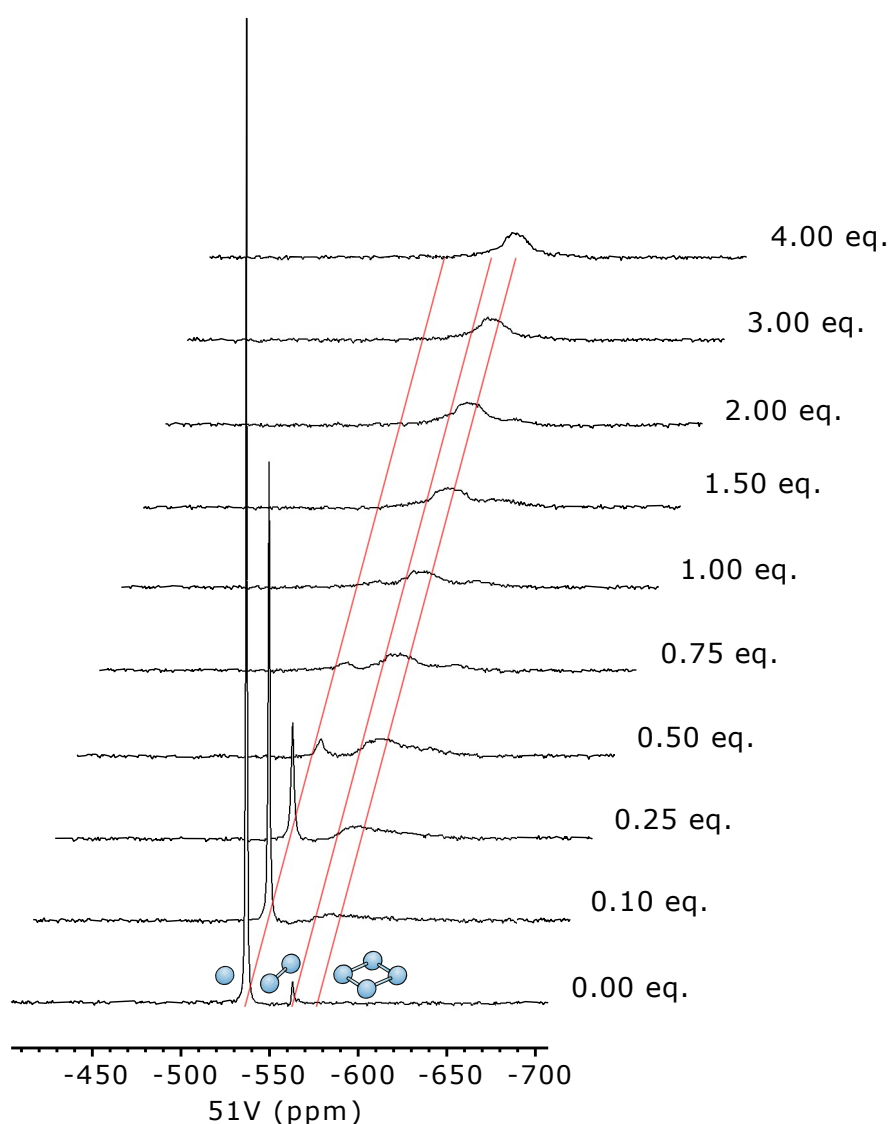
**Abb. 4.12:** Zweistufige Synthese des Zink-Makrozyklus **59** ausgehend vom Boc-Makrozyklus **57**. Zuerst wurden die Boc-Schutzgruppen im sauren Milieu abgespalten und der entschützte Makrozyklus **58** anschließend mit Zinknitrat versetzt.

Im Anschluss sollte die spektroskopische Untersuchung der beiden *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklen **7** und **59** vorgenommen werden.

#### 4.4 $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung

Die  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **7** erfolgte durch Titration der Rezeptorstammlösung zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung. Als Puffersubstanzen dienten CHES (pH = 9.5) und HEPES (pH = 7.5). Um den Anteil des *cis*-Rezeptors **7** zu minimieren, wurde die Stammlösung im Vorfeld für zwölf Stunden bei 60 °C temperiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren wurden direkt nach Zugabe der Rezeptorlösung aufgenommen. Als Standard für das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum diente DSS, während die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren indirekt auf das jeweilige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum referenziert wurden. Die genauen Konzentrationen der Stammlösungen sowie Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titrationsen sind in Abschnitt **9.3** aufgelistet.

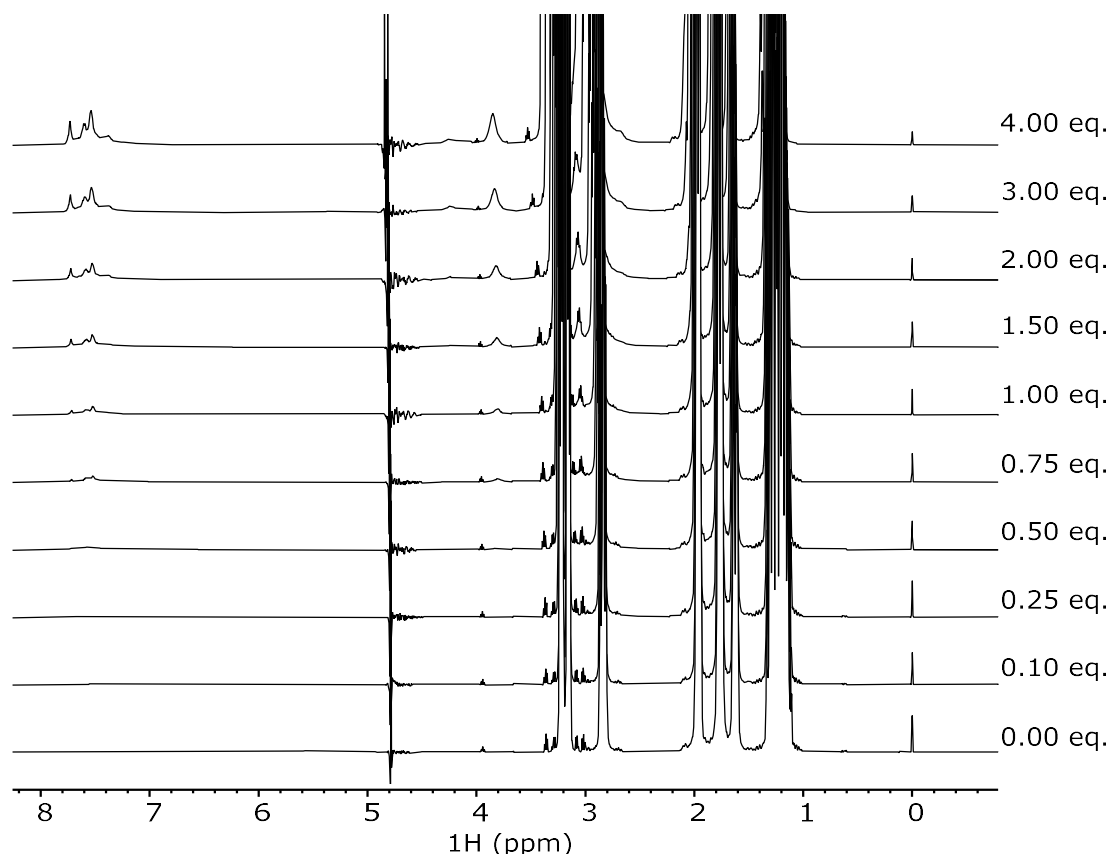
In **Abb. 4.13** ist die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Rezeptors **7** bei einem pH-Wert von ca. 9.5 gezeigt. Zu Beginn liegt hauptsächlich das Monovanadat bei -537 ppm vor, während bei -563 ppm noch ein kleiner Anteil des Divanadats zu erkennen ist. Mit Zugabe des Rezeptors verliert das Monovanadatsignal rasch an Intensität, unterliegt einem geringen Hochfeldshift und ist ab ca. 1.00 Äquivalenten nicht mehr zu erkennen. Das Divanadatsignal ist schon ab 0.10 Äquivalenten des Rezeptors nicht mehr zu sehen, jedoch kommt ein neues, sehr breites Signal mit einem Maximum bei ca. -576 ppm hinzu. Ab 0.75 Äquivalenten des Rezeptors **7** lässt sich zusätzlich ein breites Signal bei ca. -606 ppm beobachten. Bei höheren Rezeptorkonzentrationen verändern sich die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren nicht mehr wesentlich.



**Abb. 4.13:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **7** zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung (131 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ , pH = 9.5, 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{7}] = 0.00 \text{ bis } 6.00 \text{ mM}$  (0.00 bis 4.00 eq.),  $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ . Die roten Linien geben die Signallagen der freien Vanadatspezies (Mono-, Di- und Tetravanadat) wieder.

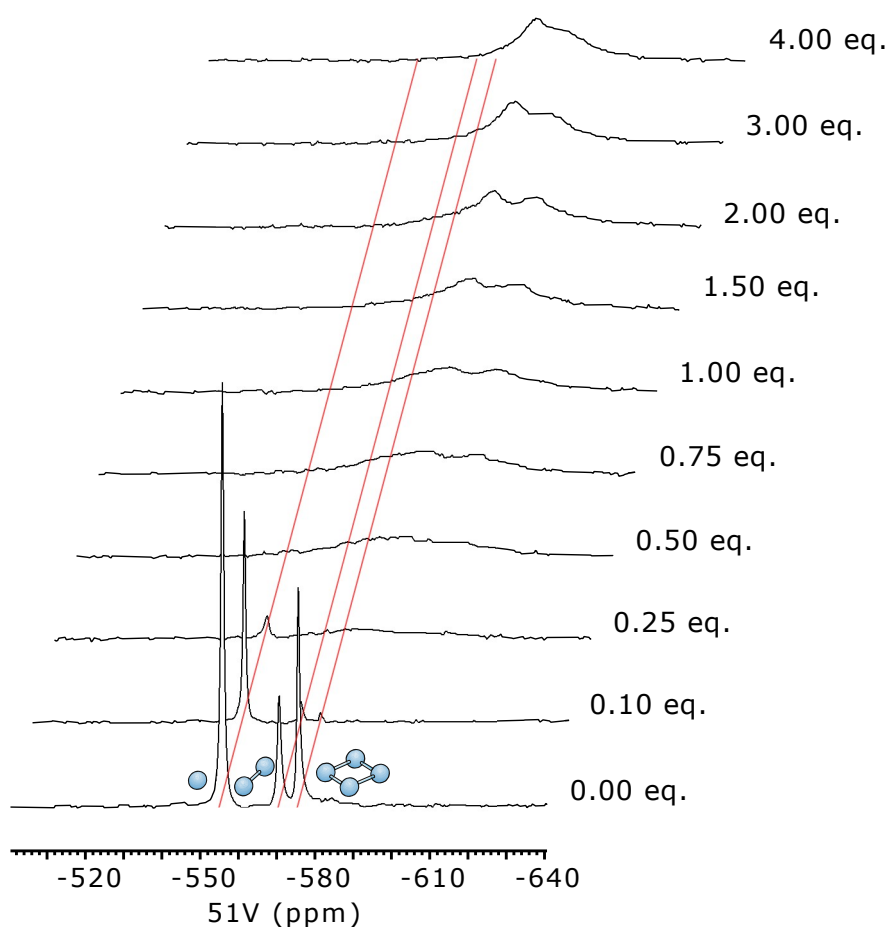
Wie zu erkennen ist, verändern sich die Signale im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum deutlich durch Zugabe des Rezeptors **7**. Es kann davon ausgegangen werden, dass es zu einer Koordination von Vanadatmolekülen durch die Zink-Cycleneinheiten kommt. Die Breite der neu hinzukommenden Signale deutet jedoch nicht auf das Vorliegen von einzelnen, definierten Vanadatspezies hin. Vielmehr ist ein vergleichbar langsames, dynamisches Gleichgewicht aus verschiedenen und verschieden koordinierten Vanadaten wahrscheinlich. Zusätzlich kommt es womöglich zur Bildung von Koordinationsoligo- bzw. -polymeren, was auch an einer allmählichen Bildung einer Festphase in allen Proben zu erkennen war.

Eine ähnliche Schlussfolgerung lassen auch die entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Titration zu (vgl. **Abb. 4.14**). Die ohnehin breiten Signale des Makrozyklus **7** werden durch das Vorliegen von Vanadaten in der Lösung noch breiter. Würde beispielsweise selektiv Tetravanadat in einer tennisballartigen Struktur komplexiert, würden durch die starre Konformation des Rezeptors schärfere Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erwartet werden.



**Abb. 4.14:**  $^1\text{H}$ -NMR-Titration des *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **7** zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ ,  $\text{pH} = 9.5$ , 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5$  mM,  $[\mathbf{7}] = 0.00$  bis 6.00 mM (0.00 bis 4.00 eq.),  $[\text{CHES}] = 100$  mM,  $[\text{NaOH}] = 50$  mM. Die Spektren wurden mit Lösungsmittelunterdrückung gemessen.

Auch die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **7** bei einem pH-Wert von ca. 7.5 mit dem HEPES-Puffer zeigt ähnliche Ergebnisse (vgl. **Abb. 4.15**). Die vorliegenden Signale für Mono-, Di- und Tetravanadat verlieren mit der Zugabe des Rezeptors sehr schnell an Intensität, sodass ab ca. 0.50 Äquivalenten die ursprünglichen Vanadatsignale nicht mehr zu erkennen sind. Stattdessen wird das Spektrum durch sehr breite, sich überlappende Signale zwischen -560 ppm und -620 ppm dominiert. Diese nehmen in ihrer Intensität bei höheren Rezeptorkonzentrationen zu, verändern sich ansonsten jedoch nicht signifikant.



**Abb. 4.15:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **7** zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung (131 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ , pH = 7.5, 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{7}] = 0.00$  bis  $6.00 \text{ mM}$  (0.00 bis 4.00 eq.),  $[\text{HEPES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ . Die roten Linien geben die Signallagen der freien Vanadatspezies (Mono-, Di- und Tetravanadat) wieder.

Allgemein lässt sich sagen, dass der *m*-Xylol-verbrückte Makrozyklus **7** nicht als Rezeptor zur gezielten Vanadatkondensation geeignet ist. Die Titrationsergebnisse legen die Schlussfolgerung nahe, dass der Rezeptor mit Vanadaten viele verschiedene Koordinationskomplexe bzw. -polymere bildet. Dabei ist es wahrscheinlich, dass sich der Makrozyklus in Wasser ähnlich anordnet wie der Diethylether-verbrückte Makrozyklus **6** (vgl. **Abb. 3.42**). Die lipophilen Azobenzoleinheiten liegen übereinander und lassen keinen

Hohlraum für die Komplexierung zu. Stattdessen ragen die hydrophilen Zink-Cycleneinheiten nach außen und bevorzugen unabhängig voneinander die Bildung von verschiedenen Koordinationskomplexen und -polymeren.

Anhand dieser Ergebnisse wurde auf eine Belichtung und dadurch induzierte *trans-cis*-Isomerisierung verzichtet. Analog zu den bisherigen Belichtungsexperimenten ist nicht zu erwarten, dass eine Konformationsänderung des Rezeptors **7** eine deutliche Veränderung des Vanadatgleichgewichts hervorruft.

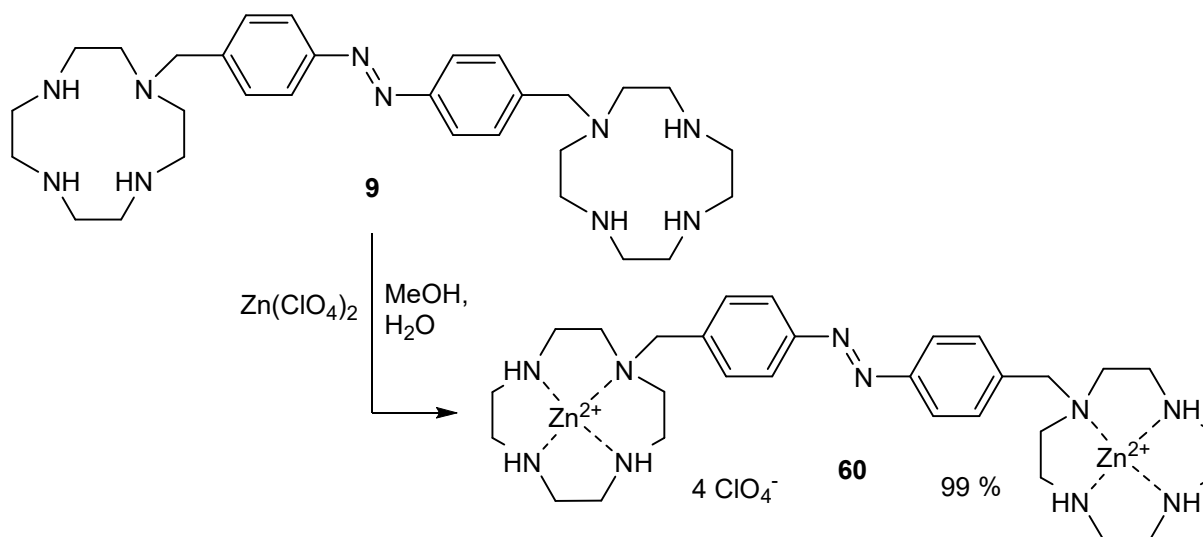
Außerdem wurde auf eine  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen des *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **59** verzichtet, was hauptsächlich auf die geringen Ausbeuten in der Synthese zurückzuführen ist. So konnten lediglich 3 % des Boc-geschützten Dimers **57** bei der Makrozyklisierung erhalten werden (vgl. **Abb. 4.10**). Die bisherigen Ergebnisse der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titrationen der anderen Rezeptoren rechtfertigen weder die zeitaufwendige Darstellung des Makrozyklus **59** im größeren Maßstab noch die Syntheseoptimierung der einzelnen Reaktionsschritte.

## 5 Organisch lösliche Rezeptoren

Die berechnete, bevorzugte Bildung des tennisballartigen Komplexes des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** konnte in Wasser nicht festgestellt werden. Dies kann hauptsächlich auf die Anordnung der lipophilen Azobenzoleinheiten zurückgeführt werden, welche in Wasser übereinander liegen und keinen Hohlraum für die Komplexierung eines Tetravanadatmoleküls zulassen (vgl. **Abb. 3.42**). Aus diesem Grund wurden  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen in einem organischen Lösungsmittel wie Acetonitril durchgeführt. Im organischen Lösungsmittel sollten sich sowohl die strukturelle Anordnung der Untereinheiten als auch das Koordinationsverhalten des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** verändern. Die organische Löslichkeit des Rezeptors sollte dabei durch gezielte Substitution der Gegenionen gewährleistet werden. Vor entsprechenden Umsalzungen mit dem aufwendig dargestellten Zink-Makrozyklus **6** sollten Testreaktionen und Untersuchungen mit dem Zink-„Ohrwärmer“ **5** vorgenommen werden.

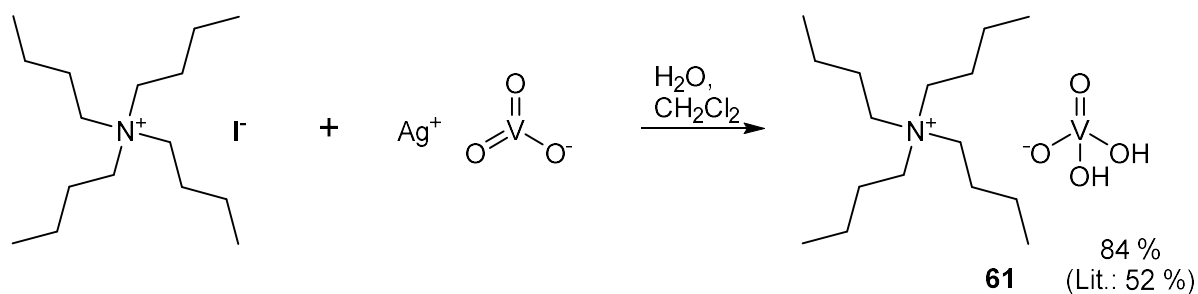
GEHL versuchte in Form der Zinktoluolsulfonat- und Zinkcyclohexanbutyrat-Salze eine entsprechende Löslichkeit des Zink-„Ohrwärmers“ **5** zu erreichen und konnte die beiden Komplexverbindungen erfolgreich darstellen. Jedoch stellte sie fest, dass trotz der organischen Gegenionen die beiden Rezeptoren nur schlecht in Acetonitril löslich waren.<sup>[63]</sup> Aus diesem Grund soll der Zinkperchlorat-„Ohrwärmer“ **60** dargestellt werden. Dieser wurde bereits 2006 von MAIE *et al.* erfolgreich synthetisiert und lässt sich laut BUCHHEIM-STEHN vollständig in Acetonitril lösen.<sup>[62,113]</sup>

Analog zu den bisherigen Synthesen der Zinkkomplexverbindungen wurde der „Ohrwärmer“ **9** in Methanol gelöst, mit der entsprechenden Menge an Zinkperchlorat-Hexahydrat versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte der Zinkperchlorat-„Ohrwärmer“ **60** in einer Ausbeute von 99 % erhalten werden (vgl. **Abb. 5.1**).



**Abb. 5.1:** Synthese des Zinkperchlorat-„Ohrwärmers“ **60** ausgehend vom „Ohrwärmer“ **9**.

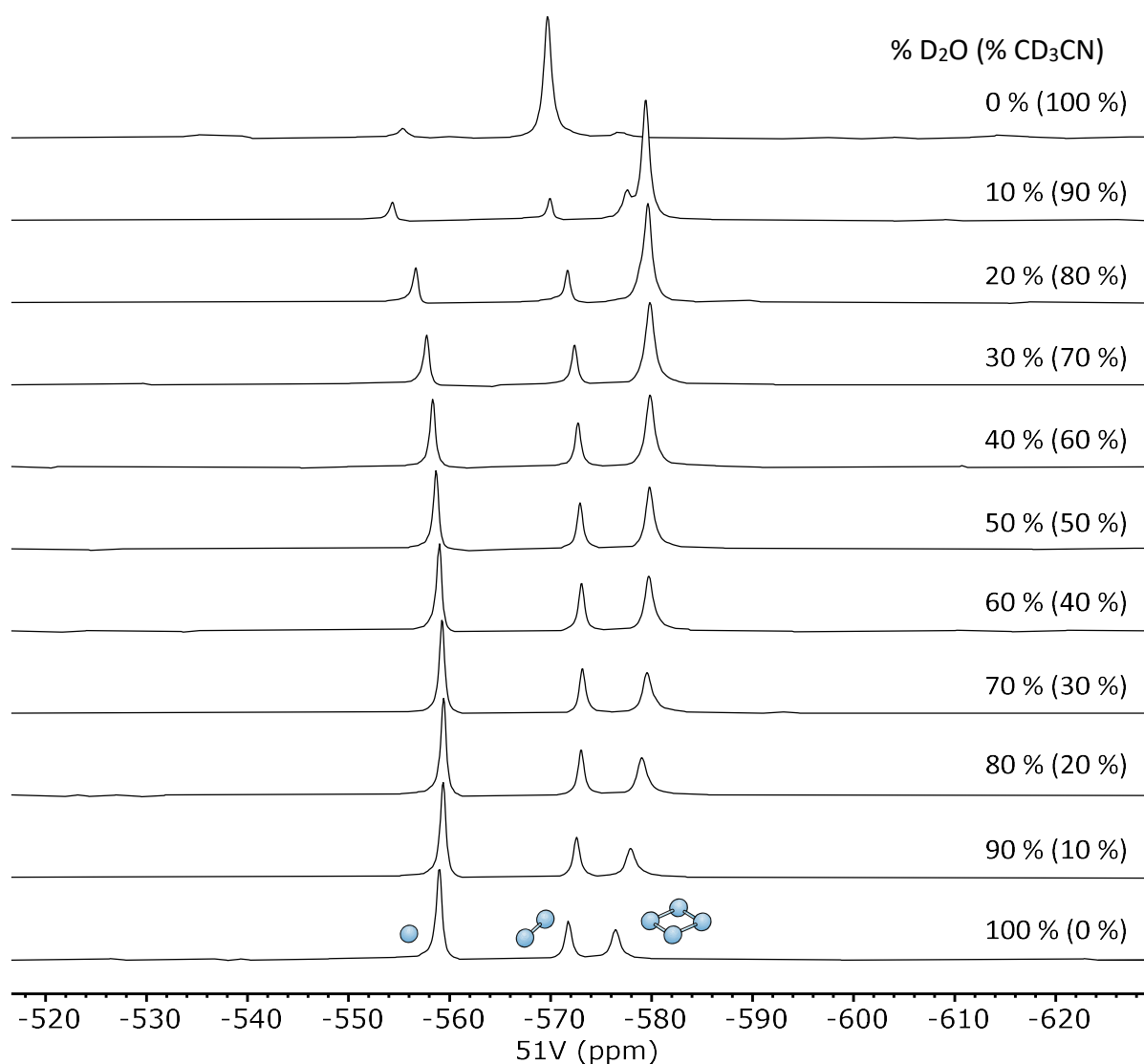
Tatsächlich konnte die vollständige Löslichkeit des Zinkperchlorat-„Ohrwärmers“ **60** in Acetonitril bestätigt werden. Da sich Natriumorthovanadat nicht in Acetonitril löst, wurde für die Titration ebenfalls organisch lösliches Vanadat benötigt. In der Literatur werden dafür oft Tetraalkylammoniumvanadate verwendet, welche sich aufgrund der lipophilen Kationen gut in polaren, organischen Lösungsmitteln lösen lassen.<sup>[114-117]</sup> Daher sollte nach ZHANG *et al.* das Tetrabutylammoniumorthovanadat (TBA-Vanadat, **61**) aus Silbermetavanadat und Tetrabutylammoniumiodid hergestellt werden.<sup>[117]</sup> Dafür wurden die beiden kommerziell erhältlichen Salze in einer Wasser-Dichlormethan-Mischung vorgelegt und nach einer Reaktionszeit von vier Tagen das ausgefallene Silberiodid abfiltriert. Die anschließende Aufarbeitung nach ZHANG *et al.* konnte nicht reproduziert werden. Diese sieht eine Trocknung des Produkts, gelöst in Dichlormethan, über Calciumchlorid vor.<sup>[117]</sup> Dabei wurde jedoch eine Zersetzung des Produkts beobachtet. Deshalb wurde das Salz **61** in ausreichend Wasser gelöst und lediglich mit Dichlormethan gewaschen. Eine Lyophilisation der wässrigen Phase lieferte anschließend das TBA-Vanadat **61** in einer Ausbeute von 84 % (vgl. **Abb. 5.2**).



**Abb. 5.2:** Synthese des TBA-Vanadats **61** ausgehend von Silbermetavanadat und Tetrabutylammoniumiodid, welche in Anlehnung an ZHANG *et al.* durchgeführt wurde.<sup>[117]</sup>



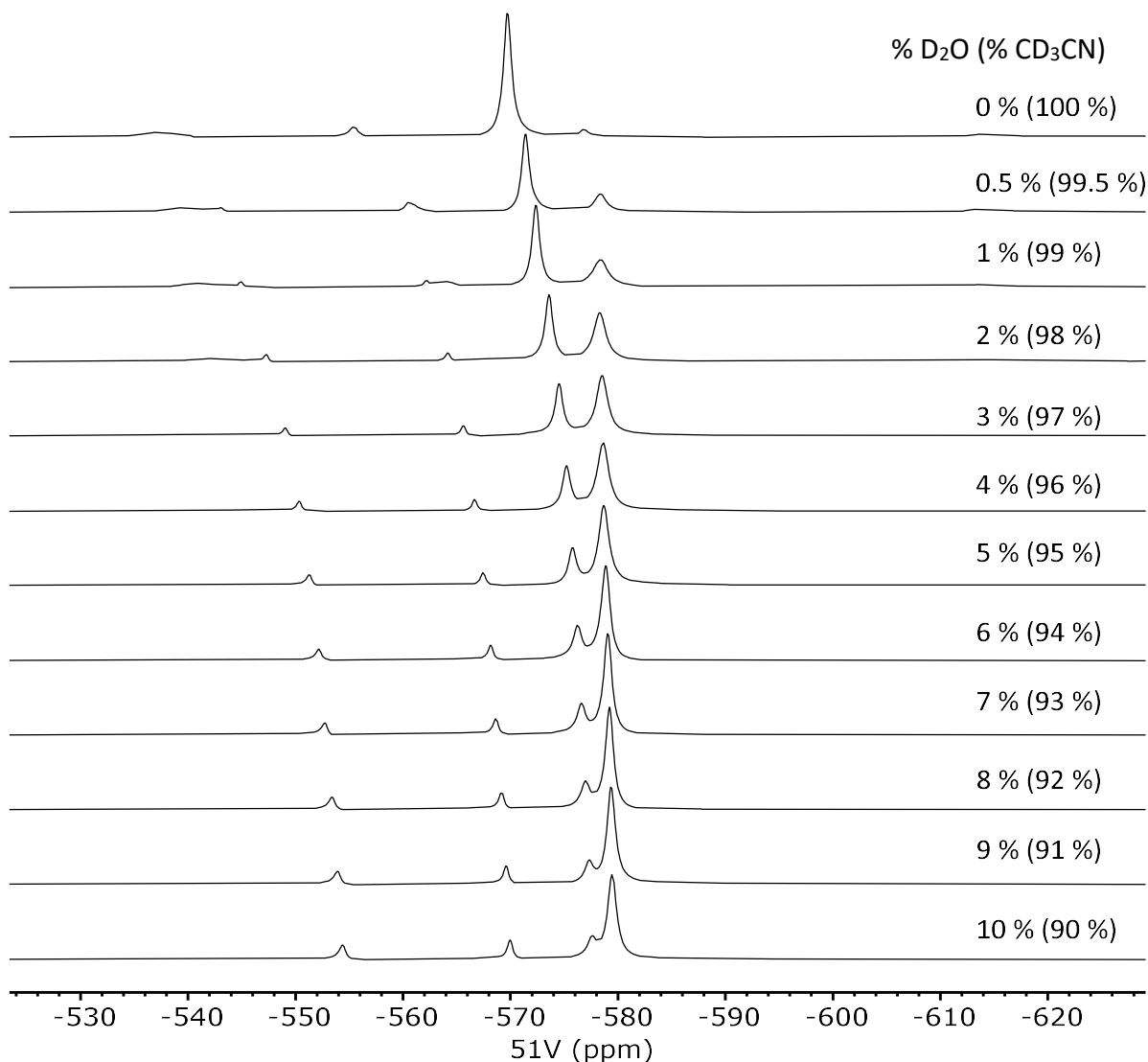
Im Gegensatz zum wässrigen Milieu weist das TBA-Vanadat **61** in Acetonitril im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum verschiedene Signale auf, wovon nicht eindeutig gesagt werden kann, um welche Spezies es sich handelt. Es gibt vergleichsweise wenig Literatur zu  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Vanadaten in organischen Lösungsmitteln. ZHANG *et al.* ordneten den Signalen des dargestellten TBA-Vanadats **61** die typischen Spezies von Mono-, Di-, Tetra- und Pentavanadat zu und gaben an, dass Acetonitril zu einem Tieffeldshift der Signale im Vergleich zu Wasser führt.<sup>[117]</sup> Ähnliche Ergebnisse fanden SLEBODNICK und PECORARO, welche gezielt den Lösungsmittelleffekt von Acetonitril auf den chemischen Shift im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum von Vanadaten untersuchten.<sup>[118]</sup> HAMILTON *et al.* hingegen beschreiben, dass in Acetonitril lediglich eine Vanadatspezies vorliegt und die unterschiedlichen Signale durch Ionenpaare hervorgerufen werden.<sup>[119,120]</sup> Da die angegebenen Spektren sich zum Teil jedoch von dem des in dieser Arbeit synthetisierten TBA-Vanadats **61** unterscheiden, sollte durch eine Messreihe von 100 % Wasser bis hin zu 100 % Acetonitril überprüft werden, um welche Signale es sich handelt. Dafür wurden elf Proben mit gleicher Vanadatkonzentration mit jeweils steigendem Acetonitrilgehalt (in 10 %-Schritten) angesetzt (vgl. **Abb. 5.3**). Die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren wurden indirekt auf das jeweils zusätzlich gemessene  $^1\text{H}$ -Spektrum referenziert, welches wiederum auf DSS bzw. Tetramethylsilan (TMS) referenziert wurde.



**Abb. 5.3:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren des Tetrabutylammoniumorthovanadats **61** in Abhängigkeit vom Wasser- bzw. Acetonitrilgehalt (131 MHz, 298 K,  $[\mathbf{61}] = 1.5 \text{ mM}$ ).

Bei einer TBA-Vanadatkonzentration von 1.5 mM liegen in reinem Wasser die drei typischen Signale für Mono- (-559 ppm), Di- (-572 ppm) und Tetravanadat (-576 ppm) vor. Bis hin zu ca. 30 % Acetonitril kommt es zu einem leichten Hochfeldshift der Signale, wobei dieser Trend mit weiter steigendem Acetonitrilgehalt wieder rückläufig ist. Außerdem verschiebt sich das Vanadatgleichgewicht in Richtung des zyklischen Tetravanadats, welches ab ca. 70 % Acetonitril die Hauptspezies ist. Diese Ergebnisse stehen bis hier hin sehr gut im Einklang mit denen von SLEBODNICK und PECORARO.<sup>[118]</sup> Die größte Änderung im Spektrum findet zwischen 90 % und 100 % Acetonitril statt. Bei 10 % Restwasser lassen sich noch die Signale der drei ursprünglichen Vanadatspezies identifizieren. Zusätzlich tritt jedoch ein neues Signal als linke Schulter des Tetravanadatsignals bei ca. -577 ppm auf. Um den Verlauf weiter zu beobachten,

wurde eine zweite Messreihe zwischen 90 % und 100 % Acetonitril in kleineren Abständen durchgeführt (vgl. **Abb. 5.4**).



**Abb. 5.4:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren des Tetrabutylammoniumorthovanadats **61** in Abhängigkeit vom Wasser- bzw. Acetonitrilgehalt (131 MHz, 298 K,  $[\mathbf{61}] = 1.5 \text{ mM}$ ).

Tatsächlich lässt sich nun erkennen, dass das neue Signal bis hin zu 100 % Acetonitril immer weiter an Intensität gewinnt und zur Hauptspezies wird. Das Monovanadatsignal wird im Laufe der Messreihe immer breiter und ist zum Ende hin nicht mehr zu erkennen. Stattdessen liegen zwei breite Signale bei -537 ppm und -614 ppm vor. Die Signale für Di- und Tetravanadat sind in reinem Acetonitril noch mit geringem Anteil bei -555 ppm und -577 ppm zu beobachten.

Welche Vanadatspezies das neue Hauptsignal mit einem chemischen Shift von ca. -569 ppm in 100 % Acetonitril hervorruft, kann anhand der durchgeführten Messreihen nicht bestimmt werden. Die Ergebnisse von HAMILTON *et al.* legen jedoch nahe, dass es sich hierbei um ein

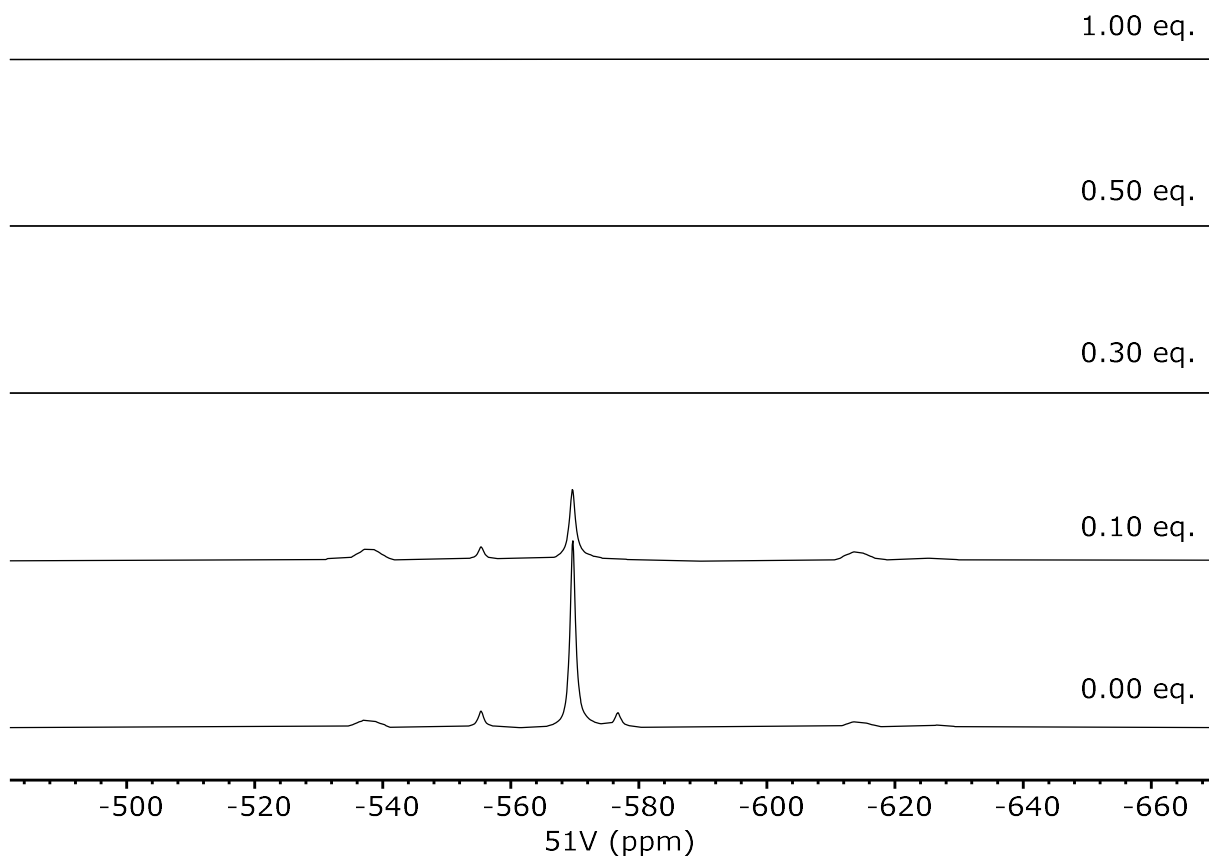
zyklisches Trivanadat ( $V_3O_9^{3-}$ ) handelt, welches sie kristallisieren und über Röntgenstrukturanalyse charakterisieren konnten.<sup>[119]</sup> Das Hauptsignal bei -569 ppm wiesen sie dem Ionenpaar  $\{[(C_4H_9)_4N](V_3O_9)\}^{2-}$  zu. Im wässrigen Medium hingegen liegt kein zyklisches Trivanadat vor, während ein lineares Trivanadat zum Teil beobachtet werden kann.<sup>[57,121]</sup> Die beiden breiten Signale bei -537 ppm und -614 ppm deuten auf ein bizyklisches Pentavanadat ( $V_5O_{14}^{3-}$ ) hin.<sup>[119,120,122]</sup>

Als nächstes sollte über  $^{51}V$ -NMR-Spektroskopie überprüft werden, welchen Einfluss der Zinkperchlorat-„Ohrwärmer“ **60** auf die in Acetonitril vorliegenden Vanadatspezies hat. Dafür wurde eine konstante Menge an TBA-Vanadat **61** in Acetonitril gelöst und mit unterschiedlichen Mengen an Rezeptorlösung versetzt. Die  $^1H$ - und  $^{51}V$ -NMR-Spektren wurden im Anschluss direkt aufgenommen. Als Standard für das  $^1H$ -NMR-Spektrum diente TMS, während die  $^{51}V$ -NMR-Spektren indirekt auf das jeweilige  $^1H$ -NMR-Spektrum referenziert wurden. Die Stammlösung des Zinkperchlorat-„Ohrwärmers“ **60** wurde im Vorfeld über Nacht bei 60 °C temperiert, um ein Vorliegen der *cis*-Spezies auszuschließen. Die genauen Konzentrationen der Stammlösungen sowie Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titrationsreihen sind in Abschnitt **9.3** aufgelistet.

**Abb. 5.5** zeigt die  $^{51}V$ -NMR-Spektren der Titrationsreihe. Mit Zugabe des Rezeptors **60** nimmt die Intensität der Vanadatsignale drastisch ab. Bei 0.1 Äquivalenten ist das vermeintliche Tetravanadatsignal bei -577 ppm nicht mehr zu erkennen. Auch das Hauptsignal bei -569 ppm verliert deutlich an Intensität, wohingegen die restlichen Signale sich nicht wesentlich verändern. Ab 0.3 Äquivalenten konnte kein Vanadatsignal mehr detektiert werden und es ist nur noch eine Basislinie zu erkennen. Dieses Verhalten änderte sich bis 1.0 Äquivalenten nicht mehr, sodass die Titrationsreihe vorzeitig abgebrochen wurde.

Zurückzuführen sind diese Ergebnisse auf die Bildung einer Festphase bei Zugabe der Rezeptorlösung. Der Zinkperchlorat-„Ohrwärmer“ **60** koordiniert somit die Vanadatspezies, jedoch sind die entstehenden Koordinationskomplexe unlöslich in Acetonitril. Dass das Tetravanadatsignal im Gegensatz zu den übrigen Signalen bereits bei 0.1 Äquivalenten des Rezeptors **60** nicht mehr zu beobachten war, könnte einen Hinweis auf die erneute Bildung eines tennisballartigen Tetravanadatkomplexes geben. Falls dieser mit ausgefallen sein sollte, müsste der Komplex für eine Ladungskompensation vier weitere Anionen, wie beispielsweise

Perchloratanionen, besitzen. Diese hohe Polarität könnte zur Unlöslichkeit im organischen Lösungsmittel führen.

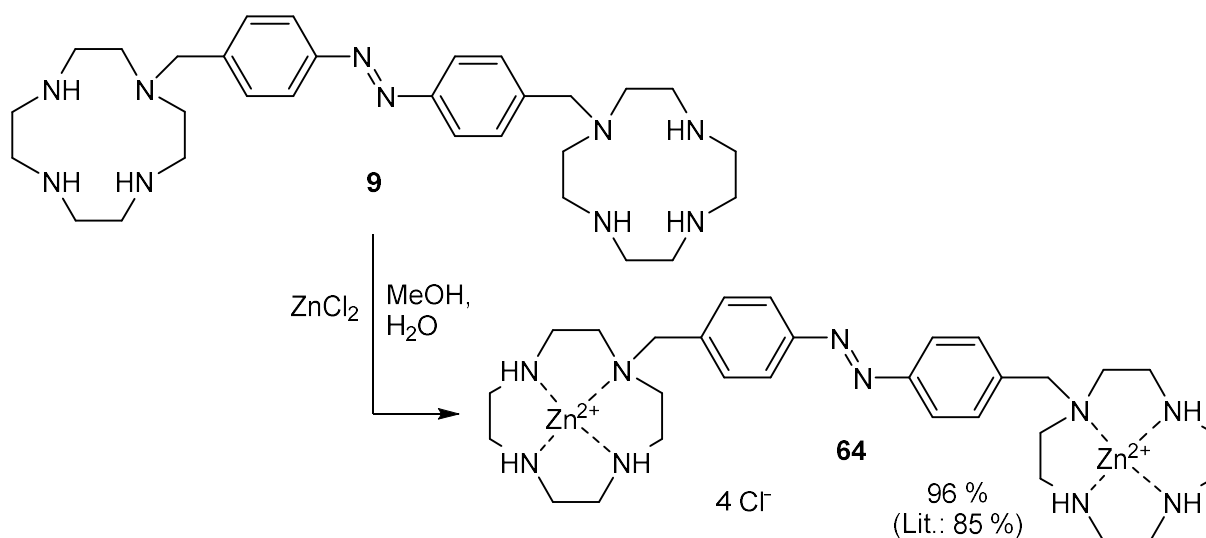


**Abb. 5.5:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Zinkperchlorat-„Ohrwärmers“ **60** zu einer Lösung des TBA-Vanadats **61** in Acetonitril (131 MHz, 298 K, [**61**] = 3.0 mM, [**60**] = 0.00 bis 3.00 mM (0.00 bis 1.00 eq.)).

Aus diesem Grund war eine erhöhte organische Löslichkeit des „Ohrwärmer“-Rezeptors nötig. Dafür sollte als Gegenion das Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat ( $\text{BARF}_{24}^-$ ) fungieren, welches erstmals von NISHIDA *et al.* im Jahre 1984 vorgestellt wurde.<sup>[123]</sup> Durch die vier hydrophoben und sterisch anspruchsvollen Trifluormethylphenylsubstituenten ist die negative Ladung des Borzentrums stark abgeschirmt, woraus eine hohe Lipophilie resultiert und wodurch die Koordinationsfähigkeit deutlich herabgesetzt ist. Letzteres ist in Bezug auf den Einsatz als Oxoanionenrezeptor zusätzlich nützlich, da Konkurrenzwechselwirkungen zwischen den Zinkcyclenen und den verwendeten Anionen verringert werden. Das  $\text{BARF}_{24}^-$ -Anion wurde als Weiterentwicklung des Tetraphenylborats designt, wobei die Trifluormethylgruppen eine höhere chemische Stabilität bewirken.<sup>[123]</sup> Das Tetraphenylborat ist vor allem gegenüber Säuren und Oxidationsmitteln labil.<sup>[124-128]</sup>

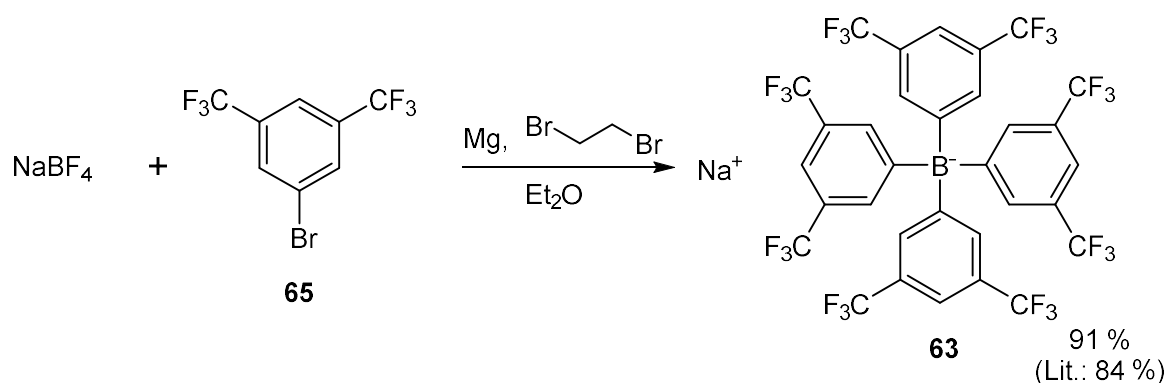
Die Darstellung des Zink- $\text{BARF}_{24}^-$ -„Ohrwärmers“ **62** konnte nicht analog zum Zinkperchlorat-„Ohrwärmer“ **60** ausgehend vom „Ohrwärmer“ **9** erfolgen, da das für die Einlagerung

notwendige Zink-(BARF<sub>24</sub>)<sub>2</sub>-Salz kommerziell nicht erhältlich ist. Daher sollte die Synthese durch eine Umsalzung mittels Silber-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]borat (AgBARF<sub>24</sub>) nach SHYSHOV *et al.* realisiert werden, welche dadurch verschiedene Alkalimetall-BARF<sub>24</sub>-Salze herstellen konnten.<sup>[129]</sup> Das Silbersalz, welches sich aus Silbernitrat und Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]borat (NaBARF<sub>24</sub>, **63**) erhalten lässt, wurde erstmals von GOLDEN *et al.* hergestellt und von HAYASHI *et al.* weiter untersucht.<sup>[130,131]</sup> Der Ionenaustausch erfolgt über die Fällung des schwerlöslichen Silberchlorids. Dafür wurde im ersten Schritt der Zinkchlorid-„Ohrwärmer“ **64** nach BUCHHEIM-STEHN dargestellt, indem der „Ohrwärmer“ **9** in Methanol gelöst und mit einer wässrigen Zinkchloridlösung versetzt wurde.<sup>[62]</sup> Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte das Produkt **9** in einer Ausbeute von 96 % erhalten werden (vgl. **Abb. 5.6**).



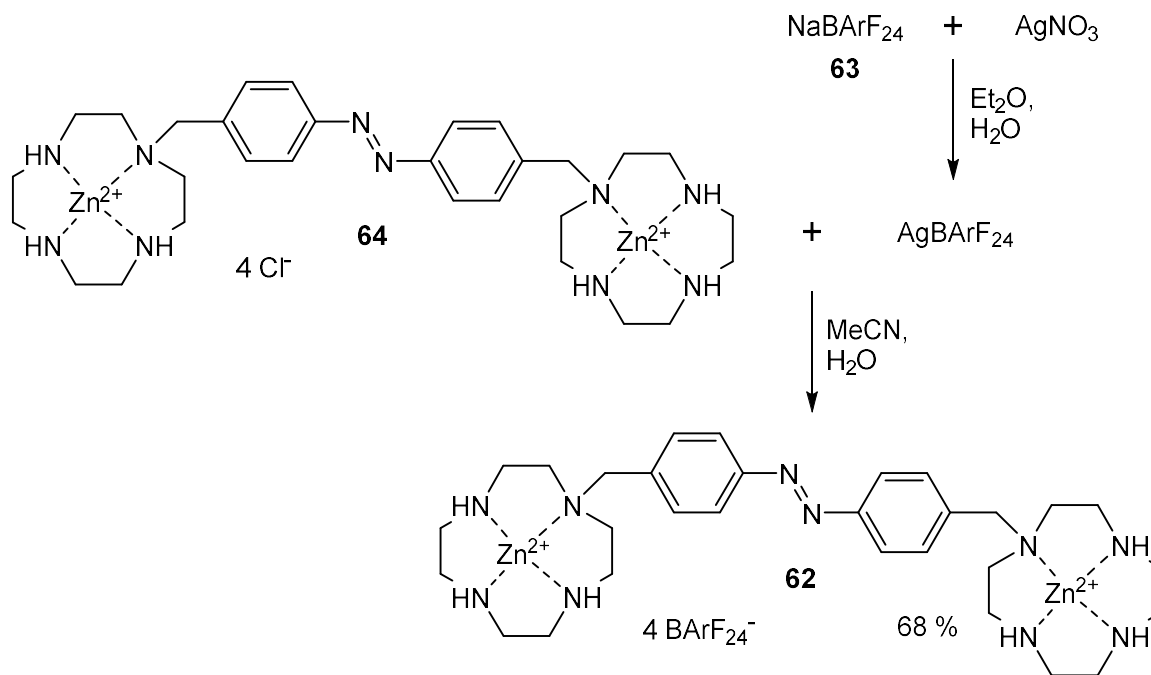
**Abb. 5.6:** Synthese des Zinkchlorid-„Ohrwärmers“ **64** ausgehend vom „Ohrwärmer“ **9**, welche nach BUCHHEIM-STEHN durchgeführt wurde.<sup>[62]</sup>

Das für die Darstellung des Silber-BARF<sub>24</sub> notwendige Natrium-BARF<sub>24</sub> **63** wurde nach einer Vorschrift von PARK *et al.* synthetisiert.<sup>[132]</sup> Die Grignard-Reaktion wurde ausgehend von Natriumtetrafluorborat und 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzol (**65**) mit Magnesium und 1,2-Dibromethan in Diethylether durchgeführt. Einer Kodestillation mit Toluol und anschließendes Waschen mit einer Dichlormethan/*n*-Hexan-Lösung lieferte das Natrium-BARF<sub>24</sub> **63** in einer Ausbeute von 91 % (vgl. **Abb. 5.7**).



**Abb. 5.7:** Synthese des Natrium-BArF<sub>24</sub> **63** ausgehend von Natriumtetrafluorborat und 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzol (**65**), welche nach einer Vorschrift von PARK *et al.* durchgeführt wurde.<sup>[132]</sup>

Durch die erfolgreiche Darstellung des Natrium-BArF<sub>24</sub> **63** konnte im nächsten Schritt der Ionenaustausch nach SHYSHOV *et al.* erfolgen.<sup>[129]</sup> Dafür wurde zuerst das Silber-BArF<sub>24</sub> hergestellt, indem unter Lichtausschluss eine wässrige Silbernitrat- mit einer etherischen Natrium-BArF<sub>24</sub>-Lösung im Scheidetrichter durchmischt wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels der organischen Phase wurde das Silber-BArF<sub>24</sub> erhalten, in Acetonitril gelöst, zu einer wässrigen Lösung des Zinkchlorid-„Ohrwärmers“ **64** gegeben und bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Das ausfallende Silberchlorid wurde abfiltriert und der Zink-BArF<sub>24</sub>-„Ohrwärmer“ **62** in einer Ausbeute von 68 % erhalten (vgl. **Abb. 5.8**). Aufgrund der stark lipophilen Gegenionen lässt sich der Zink-BArF<sub>24</sub>-„Ohrwärmer“ **62** sehr gut in organischen Lösungsmitteln, wie Dichlormethan, Acetonitril oder Methanol, jedoch nicht mehr in Wasser lösen. Dadurch konnten wasserlösliche Verunreinigungen leicht abgetrennt werden.

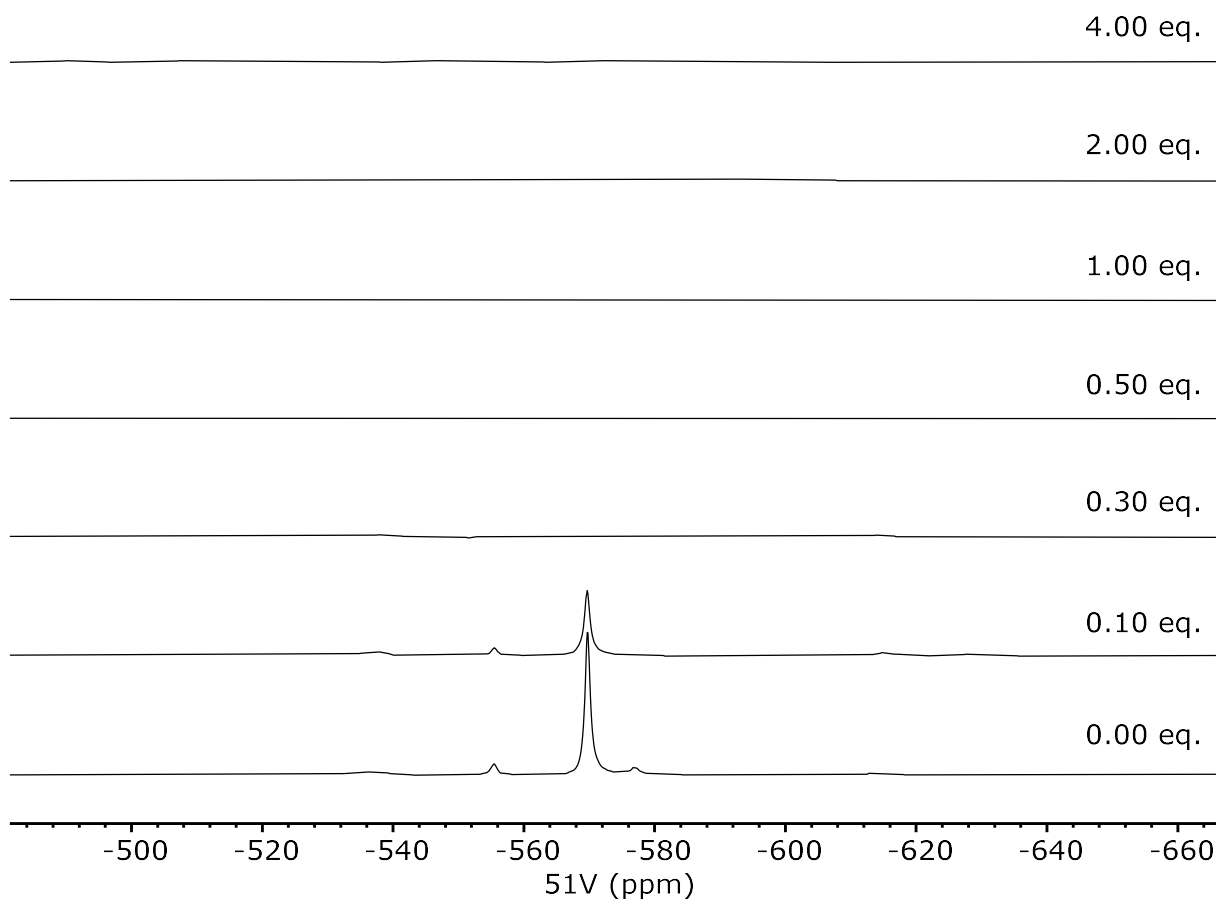


**Abb. 5.8:** Synthese des Zink-BArF<sub>24</sub><sup>-</sup>„Ohrwärmers“ **62** ausgehend vom Zinkchlorid-„Ohrwärmer“ **64** und Silber-BArF<sub>24</sub>. Die Darstellung des Silbersalzes ausgehend von Natrium-BArF<sub>24</sub> **63** und Silbernitrat sowie der anschließende Ionenaustausch erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von SHYSHOV *et al.*<sup>[129]</sup>

Im nächsten Schritt sollte die <sup>51</sup>V-NMR-Titration in Acetonitril mit dem Zink-BArF<sub>24</sub><sup>-</sup>„Ohrwärmer“ **62** durchgeführt werden. Dafür wurde erneut jeweils eine konstante Menge an TBA-Vanadat **61** in Acetonitril gelöst, mit unterschiedlichen Mengen des Rezeptors **62** versetzt und direkt im Anschluss ein <sup>1</sup>H- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum aufgenommen. Die genauen Konzentrationen der Stammlösungen sowie Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titrationen sind in Abschnitt **9.3** aufgelistet.

Wie in **Abb. 5.9** zu sehen ist, unterscheiden sich die Spektren der <sup>51</sup>V-NMR-Titration des Zink-BArF<sub>24</sub><sup>-</sup>„Ohrwärmers“ **62** nicht von denen des Zinkperchlorat-„Ohrwärmers“ **60**. Mit der Zugabe geringer Mengen an Rezeptor verlieren die Vanadatsignale deutlich an Intensität, sodass schon ab 0.30 Äquivalenten keine Signale mehr zu erkennen sind. Dieses Verhalten änderte sich auch bei höheren Rezeptorkonzentrationen nicht mehr.



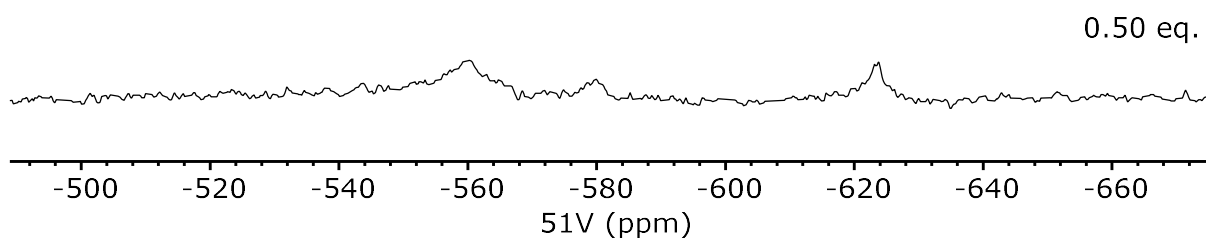


**Abb. 5.9:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Zink-BArF<sub>24</sub>-„Ohrwärmers“ **62** zu einer Lösung des TBA-Vanadats **61** in Acetonitril (131 MHz, 298 K, [**61**] = 1.5 mM, [**62**] = 0.00 bis 6.00 mM (0.00 bis 4.00 eq.)).

In diesem Fall sind die Ergebnisse jedoch nicht auf die Bildung einer Festphase in den NMR-Proben zurückzuführen, da zur Zeit der Messung eine klare Lösung vorlag. Die stark lipophilen BArF<sub>24</sub>-Gegenionen sorgen also für eine ausreichende Löslichkeit der Koordinationskomplexe in Acetonitril. Demnach scheint eine extreme Linienverbreiterung durch das Vorliegen dynamischer Gleichgewichte aus verschiedenen freien und koordinierten Vanadatspezies zum Signalverlust zu führen. Die Gleichgewichte befinden sich nahe ihres Koaleszenzpunkts, sodass sehr breite, intermediäre Austauschsignale erhalten werden.

Da durch Temperaturerhöhung der Austausch zwischen den verschiedenen Spezies im Vergleich zur NMR-Zeitskala beschleunigt werden sollte, wurde das Spektrum mit 0.50 Äquivalenten des Rezeptors **62** erneut bei 55 °C gemessen (vgl. **Abb. 5.10**). Eine signifikante Verbesserung konnte jedoch nicht festgestellt werden. Zwar lassen sich einige sehr breite Signale erkennen, was die Vermutung der extremen Linienverbreiterung im dynamischen Gleichgewicht stützt. Allerdings können aufgrund der geringen Intensität keine Schlussfolgerungen bezüglich der vorliegenden Vanadatspezies getroffen werden. Da die

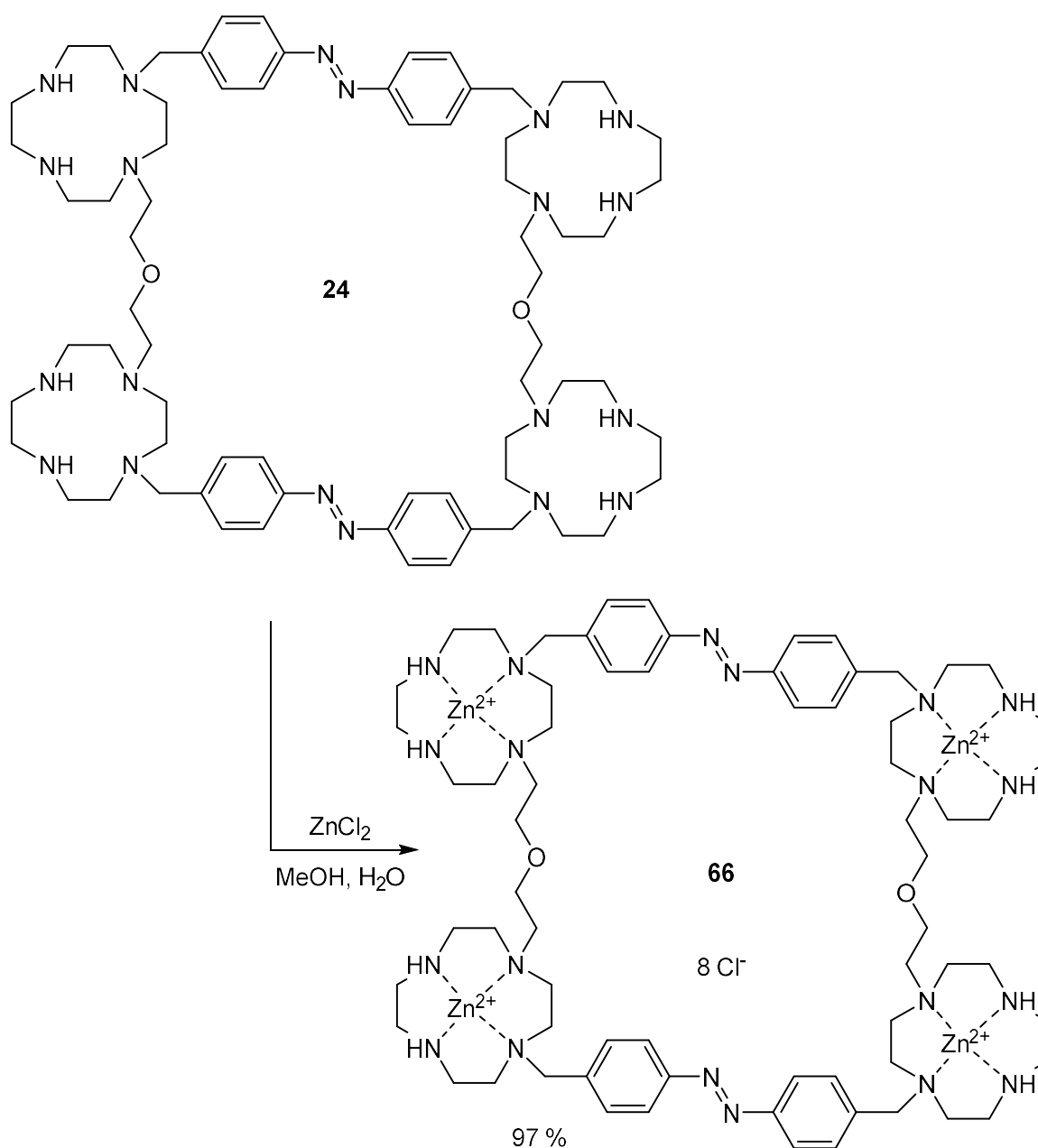
Temperaturerhöhung durch den Siedepunkt des Lösungsmittels limitiert ist, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.



**Abb. 5.10:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum des Zink-BArF $_{24}^-$ -„Ohrwärmers“ **62** in einer Lösung des TBA-Vanadats **61** in Acetonitril (131 MHz, 328 K, [**61**] = 1.5 mM, [**62**] = 0.75 mM (0.50 eq.)).

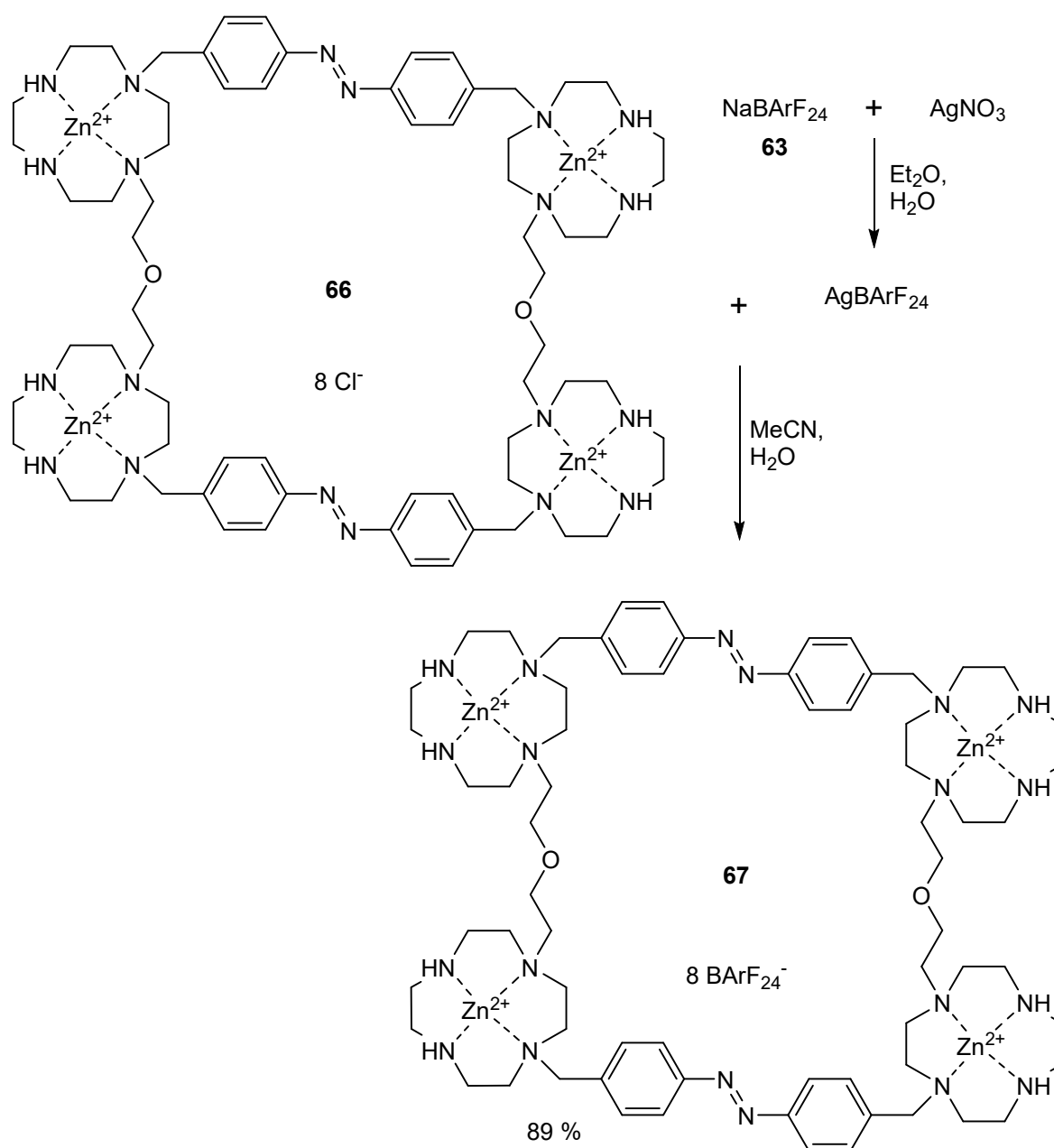
Trotz der besprochenen Problematik wurde getestet, wie sich der Diethylether-verbrückte Makrozyklus **6** im organischen Lösungsmittel verhält. So sollte sich die konformative Anordnung im Vergleich zum wässrigen Medium deutlich verändern und möglicherweise die vorausgesagte Komplexierung von Tetravanadat zulassen. Um eine organische Löslichkeit des Makrozyklus zu erreichen, mussten die Gegenionen analog zum „Ohrwärmer“ ausgetauscht werden. Dies sollte erneut über die vorgestellten Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borate (BArF $_{24}^-$ ) durch Umsalzung nach SHYSHOV *et al.* realisiert werden.<sup>[129]</sup>

Im ersten Schritt wurde dafür der Zinkchlorid-Makrozyklus **66** aus dem entschützten Makrozyklus **24** durch Reaktion mit Zinkchlorid hergestellt (vgl. **Abb. 5.11**). Die Synthese verlief in einer Ausbeute von 97 %. Dabei konnte die vollständige Einlagerung der Zinkionen durch Massenspektrometrie bestätigt werden.



**Abb. 5.11:** Synthese des Zinkchlorid-Makrozyklus **66** ausgehend vom entschützten Makrozyklus **24**.

Anschließend konnte die Umsalzung mittels Silber-BArF<sub>24</sub> erfolgen. Letzteres wurde analog zur Synthese des Zink-BArF<sub>24</sub>-„Ohrwärmers“ **62** aus Natrium-BArF<sub>24</sub> **63** und Silbernitrat hergestellt und direkt zur einer Lösung des Zinkchlorid-Makrozyklus **66** gegeben. Das ausfallende Silberchlorid wurde abfiltriert und der Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** in einer Ausbeute von 89 % erhalten (vgl. **Abb. 5.12**).

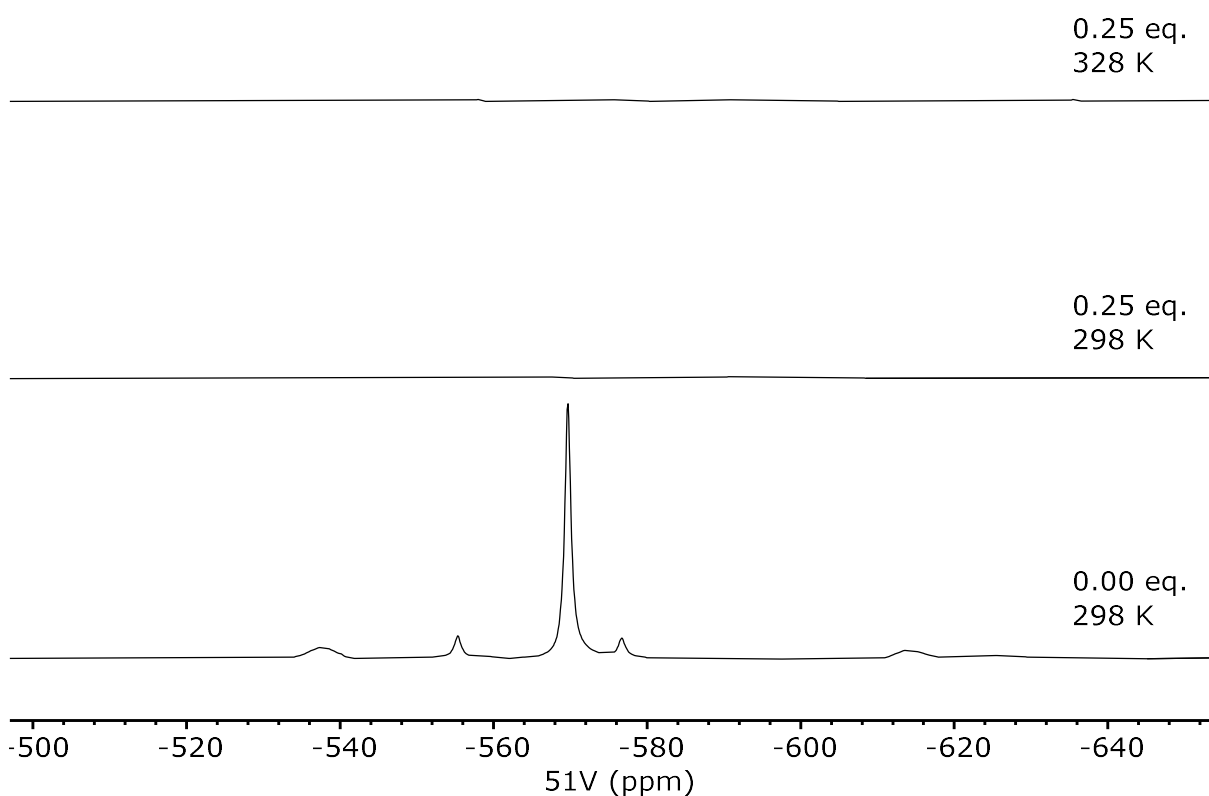


**Abb. 5.12:** Synthese des Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** ausgehend vom Zinkchlorid-Makrozyklus **66** und Silber-BArF<sub>24</sub>. Die Darstellung des Silbersalzes ausgehend von Natrium-BArF<sub>24</sub> **63** und Silbernitrat sowie der anschließende Ionenaustausch erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von SHYSHOV *et al.*<sup>[129]</sup>

Für die anschließende spektroskopische Untersuchung des Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** wurde keine komplette NMR-Titrationsreihe durchgeführt. Da während der Titration des Zink-BArF<sub>24</sub>-„Ohrwärmers“ **62** in Acetonitril im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum schon bei geringen Rezeptorkonzentrationen keine Signale detektiert werden konnten, sollte nicht zu viel von dem über 14 Reaktionsschritten hergestelltem Makrozyklus **67** verwendet werden. Deshalb wurde zuerst nur eine Probe mit 0.25 Äquivalenten des Rezeptors **67** bezogen auf TBA-Vanadat **61** (Monovanadat) in Acetonitril angesetzt und vermessen. Bei diesen gewählten

Konzentrationen liegen gleiche Mengen an Rezeptor und Tetravanadat für die Bildung eines 1:1-Komplexes wie beim prognostizierten „Tennisball“-Komplex vor.

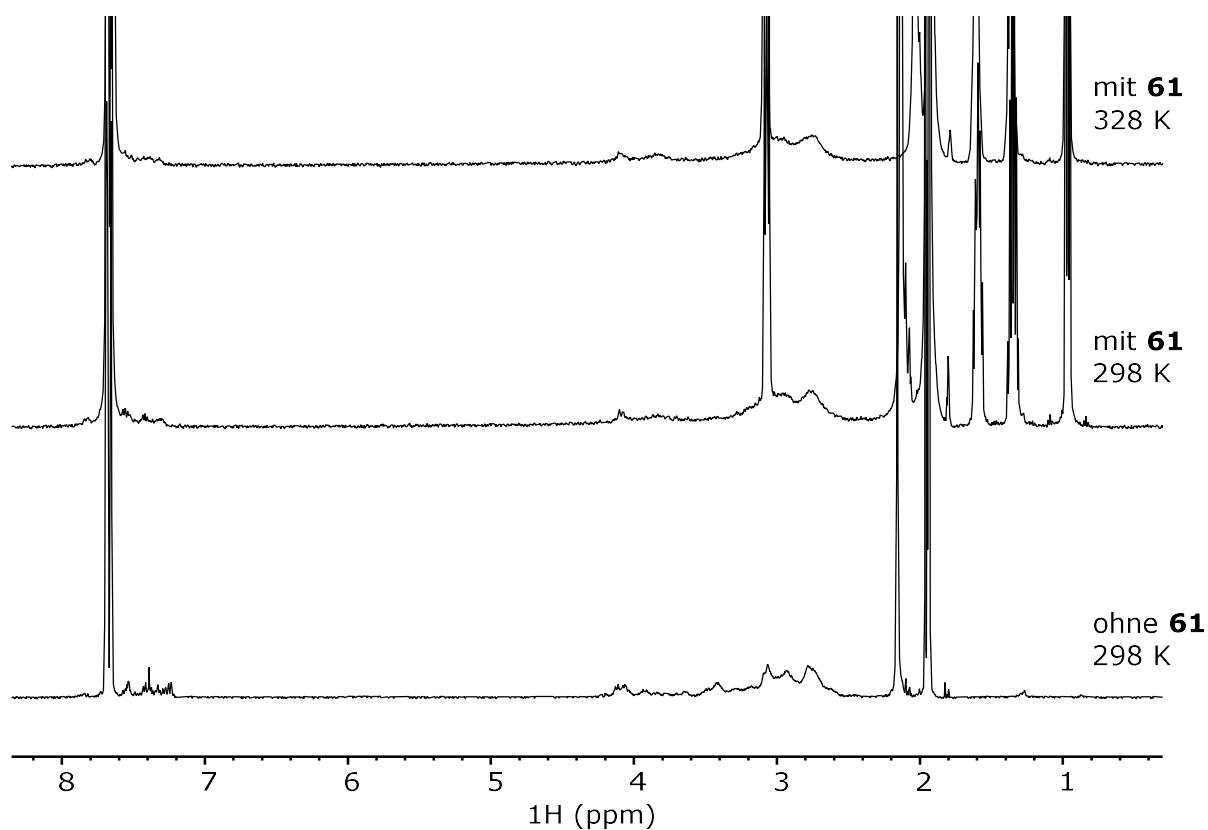
Wie **Abb. 5.13** zeigt, konnte auch für den Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** mit TBA-Vanadat **61** kein Signal im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum erhalten werden. Auch eine Temperaturerhöhung auf 55 °C brachte keine Verbesserung.



**Abb. 5.13:** <sup>51</sup>V-NMR-Spektren des TBA-Vanadats **61** in Acetonitril mit und ohne Zugabe des Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** bei verschiedenen Temperaturen (131 MHz, [**61**] = 1.50 mM, [**67**] = 0.00 und 0.38 mM (0.25 eq.)).

Während und unmittelbar nach der Messung konnte keine Festphasenbildung in der Probe festgestellt werden, sodass der Signalverlust erneut durch extreme Linienverbreiterung durch das Vorliegen dynamischer Gleichgewichte zu erklären ist. Nach einigen Stunden wurden jedoch eine Trübung und das Absetzen eines Feststoff erkannt. Der Rezeptor **67** scheint demnach unlösliche Koordinationspolymere mit TBA-Vanadat **61** zu bilden.

**Abb. 5.14** zeigt die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** mit und ohne Vanadat in Acetonitril. Diese werden im aromatischen Bereich hauptsächlich durch die intensiven Signale der BArF<sub>24</sub>-Gegenionen überlagert. Die breiten Signale des Makrozyklus werden durch das Vorliegen des TBA-Vanadats **61** noch breiter, weswegen die selektive Bildung des tennisballartigen Tetravanadatkomplexes nicht wahrscheinlich ist.

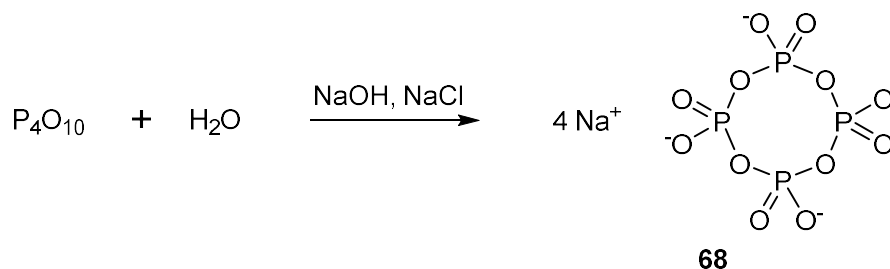


**Abb. 5.14:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** in Acetonitril mit und ohne Zugabe des TBA-Vanadats **61** bei verschiedenen Temperaturen (500 MHz, [**67**] = 0.38 mM, [**61**] = 0.00 und 1.50 mM).

Eine Anreicherung des Tetravanadats durch den Rezeptor **67** in Acetonitril konnte nicht festgestellt werden. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die tennisballartige Komplexierung des Tetravanadats auch in Acetonitril ungünstig ist. Allerdings sollte das organische Lösungsmittel auch das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Vanadatspezies stark einschränken. So beschreiben HAMILTON *et al.*, dass das zyklische Trivanadat in Acetonitril in keinem Gleichgewicht mit anderen Vanadatspezies steht, während TBA-Tetravanadat in das zyklische Trivanadat und Pentavanadat zerfällt.<sup>[119,120]</sup> Demnach kann die Anreicherung des Tetravanadats durch den Rezeptor **67** auch durch das Lösungsmittel verhindert werden.

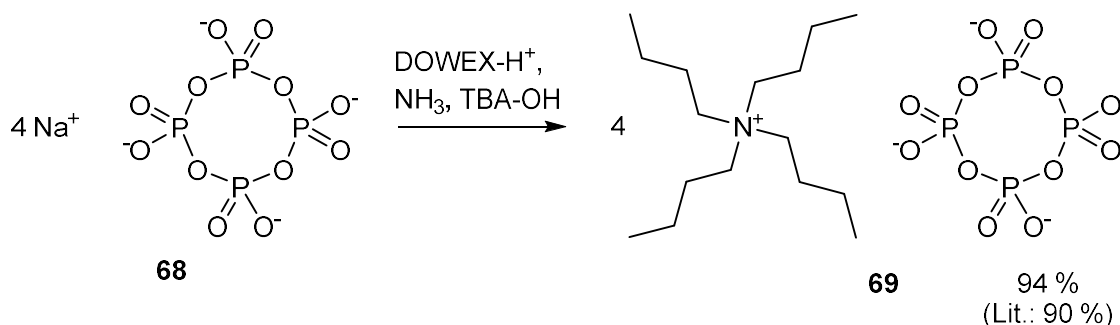
Aus diesem Grund wurde überprüft, inwiefern eine Komplexierung des strukturähnlichen Tetrametaphosphats stattfindet. Das Phosphatanalogon ist auch in organischen Lösungsmitteln stabil.<sup>[133]</sup> Dafür wurde im ersten Schritt Natriumtetrametaphosphat (**68**) aus Phosphorpentaoxid nach BELL *et al.* hergestellt (vgl. **Abb. 5.15**).<sup>[134]</sup> Das erhaltene Rohprodukt wies im  $^{31}\text{P}$ -NMR noch einige Verunreinigungen auf, sodass ein Teil nach BEUKENKAMP *et al.* aufgereinigt wurde.<sup>[135]</sup> Dafür wurde eine gesättigte wässrige Lösung im Exsikkator über

Natriumhydroxid auf das halbe Volumen eingeeengt und die ausgefallenen Kristalle filtriert und getrocknet.



**Abb. 5.15:** Synthese des Natriumtetrametaphosphat (**68**) ausgehend von Phosphorpentoxid, welche nach BELL *et al.* durchgeführt wurde.<sup>[134]</sup> Ein Teil des erhaltenen Rohprodukts wurde nach BEUKENKAMP *et al.* aufgereinigt.<sup>[135]</sup>

Um eine organische Löslichkeit des Tetrametaphosphats zu erreichen, sollten die Natriumionen gegen Tetra-*n*-butylammoniumionen ausgetauscht werden. Die Darstellung des Tetrakis(tetra-*n*-butylammonium)tetrametaphosphat (TBA-Tetraphosphat, **69**) erfolgte nach LEBEN an einem stark sauren Ionenaustauscher mit Ammoniak (vgl. **Abb. 5.16**).<sup>[136]</sup> Das Filtrat wurde mit Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid versetzt und anschließend lyophilisiert. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 94 % erhalten werden.

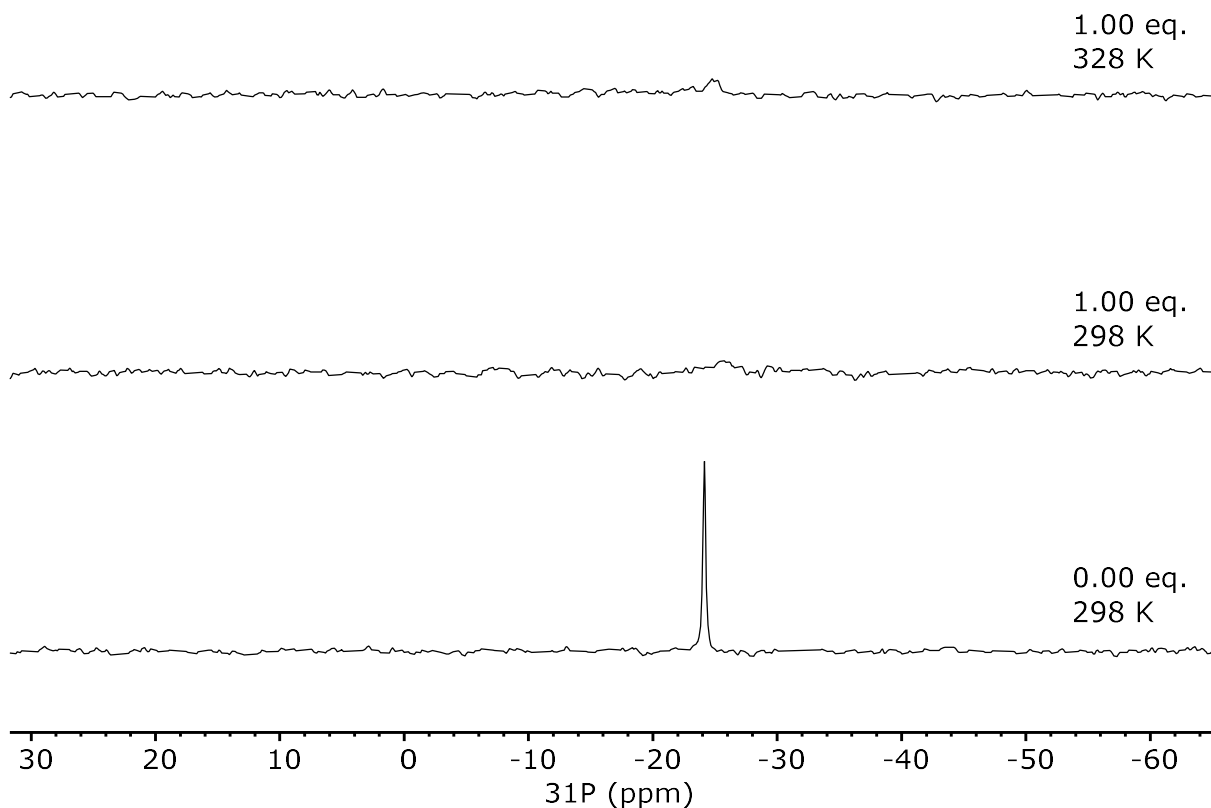


**Abb. 5.16:** Synthese des TBA-Tetraphosphats **69** ausgehend von Natriumtetrametaphosphat (**68**), welche nach LEBEN durchgeführt wurde.<sup>[136]</sup> Der Ionenaustausch erfolgte an dem stark sauren Ionenaustauscher DOWEX® 50W8 (H<sup>+</sup>-Form) mit Ammoniak und Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid.

Analog zum TBA-Vanadat **61** wurde für die spektroskopische Untersuchung lediglich eine Probe des Zink-BARF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** mit TBA-Tetraphosphat **69** in Acetonitril in einem 1:1-Verhältnis angesetzt und untersucht.

Wie in **Abb. 5.17** zu sehen ist, lässt sich im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum das Signal für Tetrametaphosphat in Acetonitril bei ca. -24.1 ppm erkennen. Damit erfährt das Signal im Vergleich zu Wasser einen leichten Hochfeldshift.<sup>[137]</sup> Durch die Zugabe des Rezeptors **67** werden ähnliche Ergebnisse im Vergleich zum TBA-Vanadat **61** erhalten. Bei 25 °C und 55 °C lassen sich keine Signale mehr im <sup>31</sup>P-Spektrum erkennen. In diesem Fall konnte jedoch schon

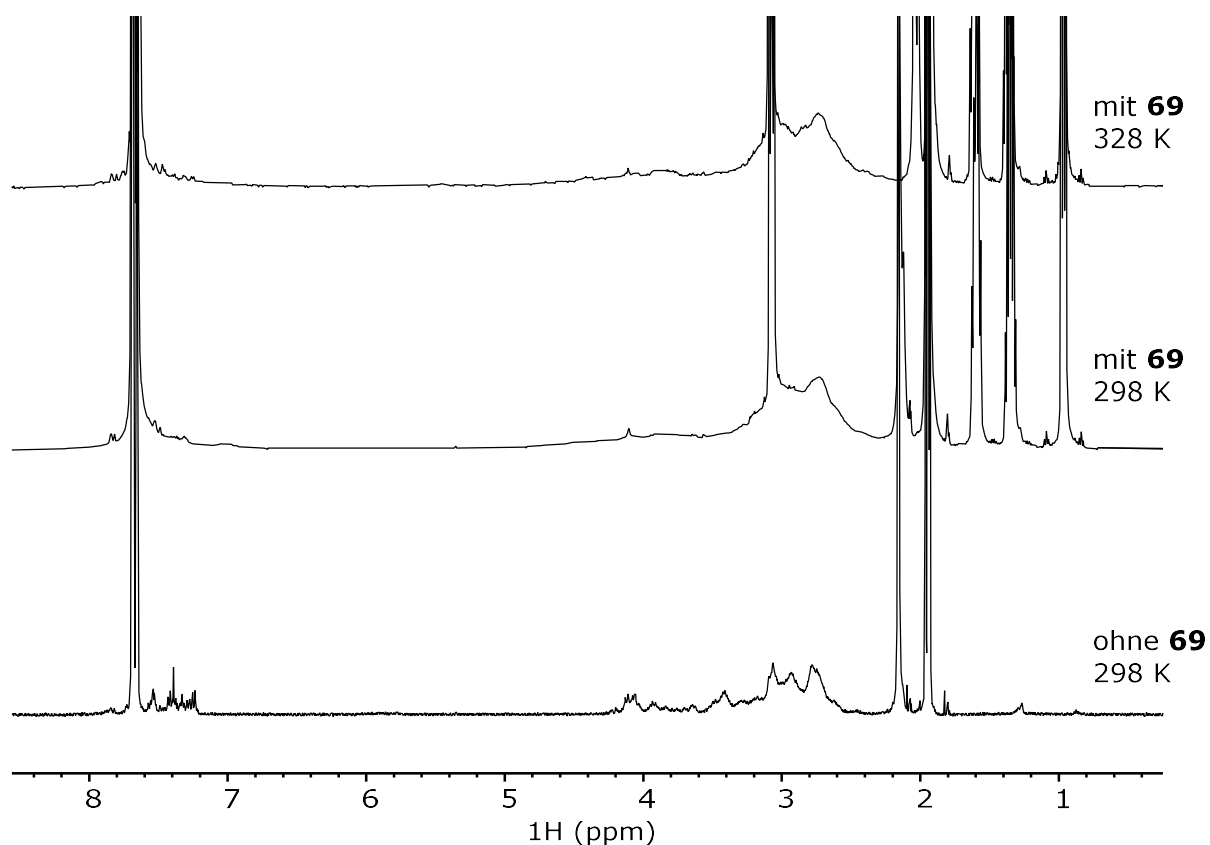
einige Minuten nach Zugabe des Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** die Bildung einer Festphase festgestellt werden.



**Abb. 5.17:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektren des TBA-Tetraphosphats **69** in Acetonitril mit und ohne Zugabe des Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** bei verschiedenen Temperaturen (202 MHz, [**69**] = 1.50 mM, [**67**] = 0.00 und 1.50 mM (1.00 eq.)).

Das Fehlen der Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist wahrscheinlich auf ein Zusammenspiel aus zwei Faktoren zurückzuführen. Einerseits liegt ein dynamisches Gleichgewicht aus freiem und verschieden koordiniertem Tetraphosphat vor, was zu einer extremen Linienverbreiterung führt. Eine Temperaturerhöhung auf 55 °C scheint den Austausch im Vergleich zur NMR-Zeitskala nicht ausreichend zu beschleunigen. Andererseits bilden sich mit der Zeit unlösliche Koordinationspolymere, wodurch weniger Phosphate in Lösung vorliegen. Auch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen ein ähnliches Verhalten (vgl. **Abb. 5.18**). Nach Zugabe des TBA-Tetraphosphats **69** liegen sehr breite Signale für den Rezeptor **67** vor. Es ist demnach unwahrscheinlich, dass selektiv die tennisballartige Komplexierung des Tetraphosphats stattfindet. Stattdessen sind Gleichgewichte aus vielen verschiedenen Koordinationskomplexen und -polymeren denkbar.





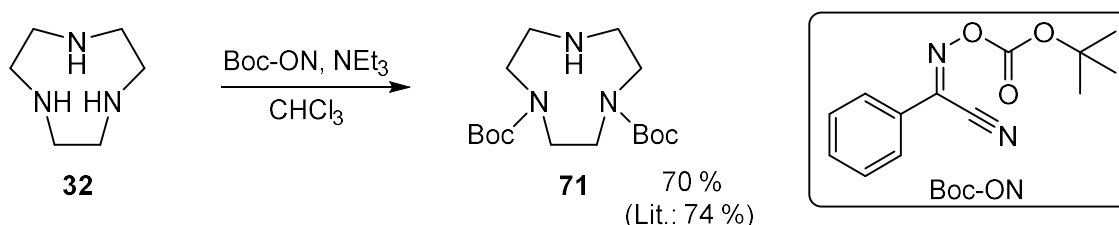
**Abb. 5.18:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** in Acetonitril mit und ohne Zugabe des TBA-Tetraphosphats **69** bei verschiedenen Temperaturen (500 MHz, [**67**] = 1.50 mM, [**69**] = 0.00 und 1.50 mM).

Insgesamt lässt sich sagen, dass auch in organischen Lösungsmitteln die Bildung des prognostizierten „Tennisball“-Komplexes nicht festgestellt werden konnte. Neben den NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden zusätzlich ESI-spektrometrische Messungen des Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** mit TBA-Vanadat **61** und -tetraphosphat **69** bei verschiedenen Temperaturen und Spannungen (*spray voltage*) durchgeführt. In keinem Fall konnte eine Masse eines 1:1-Komplexes aus Rezeptor und Tetravanadat bzw. -phosphat nachgewiesen werden. Lediglich die Massen des freien Rezeptors **67** sowie einiger höhermolekularer Koordinationskomplexe wurden detektiert. Auch Kristallisationsexperimente verliefen nicht erfolgreich, da nur geringe Konzentrationen an Makrozyklus **67** und TBA-Vanadat **61** und TBA-Tetraphosphat **69** verwendet werden konnten, damit keine vorzeitige Festphasenbildung durch Koordinationspolymere eintrat. Unter Verwendung dieser geringen Konzentrationen konnte keine Entstehung von Kristallen durch Diffusionsexperimente bzw. langsames Abdampfen der Lösungen beobachtet werden.

## 6 TACN-basierter Rezeptor

Ein weiterer Teil dieser Arbeit bestand in der Darstellung und Untersuchung des Triazacyclononan (TACN)-basierten Rezeptors **8**. Im Vergleich zum Cyclen besitzt Zink-TACN eine geringere Komplexstabilität, wodurch das Zinkion über der Koordinationsebene liegt und ein anderes Koordinationsverhalten aufweist.<sup>[79-83]</sup> Durch <sup>51</sup>V-NMR-Spektroskopie soll überprüft werden, inwiefern der TACN-basierte Rezeptor **8** das Vanadatgleichgewicht beeinflusst und sich vom Zink-„Ohrwärmer“ **5** unterscheidet.

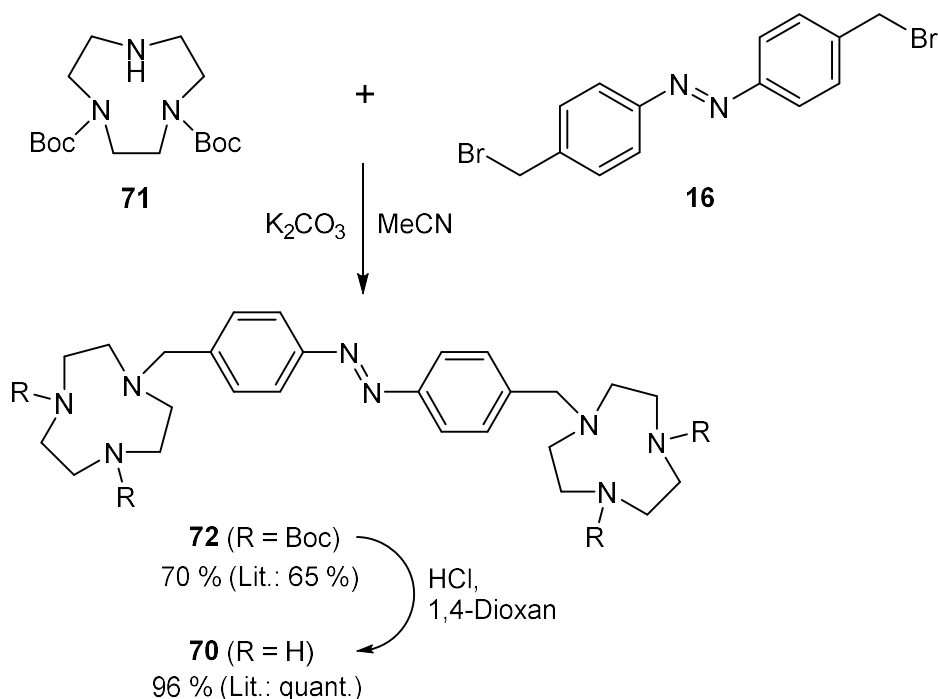
Die Synthese des TACN-„Ohrwärmers“ **70** sollte in Anlehnung an BUCHHEIM-STEHN erfolgen.<sup>[62]</sup> Im ersten Schritt mussten dafür zwei der drei Aminofunktionen des TACN (**32**) geschützt werden. Die Vorschrift von BUCHHEIM-STEHN beinhaltet eine Schützung mittels Boc-Anhydrid und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung, nach welcher er das 1,4-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7-triazacyclononan (Diboc-TACN, **71**) in einer Ausbeute von 50 % erhalten konnte.<sup>[62]</sup> Um den Zeitaufwand der Säulenchromatographie einzusparen, wurde die Darstellung des Diboc-TACN **71** nach einer Vorschrift von KIMURA *et al.* durchgeführt.<sup>[138]</sup> Diese verwendeten statt des Boc-Anhydrids 2-(*tert*-Butyloxycarbonyloxyimino)-2-phenylacetonitril (Boc-ON) und eine Aufreinigung mittels verdünnter Zitronensäure. Boc-ON wurde erstmals von ITOH *et al.* zur Schützung von Aminen eingesetzt und weist eine hohe Selektivität für das zweifach Boc-geschützte TACN auf.<sup>[139,140]</sup> Durch die verdünnte Zitronensäure konnte das Produkt in die wässrige Phase überführt werden, um Nebenprodukte wie das dreifach geschützte Derivat abzutrennen. Nach anschließender Zugabe von Natronlauge und Extraktion mittels Chloroform wurde das Diboc-TACN **71** in einer Ausbeute von 70 % erhalten (vgl. **Abb. 6.1**).



**Abb. 6.1:** Synthese des Diboc-TACN **71** ausgehend vom TACN (**32**), welche nach einer Vorschrift von KIMURA *et al.* durchgeführt wurde.<sup>[138]</sup>

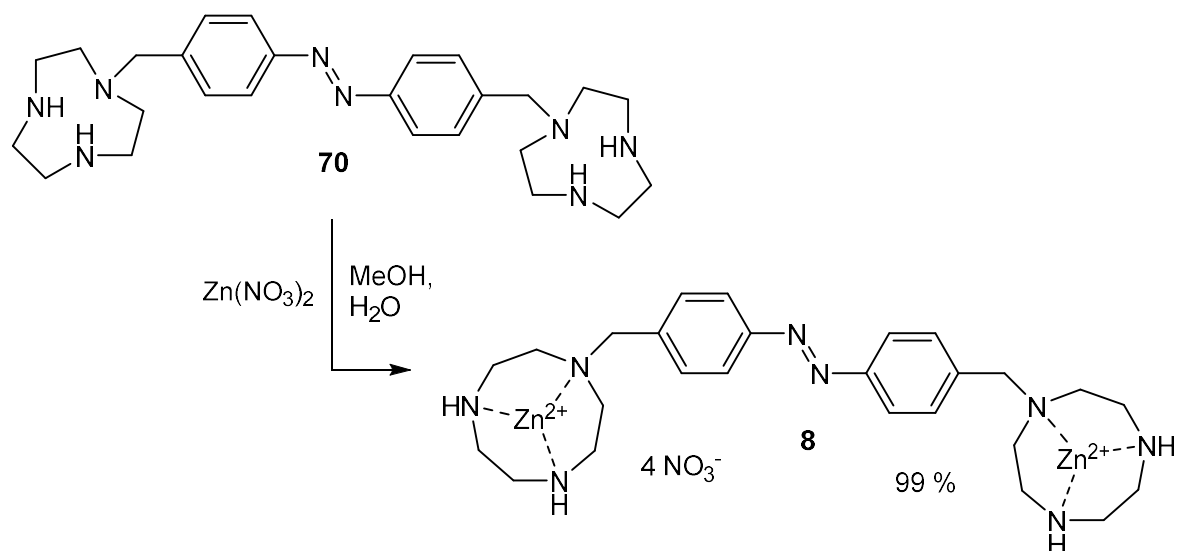
Die anschließende Reaktion des Diboc-TACN **71** mit dem Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazon (**16**) zum Boc-TACN-„Ohrwärmer“ **72** erfolgte nach BUCHHEIM-STEHN.<sup>[62]</sup> Dafür wurden die beiden Edukte in Acetonitril gelöst, mit Kaliumcarbonat versetzt und bei 70 °C gerührt. Eine

säulenchromatographische Aufreinigung lieferte das Produkt **72** in einer Ausbeute von 70 %. Im nächsten Schritt wurden die Boc-Schutzgruppen mit einer Lösung aus Chlorwasserstoff in 1,4-Dioxan abgespalten und der TACN-Ohrwärmer **70** in einer Ausbeute von 96 % isoliert (vgl. **Abb. 6.2**).



**Abb. 6.2:** Zweistufige Synthese des TACN-„Ohrwärmers“ **70** ausgehend vom Diboc-TACN **71** und dem bromierten Azobenzol **16**. Im ersten Schritt wurde der Boc-TACN-„Ohrwärmer“ **72** nach BUCHHEIM-STEHN erhalten und anschließend im sauren Milieu entschützt.<sup>[62]</sup>

Im nächsten Schritt wurde die Zinkeinlagerung in die TACN-Einheiten verfolgt. Dies wurde analog zu den bisherigen Metallkomplexierungen durchgeführt, indem der TACN-„Ohrwärmer“ **70** in Methanol gelöst, mit der entsprechenden Menge einer Zinknitratlösung versetzt und bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte der Zink-TACN-„Ohrwärmer“ **8** in einer Ausbeute von 99 % erhalten werden (vgl. **Abb. 6.3**).

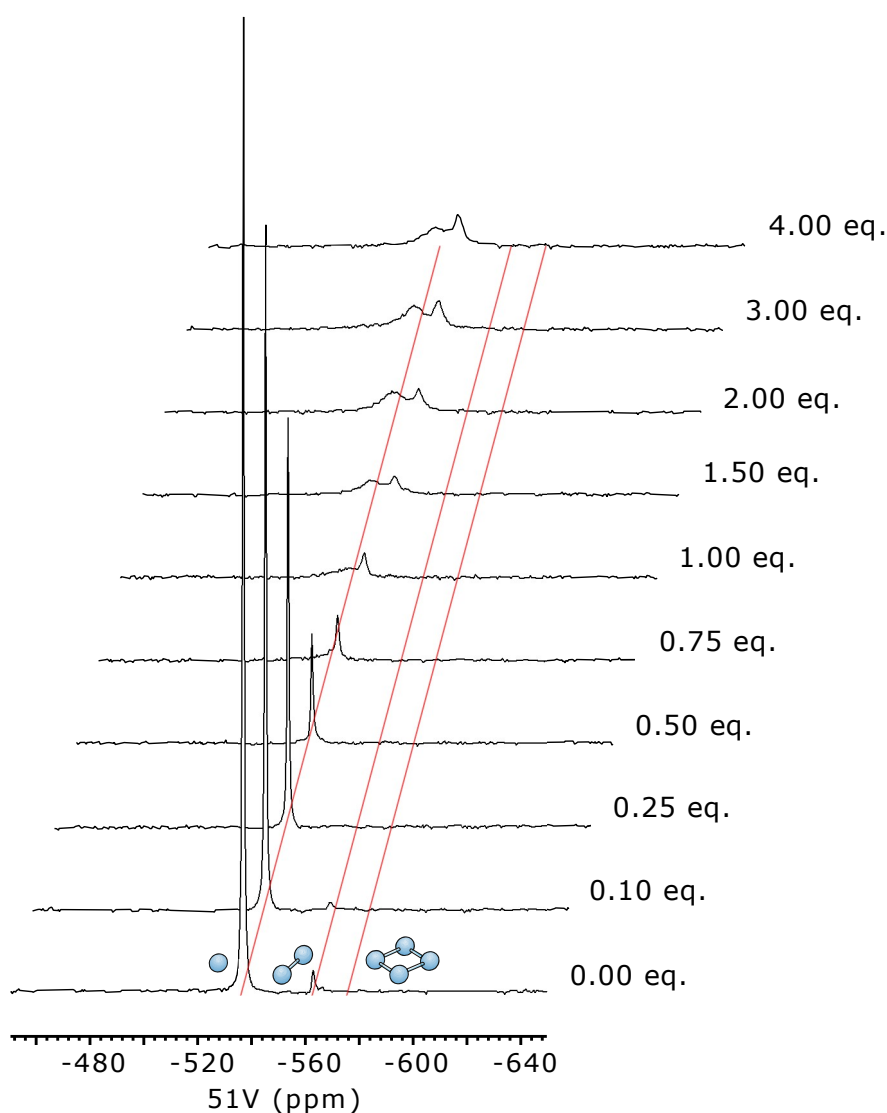


**Abb. 6.3:** Synthese des Zink-TACN-„Ohrwärmers“ **8** ausgehend vom TACN-„Ohrwärmer“ **70**.

Die vollständige Einlagerung der Zinkionen in die beiden TACN-Einheiten konnte per ESI-Massenspektrometrie nicht nachgewiesen werden. Wie in Abschnitt 2 erwähnt, werden die Zink(II)-Ionen im Gegensatz zum Cyclen schwächer von TACN gebunden<sup>[79-83]</sup>, sodass es schwierig ist, den Komplex massenspektrometrisch zu detektieren. Dennoch wird davon ausgegangen, dass die Zinkionen eingelagert werden, da das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zum TACN-„Ohrwärmer“ **70** deutliche Unterschiede aufweist. Besonders die Signale der Methylengruppen der TACN-Einheiten sind im Falle des Zink-TACN-„Ohrwärmers“ **8** komplexer und spalten auf, was für eine direkte Beeinflussung durch das Metallkation spricht. Außerdem verändert sich die Löslichkeit des Produkts dahingehend, dass es fast ausschließlich in Wasser löslich ist. Die hohe Polarität lässt sich ebenfalls über die Komplexbildung der Zinkkationen erklären.

Durch die erfolgreiche Synthese des Zink-TACN-„Ohrwärmers“ **8** konnte im Anschluss die  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung erfolgen. Dies erfolgte durch Titration der Rezeptorstammlösung zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung. Als Puffersubstanzen dienten CHES (pH = 9.5) und HEPES (pH = 7.5). Um ein Vorliegen des *cis*-Rezeptors **7** zu vermeiden, wurde die Stammlösung im Vorfeld für zwölf Stunden bei 60 °C temperiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren wurden direkt nach Zugabe der Rezeptorlösung aufgenommen. Als Standard für das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum diente DSS, während die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren indirekt auf das jeweilige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum referenziert wurden. Die genauen Konzentrationen der Stammlösungen sowie Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der Titrations sind in Abschnitt 9.3 aufgelistet.

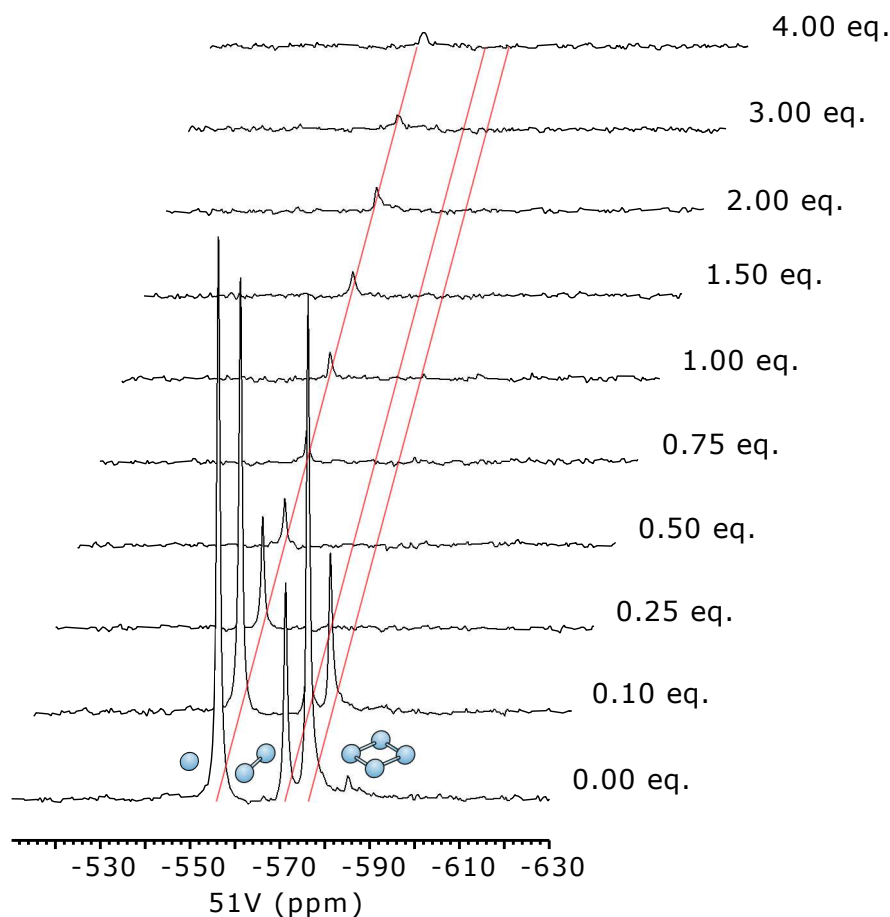
In **Abb. 6.4** sind die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der Titration bei einem pH-Wert von ca. 9.5 mit dem CHES-Puffer gezeigt. Bei diesem pH-Wert liegen hauptsächlich Monovanadat und ein kleiner Anteil Divanadat vor. Mit der Zugabe des Rezeptors **8** nimmt die Intensität beider Signale ab, sodass ab 0.25 Äquivalenten nur noch das Monovanadatsignal zu erkennen ist. Bei höheren Rezeptorkonzentrationen weist das Signal des Monovanadats zusätzlich einen Hochfeldshift auf und wird breiter. Außerdem lässt sich ab ca. 1.00 Äquivalenten des Rezeptors **8** ein neues, breites Signal bei ca. -533 ppm erkennen, welches im Laufe der Titration weiter an Intensität gewinnt.



**Abb. 6.4:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Zink-TACN-„Ohrwärmers“ **8** zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung (131 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ , pH = 9.5, 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{8}] = 0.00 \text{ bis } 6.00 \text{ mM}$  (0.00 bis 4.00 eq.),  $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ . Die roten Linien geben die Signallagen der freien Vanadatspezies (Mono-, Di- und Tetravanadat) wieder.

Allgemein lässt sich sagen, dass der Zink-TACN-„Ohrwärmer“ **8** einen Einfluss auf das Vanadatgleichgewicht in Lösung hat. Es kommt höchstwahrscheinlich zu einer Koordination des Monovanadats, was anhand des Hochfeldshifts und der Linienverbreiterung zu erkennen ist. Das neue Signal bei ca. -533 ppm liegt ebenfalls im Bereich des Monovanadats, jedoch sollte das Gleichgewicht zwischen koordiniertem und freiem Monovanadat bei Raumtemperatur zu schnell sein, um im NMR-Spektrum getrennte Signale zu erhalten.<sup>[53,63,69]</sup> Demnach liegen womöglich zwei verschiedene Monovanadatkomplexe vor, welche unterschiedlich durch den Rezeptor **8** koordiniert sind. Auch ist die Bildung von Koordinationsketten bzw. -polymeren mit Monovanadaten denkbar, was zu einem dynamischen Gleichgewicht aus vielen verschiedenen Spezies und zu entsprechend breiten Signalen führt. Dafür spricht außerdem, dass der Rezeptor **8** mit Vanadat unlösliche Koordinationskomplexe bildet. So konnte in allen neun Proben der Titration direkt nach der Zugabe des Rezeptors eine Trübung der Lösung erkannt werden, welche nach wenigen Minuten zum Absetzen eines gelblichen Feststoffes führte. Dadurch können unter anderem die geringen Intensitäten der Vanadatsignale in den <sup>51</sup>V-NMR-Spektren erklärt werden.

Ähnliche Ergebnisse zeigt die <sup>51</sup>V-NMR-Titration des Rezeptors **8** bei einem pH-Wert von ca. 7.5 mit dem HEPES-Puffer (vgl. **Abb. 6.5**). Die am Anfang der Titration vorliegenden Signale für Mono-, Di- und Tetravanadat verlieren bei Zugabe des Rezeptors rasch an Intensität. Schon ab 0.25 Äquivalenten lässt sich lediglich noch das Monovanadatsignal erkennen. Letzteres nimmt auch bis zum Ende der Titration weiter ab, sodass es nur noch schwer zu detektieren ist. Zurückzuführen sind diese Ergebnisse erneut auf die Bildung einer Festphase in den Titrationsproben. So scheinen die Koordinationskomplexe aus Rezeptor **8** und Vanadat in Wasser unlöslich zu sein. Lediglich das komplexierte Monovanadat besitzt noch eine ausreichende Löslichkeit, um über NMR-Spektroskopie detektiert zu werden.



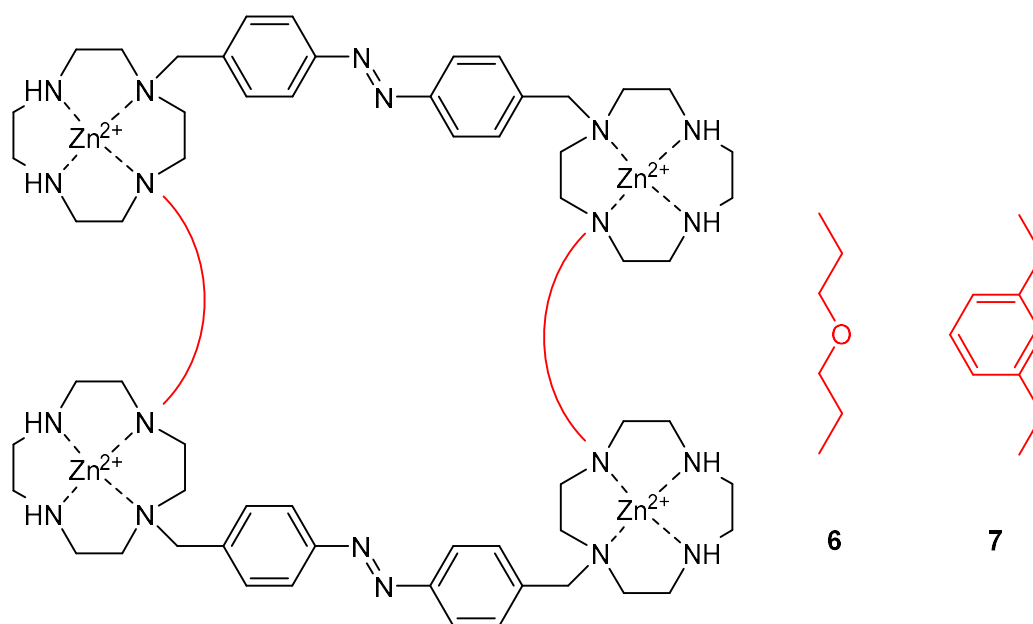
**Abb. 6.5:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Zink-TACN-„Ohrwärmers“ **8** zu einer wässrigen Natriumorthovanadat-Pufferlösung (131 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ ,  $\text{pH} = 7.5$ , 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{8}] = 0.00 \text{ bis } 6.00 \text{ mM}$  (0.00 bis 4.00 eq.),  $[\text{HEPES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ . Die roten Linien geben die Signallagen der freien Vanadatspezies (Mono-, Di- und Tetravanadat) wieder.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auf eine Belichtung und die dadurch induzierte *trans-cis*-Isomerisierung verzichtet. Durch die Unlöslichkeit der Koordinationskomplexe des *trans*-Rezeptors **8** kann eine gezielte Vanadatcondensation nicht erfolgen. Außerdem ist es möglich, dass das *cis*-Isomer ähnlich zum *cis*-Zink-„Ohrwärmer“ **5** über ein Hydroxidion verbrückt ist und nicht zur Vanadatkoordination befähigt ist.<sup>[53]</sup>

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass sich der TACN-basierte Rezeptor **8** deutlich vom Cyclen-basierten Rezeptor **5** unterscheidet. So konnten keine Signale eines komplexierten Tetravanadats im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Eine tennisballartige Struktur zweier Zink-TACN-„Ohrwärmer“ **8** scheint aufgrund der unterschiedlichen Koordinationsstellen nicht möglich zu sein. Das schwächer gebundene Zinkkation sowie die unterschiedliche Anordnung der zur Wasserstoffbrückenbindung benötigten Stickstoffatome führt zu einem deutlich anderen Komplexierungsverhalten.

## 7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Untersuchung neuer Rezeptoren zur lichtgetriebenen Vanadatcondensation. Als Weiterentwicklung bisheriger Systeme sollte die kovalente Verknüpfung zweier Zink-„Ohrwärmer“-Moleküle **5** realisiert werden. Dadurch kann vor allem die freie Drehbarkeit der Zink-Cycleneinheiten um die Einfachbindungen der Methylenbrücken eingeschränkt werden, um das Koordinationsverhalten zu vereinfachen und eine bevorzugte Bildung des tennisballartigen Tetravanadatkomplexes zu erreichen. Über DFT-Rechnungen (PBE/SVP) wurde eine kovalente Verknüpfung über Diethyletherbrücken berechnet, welche eine energetisch günstige Komplexierung zulässt.<sup>[77]</sup> Neben dem Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** sollte zusätzlich der *m*-Xylol-verbrückte Makrozyklus **7** dargestellt werden (vgl. **Abb. 7.1**).



**Abb. 7.1:** Strukturformeln der beiden makrozyklischen Rezeptoren **6** und **7**, welche im Rahmen dieser Arbeit dargestellt werden konnten.

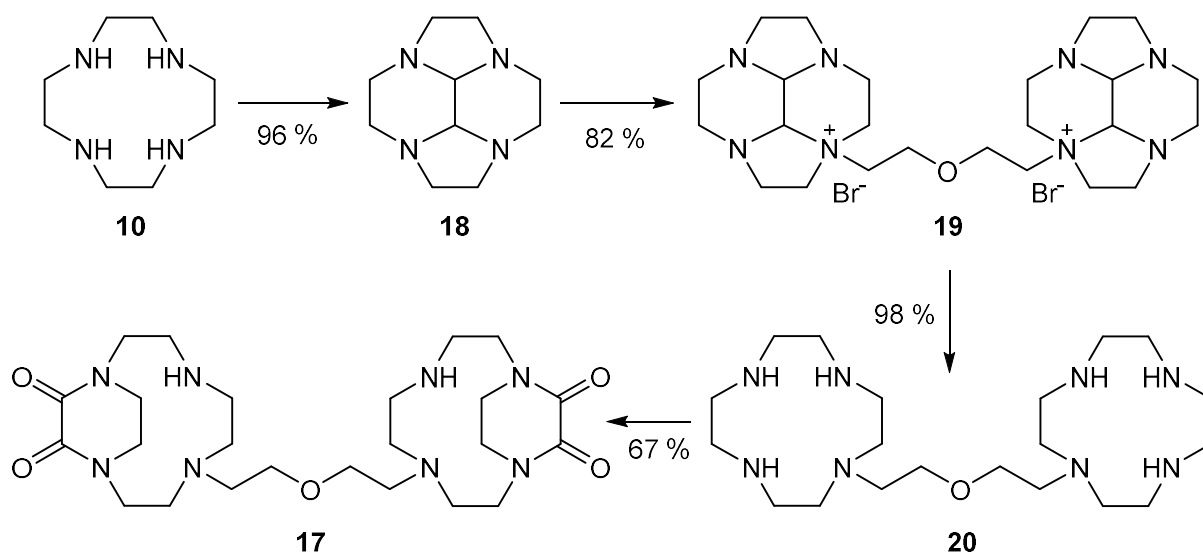
Die spektroskopischen Untersuchungen erfolgten hauptsächlich durch  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titrationsen in Wasser bei verschiedenen pH-Werten. Außerdem konnten einige organisch lösliche Rezeptoren dargestellt und NMR-Experimente in Acetonitril durchgeführt werden.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit bestand in der Synthese und Charakterisierung des TACN-basierten Rezeptors **8**.



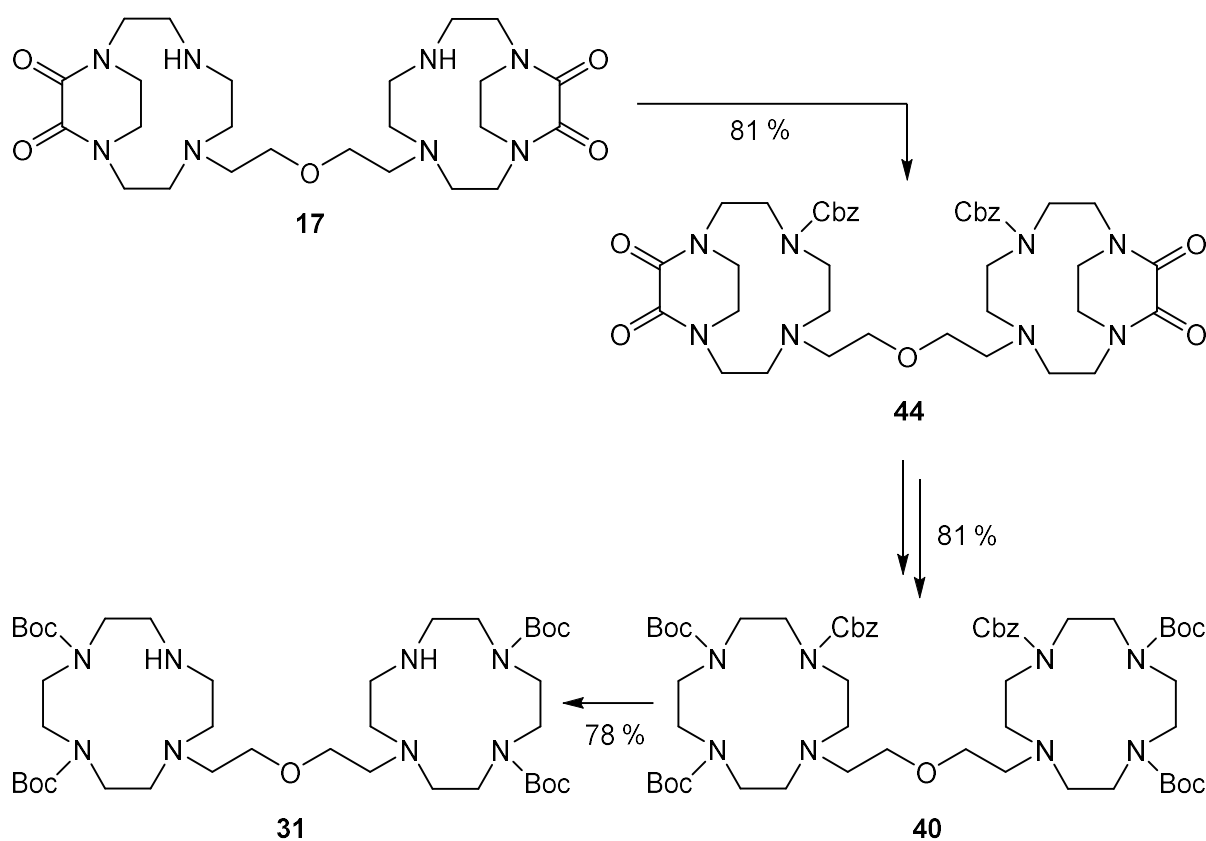
## 7.1 Synthese des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6**

Der Diethylether-verbrückte Makrozyklus **6** konnte in einer konvergenten Synthese mit insgesamt 13 Reaktionsschritten dargestellt werden, wovon einige hier zusammengefasst sind. Die selektive *N1,N4*-Funktionalisierung der Cycleneinheiten konnte dabei durch Oxamidenschutzgruppen nach BELLOUARD *et al.* realisiert werden.<sup>[84]</sup> So wurde zuerst der Oxamid-geschützte Precursor **17** ausgehend von Cyclen (**10**) in einer vierstufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 52 % dargestellt (vgl. **Abb. 7.2**).



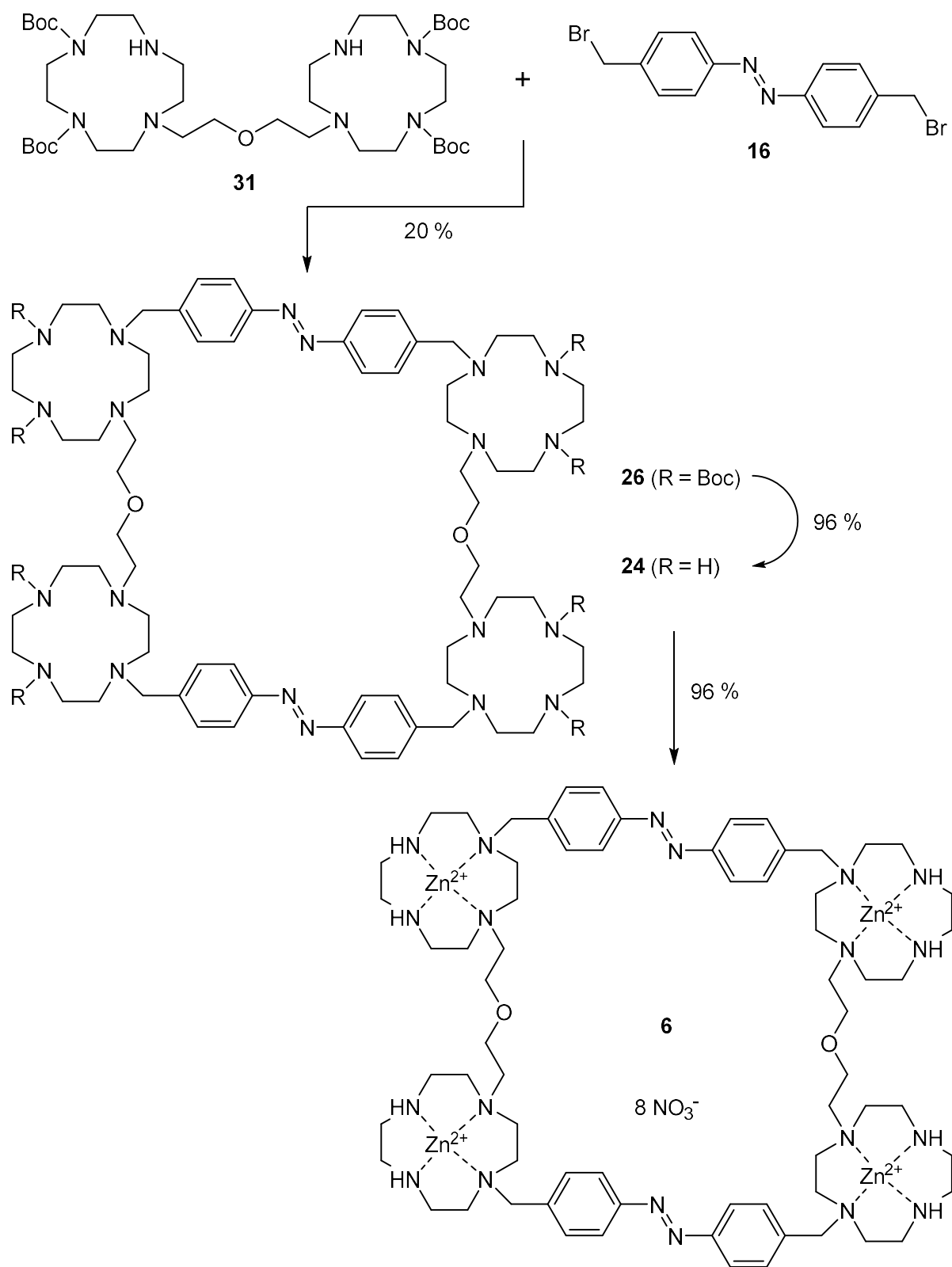
**Abb. 7.2:** Syntheseübersicht des Oxamid-geschützten Precursors **17** ausgehend von Cyclen (**10**).

Anschließend wurden die Oxamid- durch Boc-Schutzgruppen ersetzt, um eine spätere Abspaltung unter milderen Bedingungen durchzuführen. Die selektive *N1,N4*-Boc-Schützung ausgehend vom Oxamid-geschützten Precursor **17** konnte durch vorheriges Einführen einer Cbz-Schutzgruppe realisiert werden. Insgesamt ließ sich der Boc-geschützte Precursor **31** in einer dreistufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 51 % ausgehend vom Oxamid-geschützten Precursor **17** darstellen (vgl. **Abb. 7.3**).



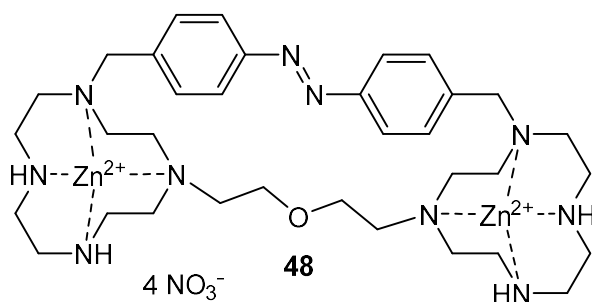
**Abb. 7.3:** Syntheseübersicht des Boc-geschützten Precursors **31** ausgehend vom Oxamid-geschützten Precursor **17**.

Die Makrozyklisierung erfolgte durch Reaktion mit Bis(4-(brommethyl)-phenyl)diazen (**16**), sodass der Boc-geschützte Makrozyklus **26** in einer Ausbeute von bis zu 20 % erhalten werden konnte. Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppen und Einlagerung von Zinknitrat führte letztendlich zum gewünschten Zink-Makrozyklus **6** (vgl. **Abb. 7.4**).



**Abb. 7.4:** Syntheseübersicht des Zink-Makrozyklus **6** ausgehend vom Boc-geschützten Precursor **31** und Bis(4-(bromomethyl)-phenyl)diazen (**16**).

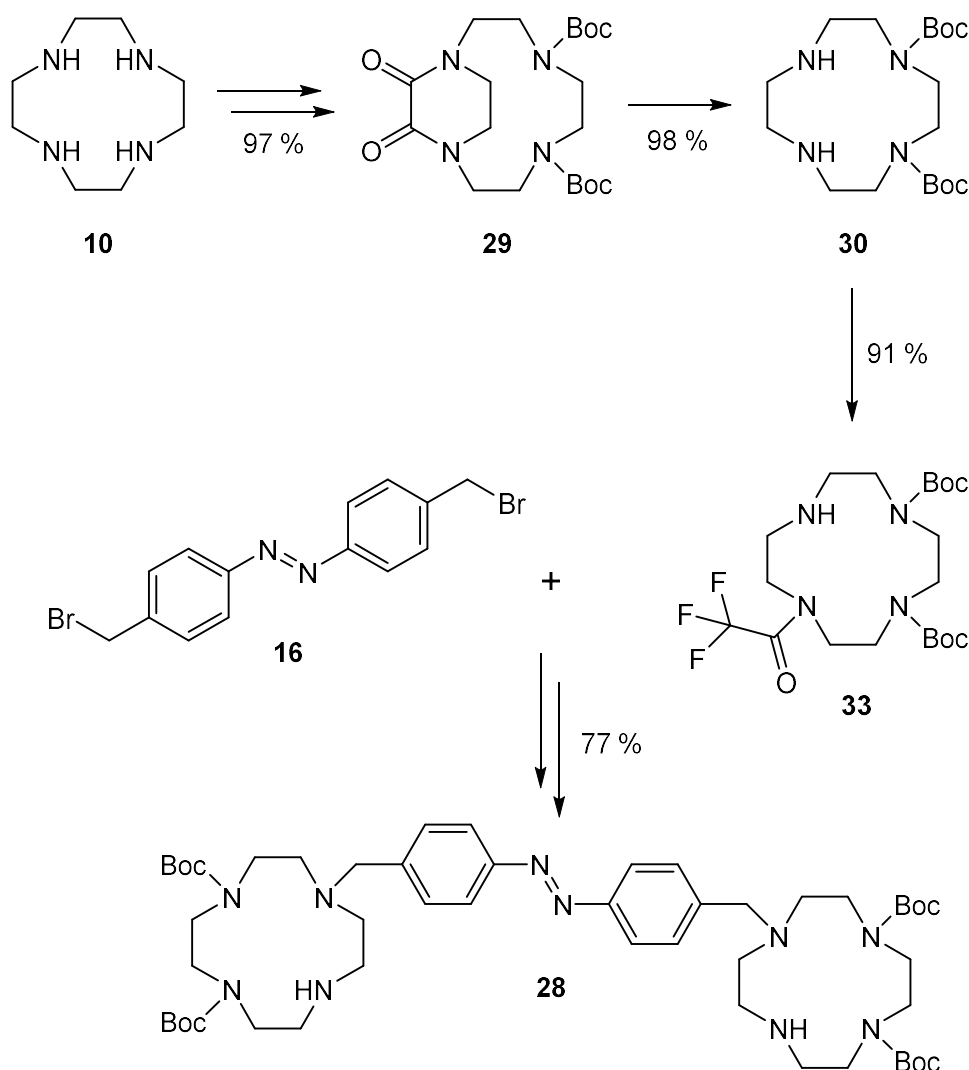
Zusätzlich war es möglich, eine Kristallstruktur des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** zu erhalten (vgl. **Abb. 3.42**). Neben dem Boc-geschützten Makrozyklus **26** konnte als Nebenprodukt zusätzlich das Dimer **46** erhalten werden. Dieses wurde analog entschützt und die Reaktion mit Zinknitrat führte zum Zink-Makrozyklus **48**, welcher ebenfalls als Rezeptor zur Vanadatkondensation untersucht wurde (vgl. **Abb. 7.5**).



**Abb. 7.5:** Strukturformel des Zink-Makrozyklus **48**, welcher als zusätzlicher Rezeptor zur Vanadatkondensation untersucht wurde.

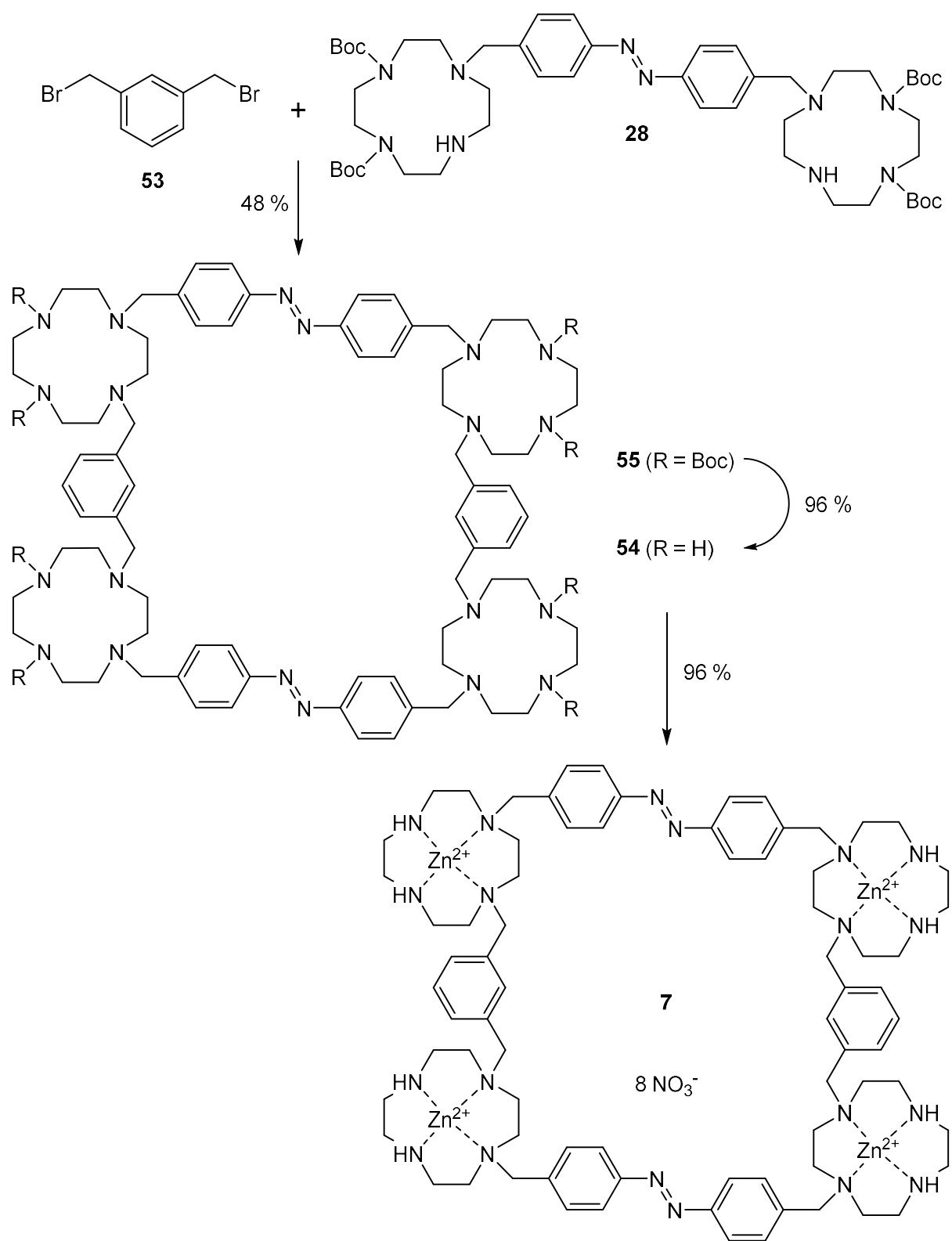
## 7.2 Synthese des *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **7**

Als Precursor für die Darstellung des *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus dient der Diboc-„Ohrwärmer“ **28**. Letzterer konnte ausgehend von Cyclen (**10**) in einer mehrstufigen Synthese synthetisiert werden (vgl. **Abb. 7.6**). Um die selektive *N1,N4*-Boc-Schätzung der Cycleneinheiten zu realisieren, wurde erneut auf die Oxamid-Schutzgruppe zurückgegriffen, welche nach Einführung der Boc-Schutzgruppen abgespalten werden konnte. Außerdem wurden Trifluoracetylschutzgruppen verwendet, damit eine Mehrfachsubstitution unterbunden wird.



**Abb. 7.6:** Syntheseübersicht des Precursors **28** ausgehend von Cyclen (**10**).

Die anschließende Makrozyklisierung mit 1,3-Bis(bromomethyl)benzol (**53**) zum Boc-geschützten Makrozyklus **55** verlief in einer hohen Ausbeute von bis zu 48 % (vgl. **Abb. 7.7**). Dabei ist zu beachten, dass die Reaktion unter hoher Verdünnung und langsamer Zugabe des bromierten Reagenzes durchzuführen ist, um die Bildung von höhermolekularen Makrozyklen bzw. Polymeren zu verringern. Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppen und Einlagerung der Zinkionen durch Reaktion mit Zinknitrat führte letztendlich zum gewünschten Zink-Makrozyklus **7** (vgl. **Abb. 7.7**). Bei der Makrozyklisierung konnte zusätzlich das Boc-geschützte Dimer **57** erhalten werden, jedoch lediglich in einer Ausbeute von 3 %, weshalb NMR-Titrationsexperimente des entsprechenden Zink-Makrozyklus **59** nicht vorgenommen wurden.

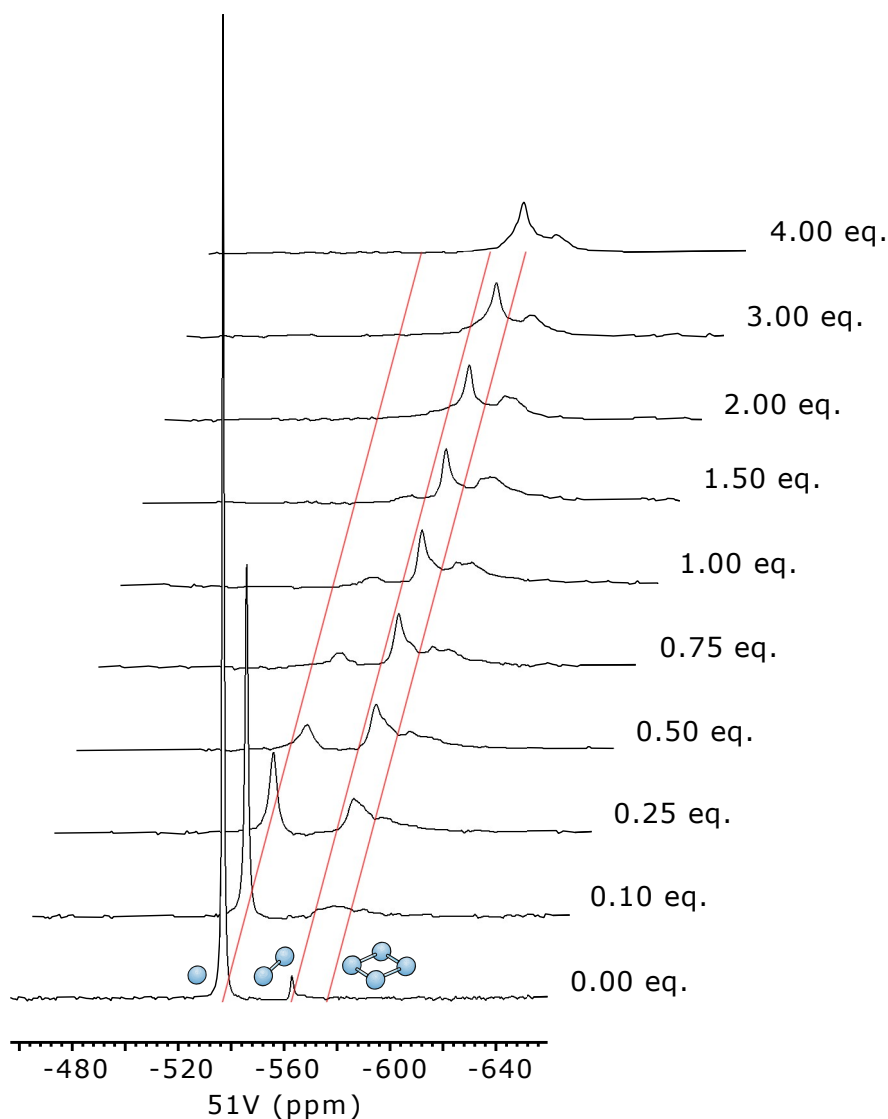


**Abb. 7.7:** Syntheseübersicht des Zink-Makrozyklus **7** ausgehend vom Precursor **28** und 1,3-Bis(bromomethyl)-benzol (**53**).

### 7.3 $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen in Wasser

Die Diethylether-verbrückten Makrozyklen **6** und **48** sowie der *m*-Xylol-verbrückte Makrozyklus **7** sollten bezüglich ihres Koordinationsverhaltens von Vanadaten untersucht werden. Dafür wurden  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titrationsreihen bei den pH-Werten 7.5 und 9.5, welche durch geeignete Puffersubstanzen möglichst konstant gehalten wurden, durchgeführt.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass für die beiden untersuchten Rezeptoren **6** und **7** bei beiden pH-Werten ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet werden konnte. Schon bei Zugabe von geringen Mengen der Rezeptorlösungen verlieren die vorliegenden Vanadatsignale deutlich an Intensität und werden breiter. Neue Signale, welche im Laufe der Titration hinzukommen, sind sehr breit und überlappen sich meist. Außerdem konnte in fast allen Proben nach einer Zeit die Bildung einer unlöslichen, amorphen Festphase beobachtet werden. **Abb. 7.8** zeigt als Beispiel die Titrationsreihe des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** bei einem pH-Wert von ca. 9.5 und dem CHES-Puffer. Da auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Titrationsreihe sehr breite Signale zeigen (vgl. **Abb. 3.47**), scheint die Bildung von vielen verschiedenen Koordinationskomplexen, welche zueinander in einem dynamischen Gleichgewicht stehen, wahrscheinlicher zu sein als das Vorliegen einzelner, bevorzugter Spezies. Außerdem spricht die Bildung der unlöslichen Festphasen für Koordinationspolymere, welche beispielsweise kettenförmig aus Rezeptor und Vanadat angeordnet sind. Dass der Diethylether-verbrückte Makrozyklus **6** nicht die berechnete Struktur des tennisballartigen Tetravanadatkomplex einnimmt, kann anhand der erhaltenen Kristallstruktur erklärt werden (vgl. **Abb. 3.42**). In Wasser liegen die lipophilen Azobenzoleinheiten direkt übereinander und lassen keinen Hohlraum für die Komplexierung von Vanadaten zu. Die hydrophilen Zink-Cycleinheiten hingegen zeigen nach außen, und ermöglichen unabhängig voneinander die Koordination von verschiedenen Vanadatspezies. Eine ähnliche Anordnung der verschiedenen Untereinheiten zueinander wird auch für den *m*-Xylol-verbrückten Makrozyklus **7** angenommen.



**Abb. 7.8:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** zu einer wässrigen Natrium-orthovanadat-Pufferlösung (131 MHz,  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$ , pH = 9.5, 298 K). Verwendete Konzentrationen:  $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.5 \text{ mM}$ ,  $[\mathbf{6}] = 0.00 \text{ bis } 6.00 \text{ mM}$  (0.00 bis 4.00 eq.),  $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}$ . Die roten Linien geben die Signallagen der freien Vanadatspezies (Mono-, Di- und Tetravanadat) wieder.

Zusätzlich wurden Belichtungsexperimente des Rezeptors **6** bei einem pH-Wert von 9.5 durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Proben mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt, um eine *trans-cis*-Isomerisierung zu induzieren. Jedoch kam es nur zu geringfügigen Veränderungen der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren (vgl. **Abb. 3.48**). Ein Grund dafür kann sein, dass die photochemische Isomerisierung in schlechten Ausbeuten verläuft. So legen die aufgenommenen UV/Vis-Spektren nahe, dass im photostationären Gleichgewicht (365 nm) kein Überschuss der *cis-cis*-Spezies vorliegt (vgl. **Abb. 3.49** bzw. **Abb. 3.50**). Auch möglich ist, dass durch die Anordnung des Rezeptors **6** in Wasser lediglich eine Azobenzoleinheit einer Isomerisierung unterliegt.



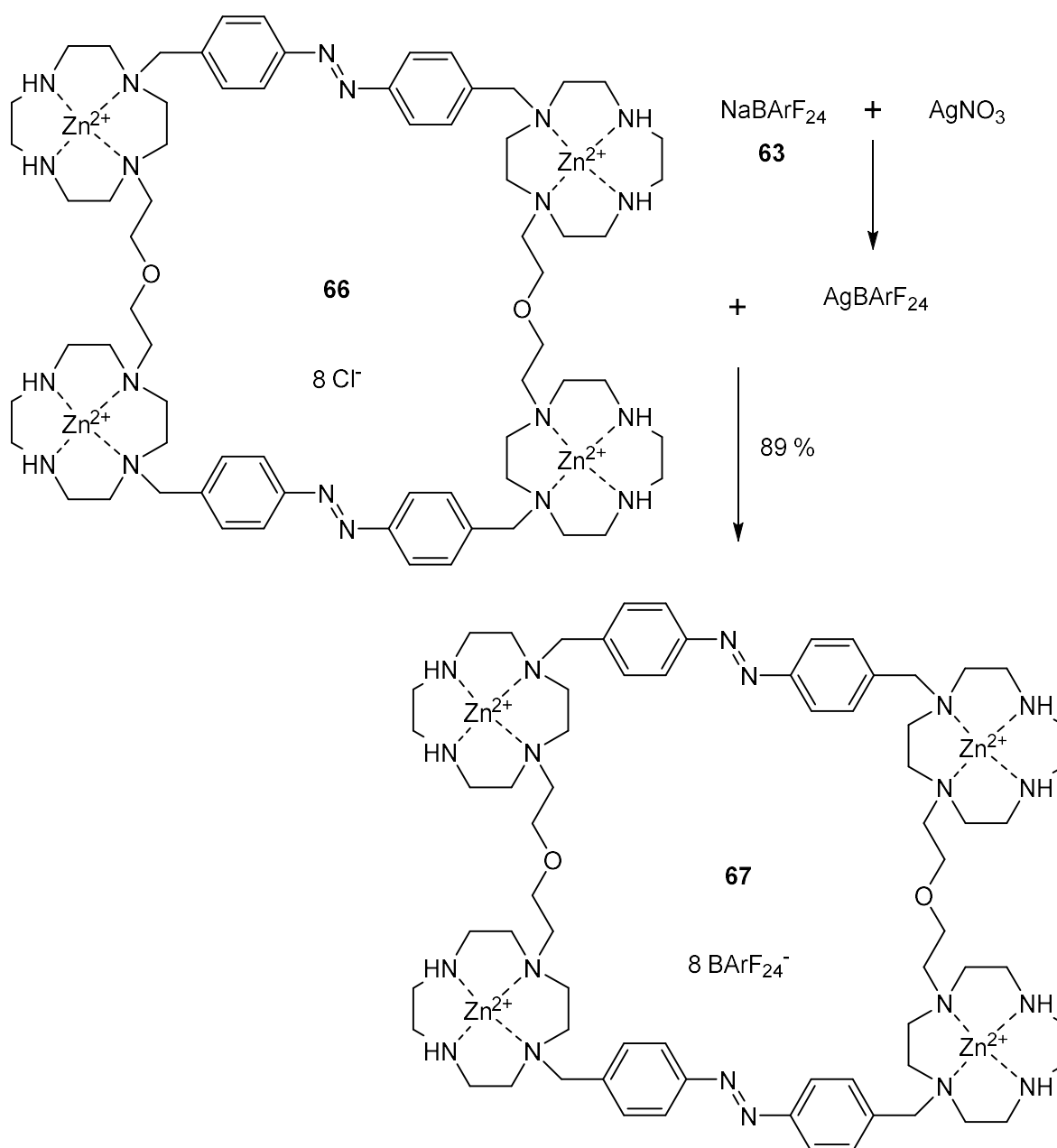
Die spektroskopischen Untersuchungen des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **48** legen bei einem pH-Wert von 9.5 die bevorzugte Bildung von Mono- und Divanadatkomplexen nahe, während bei einem pH-Wert von 7.5 extrem breite, nicht identifizierbare Signale erhalten wurden (vgl. **Abb. 3.52** bzw. **Abb. 3.56**). Durch Belichten mit 365 nm konnte der *cis*-Rezeptor **48** nahezu vollständig angereichert werden. Da sich die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren durch die Belichtung jedoch nur geringfügig änderten, wird vermutet, dass der Rezeptor **48** in beiden Konfigurationen ein ähnliches Koordinationsverhalten aufweist. Die Bildung einer unlöslichen Festphase spricht erneut für das Vorliegen von Koordinationspolymeren.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass sich keiner der drei getesteten Rezeptoren als molekularer Assembler zur lichtgetriebenen Vanadatcondensation eignet.

## 7.4 Organisch lösliche Rezeptoren

Die berechnete, bevorzugte Bildung des tennisballartigen Komplexes des Diethylether-verbrückten Makrozyklus **6** konnte in Wasser nicht festgestellt werden. Dies ist hauptsächlich auf die Anordnung der lipophilen Azobenzoleinheiten zurückzuführen. Aus diesem Grund wurden  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen in einem organischen Lösungsmittel wie Acetonitril durchgeführt. Die organische Löslichkeit des Rezeptors und des Vanadats konnte durch gezielte Substitution der Gegenionen gewährleistet werden.

Nach ZHANG *et al.* konnte Tetrabutylammoniumvanadat **61** aus Silbermetavanadat und Tetrabutylammoniumiodid dargestellt werden (vgl. **Abb. 5.2**).<sup>[117]</sup> Die Synthese eines organisch löslichen Rezeptors wurde im ersten Schritt durch Einlagerung von Zinkperchlorat in den „Ohrwärmer“ **9** getestet. Zwar ließ sich der Zinkperchlorat-„Ohrwärmer“ **60** vollständig in Acetonitril lösen, jedoch kam es bei der Zugabe zur Lösung von TBA-Vanadat **61** direkt zur Bildung von unlöslichen Koordinationskomplexen und zum Signalverlust im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum (vgl. **Abb. 5.5**). Um die Lipophilie der Rezeptoren weiter zu erhöhen, wurden Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat ( $\text{BArF}_{24}^-$ )-Gegenionen verwendet. Durch Um-salzung mittels *in situ* dargestelltem Silber- $\text{BArF}_{24}$  nach SHYSHOV *et al.* konnte sowohl der Zink- $\text{BArF}_{24}$ -„Ohrwärmer“ **62** als auch der Zink- $\text{BArF}_{24}$ -Makrozyklus **67** erhalten werden (vgl. **Abb. 5.8** bzw. **Abb. 7.9**).<sup>[129]</sup>



**Abb. 7.9:** Syntheseübersicht des Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** ausgehend vom Zinkchlorid-Makrozyklus **66** und Silber-BArF<sub>24</sub>. Die Darstellung des Silbersalzes ausgehend von Natrium-BArF<sub>24</sub> **63** und Silbernitrat sowie der anschließende Ionenaustausch erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von SHYSHOV *et al.*<sup>[129]</sup>

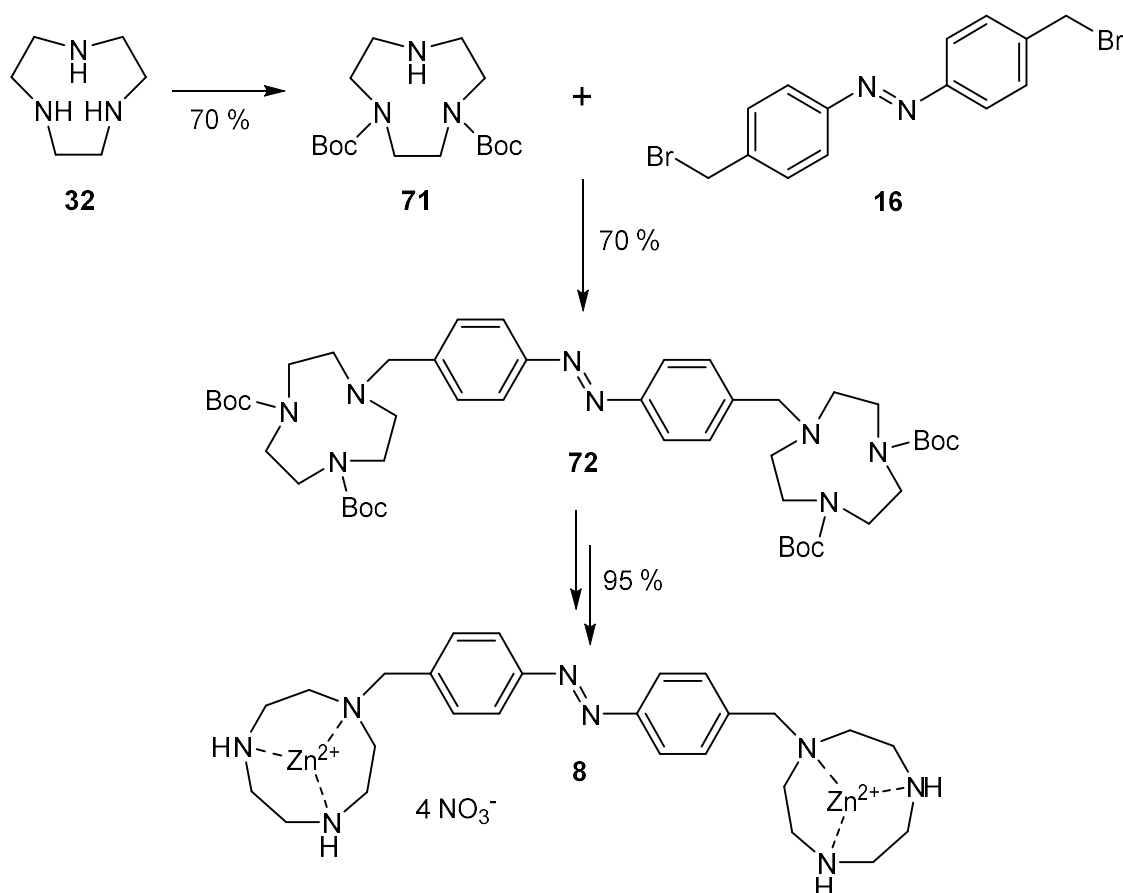
In anschließenden <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der beiden Rezeptoren **62** und **67** in einer TBA-Vanadatlösung in Acetonitril konnten keine Signale detektiert werden (vgl. **Abb. 5.9** bzw. **Abb. 5.13**). Während und unmittelbar nach der Messung wurden keine unlöslichen Koordinationskomplexe in den Proben festgestellt. Demnach scheint eine extreme Linienverbreiterung durch das Vorliegen dynamischer Gleichgewichte aus verschiedenen freien und koordinierten Vanadatspezies zum Signalverlust zu führen. Die Gleichgewichte befinden sich nahe ihres Koaleszenzpunkts, sodass sehr breite, intermediäre Austauschsignale

erhalten werden. Auch die Zugabe des organisch löslichen TBA-Tetraphosphats **69** zum Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** führte zu ähnlichen Ergebnissen.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass auch in Acetonitril die Bildung des prognostizierten „Tennisball“-Komplexes weder durch <sup>51</sup>V-NMR-Spektroskopie noch durch ESI-Massenspektrometrie festgestellt werden konnte. Zusätzlich durchgeführte Kristallisationsexperimente verliefen ebenfalls nicht erfolgreich.

## 7.5 TACN-basierter Rezeptor

Abschließend wurde der TACN-basierte Rezeptor **8** dargestellt und untersucht. Die Synthese erfolgte ausgehend von TACN (**32**), welches zweifach Boc-geschützt und anschließend mit Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**) umgesetzt wurde.<sup>[62]</sup> Nach Abspaltung der Boc-Schutzgruppen und Einlagerung von Zinknitrat konnte der Zink-TACN-„Ohrwärmer“ **8** erhalten werden (vgl. **Abb. 7.10**).



**Abb. 7.10:** Syntheseübersicht des Zink-TACN-„Ohrwärmers“ **8** ausgehend von TACN (**32**) und Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**).

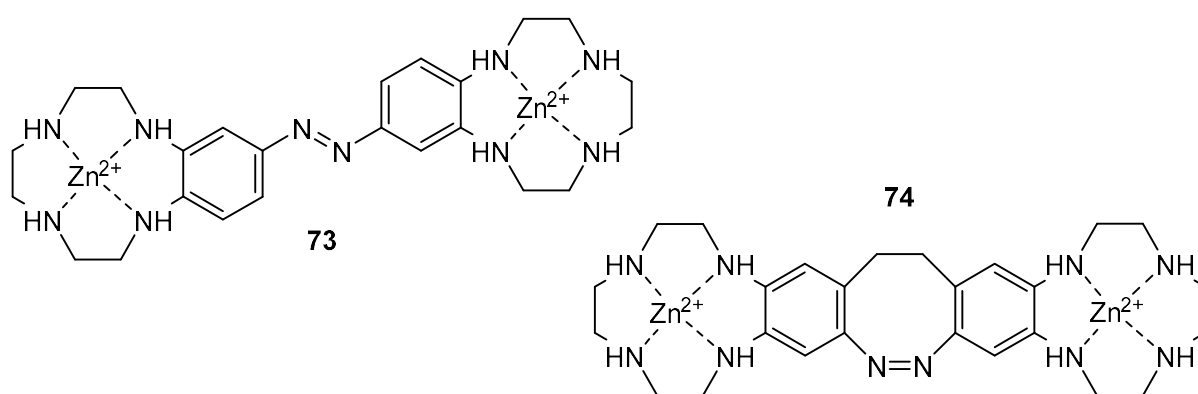
Die Untersuchung des TACN-basierten Rezeptors **8** erfolgte analog durch  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titrationsen in Wasser bei den pH-Werten 7.5 und 9.5. Es kommt höchstwahrscheinlich zu einer Koordination des Monovanadats, was anhand des Hochfeldshifts und der Linienverbreiterung zu erkennen ist. Dabei liegt die Bildung von verschiedenen Monovanadatkomplexen nahe, da ein zusätzliches neues Signal im Bereich des Monovanadats beobachtet werden konnte. Auch ist das Vorliegen von Koordinationsketten bzw. -polymeren mit Monovanadaten denkbar, was zu einem dynamischen Gleichgewicht aus vielen verschiedenen Spezies und zu entsprechend breiten Signalen führt. Insgesamt kam es jedoch in allen neun Proben der Titration direkt nach der Zugabe des Rezeptors zu einer Trübung der Lösung, welche nach wenigen Minuten zum Absetzen eines gelblichen Feststoffes führte. Dies trat bei einem pH-Wert von 7.5 noch verstärkter auf, wodurch nur geringe Signalintensitäten detektiert werden konnten (vgl. **Abb. 6.5**).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auf eine Belichtung und dadurch induzierte *trans*-zu-*cis*-Isomerisierung verzichtet. Durch die Unlöslichkeit der Koordinationskomplexe des *trans*-Rezeptors **8** kann eine gezielte Vanadat Kondensation nicht erfolgen. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass sich der TACN-basierte Rezeptor **8** deutlich vom Cyclen-basierten Rezeptor **5** unterscheidet. So konnten keine Signale eines komplexierten Tetravanadats im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Eine tennisballartige Struktur zweier Zink-TACN-„Ohrwärmer“ **8** scheint aufgrund der unterschiedlichen Koordinationsstellen nicht möglich zu sein. Das schwächer gebundene Zinkkation sowie die unterschiedliche Anordnung der zur Wasserstoffbrückenbindung benötigten Stickstoffatome führt zu einem deutlich anderen Komplexierungsverhalten.

## 8 Fazit und Ausblick

Die gewünschten Zielverbindungen konnten erfolgreich dargestellt und auf ihre Fähigkeit zur Vanadatcondensation untersucht werden. Für die Synthese der Rezeptoren mussten teils umständliche Schutzgruppenreaktionen durchgeführt werden, um die angestrebten Substitutionsmuster zu erreichen. Optimierungsmöglichkeiten gibt es dabei an vielen Stellen, sowohl in der Wahl der Schutzgruppen als auch in der Reihenfolge der Verknüpfung der verschiedenen Untereinheiten. Da jedoch keiner der getesteten Rezeptoren als molekularer Assembler für eine gezielte lichtgetriebene Vanadatcondensation geeignet ist, sind Syntheseoptimierungen nicht zielführend.

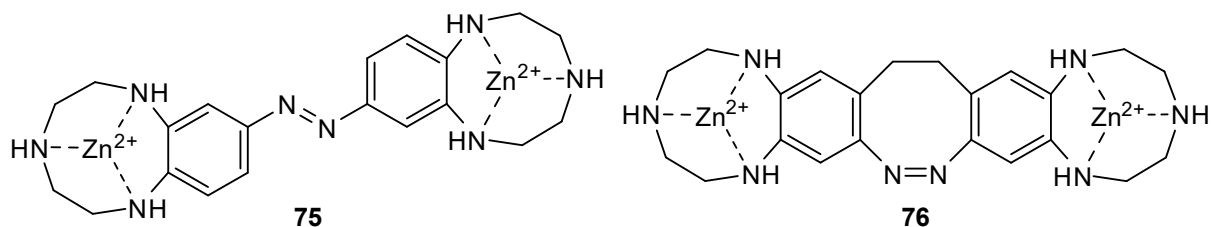
Das Hauptproblem der in dieser Arbeit vorgestellten Rezeptoren bestand in einer mangelnden Selektivität für die Bindung bestimmter Vanadatspezies. Dies ist wahrscheinlich auf die zahlreichen und sehr unterschiedlichen Konformationen zurückzuführen, welche die komplexen Zink-Makrozyklen in Wasser oder Acetonitril einnehmen können. Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung des Zink-„Ohrwärmers“ **5** besteht in der direkten Anellierung der Koordinationseinheiten an die Phenylringe der photoschaltbaren Einheit (vgl. **Abb. 8.1**). Dadurch lässt sich die freie Rotation der Zink-Cycleneinheiten verhindern, während der eigentliche Aufbau nicht wesentlich verändert wird, was das Koordinationsverhalten vereinfachen sollte. Um zusätzlich die Rotation der Phenylringe einzuschränken, kann ein Diazocin als photoschaltbare Einheit verwendet werden (vgl. **Abb. 8.1**).<sup>[21,76,141]</sup>



**Abb. 8.1:** Strukturformeln der beiden Rezeptoren **73** und **74**, welche zur lichtgetriebenen Vanadatcondensation genutzt werden können. Die direkte Anellierung der Koordinationseinheit an die Phenylringe sollte die Flexibilität im Vergleich zum Zink-„Ohrwärmer“ **5** deutlich verringern und das Koordinationsverhalten vereinfachen.<sup>[21,76]</sup>

Der synthetische Zugang der beiden Rezeptoren **73** und **74** erweist sich jedoch als äußerst herausfordernd, was hauptsächlich auf die zahlreichen und unterschiedlich reaktiven

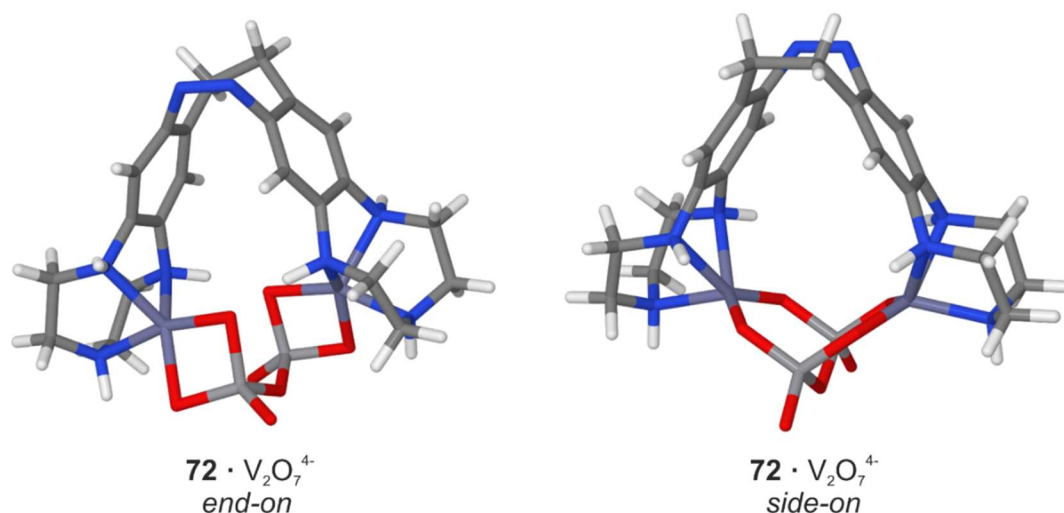
Aminogruppen zurückzuführen ist. So kann es besonders beim Aufbau des Cyclenrings zu einer Vielzahl an Nebenreaktionen kommen.<sup>[76]</sup> Um die synthetischen Schwierigkeiten zu reduzieren, können Zink-TACN-Einheiten verwendet werden (vgl. **Abb. 8.2**).



**Abb. 8.2:** Strukturformeln der Zink-TACN-basierten Rezeptoren **75** und **76**. Die Verwendung von Zink-TACN-Einheiten sollte den synthetischen Zugang im Vergleich zu den Zink-Cyclen-basierten Rezeptoren **73** und **74** erleichtern.

Für den Zink-TACN-basierten Rezeptor **76** wurden DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G\*) von RÖHRICHT durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass ein Komplex der stabilen *cis*-Konfiguration des Diazocins **76** mit Divanadat energetisch günstig ist. Dabei liegt das Divanadat in einer *side-on*-verbrückenden Konformation vor. Die erhaltene Energiedifferenz zur energetisch ungünstigeren *end-on*-Koordination beträgt 26.6 kcal/mol (vgl.

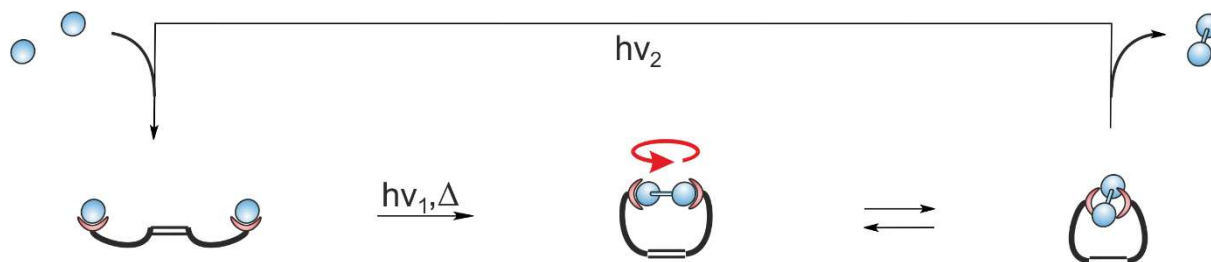
**Abb. 8.3**).<sup>[76,142]</sup>



**Abb. 8.3:** Berechnete Strukturen (B3LYP/6-31G\*) der *end-on*- und *side-on*-Koordination von Divanadat durch das Zink-TACN-Diazocin **76**. Für die Energiedifferenz zwischen beiden Konformationen konnte ein Wert von 26.6 kcal/mol bestimmt werden.<sup>[142]</sup> Die Abbildung wurde aus der Dissertation von STEINBORN übernommen.<sup>[76]</sup>

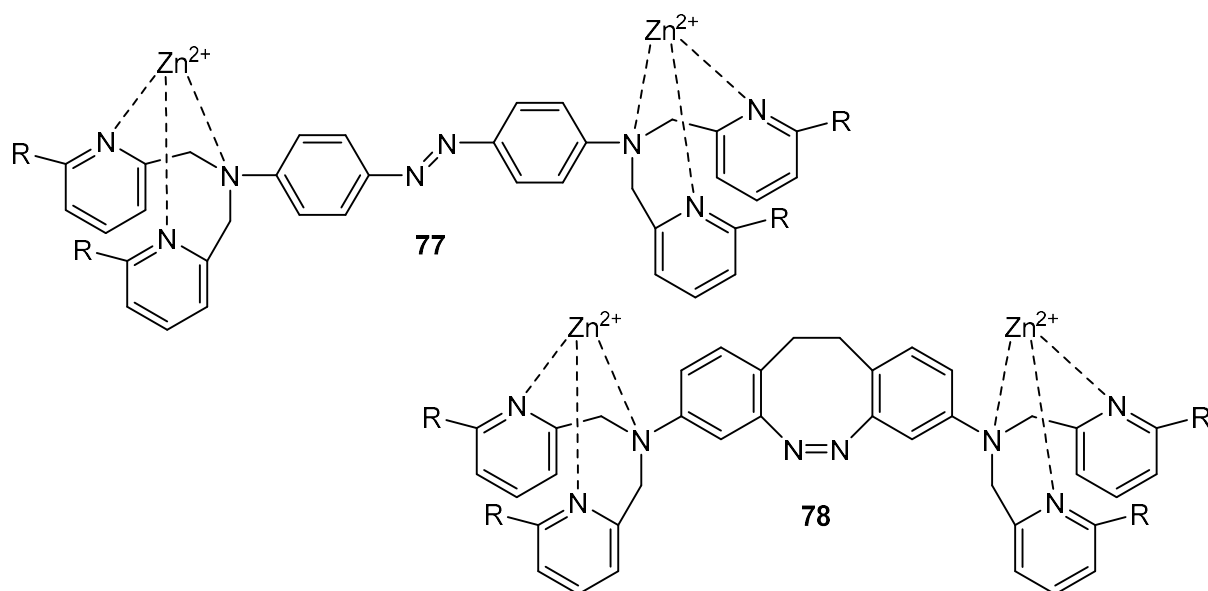
Für einen kontinuierlich arbeitenden molekularen Assembler ist dies von entscheidender Bedeutung, da das stabile Kondensationsprodukt in einer von dem Zeitpunkt der Entstehung verschiedenen Form gebunden wird (vgl. **Abb. 8.4**). Dadurch steht die anschließende

Produktfreisetzung durch photochemische Isomerisierung des Rezeptors nicht in Konkurrenz mit der erneuten Hydrolyse des Produkts (mikroskopische Reversibilität).<sup>[34]</sup>



**Abb. 8.4:** Schematische Darstellung eines kontinuierlich arbeitenden molekularen Assemblers auf Basis des photoschaltbaren Zink-TACN-Diazocins **76**. Nach erfolgter Kondensation zweier Monovanadatmoleküle kommt es zu einer Rotation des Produkts in die stabilere *side-on*-Koordination. Die Abbildung wurde in veränderter Form übernommen von HUGENBUSCH.<sup>[21]</sup>

Neben Zink-Cyclen bzw. -TACN kommen auch andere Koordinationseinheiten in Frage. Zum Beispiel weisen Zink-Dipicolylamineinheiten eine hohe Affinität zu Pyrophosphat auf.<sup>[143-147]</sup> Durch Kopplung dieses literaturbekannten Bindungsmusters an eine photoschaltbare Einheit lassen sich die Rezeptoren **77** und **78** erhalten (vgl. **Abb. 8.5**).<sup>[21]</sup> Diese können mit verschiedenen Resten funktionalisiert werden, um erhöhte Bindungsaffinitäten zu erreichen. Beispielsweise konnten LEE *et al.* die Bindungskonstante für Pyrophosphat durch Einführung von Acetamidgruppen noch erhöhen.<sup>[147]</sup>



**Abb. 8.5:** Strukturformeln der Zink-Dipicolylamin-basierten Rezeptoren **77** und **78**.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Allgemeine Arbeitstechniken

#### NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf folgenden Spektrometern der Fa. Bruker aufgenommen:

Gerätebezeichnung	Frequenz / MHz					
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>11</sup> B	<sup>19</sup> F	<sup>31</sup> P	<sup>51</sup> V
Avance 200	200					
AvanceNeo 500	500	125	160	470	202	131
Avance 600	600	150				

Alle Proben wurden in deuterierten Lösungsmitteln der Fa. Deutero, Fa. VWR Chemicals oder Fa. Sigma-Aldrich aufgenommen. Zur Referenzierung der <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-Spektren wurde, wenn angegeben, TMS bzw. DSS (nur für Deuteriumoxid) als interner Standard ( $\delta = 0$  ppm) benutzt. Andernfalls wurden die Spektren auf die entsprechenden Lösungsmittelsignale referenziert:

Lösungsmittel	Deuterierungsgrad	<sup>1</sup> H-Signal / ppm	<sup>13</sup> C-Signal / ppm
Aceton-d <sub>6</sub>	99.8 %	2.05 (qui)	29.84 (sep)
Acetonitril-d <sub>3</sub>	99.8 %	1.94 (qui)	1.32 (sep)
Chloroform-d <sub>1</sub>	99.8 %	7.26 (s)	77.16 (t)
Deuteriumoxid	99.9 %	4.79 (s)	
Dichlormethan-d <sub>2</sub>	99.6 %	5.32 (t)	53.84 (qui)
Methanol-d <sub>4</sub>	≥99.8 %	3.31 (qui)	49.00 (sep)

<sup>13</sup>C-Spektren in Deuteriumoxid sowie Spektren anderer Kerne (B, F, P, V) wurden indirekt auf das <sup>1</sup>H-Spektrum referenziert. Für die Angabe von Multiplizitäten wurden entsprechende Abkürzungen verwendet:



Abkürzung	Multiplizität
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
qui	Quintett
sxt	Sextett
sep	Septett
m	Multiplett
m <sub>c</sub>	zentrosymmetrisches Multiplett

Zusätzlich wurden zweidimensionale NMR-Spektren (COSY, HSQC und HMBC) aufgenommen, mithilfe derer die Zuordnung der Signale erfolgte. Für die Zuordnung wurden willkürliche Nummern verwendet, welche in der jeweiligen Strukturformel zu sehen sind.

NMR-Proben, welche Moleküle mit Azobenzoleinheiten enthielten, wurden vor der Messung im Trockenschrank bei 60 °C für mindestens zwölf Stunden temperiert, um ein Vorliegen von *cis*-Spezies weitestgehend zu verringern und das Auswerten der Spektren zu vereinfachen.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der in dieser Arbeit vorgestellten Moleküle mit substituierten Cycleneinheiten enthalten oft sehr breite und komplexe Signale. Dies ist auf das Vorliegen vieler verschiedene Stereoisomere in Lösung zurückzuführen. Vor allem verwendete Schutzgruppen mit partiellem Doppelbindungscharakter sorgen für eine Verbreiterung bzw. Aufspaltung der Signale. Um möglichst alle Signale im <sup>13</sup>C-Spektrum zu detektieren, wurde vielfach mit hoher Anzahl an Scans und bei erhöhter Temperatur gemessen. Wenn angegeben, wurden Shifts aus dem HSQC- bzw. HMBC-Spektrum abgeschätzt.

## Massenspektrometrie

Die Aufnahme der Elektronenionisations-Massenspektren (EI-MS) erfolgte bei 70 eV Ionisierungsenergie mit einem AccuTOF 4G Massenspektrometer der Fa. Jeol.

Die Elektrosprayionisations-Massenspektren (ESI-MS) wurden an einem Q Exactive Plus MS mit Hybrid Quadrupol Orbitrap der Fa. Thermo Fischer gemessen.

Die angegebenen Massen der Fragmente bzw. Molekülpeaks im allgemeinen Massenspektrum beziehen sich auf den intensivsten Isotopenpeak. Die hochauflösende Massendifferenz wurde anhand des Isotopenpeaks, der durch die jeweils leichtesten, natürlich vorkommenden Isotope verursacht wird, berechnet.

Zusätzlich wurden MALDI-Massenspektren bei vielen Molekülen zur Reaktionskontrolle aufgenommen. Diese wurden an einem MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III der Fa. Bruker-Daltonics (Beschleunigungsspannung: 19 kV, Wellenlänge des Ionisationslasers: 337 nm, Matrix: Cl-CCA) gemessen.

### **IR-Spektroskopie**

Die Infrarotspektren wurden an dem 100 FT-IR Spektrometer der Fa. PerkinElmer mit A531-G Golden-Gate-Diamond-ATR-Einheit der Fa. Specac aufgenommen. Die Signalintensitäten wurden mit den Abkürzungen w, m, s für schwach (weak), mittel (medium) und stark (strong) beschrieben.

### **UV/Vis-Spektren**

Die UV/Vis-Spektren wurden mit dem Hochleistungs-UV/Vis-Spektrometer Lambda 650 der Fa. PerkinElmer aufgenommen. Es wurden Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm und 1 mm verwendet.

### **Elementaranalysen**

Für die quantitativen Analysen der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff wurde der CHNS-Elementaranalysator „vario MICRO cube“ der Fa. Elementar verwendet.

### **Schmelzpunktbestimmung**

Schmelzpunkte wurden mit dem Melting Point M-560 der Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert übernommen.

## Dünnschichtchromatographie

Die  $R_f$  - Werte wurden mithilfe von Kieselgelplatten 60 mit Fluoreszenz-Indikator UV<sub>254</sub> der Fa. Macherey-Nagel bestimmt. Zur Detektion wurde eine UV-Lampe ( $\lambda = 254$  nm) der Fa. CAMAG bzw. für nicht UV-aktive Substanzen eine Iodkammer verwendet.

## Präparative Säulenchromatographie

Für die säulenchromatographischen Trennungen wurde Kieselgel (Korngröße: 0.04 – 0.063 nm) der Fa. Merck mit den angegebenen Lösungsmitteln verwendet. Flash-Säulenchromatographie wurde mithilfe des Geräts Isolera One der Fa. Biotage durchgeführt. Dazu wurden SNAP Ultra Säulen (Partikelgröße 25  $\mu$ mol) der Fa. Biotage verwendet.

## Analytische Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Analytische HPLC wurde an dem Gerät 1100 Series HPLC System mit einem UV-Detektor mit Diodenarray (DAD) der 1200 Series der Fa. Agilent mit isokratischen Laufmittelgemischen durchgeführt. Dafür wurden folgende Säulen mit Umkehrphasen (RP) der Fa. Agilent verwendet:

- Eclipse XDB-C18 (Porengröße: 5  $\mu$ m, Maße: 4.6 x 150 mm)
- ZORBAX Eclipse XDB-C8 (Porengröße: 5  $\mu$ m, Maße: 4.6 x 150 mm)

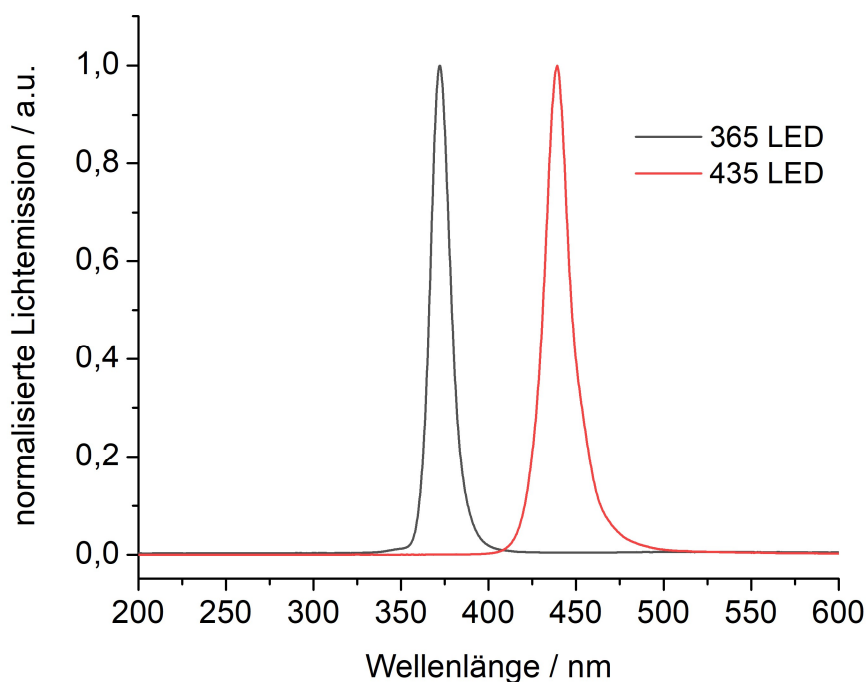
## Lyophilie

Für die Lyophilisierung wurde eine Gefriertrocknungsanlage Alpha 2-4 der Fa. Christ verwendet.

## Belichtungsexperimente

Für Belichtungsexperimente wurden LEDs der Wellenlängen 365 nm und 435 nm der Fa. Sahlmann Photochemical Solutions verwendet. Die Halbwertsbreiten (FWHM) betragen 13 nm (366-379 nm, Maximum = 372 nm) für die 365 nm-LEDs und 17 nm (431-448 nm,

Maximum = 439 nm) für die 435 nm-LEDs. Die folgenden Emissionsspektren wurden mit dem mobilen UV/Vis-Spektrometer USB4000-UV/Vis der Fa. Ocean Optics gemessen.



**Abb. 9.1:** Emissionsspektren der verwendeten LEDs. Zum Vergleich wurden die Datensätze auf ihr Maximum normalisiert.

## Verwendete Chemikalien

Die Chemikalien wurden kommerziell erworben und wie erhalten eingesetzt. Lösungsmittel wurden durch Destillation gereinigt. Dichlormethan und Diethylether wurden, wenn angegeben, über das PureSolv MD Solvent Purification System der Fa. Innovative Technology getrocknet.

Chemikalie, Reinheit	Hersteller
Acetonitril, $\geq 99.9\%$	Honeywell Riedel-de Haën
Acetonitril (trocken), 99.9 %	Acros
Aktivkohle	Laborbestand
Amberlyst® A26 (OH <sup>-</sup> -Form)	Sigma-Aldrich
Ammoniaklösung, 25 % in Wasser	Grüssing
Ammoniumiodid, $\geq 99.0\%$	Acros
Azobis(isobutyronitril) (AIBN), 98 %	Fluka
Benzylbromid, 98 %	Sigma-Aldrich

---

<b>Chemikalie, Reinheit</b>	<b>Hersteller</b>
Bis(2-bromethyl)ether, >98 %	TCI
3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzol, >98 %	TCI
1,3-Brom(brommethyl)benzol, 97 %	Alfa Aesar
2-Bromethanol, 97 %	Alfa Aesar
<i>N</i> -Bromsuccinimid, 99 %	Sigma-Aldrich
2-( <i>tert</i> -Butyloxycarbonyl-oxyimino)-2-phenylacetonitril, >98 %	TCI
Chlorameisensäurebenzylester (Cbz-Cl), >96 %	TCI
Chloroform, ≥99.9 %	Promochem
Chlorwasserstofflösung, 4 M in 1,4-Dioxan	Acros
Celite® 545	Carl Roth
Cyclen, 98 %	Carbolution
Cyclohexan	Laborbestand
1,2-Dibromethan, >99 %	Merck-Schuchardt
Dichlormethan	Laborbestand
1,4-Dioxan, 99.5 %	Grüssing
Diethylether	Laborbestand
<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin (DIPEA), >99 %	TCI
Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat (Boc <sub>2</sub> O), 98 %	Carbolution
Ethanol (trocken), 99.5 %	Acros
Ethylacetat	Laborbestand
Ethyltrifluoracetat, >99 %	TCI
Glyoxallösung, 40 % in Wasser	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Hexan	Laborbestand
Hydrazin-Monohydrat, >98 %	TCI
Kaliumcarbonat, 99 %	Grüssing
Kupfer(I)-chlorid, 97 %	Sigma-Aldrich
Magnesium (Späne nach Grignard), >99 %	Merck-Schuchardt
Magnesiumsulfat, 99 %	Grüssing
Methanol, ≥99.8 %	Fisher Scientific
Natriumcarbonat, 99 %	Grüssing
Natriumchlorid, 99 %	Grüssing

---

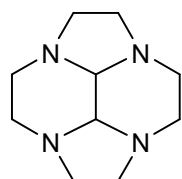
---

<b>Chemikalie, Reinheit</b>	<b>Hersteller</b>
Natriumhydroxid, 99 %	Grüssing
Natriumsulfat, 99 %	Grüssing
Natriumtetrafluorborat, >95 %	TCI
Natrium-3-(trimethylsilyl)propan-1-sulfonat (DSS), 97 %	Sigma-Aldrich
Oxalsäurediethylester, 99 %	Acros
Diglycolsäuredichlorid, 95 %	Sigma-Aldrich
Palladium auf Aktivkohle, 10 %	Sigma-Aldrich
Phosphorpentoxid, 98 %	Acros
Pyridin, 99.5 %	Grüssing
Salzsäure, 37 %	Grüssing
Silbermetavanadat, 98 %	Alfa Aesar
Silbernitrat, ≥99 %	Sigma-Aldrich
<i>p</i> -Toluidin, 99 %	Acros
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumiodid, >98 %	TCI
Tetrachlorkohlenstoff	Laborbestand
Tetrahydrofuran (THF), ≥99.9 %	Honeywell Riedel-de Haën
Tetramethylsilan (TMS), ≥99.9 %	Acros
Toluol	Laborbestand
1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 95 %	ABCR
Triethylamin, 99 %	Grüssing
Trifluoressigsäure, 99 %	Alfa Aesar
Wasser	Fisher Scientific
Zinkchlorid, 98 %+	Alfa Aesar
Zinknitrat-Hexahydrat, ≥99.0 %	Sigma-Aldrich
Zinkperchlorat-Hexahydrat, 99 %	ABCR
Zitronensäure, 99 %	Grüssing

---

## 9.2 Synthesen

### Decahydro-2a,4a,6a,8a-tetraazacyclopent[fg]acenaphthylen (18)



4.31 g (25.0 mmol) Cyclen (**10**) wurden in 50 mL Methanol gelöst und auf -10 °C gekühlt. Eine Mischung aus 2.87 mL (25 mmol) Glyoxallösung (40 %, wässr.) und 30 mL Methanol wurde innerhalb 1 h hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten org. Phasen filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 4.67 g (24.0 mmol, 96 %)

Lit.<sup>[87]</sup>: 95 %.

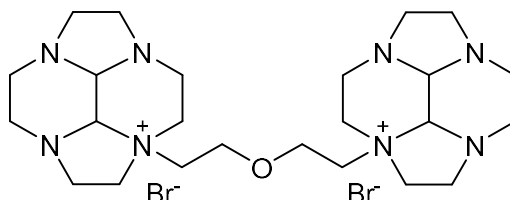
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 3.13 (s, 2 H, NCH), 3.06-2.90 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 2.78-2.47 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 77.76 (NCH), 51.37 (NCH<sub>2</sub>), 50.59 (NCH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 217.1 (23) [M+Na]<sup>+</sup>, 195.2 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>,  $m/z$  = ber.: 195.16042 u, gef.: 195.16031 u, Diff.: 0.58 ppm.

### 2a,2a'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(decapentahydro-2a,4a,6a,8a-tetraazacyclopent[fg]acenaphthylen-2a-ium)-dibromid (19)



8.76 g (45.1 mmol) Decapentahydro-2a,4a,6a,8a-tetraazacyclopent[fg]acenaphthylen (**18**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 75 mL Acetonitril gelöst und mit 2.56 mL (20.5 mmol) Bis(2-bromethyl)ether versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit 40 mL kaltem

Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 10.5 g (16.9 mmol, 82 %)

Lit.<sup>[78]</sup>: 72 %.

**Smp.:** 207 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K, DSS):  $\delta$  = 4.14-4.01 (m, 6 H, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 4.00-3.84 (m, 8 H, N<sup>+</sup>CH, NCH<sub>2</sub>), 3.83-3.67 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 3.62-3.48 (m, 4 H, NCH, NCH<sub>2</sub>), 3.34-3.15 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 2.97-2.74 (m, 10 H, NCH<sub>2</sub>), 2.57-2.49 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 2.48-2.41 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>) ppm.

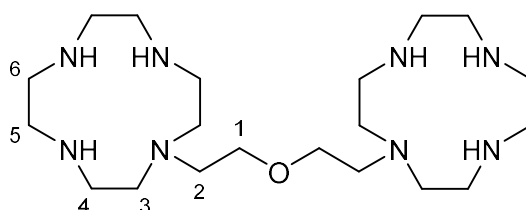
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta$  = 86.42 (N<sup>+</sup>CH), 86.28 (N<sup>+</sup>CH), 74.38 (NCH), 67.58 (OCH<sub>2</sub>), 67.55 (OCH<sub>2</sub>), 66.0-65.9 (NCH<sub>2</sub>), 60.83 (NCH<sub>2</sub>), 60.74 (NCH<sub>2</sub>), 60.7-60.6 (NCH<sub>2</sub>), 53.92 (NCH<sub>2</sub>), 51.00 (NCH<sub>2</sub>), 50.89 (NCH<sub>2</sub>), 50.88 (NCH<sub>2</sub>), 50.59 (NCH<sub>2</sub>), 50.57 (NCH<sub>2</sub>), 50.32 (NCH<sub>2</sub>), 50.31 (NCH<sub>2</sub>), 46.47 (NCH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 539.3 (7) [M-Br]<sup>+</sup>, 230.2 (100) [M-2Br]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>N<sub>8</sub>O<sup>79</sup>Br,  $m/z$  = ber.: 539.28160 u, gef.: 539.28257 u, Diff.: 1.80 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2950 (m), 2827 (m), 1635 (w), 1445 (m), 1402 (w), 1360 (w), 1327 (m), 1296 (m), 1261 (m), 1221 (m), 1184 (s), 1124 (s), 1094 (m), 1054 (s), 1016 (m), 986 (m), 945 (m), 847 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 1,1'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (20)



5.07 g (8.17 mmol) 2a,2a'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(decahydro-2a,4a,6a,8a-tetraazacyclopent[fg]acenaphthylen-2a-ium)bromid (**19**) wurden in 100 mL Natronlauge (3 M) gelöst und für 18 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die wässr. Phase dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit je 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als leicht gelbliche, viskose Flüssigkeit erhalten.



**Ausbeute:** 3.33 g (8.03 mmol, 98 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 3.53 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 4 H, H-1), 2.80-2.75 (m, 8 H, H-6), 2.67 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 4 H, H-2), 2.65-2.58 (m, 16 H, H-3, H-4), 2.57-2.53 (m, 8 H, H-5) ppm.

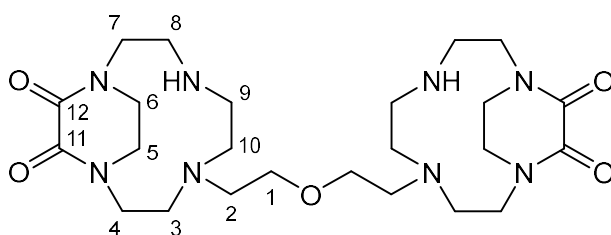
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 69.37 (C-1), 53.92 (C-2), 52.10 (C-3), 47.14 (C-5), 46.35 (C-6), 45.38 (C-4) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 230.2 (5) [M+2Na]<sup>2+</sup>, 208.2 (100) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>O,  $m/z$  = ber.: 208.19701 u, gef.: 208.19703 u, Diff.: 0.10 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3277 (w), 2928 (m), 2881 (m), 2812 (m), 1460 (m), 1450 (m), 1352 (w), 1275 (w), 1201 (w), 1115 (m), 1060 (m), 948 (m), 806 (m), 745 (s), 657 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 4,4'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan) (17)



8.30 g (20.0 mmol) 1,1'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (**20**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 250 mL Methanol gelöst und mit 6.76 mL (50.0 mmol) Oxalsäurediethylester versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 23 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Dichlormethan/Methanol (+6 % Triethylamin) = 1:0 → 3:2) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 6.93 g (13.3 mmol, 67 %).

**Smp.:** 125 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.3 (Dichlormethan/Methanol (+6 % Triethylamin) = 3:2)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 4.39-4.22 (m, 4 H, H-4a, H-7a), 3.94-3.78 (m, 2 H, H-5a), 3.73-3.59 (m, 4 H, H-6), 3.54-3.41 (m, 4 H, H-1), 3.30 (dt, <sup>2</sup>J = 12.4 Hz, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2 H, H-5b),

3.01 (dt,  $^2J = 12.9$  Hz,  $^3J = 4.5$  Hz, 2 H, *H*-8a), 2.92-2.85 (m, 2 H, *H*-7b), 2.82-2.39 (m, 20 H, *H*-2, *H*-3, *H*-4b, *H*-8b, *H*-9, *H*-10) ppm.

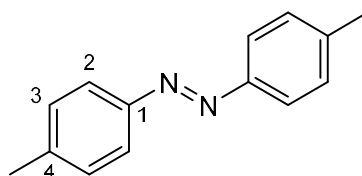
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K):  $\delta = 161.6$ - $161.5$  (*C*-12), 160.10 (*C*-11), 160.08 (*C*-11), 69.51 (*C*-1), 69.43 (*C*-1), 57.12 (*C*-10), 53.8-53.6 (*C*-2), 52.46 (*C*-3), 50.27 (*C*-9), 49.81 (*C*-7), 47.93 (*C*-4), 47.18 (*C*-8), 46.54 (*C*-5), 44.60 (*C*-6) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 523.3 (13)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 262.2 (100)  $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{N}_8\text{O}_5$ ,  $m/z = \text{ber.}: 523.33509$  u, gef.: 523.33506 u, Diff.: 0.06 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3423$  (w), 2946 (m), 2845 (m), 1661 (s), 1652 (s), 1464 (m), 1436 (m), 1416 (m), 1360 (m), 1259 (m), 1243 (m), 1195 (m), 1090 (m), 1053 (m), 1034 (m), 905 (w), 793 (w), 750 (m), 686 (m), 677 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Bis(4-methylphenyl)diazen (22)



6.93 g (70.0 mmol) Kupfer(I)-chlorid wurden mit 60 mL Pyridin versetzt und für 30 min bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat zu einer Lösung aus 10.0 g (93.3 mmol) *p*-Toluidin (**21**) in 130 mL Pyridin gegeben. Es wurde für 16 h unter Rühren bei Raumtemp. Druckluft durch die Lösung geleitet. Anschließend wurden 200 mL Salzsäure (1 M) und 200 mL Dichlormethan hinzugegeben und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit je 100 mL Salzsäure (1 M) und einmal mit 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel (Dichlormethan) filtriert. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 9.24 g (43.9 mmol, 94 %)

Lit.<sup>[95]</sup>: 32 %.

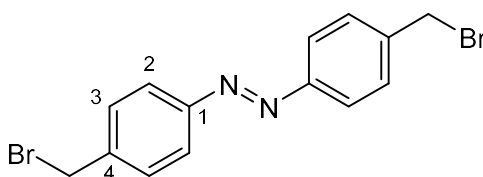
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 7.83$  ( $m_c$ , 4 H, *H*-2), 7.31 ( $m_c$ , 4 H, *H*-3), 2.44 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 150.96$  (C-1), 141.34 (C-4), 129.84 (C-3), 122.86 (C-2), 21.61 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**MS** (EI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 210.1 (31)  $[\text{M}]^+$ , 119.1 (13)  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]^+$ , 91.1 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ .

**HRMS** (EI, pos. mode): für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ,  $m/z = \text{ber.}: 210.11570$  u, gef.: 210.11548 u, Diff.: 1.02 ppm.

### Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (16)



9.12 g (43.4 mmol) Bis(4-methylphenyl)diazene (**22**) wurden in 550 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 17.0 g (95.5 mmol) *N*-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt, wobei nach 1 h eine weitere Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) zugegeben wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 180 mL Wasser aufgenommen und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 100 mL heißem Wasser gewaschen und anschließend in 270 mL Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Es wurde zum Rückfluss erhitzt, filtriert und der Feststoff i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 10.2 g (27.7 mmol, 64 %)

Lit.<sup>[96]</sup>: 54 %.

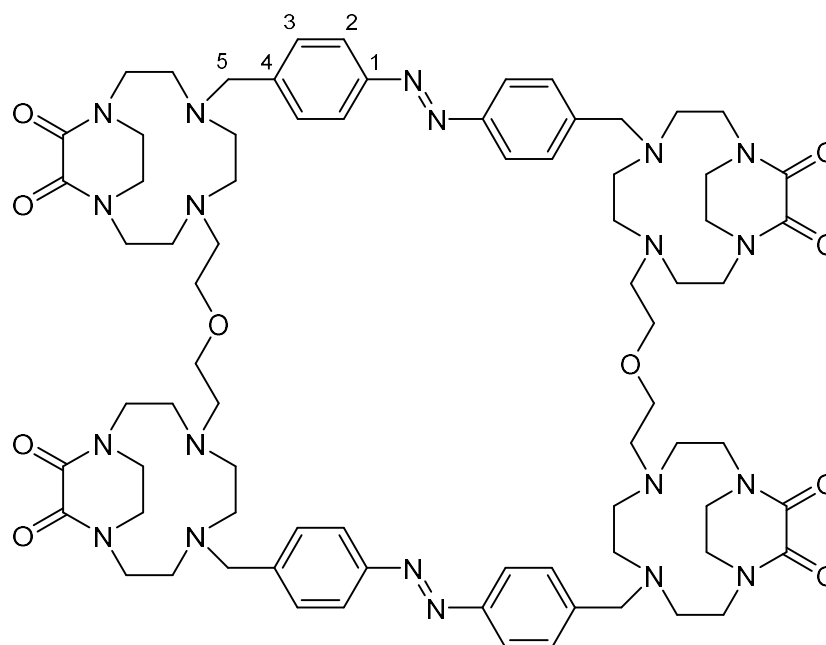
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 7.89$  ( $m_c$ , 4 H, *H*-2), 7.54 ( $m_c$ , 4 H, *H*-3), 4.56 (s, 4 H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 152.42$  (C-1), 140.94 (C-4), 130.06 (C-3), 123.51 (C-2), 32.83 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ) ppm.

**MS** (EI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 367.9 (19)  $[\text{M}]^+$ , 287.0 (52)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}^{79}\text{BrN}_2]^+$ , 208.1 (53)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2]^+$ , 197.0 (15)  $[\text{C}_7\text{H}_6^{79}\text{BrN}_2]^+$ , 169.0 (43)  $[\text{C}_7\text{H}_6^{79}\text{Br}]^+$ , 90.1 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_6]^+$ .

**HRMS** (EI, pos. mode): für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}_2\text{N}_2$ ,  $m/z = \text{ber.}: 365.93672$  u, gef.: 365.93675 u, Diff.: 0.06 ppm.

**1<sup>11</sup>,1<sup>12</sup>,8<sup>11</sup>,8<sup>12</sup>,14<sup>11</sup>,14<sup>12</sup>,21<sup>11</sup>,21<sup>12</sup>-Octaoxo-11,24-dioxa-  
1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,14<sup>1</sup>,14<sup>4</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,21<sup>1</sup>,21<sup>4</sup>,21<sup>7</sup>,21<sup>10</sup>,4,5,17,18-icosaaza-  
1,8,14,21(4,7)-tetrabicyclo[8.2.2]tetradecana-3,6,16,19(1,4)-  
tetrabenzenacyclohexacosaphan-4,17-dien (12)**



703 mg (1.91 mmol) Bis(4-(bromomethyl)phenyl)diazon (**16**) wurden unter Stickstoffatmosphäre mit 80 mL Acetonitril und 813  $\mu$ L (4.78 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 65 °C erhitzt und eine Lösung aus 1.00 g (1.91 mmol) 4,4'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan) (**17**) in 20 mL Acetonitril hinzugegeben. Es wurde für 18 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 100 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) gewaschen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25%) = 80:8:1) gereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 265 mg (182  $\mu$ mol, 19 %).

**Smp.:** 204 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.3 (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25%) = 80:8:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K):  $\delta$  = 7.85-7.75 (m, 8 H, *H*-2), 7.42-7.34 (m, 8 H, *H*-3), 4.35-4.03 (m, 12 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.94-3.68 (m, 8 H, *H*-5,  $\text{NCH}_2$ ), 3.60-3.28 (m, 20 H, *H*-5,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 2.87-2.66 (m, 12 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.64-2.28 (m, 36 H,  $\text{NCH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K):  $\delta$  = 160.2-159.9 (C=O), 152.01 (C-1), 142.2-141.9 (C-4), 130.7-130.3 (C-3), 122.93 (C-2), 69.8-69.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 59.1-58.1 (C-5), 56.5-55.6 ( $\text{NCH}_2$ ), 53.6-52.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 49.5-48.6 ( $\text{NCH}_2$ ), 47.2-46.1 ( $\text{NCH}_2$ ) ppm.

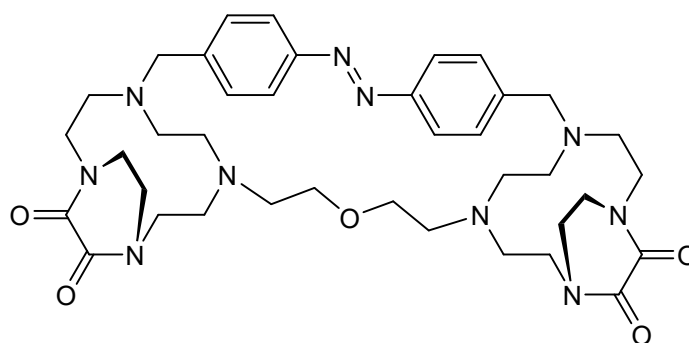
**HPLC** (Analytisch, RP-C8, Acetonitril/Wasser = 9:11):  $t_{\text{R}}$  = 3.71 (*cis/cis*), 4.99 (*cis/trans*), 8.03 (*trans/trans*), 8.65 (*trans/trans*), 9.52 (*trans/trans*), 10.06 (*trans/trans*) min.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 1457.8 (6)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 751.4 (28)  $[\text{M}+2\text{Na}]^{2+}$ , 740.4 (66)  $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^{2+}$ , 729.4 (100)  $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $\text{C}_{76}\text{H}_{106}\text{N}_{20}\text{O}_{10}$ ,  $m/z$  = ber.: 729.41949 u, gef.: 729.41876 u, Diff.: 1.00 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2936 (w), 2825 (m), 1655 (s), 1648 (s), 1559 (w), 1532 (w), 1467 (m), 1450 (m), 1431 (m), 1357 (m), 1313 (m), 1259 (m), 1195 (m), 1100 (m), 1086 (m), 1039 (m), 984 (m), 860 (m), 800 (m), 777(w), 720 (w), 683 (m), 668 (m), 592 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$1^{11}, 1^{12}, 8^{11}, 8^{12}$ -Tetraoxo-11-oxa- $1^1, 1^4, 1^7, 1^{10}, 8^1, 8^4, 8^7, 8^{10}$ , 4,5-decaaza-1,8(4,7)-dibicyclo[8.2.2]tetradecana-3,6(1,4)-dibenzenacyclotridecaphan-4-en (23)**



703 mg (1.91 mmol) Bis(4-(bromomethyl)phenyl)diazon (**16**) wurden unter Stickstoffatmosphäre mit 80 mL Acetonitril und 813  $\mu\text{L}$  (4.78 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 65 °C erhitzt und eine Lösung aus 1.00 g (1.91 mmol) 4,4'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo-[8.2.2]tetradecan) (**17**) in 20 mL Acetonitril hinzugegeben. Es wurde für 18 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf

Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 100 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) gewaschen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25%) = 80:8:1) gereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 327 mg (449  $\mu\text{mol}$ , 24 %).

**Smp.:** 231 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.5 (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25%) = 80:8:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  = 8.00-7.93 (m, 3 H, H<sub>Ar</sub>), 7.49-7.24 (m, 4 H, H<sub>Ar</sub>), 6.87-6.80 (m, 1 H, H<sub>Ar</sub>), 4.45-2.98 (m, 20 H, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 2.92-2.11 (m, 20 H, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 1.99-1.65 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>) ppm.

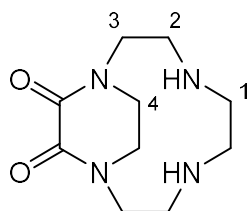
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  = 160.2-159.6 (C=O), 152.66 (C<sub>Ar</sub>), 152.51 (C<sub>Ar</sub>), 142.9-142.7 (C<sub>Ar</sub>), 131.80 (C<sub>Ar</sub>), 130.8-130.1 (C<sub>Ar</sub>), 123.25 (C<sub>Ar</sub>), 121.1-120.6 (C<sub>Ar</sub>), 70.8-69.3 (OCH<sub>2</sub>), 60.8-60.1 (NCH<sub>2</sub>), 60.0-58.8 (NCH<sub>2</sub>), 55.6-54.5 (NCH<sub>2</sub>), 54.1-53.9 (NCH<sub>2</sub>), 53.5-53.0 (NCH<sub>2</sub>), 52.5-51.8 (NCH<sub>2</sub>), 51.5-49.6 (NCH<sub>2</sub>), 47.6-46.8 (NCH<sub>2</sub>) ppm.

**HPLC** (Analytisch, RP-C8, Acetonitril/Wasser = 2:3):  $t_R$  = 4.22 (*cis*), 4.57 (*cis*), 7.87 (*trans*), 8.96 (*trans*) min.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 751.4 (100) [M+Na]<sup>+</sup>, 729.4 (71) [M+H]<sup>+</sup>, 387.2 (24) [M+2Na]<sup>2+</sup>, 384.2 (63) [M+H+K]<sup>2+</sup>, 376.2 (36) [M+H+Na]<sup>2+</sup>, 365.2 (15) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>38</sub>H<sub>53</sub>N<sub>10</sub>O<sub>5</sub>,  $m/z$  = ber.: 729.41949 u, gef.: 729.41825 u, Diff.: 1.70 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2933 (w), 2872 (w), 2811 (m), 1660 (s), 1652 (s), 1602 (m), 1471 (m), 1454 (m), 1432 (m), 1362 (m), 1315 (m), 1262 (m), 1237 (m), 1194 (m), 1095 (m), 1086 (m), 1040 (m), 983 (m), 930 (w), 892 (w), 859 (m), 802 (w), 762 (w), 727 (w), 677 (m), 598 (m), 551 (m), 510 (m) cm<sup>-1</sup>.

**11,12-Dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan (11)**

3.00 g (17.4 mmol) Cyclen (**10**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 80 mL trockenem Ethanol gelöst und mit 2.58 mL (19.1 mmol) Oxalsäurediethylester versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde als farbloses, viskoses Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt verwendet.

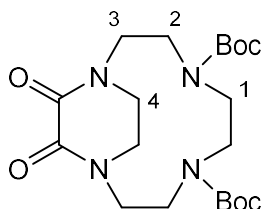
**Ausbeute:** 4.69 g (Rohprodukt)

Lit.<sup>[84]</sup>: 96 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 4.40 (ddd, <sup>2</sup>J = 13.9 Hz, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 2 H, H-3a), 3.54 (m<sub>c</sub>, 4 H, H-4), 3.01 (dt, <sup>2</sup>J = 12.8 Hz, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 2 H, H-2a), 2.92 (dt, <sup>2</sup>J = 13.9 Hz, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 2 H, H-3b), 2.73-2.63 (m, 4 H, H-1a, H-2b), 2.60-2.53 (m, 2 H, H-1b) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 227.1 (97) [M+H]<sup>+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>,  $m/z$  = ber.: 227.15025 u, gef.: 227.14983 u, Diff.: 1.87 ppm.

**4,7-Bis(tert-butyloxycarbonyl)-11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan (29)**

4.69 g (Rohprodukt) 11,12-Dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan (**11**) wurden in 80 mL Dichlormethan gelöst und 11.8 g (54.1 mmol) Di-tert-butyldicarbonat hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemp. gerührt. Nach 14 h wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage,

Dichlormethan/Methanol = 1:0 → 9:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 7.21 g (16.9 mmol, 97 % über zwei Stufen).

**Smp.:** 231 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.5 (Dichlormethan/Methanol = 19:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K): δ = 4.62-4.40 (m, 2 H, *H*-3a), 3.67 (s, 4 H, *H*-4), 3.58-3.05 (m, 8 H, *H*-1, *H*-2), 2.99-2.82 (m, 2 H, *H*-3b), 1.46 (s, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

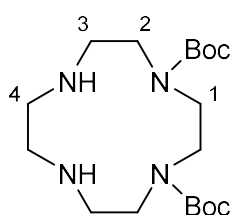
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K): δ = 159.12 (C=O<sub>ox</sub>), 156.67 (C=O<sub>Boc</sub>), 80.84 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.50 (C-1), 50.08 (C-2), 47.91 (C-3), 45.89 (C-4), 28.62 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 449.2 (100) [M+Na]<sup>+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Na, *m/z* = ber.: 449.23706 u, gef.: 449.23638 u, Diff.: 1.51 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2976 (w), 2933 (w), 1679 (s), 1662 (s), 1483 (m), 1465 (m), 1407 (m), 1361 (m), 1303 (m), 1245 (m), 1161 (s), 1124 (m), 993 (w), 914 (w), 874 (w), 776 (w), 750 (m), 582 (w), 555 (w), 535 (w) cm<sup>-1</sup>.

### 1,4-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (30)



3.48 g (8.16 mmol) 4,7-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan (**29**) wurden mit 40 mL Natronlauge (5 M) versetzt und 18 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die wässr. Phase dreimal mit je 40 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit je 100 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als farbloses, viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 2.99 g (8.03 mmol, 98 %).



**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 3.59 (s, 4 H, H-1), 3.37 (~ t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 4 H, H-2), 2.88 (~ t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 4 H, H-3), 2.77 (s, 4 H, H-4), 2.20 (br. s, 2 H, NH), 1.46 (s, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

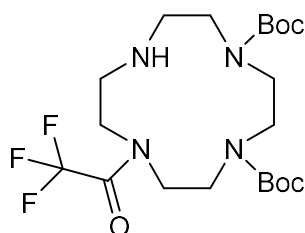
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 156.32 (C=O), 79.81 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 49.3-48.8 (C-1, C-2), 48.74 (C-3), 48.27 (C-4), 28.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 373.3 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>,  $m/z$  = ber.: 373.28093 u, gef.: 373.28033 u, Diff.: 1.62 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3332 (w), 2974 (w), 2930 (w), 2813 (w), 1677 (s), 1459 (m), 1411 (m), 1364 (m), 1245 (m), 1165 (s), 1149 (s), 949 (w), 905 (w), 858 (w), 773 (m), 752 (m), 554 (w) cm<sup>-1</sup>.

### 1,4-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-7-trifluoracetyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (33)



3.55 g (9.53 mmol) 1,4-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**30**) wurden in 60 mL Methanol gelöst und mit 4.86 mL (28.6 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt und 3.41 mL (28.6 mmol) Ethyltrifluoracetat langsam zugetropft. Es wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel (Ethylacetat) filtriert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 4.08 g (8.71 mmol, 91 %).

**Smp.:** 85 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 328 K, TMS):  $\delta$  = 3.80-3.72 (m, 1 H, NCH<sub>2</sub>), 3.71-3.65 (m, 1 H, NCH<sub>2</sub>), 3.60-3.41 (m, 6 H, NCH<sub>2</sub>), 3.40-3.35 (m, 1 H, NCH<sub>2</sub>), 3.32-3.24 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.19-3.13 (m, 1 H, NCH<sub>2</sub>), 2.88-2.77 (m, 3 H, NCH<sub>2</sub>), 2.76-2.66 (m, 1 H, NCH<sub>2</sub>), 1.46-1.42 (m, 9 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.42-1.39 (m, 9 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 328 K):  $\delta$  = 158.01 (C=O), 156.78 (C=O), 156.60 (C=O), 156.44 (C=O), 80.10 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 79.94 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 79.87 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 52.8-52.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 51.98 ( $\text{NCH}_2$ ), 51.84 ( $\text{NCH}_2$ ), 51.5-50.4 ( $\text{NCH}_2$ ), 50.2-49.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 49.6-48.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 47.4-47.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 46.4-46.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 45.8-45.2 ( $\text{NCH}_2$ ), 28.96 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.89 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 328 K):  $\delta$  = -68.95 bis -69.25 (m), -69.40 (br. s) ppm.

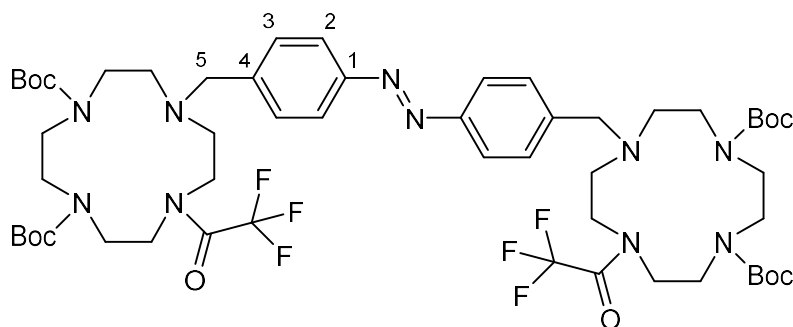
Shifts aus dem  $^{13}\text{C}$ -Spektrum wurden teilweise aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen. Das Signal für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum ist nicht zu erkennen.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 469.3 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_5\text{F}_3$ ,  $m/z$  = ber.: 469.26323 u, gef.: 469.26265 u, Diff.: 1.24 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3319 (w), 2978 (w), 2935 (w), 2829 (w), 1681 (s), 1461 (m), 1415 (m), 1365 (m), 1250 (m), 1160 (s), 1137 (s), 1101 (m), 1057 (m), 971 (w), 937 (w), 860 (w), 773 (m), 759 (m), 751 (m), 650 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Bis[4-((4,7-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-10-trifluoracetyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl)phenyl]diazon (34)**



4.01 g (8.56 mmol) 1,4-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-7-trifluoracetyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**33**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 60 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit 1.46 mL (8.56 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin versetzt. 1.57 g (4.28 mmol) Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazon (**16**) wurden hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 3 h unter Rückfluss und für weitere 12 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 50 mL Dichlormethan aufgenommen. Die org. Phase wurde mit 50 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde

säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Cyclohexan = 1:1) gereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 3.79 g (3.32 mmol, 78 %).

**Smp.:** 135 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.2 (Ethylacetat/Cyclohexan = 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K):  $\delta$  = 7.90-7.78 (m, 4 H, *H*-2), 7.51-7.43 (m, 4 H, *H*-3), 3.97-3.39 (m, 28 H, *H*-5, NCH<sub>2</sub>), 2.85-2.55 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 1.49 (s, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.45 (br. s, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K):  $\delta$  = 158.3-157.9 (C=O), 157.39 (C=O), 153.52 (C-1), 153.39 (C-1), 143.1-142.5 (C-4), 132.12 (C-3), 131.8-131.5 (C-3), 123.7-123.6 (C-4), 117.86 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 287.1 Hz, CF<sub>3</sub>), 81.64 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 81.49 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 81.41 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 58.2-57.5 (*H*-5, NCH<sub>2</sub>), 56.0-55.5 (NCH<sub>2</sub>), 54.27 (NCH<sub>2</sub>), 51.05 (NCH<sub>2</sub>), 50.8-50.3 (NCH<sub>2</sub>), 49.4-48.7 (NCH<sub>2</sub>), 48.2-47.7 (NCH<sub>2</sub>), 28.84 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (470 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K):  $\delta$  = -69.71 (br. s), -69.83 bis -70.10 (m) ppm.

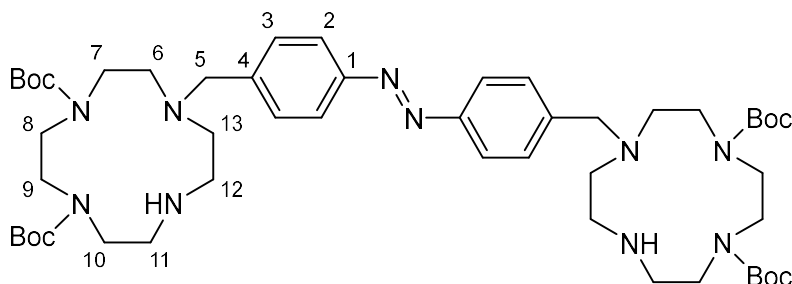
Shifts aus dem <sup>13</sup>C-Spektrum wurden teilweise aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 1165.6 (41) [M+Na]<sup>+</sup>, 1143.6 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 572.3 (35) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>54</sub>H<sub>81</sub>N<sub>10</sub>O<sub>10</sub>F<sub>6</sub>, *m/z* = ber.: 1143.60358 u, gef.: 1143.60263 u, Diff.: 0.84 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3045 (w), 2971 (w), 2933 (w), 2806 (w), 1688 (s), 1680 (s), 1461 (m), 1453 (m), 1415 (m), 1367 (m), 1250 (m), 1143 (s), 1050 (m), 971 (w), 859 (m), 773 (m), 751 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Bis[4-((4,7-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl)phenyl]diazen (28)**



3.16 g (2.76 mmol) Bis[4-((4,7-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-10-trifluoracetyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl)phenyl]diazene (**34**) wurden in 60 mL Methanol gelöst und langsam 10 mL Natronlauge (5 M) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 50 mL Dichlormethan und 100 mL Wasser hinzugegeben und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.61 g (2.74 mmol, 99 %).

**Smp.:** 104 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K):  $\delta$  = 7.84 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H, *H*-2), 7.49 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H, *H*-3), 3.89-3.83 (m, 4 H, *H*-8), 3.69 (s, 4 H, *H*-5), 3.51-3.45 (m, 4 H, *H*-9), 3.44-3.35 (m, 8 H, *H*-7, *H*-10), 2.84-2.79 (m, 4 H, *H*-11), 2.78-2.73 (m, 4 H, *H*-12), 2.69-2.60 (m, 8 H, *H*-6, *H*-13), 1.49 (s, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.32 (br. s, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

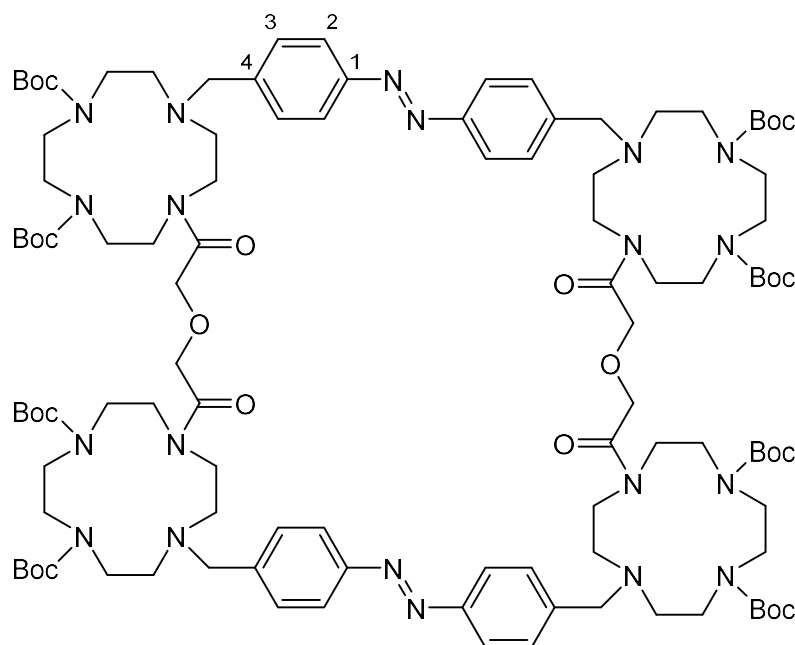
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K):  $\delta$  = 157.83 (C=O), 157.66 (C=O), 153.32 (C-1), 144.14 (C-4), 131.25 (C-3), 123.70 (C-2), 81.16 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 80.89 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 61.54 (C-5), 55.82 (C-6), 55.78 (C-13), 50.55 (C-10), 49.37 (C-9), 49.11 (C-8), 48.83 (C-11), 48.05 (C-12), 47.21 (C-7), 28.94 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.86 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 951.6 (5) [M+H]<sup>+</sup>, 476.3 (100) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>50</sub>H<sub>84</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>, *m/z* = ber.: 476.32313 u, gef.: 476.32296 u, Diff.: 0.37 ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2972 (w), 2929 (w), 2816 (w), 1689 (s), 1679 (s), 1461 (m), 1454 (m), 1413 (m), 1363 (m), 1250 (m), 1243 (m), 1159 (s), 1152 (s), 1051 (w), 1033 (m), 1012 (w), 860 (w), 848 (w), 773 (m), 751 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,21<sup>7</sup>,21<sup>10</sup>-Octakis(*tert*-butyloxycarbonyl)-9,13,22,26-tetraoxo-11,24-dioxa-1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,14<sup>1</sup>,14<sup>4</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,21<sup>1</sup>,21<sup>4</sup>,21<sup>7</sup>,21<sup>10</sup>,4,5,17,18-icosaza-1,8,14,21(1,4)-tetracyclododecana-3,6,16,19(1,4)-tetrabenzenacyclohexacosaphan-4,17-dien (35)**



1.00 g (1.05 mmol) Bis[4-((4,7-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl)phenyl]diazan (**28**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 700 mL Acetonitril gelöst und mit 580 mg (4.20 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erhitzt und eine Lösung aus 147  $\mu\text{L}$  (1.05 mmol) Diglycolsäuredichlorid (**27**) in 50 mL trockenem Acetonitril über 12 h hinzugetropt. Anschließend wurde für weitere 12 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 40 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 40 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25%) = 135:7:1) gereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 300 mg (143  $\mu\text{mol}$ , 27 %).

**Smp.:** 185 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.3 (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25%) = 135:7:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  = 7.84-7.68 (m, 8 H, *H*-2), 7.50-7.30 (m, 8 H, *H*-3), 4.17-3.10 (m, 64 H, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 2.73-2.40 (m, 16 H, NCH<sub>2</sub>), 1.50-1.25 (m, 72 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  = 169.9-169.4 (C=O), 157.2-155.9 (C=O<sub>Boc</sub>), 152.7-152.4 (C-1), 142.6-141.0 (C-4), 132.1-131.4 (C-3), 123.39 (C-2), 80.4-79.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 71.6-69.2 (OCH<sub>2</sub>), 58.0-56.2 (NCH<sub>2</sub>), 56.0-54.6 (NCH<sub>2</sub>), 51.0-50.1 (NCH<sub>2</sub>), 49.9-49.4 (NCH<sub>2</sub>), 48.9-46.1 (NCH<sub>2</sub>), 28.79 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.69 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

Shifts aus dem <sup>13</sup>C-Spektrum wurden teilweise aus dem HSQC- bzw. HMBC-Spektrum übernommen.

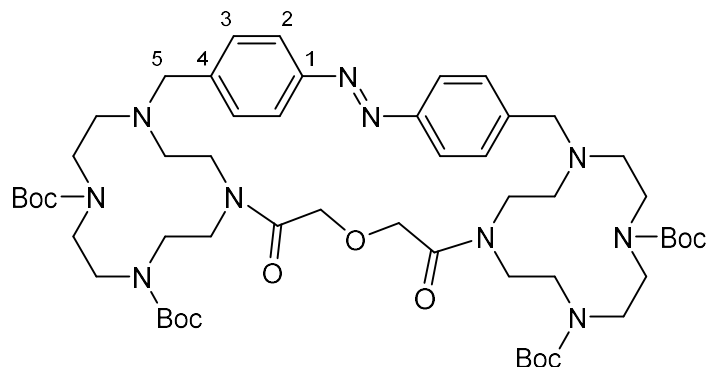
**HPLC** (Analytisch, RP-C8, Acetonitril/Wasser (+0.1 % TFA) = 7:3): *t<sub>R</sub>* = 6.35 (*trans/trans*), 7.99 (*cis/trans*), 9.15 (*cis/cis*) min.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 1072.1 (100) [M+2Na]<sup>2+</sup>, 1061.1 (50) [M+H+Na]<sup>2+</sup>, 1050.1 (72) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>108</sub>H<sub>170</sub>N<sub>20</sub>O<sub>22</sub>, *m/z* = ber.: 1049.63938 u, gef.: 1049.63820 u, Diff.: 1.13 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2973 (w), 2931 (w), 2812 (w), 1683 (s), 1652 (m), 1456 (m), 1413 (m), 1364 (m), 1311 (w), 1249 (m), 1150 (s), 1129 (m), 1033 (m), 974 (m), 860 (m), 772 (m), 750 (m), 723 (w), 640 (w), 584 (w), 554 (m), 530 (m), 511 (m) cm<sup>-1</sup>.

**1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>-Tetrakis(*tert*-butyloxycarbonyl)-9,13-dioxo-11-oxa-1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,4,5-decaaza-1,8(1,4)-dicyclododecana-3,6(1,4)-dibenzenacyclotridecaphan-4-en (36)**



1.00 g (1.05 mmol) Bis[4-((4,7-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl)phenyl]diazan (**28**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 700 mL Acetonitril gelöst und mit 580 mg (4.20 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erhitzt und eine Lösung aus 147 µL (1.05 mmol) Diglycolsäuredichlorid (**27**) in 50 mL trockenem Acetonitril über 12 h hinzuge tropft. Anschließend wurde für weitere 12 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 40 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 40 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25%) = 80:8:1) gereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 59.0 mg (56.2 µmol, 5 %).

**Smp.:** 173 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.5 (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25%) = 80:8:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K, TMS): δ = 7.87-7.72 (m, 4 H, *H*-2), 7.57-7.32 (m, 4 H, *H*-3), 4.51-2.21 (m, 40 H, *H*-5, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 1.59-1.26 (m, 36 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K, TMS): δ = 167.8-167.3 (C=O), 158.5-158.0 (C=O<sub>Boc</sub>), 156.9-156.2 (C=O<sub>Boc</sub>), 152.50 (C-1), 144.89 (C-4), 132.76 (C-3) 122.99 (C-2), 80.69 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 80.38 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 69.34 (OCH<sub>2</sub>), 58.0-57.3 (C-5), 54.8-54.0 (NCH<sub>2</sub>), 52.91 (NCH<sub>2</sub>), 51.47 (NCH<sub>2</sub>), 51.1-50.3 (NCH<sub>2</sub>), 49.9-49.3 (NCH<sub>2</sub>), 48.8-47.8 (NCH<sub>2</sub>), 44.9-43.8 (NCH<sub>2</sub>), 28.87 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.71 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

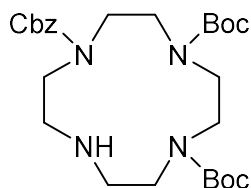
**HPLC** (Analytisch, RP-C8, Acetonitril/Wasser (+0.1 % TFA) = 7:3):  $t_R = 9.36$  (*cis*), 15.88 (*trans*) min.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 1071.6 (41)  $[M+Na]^+$ , 1049.6 (41)  $[M+H]^+$ , 544.3 (100)  $[M+H+K]^{2+}$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $C_{54}H_{85}N_{10}O_{11}$ ,  $m/z$  = ber.: 1049.63938 u, gef.: 1049.63808 u, Diff.: 1.24 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2976$  (w), 2938 (w), 2814 (w), 1685 (s), 1655 (m), 1458 (m), 1412 (m), 1365 (m), 1249 (m), 1151 (s), 1052 (m), 1033 (m), 1015 (m), 977 (m), 899 (w), 856 (m), 773 (m), 750 (m), 726 (w), 618 (w), 554 (m), 525 (w)  $cm^{-1}$ .

### 1-Benzoyloxycarbonyl-4,7-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (37)



2.24 g (6.01 mmol) 1,4-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**30**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 100 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 833  $\mu$ L (6.01 mmol) Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt und 840  $\mu$ L (6.01 mmol) Chlorameisensäurebenzylester, gelöst in 20 mL trockenem Dichlormethan, innerhalb von 2 h hinzugegeben. Anschließend wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Ethylacetat) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.06 g (4.07 mmol, 68 %).

**Smp.:** 56 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.4 (Ethylacetat).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ , 323 K):  $\delta = 7.37$ -7.29 (m, 4 H,  $H_{Ar}$ ), 7.29-7.24 (m, 1 H,  $H_{Ar}$ ), 5.12 (s, 2 H, Ar- $CH_2$ ), 3.72-3.61 (m, 2 H,  $NCH_2$ ), 3.60-3.51 (m, 2 H,  $NCH_2$ ), 3.50-3.29 (m, 6 H,  $NCH_2$ ),



3.28-3.20 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 2.95-2.72 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 1.44 (s, 9 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.38 (br. s, 9 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

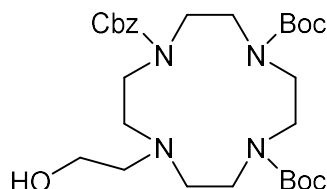
<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K): δ = 156.67 (C=O<sub>Cbz</sub>), 155.99 (C=O<sub>Boc</sub>), 155.71 (C=O<sub>Boc</sub>), 137.18 (C<sub>Ar</sub>), 128.57 (C<sub>Ar</sub>), 128.24-127.91 (C<sub>Ar</sub>), 79.61 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 79.32 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 67.17 (Ar-CH<sub>2</sub>), 51.7-50.2 (NCH<sub>2</sub>), 50.0-48.7 (NCH<sub>2</sub>), 46.6-45.0 (NCH<sub>2</sub>), 28.66 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

MS (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 545.3 (3) [M+K]<sup>+</sup>, 529.3 (23) [M+Na]<sup>+</sup>, 507.3 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, pos. mode): für C<sub>26</sub>H<sub>43</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, *m/z* = ber.: 507.31771 u, gef.: 507.31697 u, Diff.: 1.46 ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3317 (w), 3035 (w), 2974 (w), 2931 (w), 2823 (w), 1681 (s), 1463 (m), 1414 (s), 1364 (s), 1316 (w), 1244 (s), 1150 (s), 1109 (m), 1090 (m), 1047 (w), 1029 (w), 993 (w), 942 (w), 860 (w), 770 (m), 750 (m), 698 (m), 556 (w) cm<sup>-1</sup>.

### 1-Benzyloxycarbonyl-4,7-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-10-(2-hydroxyethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (38)



932 mg (1.84 mmol) 1-Benzyloxycarbonyl-4,7-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**37**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 7.00 mL (98.8 mmol) 2-Bromethanol gelöst und mit 700 mg (5.07 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei 80 °C gerührt. Nach 14 h wurde auf Raumtemp. abgekühlt und 40 mL Dichlormethan hinzugegeben. Die org. Phase wurde mit 40 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 709 mg (1.29 mmol, 70 %).

**R<sub>f</sub>:** 0.4 (Ethylacetat).

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K):  $\delta$  = 7.38-7.31 (m, 4 H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 7.30-7.26 (m, 1 H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 5.12 (s, 2 H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 3.73-3.66 (m, 2 H, HO $\text{CH}_2$ ), 3.62-3.56 (m, 2 H, N $\text{CH}_2$ ), 3.54-3.46 (m, 4 H, N $\text{CH}_2$ ), 3.44-3.29 (m, 6 H, N $\text{CH}_2$ ), 2.77-2.57 (m, 6 H, N $\text{CH}_2$ ), 1.45 (s, 9 H, OC( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 1.41 (br. s, 9 H, OC( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ) ppm.

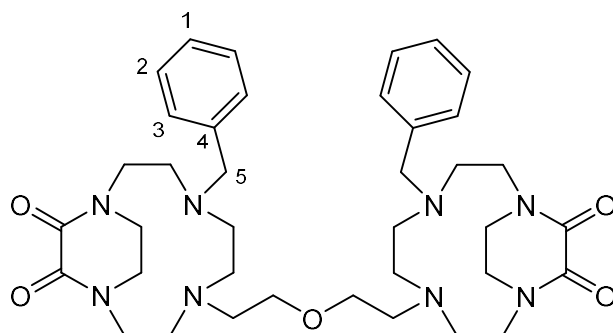
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K):  $\delta$  = 156.98 (C=O $_{\text{Cbz}}$ ), 156.67 (C=O $_{\text{Boc}}$ ), 155.75 (C=O $_{\text{Boc}}$ ), 137.04 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 128.62 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 128.35 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 128.16 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 80.06 (OC( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 79.61 (OC( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 67.41 (Ar- $\text{CH}_2$ ), 59.85 (HO $\text{CH}_2$ ), 56.71 (N $\text{CH}_2$ ), 56.5-55.1 (N $\text{CH}_2$ ), 50.15 (N $\text{CH}_2$ ), 49.72 (N $\text{CH}_2$ ), 49.0-47.7 (N $\text{CH}_2$ ), 28.69 (OC( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 28.66 (OC( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 589.3 (12) [ $\text{M}+\text{K}$ ] $^+$ , 573.3 (100) [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ , 551.3 (96) [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_7$ ,  $m/z$  = ber.: 551.34393 u, gef.: 551.34315 u, Diff.: 1.40 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3448 (w), 2974 (w), 2932 (w), 2815 (w), 1678 (s), 1461 (m), 1415 (s), 1363 (s), 1315 (w), 1247 (s), 1153 (s), 1105 (m), 1033 (m), 978 (m), 859 (w), 771 (m), 751 (m), 698 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7,7'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(4-benzyl-11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan) (41)



2.29 g (4.38 mmol) 4,4'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan) (**17**) unter Stickstoffatmosphäre in 100 mL Acetonitril gelöst und mit 1.64 mL (9.64 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin und 1.15 mL (9.64 mmol) Benzylbromid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 60 mL Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit je 60 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel

i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Dichlormethan/Methanol = 1:0 → 9:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.79 g (3.97 mmol, 91 %).

**Smp.:** 91 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.2-0.3 (Dichlormethan/Methanol = 19:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 7.32-7.27 (m, 4 H, H-2), 7.26-7.21 (m, 6 H, H-1, H-3), 4.24-4.01 (m, 6 H, NCH<sub>2</sub>), 4.00-3.89 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.68 (dd, <sup>2</sup>J = 13.4 Hz, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, H-5a), 3.49-3.34 (m, 10 H, H-5b, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 2.93-2.78 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 2.76-2.67 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 2.59-2.39 (m, 16 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 2.38-2.27 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>) ppm.

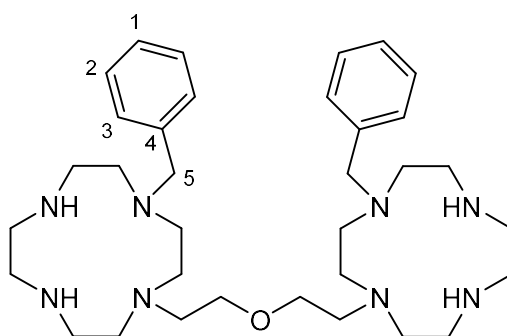
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 160.11 (C=O), 160.10 (C=O), 159.9-159.9 (C=O), 138.57 (C-4), 129.8-129.8 (C-3), 128.45 (C-2), 127.43 (C-1), 127.42 (C-1), 69.56 (OCH<sub>2</sub>), 69.51 (OCH<sub>2</sub>), 58.68 (C-5), 56.79 (NCH<sub>2</sub>), 56.34 (NCH<sub>2</sub>), 56.31 (NCH<sub>2</sub>), 53.26 (NCH<sub>2</sub>), 53.22 (NCH<sub>2</sub>), 53.01 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 52.76 (NCH<sub>2</sub>), 52.74 (NCH<sub>2</sub>), 49.26 (NCH<sub>2</sub>), 49.21 (NCH<sub>2</sub>), 46.93 (NCH<sub>2</sub>), 46.66 (NCH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 703.4 (21) [M+H]<sup>+</sup>, 352.2 (100) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>38</sub>H<sub>55</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub>,  $m/z$  = ber.: 703.42899 u, gef.: 703.42798 u, Diff.: 1.43 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2938 (m), 2813 (m), 1668 (s), 1660 (s), 1652 (s), 1453 (m), 1435 (m), 1415 (w), 1360 (m), 1314 (w), 1260 (m), 1196 (m), 1109 (m), 1085 (m), 1041 (m), 983 (m), 893 (w), 871 (w), 801 (w), 732 (m), 704 (m), 681 (w) cm<sup>-1</sup>.

### 4,4'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1-benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (42)



2.75 g (3.91 mmol) 7,7'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(4-benzyl-11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan) (**41**) wurden mit 100 mL Natronlauge (5 M) versetzt und für 16 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die wässr. Phase dreimal mit je 70 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit 100 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) und zweimal mit je 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt verwendet.

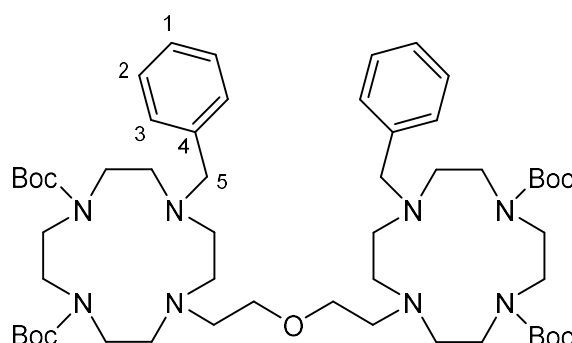
**Ausbeute:** 2.49 g (Rohprodukt).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 7.35-7.25 (m, 8 H, *H*-2, *H*-3), 7.24-7.18 (m, 2 H, *H*-1), 3.62 (s, 4 H, *H*-5), 3.38 (t, <sup>3</sup>*J* = 5.8 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 2.89-2.83 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 2.81-2.73 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 2.71-2.48 (m, 24 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 298.2 (100) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>34</sub>H<sub>60</sub>N<sub>8</sub>O, *m/z* = ber.: 298.24396 u, gef.: 298.24364 u, Diff.: 1.04 ppm.

**10,10'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1,4-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-7-benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (43)**



2.49 g (Rohprodukt) 4,4'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1-benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (**42**) wurden in 70 mL Dichlormethan gelöst und mit 2.77 mL (20.0 mmol) Triethylamin und 4.37 g (20.0 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Dichlormethan/Methanol = 1:0 → 23:2) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.53 g (2.54 mmol, 65 % über zwei Stufen).

**Smp.:** 73 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.5 (Dichlormethan/Methanol = 19:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 7.32-7.13 (m, 10 H, *H*-1, *H*-2, *H*-3), 3.99-3.15 (m, 24 H, *H*-5, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 2.71-2.29 (m, 20 H, NCH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.42-1.20 (m, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

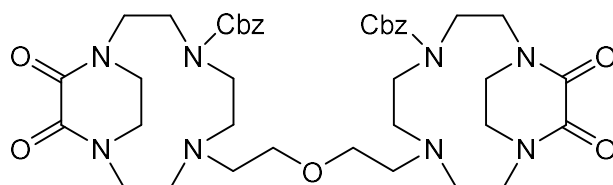
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 156.3-155.3 (C=O), 139.06 (C-4), 129.54 (C-3), 129.06 (C-3), 128.6-128.1 (C-2), 127.08 (C-1), 79.35 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 79.17 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 69.5-68.9 (OCH<sub>2</sub>), 61.6-60.2 (C-5), 55.44 (NCH<sub>2</sub>), 55.1-54.0 (NCH<sub>2</sub>), 53.82 (NCH<sub>2</sub>), 52.70 (NCH<sub>2</sub>), 49.73 (NCH<sub>2</sub>), 48.70 (NCH<sub>2</sub>), 48.43 (NCH<sub>2</sub>), 47.22 (NCH<sub>2</sub>), 46.26 (NCH<sub>2</sub>), 28.9-28.4 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 995.7 (7) [M+H]<sup>+</sup>, 498.3 (100) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>54</sub>H<sub>91</sub>N<sub>8</sub>O<sub>9</sub>, *m/z* = ber.: 995.69035 u, gef.: 995.68971 u, Diff.: 0.64 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2973 (w), 2933 (w), 2807 (w), 1683 (s), 1453 (m), 1415 (m), 1365 (m), 1249 (m), 1159 (s), 1029 (w), 981 (w), 954 (w), 859 (w), 772 (m), 750 (m), 773 (m), 699 (m) cm<sup>-1</sup>.

**7,7'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(4-benzyloxycarbonyl-11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan) (44)**



5.07 g (9.70 mmol) 4,4'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan) (**17**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 170 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 3.47 mL (20.4 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt und 2.85 mL (20.4 mmol) Chlorameisensäurebenzylester langsam zugetropft. Es wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wurde zweimal mit je 100 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Biotage, Dichlormethan/Methanol = 1:0 → 9:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 6.25 g (7.90 mmol, 81 %).

**Smp.:** 96 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.3 (Dichlormethan/Methanol = 19:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K):  $\delta$  = 7.45-7.35 (m, 8 H,  $H_{Ar}$ ), 7.34-7.30 (m, 2 H,  $H_{Ar}$ ), 5.27-5.03 (m, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>), 4.34-4.22 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 4.16-4.05 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.81-3.69 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.66-3.32 (m, 18 H, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 3.08-2.78 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 2.75-2.43 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K):  $\delta$  = 161.85 (C=O), 160.67 (C=O), 159.07 (C=O), 137.99 ( $C_{Ar}$ ), 129.67 ( $C_{Ar}$ ), 129.53 ( $C_{Ar}$ ), 129.51 ( $C_{Ar}$ ), 129.40 ( $C_{Ar}$ ), 129.39 ( $C_{Ar}$ ), 70.06 (OCH<sub>2</sub>), 69.97 (OCH<sub>2</sub>), 68.62 (Ar-CH<sub>2</sub>), 59.9-58.7 (NCH<sub>2</sub>), 54.31 (NCH<sub>2</sub>), 54.16 (NCH<sub>2</sub>), 52.90 (NCH<sub>2</sub>), 51.3-50.1 (NCH<sub>2</sub>), 48.6-48.4 (NCH<sub>2</sub>), 47.19 (NCH<sub>2</sub>), 47.01 (NCH<sub>2</sub>), 46.96 (NCH<sub>2</sub>) ppm.

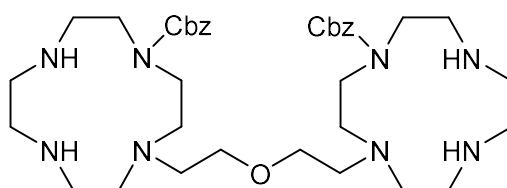
Shifts aus dem <sup>13</sup>C-Spektrum wurden teilweise aus dem HSQC-Spektrum übernommen.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 829.4 (6) [M+K]<sup>+</sup>, 813.4 (45) [M+Na]<sup>+</sup>, 791.4 (71) [M+H]<sup>+</sup>, 415.2 (100) [M+H+K]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $C_{40}H_{55}N_8O_9$ ,  $m/z$  = ber.: 791.40865 u, gef.: 791.40853 u, Diff.: 0.15 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2939 (w), 2866 (w), 1669 (s), 1662 (s), 1473 (m), 1413 (m), 1360 (m), 1259 (m), 1227 (m), 1181 (m), 1117 (m), 1050 (w), 992 (m), 801 (w), 773 (m), 750 (m), 698 (m), 677 (w)  $cm^{-1}$ .

#### **4,4'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1-benzyloxycarbonyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (45)**



5.12 g (6.47 mmol) 7,7'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(4-benzyloxycarbonyl-11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan) (**44**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 55 mL trockenem Ethanol gelöst und mit 45.0 mL (928 mmol) Hydrazin-Monohydrat und 5.62 g (38.8 mmol) Ammoniumiodid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit je 100 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) gewaschen. Die org. Phase wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde als farbloses, viskoses Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt verwendet.

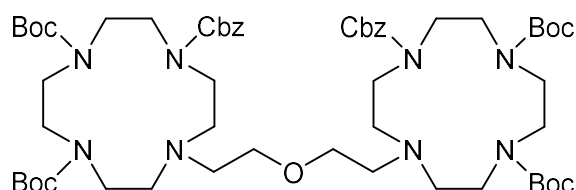
**Ausbeute:** 4.60 g (Rohprodukt).

**$^1H$ -NMR** (600 MHz,  $CD_3OD$ , 328 K):  $\delta$  = 7.43-7.28 (m, 10 H,  $H_{Ar}$ ), 5.19-5.11 (m, 4 H, Ar- $CH_2$ ), 3.58-3.34 (m, 12 H,  $OCH_2$ ,  $NCH_2$ ), 2.99-2.53 (m, 28 H,  $NCH_2$ ) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 721.4 (10)  $[M+K]^+$ , 683.5 (32)  $[M+H]^+$ , 342.2 (100)  $[M+2H]^{2+}$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $C_{36}H_{59}N_8O_5$ ,  $m/z$  = ber.: 683.46029 u, gef.: 683.45931 u, Diff.: 1.44 ppm.

**10,10'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1-benzyloxycarbonyl-4,7-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (40)**



4.60 g (Rohprodukt) 4,4'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1-benzyloxycarbonyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (**45**) wurden in 180 mL Dichlormethan gelöst und mit 5.38 mL (38.8 mmol) Triethylamin und 8.47 g (38.8 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol = 97:3) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 5.66 g (5.22 mmol, 81 % über zwei Stufen).

**Smp.:** 88 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.4 (Dichlormethan/Methanol = 97:3).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K): δ = 7.41-7.26 (m, 10 H, H<sub>Ar</sub>), 5.11 (s, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>), 3.73-3.15 (m, 28 H, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 2.82-2.56 (m, 12 H, NCH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.46-1.34 (m, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K): δ = 158.5-158.2 (C=O), 157.9-157.5 (C=O), 157.34 (C=O), 138.26 (C<sub>Ar</sub>), 129.56 (C<sub>Ar</sub>), 129.27 (C<sub>Ar</sub>), 129.18 (C<sub>Ar</sub>), 81.10 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 80.97 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 68.98 (OCH<sub>2</sub>), 68.34 (Ar-CH<sub>2</sub>), 56.76 (NCH<sub>2</sub>), 56.16 (NCH<sub>2</sub>), 53.29 (NCH<sub>2</sub>), 50.92-49-94 (NCH<sub>2</sub>), 49.5-49.3 (NCH<sub>2</sub>), 49.2-48.9 (NCH<sub>2</sub>), 48.6-48.4 (NCH<sub>2</sub>), 29.1-28.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

Shifts aus dem <sup>13</sup>C-Spektrum wurden teilweise aus dem HSQC- bzw. HMBC-Spektrum übernommen.

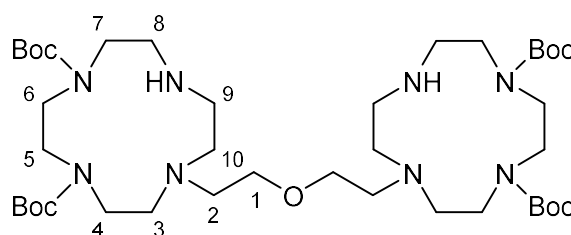
**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 1121.6 (13) [M+K]<sup>+</sup>, 1105.7 (100) [M+Na]<sup>+</sup>, 1083.7 (55) [M+H]<sup>+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>56</sub>H<sub>90</sub>N<sub>8</sub>O<sub>13</sub>Na, *m/z* = ber.: 1105.65196 u, gef.: 1105.65107 u, Diff.: 0.81 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2972 (w), 2934 (w), 2873 (w), 1689 (s), 1682 (s), 1463 (m), 1455 (m), 1415 (m), 1363 (m), 1316 (w), 1250 (m), 1153 (s), 1104 (m), 1052 (w), 1034 (w), 996 (w), 980 (w), 859 (w), 771 (m), 750 (m), 735 (m), 698 (m), 677 (w) cm<sup>-1</sup>.



**7,7'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1,4-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (31)**



**Syntheseweg A:**

2.53 g (2.54 mmol) 10,10'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1,4-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-7-benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (**43**) wurden in einem Schikanekolben in 500 mL Methanol gelöst und mit einer Spatelspitze Palladium auf Aktivkohle (10 %) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemp. für 7 d gerührt und anschließend über Celite® 545 filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit je 100 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25 %) = 133:10:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 743 mg (912  $\mu$ mol, 36 %).

**Syntheseweg B:**

684 mg (631  $\mu$ mol) 10,10'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1-benzyloxycarbonyl-4,7-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (**40**) wurden in einem Schikanekolben in 125 mL Methanol gelöst und mit einer Spatelspitze Palladium auf Aktivkohle (10 %) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemp. für 18 h gerührt und anschließend über Celite® 545 filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25 %) = 80:8:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 402 mg (493  $\mu$ mol, 78 %).

**Smp.:** 79 °C.

**R<sub>f</sub>**: 0.5 (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25 %) = 80:8:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 3.72-3.65 (m, 4 H, *H*-5), 3.54-3.48 (m, 4 H, *H*-6), 3.46 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.0 Hz, 4 H, *H*-1), 3.40-3.35 (m, 4 H, *H*-7), 3.34-3.28 (m, 4 H, *H*-4), 2.86-2.81 (m, 4 H, *H*-8), 2.73-2.63 (m, 12 H, *H*-2, *H*-3, *H*-9), 2.60-2.53 (m, 4 H, *H*-10), 1.48-1.44 (m, 36 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 156.3-156.1 (C=O), 79.70 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 79.57 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 69.52 (C-1), 55.77 (C-3), 55.45 (C-2), 55.21 (C-10), 49.4-48.8 (C-7, C-5), 48.56 (C-6), 48.48 (C-8), 47.9-47.4 (C-4), 47.08 (C-9), 28.8-28.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

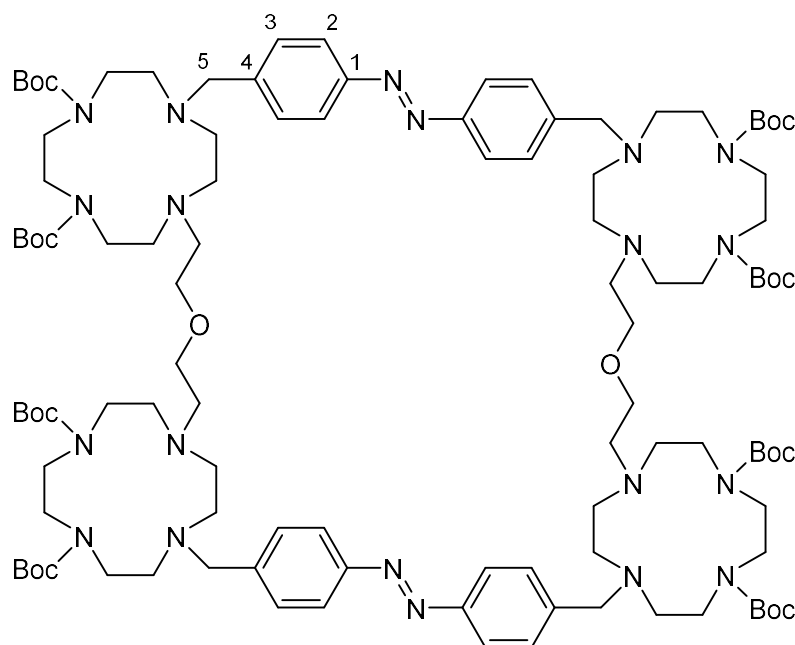
Shifts aus dem <sup>13</sup>C-Spektrum wurden teilweise aus dem HSQC- bzw. HMBC-Spektrum übernommen.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 815.6 (4) [M+H]<sup>+</sup>, 408.3 (100) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>40</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>9</sub>, *m/z* = ber.: 408.30186 u, gef.: 408.30130 u, Diff.: 1.39 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3341 (w), 2973 (w), 2933 (w), 2817 (w), 1681 (s), 1464 (m), 1455 (m), 1412 (m), 1364 (m), 1314 (w), 1248 (m), 1159 (s), 1047 (w), 1002 (w), 947 (w), 905 (w), 859 (w), 773 (m), 750 (m), 639 (w) cm<sup>-1</sup>.

**1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,21<sup>7</sup>,21<sup>10</sup>-Octakis(*tert*-butyloxycarbonyl)-11,24-dioxa-1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,14<sup>1</sup>,14<sup>4</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,21<sup>1</sup>,21<sup>4</sup>,21<sup>7</sup>,21<sup>10</sup>,4,5,17,18-icosaaza-1,8,14,21(1,4)-tetracyclododecana-3,6,16,19(1,4)-tetrabenzenacyclohexacosaphan-4,17-dien (26)**



416 mg (1.13 mmol) Bis(4-(bromomethyl)phenyl)diazen (**16**) wurden unter Stickstoffatmosphäre mit 50 mL trockenem Acetonitril und 481 µL (2.83 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 65 °C erhitzt und eine Lösung aus 918 mg (1.13 mmol) 7,7'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1,4-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (**31**) in 15 mL trockenem Acetonitril hinzugegeben. Es wurde für 16 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 50 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) gewaschen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol = 97:3) gereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 230 mg (113 µmol, 20 %).

**Smp.:** 141 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.1-0.2 (Dichlormethan/Methanol = 97:3).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K):  $\delta$  = 7.75 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 8 H, H-2), 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 8 H, H-3), 4.05-3.31 (m, 48 H, H-5, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 2.71-2.38 (m, 40 H, NCH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 36 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.41-1.16 (m, 36 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K):  $\delta$  = 157.9-157.0 (C=O), 153.12 (C-1), 144.27 (C-4), 131.5-130.6 (C-3), 123.74 (C-2), 81.1-80.4 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 70.69 (OCH<sub>2</sub>), 61.4-60.1 (C-5), 56.9-54.2 (NCH<sub>2</sub>), 53.51 (NCH<sub>2</sub>), 50.51 (NCH<sub>2</sub>), 49.4-48.8 (NCH<sub>2</sub>), 48.4-48.0 (NCH<sub>2</sub>), 47.24 (NCH<sub>2</sub>), 29.2-28.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

Shifts aus dem <sup>13</sup>C-Spektrum wurden teilweise aus dem HSQC-Spektrum übernommen.

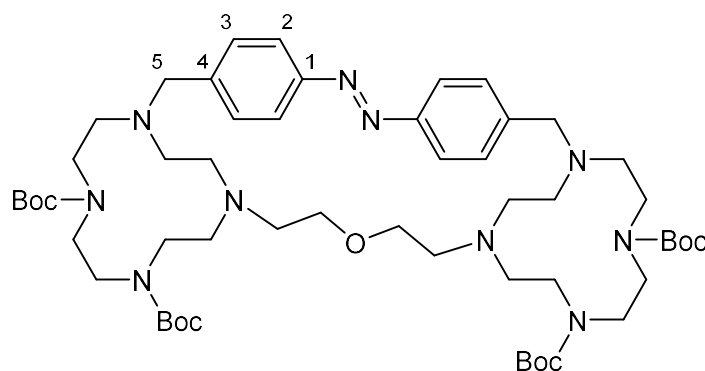
**HPLC** (Analytisch, RP-C8, Acetonitril/Wasser (+0.1 % TFA) = 3:2):  $t_R$  = 3.82 (*cis/cis*), 4.22 (*trans/cis*), 4.66 (*trans/trans*) min.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 2043.4 (1) [M+H]<sup>+</sup>, 1022.2 (76) [M+2H]<sup>2+</sup>, 681.8 (100) [M+3H]<sup>3+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>108</sub>H<sub>178</sub>N<sub>20</sub>O<sub>18</sub>,  $m/z$  = ber.: 1021.68085 u, gef.: 1021.67923 u, Diff.: 1.59 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2973 (w), 2930 (w), 2809 (w), 1685 (s), 1678 (s), 1477 (m), 1459 (m), 1413 (m), 1390 (m), 1364 (m), 1311 (w), 1248 (m), 1155 (s), 1103 (m), 1033 (m), 1013 (m), 977 (m), 896 (w), 855 (m), 772 (m), 749 (m), 641 (w), 582 (w), 554 (m), 518 (m) cm<sup>-1</sup>.

**1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>-Tetrakis(*tert*-butyloxycarbonyl)-11-oxa-1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,4,5-decaaza-1,8(1,4)-dicyclododecana-3,6(1,4)-dibenzenacyclotridecaphan-4-en (46)**



416 mg (1.13 mmol) Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazon (**16**) wurden unter Stickstoffatmosphäre mit 50 mL trockenem Acetonitril und 481  $\mu$ L (2.83 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 65 °C erhitzt und eine

Lösung aus 918 mg (1.13 mmol) 7,7'-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(1,4-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (**31**) in 15 mL trockenem Acetonitril hinzugegeben. Es wurde für 16 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 50 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) gewaschen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol = 97:3) gereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 133 mg (130 µmol, 12 %).

**Smp.:** 137 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.3 (Dichlormethan/Methanol = 97:3).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K): δ = 7.91 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4 H, *H*-2), 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4 H, *H*-3), 4.42-3.05 (m, 22 H, *H*-5, NCH<sub>2</sub>), 2.82-1.66 (m, 22 H, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 1.60-1.26 (m, 36 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K): δ = 157.84 (C=O), 157.62 (C=O), 153.65 (C-1), 144.42 (C-4), 132.68 (C-3), 123.68 (C-2), 81.17 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 80.76 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 71.3-69.7 (OCH<sub>2</sub>), 61.1-59.7 (C-5), 56.9-54.8 (NCH<sub>2</sub>), 53.12 (NCH<sub>2</sub>), 52.48 (NCH<sub>2</sub>), 50.0-49.3 (NCH<sub>2</sub>), 46.1-45.1 (NCH<sub>2</sub>), 29.08 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.94 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

Shifts aus dem <sup>13</sup>C-Spektrum wurden teilweise aus dem HSQC-Spektrum übernommen.

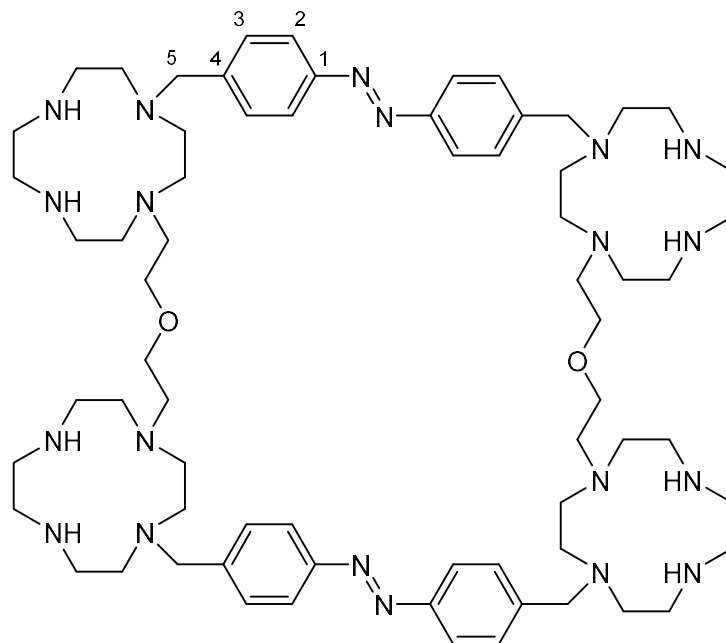
**HPLC** (Analytisch, RP-C8, Acetonitril/Wasser (+0.1 % TFA) = 3:2): *t<sub>R</sub>* = 3.50 (*cis*), 5.55 (*trans*) min.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 1043.7 (10) [M+Na]<sup>+</sup>, 1021.7 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 511.3 (57) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>54</sub>H<sub>89</sub>N<sub>10</sub>O<sub>9</sub>, *m/z* = ber.: 1021.68085 u, gef.: 1021.67918 u, Diff.: 1.64 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2973 (w), 2931 (w), 2801 (w), 1685 (s), 1679 (s), 1478 (w), 1458 (m), 1414 (m), 1391 (w), 1363 (m), 1313 (w), 1246 (m), 1151 (s), 1123 (m), 1102 (m), 1033 (w), 971 (w), 956 (w), 896 (w), 854 (m), 771 (m), 750 (m), 725 (w), 641 (w), 555 (w), 520 (w) cm<sup>-1</sup>.

**11,24-Dioxa-1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,14<sup>1</sup>,14<sup>4</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,21<sup>1</sup>,21<sup>4</sup>,21<sup>7</sup>,21<sup>10</sup>,4,5,17,18-icosaza-1,8,14,21(1,4)-tetracyclododecana-3,6,16,19(1,4)-tetrabenzenacyclohexacosaphan-4,17-dien (24)**



229 mg (112  $\mu\text{mol}$ ) (**26**) wurden in 5 mL 1,4-Dioxan gelöst und mit 5 mL Chlorwasserstofflösung (4 M in 1,4-Dioxan) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 40 mL Wasser gelöst. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 40 mL Chloroform und einmal mit 40 mL Diethylether gewaschen. Anschließend wurde die wässr. Phase unter Eiskühlung mit wenig Natronlauge (5 M) basisch (pH = 14) gemacht und dreimal mit je 40 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 134 mg (108  $\mu\text{mol}$ , 96 %).

**Smp.:** 137 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K):  $\delta$  = 7.78 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 8 H, H-2), 7.47 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 8 H, H-3), 3.61 (br. s, 8 H, H-5), 3.39 (~t, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 2.80-2.43 (m, 72 H, NCH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 328 K):  $\delta$  = 153.24 (C-1), 144.36 (C-4), 131.04 (C-3), 123.88 (C-2), 70.95 (OCH<sub>2</sub>), 59.43 (C-5), 54.39 (NCH<sub>2</sub>), 53.67 (NCH<sub>2</sub>), 53.28 (NCH<sub>2</sub>), 53.12 (NCH<sub>2</sub>), 52.39 (NCH<sub>2</sub>), 46.98 (NCH<sub>2</sub>), 46.86 (NCH<sub>2</sub>), 45.56 (NCH<sub>2</sub>), 45.38 (NCH<sub>2</sub>) ppm.

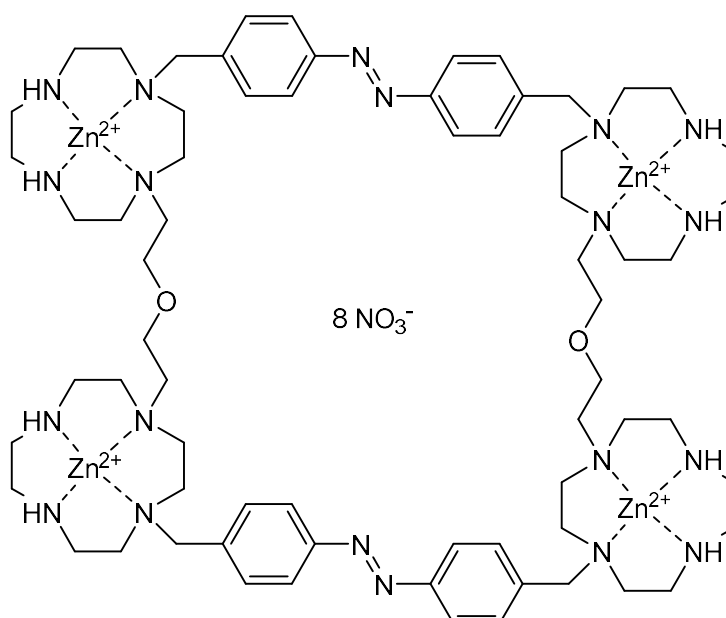
**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 621.5 (12) [M+2H]<sup>2+</sup>, 414.6 (100) [M+3H]<sup>3+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $C_{68}H_{115}N_{20}O_2$ ,  $m/z$  = ber.: 414.64985 u, gef.: 414.64882 u, Diff.: 2.48 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3372 (m), 2921 (m), 2829 (m), 1669 (m), 1601 (m), 1560 (m), 1457 (m), 1408 (m), 1439 (m), 1302 (m), 1280 (m), 1199 (m), 1157 (m), 1119 (m), 1101 (m), 1061 (m), 1012 (m), 860 (m), 825 (m), 763 (m), 719 (m), 518 (m)  $cm^{-1}$ .

### Zink-11,24-dioxa-

### 1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,14<sup>1</sup>,14<sup>4</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,21<sup>1</sup>,21<sup>4</sup>,21<sup>7</sup>,21<sup>10</sup>,4,5,17,18-icosaza-1,8,14,21(1,4)-tetracyclododecana-3,6,16,19(1,4)-tetrabenzenacyclohexacosaphan-4,17-dien-octanitrat (6)



129 mg (104  $\mu$ mol) (**24**) wurden in 3 mL Methanol gelöst und zu 8.17 mL (416  $\mu$ mol) Zinknitratlösung (50.9 mM) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 199 mg (99.5  $\mu$ mol, 96 %).

**Smp.:** 265 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $D_2O$ , 298 K):  $\delta$  = 7.76-7.07 (m, 16 H,  $H_{Ar}$ ), 4.40-3.89 (m, 16 H, NH,  $OCH_2$ ,  $NCH_2$ ), 3.86-2.50 (m, 80 H, NH,  $OCH_2$ ,  $NCH_2$ ) ppm.

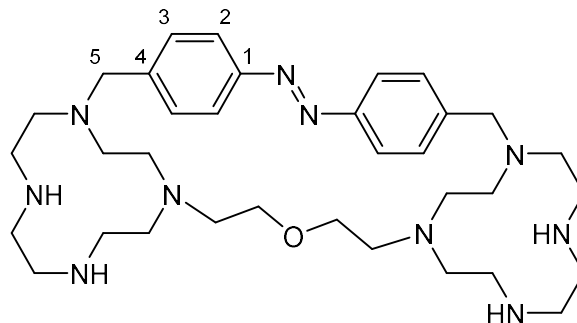
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta = 154.0\text{-}153.3$  ( $C_{\text{Ar}}$ ),  $137.7\text{-}136.8$  ( $C_{\text{Ar}}$ ),  $135.1\text{-}134.1$  ( $C_{\text{Ar}}$ ),  $126.1\text{-}125.1$  ( $C_{\text{Ar}}$ ),  $69.6\text{-}68.9$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $58.2\text{-}57.5$  ( $\text{NCH}_2$ ),  $55.1\text{-}54.6$  ( $\text{NCH}_2$ ),  $53.2\text{-}51.5$  ( $\text{NCH}_2$ ),  $50.5\text{-}49.7$  ( $\text{NCH}_2$ ),  $47.2\text{-}46.7$  ( $\text{NCH}_2$ ),  $44.9\text{-}44.2$  ( $\text{NCH}_2$ ) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 574.9 (17)  $[\text{M}-7\text{NO}_3+2\text{Cl}+2\text{HCO}_2]^{3+}$ , 571.5 (17)  $[\text{M}-7\text{NO}_3+3\text{Cl}+\text{HCO}_2]^{3+}$ , 568.8 (15)  $[\text{M}-7\text{NO}_3+4\text{Cl}]^{3+}$ , 418.1 (65)  $[\text{M}-8\text{NO}_3+\text{Cl}+3\text{HCO}_2]^{4+}$ , 415.6 (100)  $[\text{M}-8\text{NO}_3+2\text{Cl}+2\text{HCO}_2]^{4+}$ , 413.1 (85)  $[\text{M}-8\text{NO}_3+3\text{Cl}+\text{HCO}_2]^{4+}$ , 411.1 (49)  $[\text{M}-8\text{NO}_3+4\text{Cl}]^{4+}$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $\text{C}_{70}\text{H}_{114}\text{N}_{20}\text{O}_6^{35}\text{Cl}_2^{64}\text{Zn}_4$ ,  $m/z = \text{ber.}: 414.14378$  u,  $\text{gef.}: 414.14315$  u,  $\text{Diff.}: 1.53$  ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3247$  (m), 2938 (m), 2879 (m), 1640 (w), 1479 (m), 1290 (s), 1142 (w), 1111 (m), 1083 (m), 1034 (m), 990 (m), 916 (w), 865 (m), 847 (m), 827 (m), 806 (m), 749 (w), 737 (w), 661 (w), 586 (w), 555 (m), 529 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 11-Oxa-1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,4,5-decaaza-1,8(1,4)-dicyclododecana-3,6(1,4)-dibenzenacyclotridecaphan-4-en (25)



85.0 mg (83.2  $\mu\text{mol}$ ) (**46**) wurden in 2 mL 1,4-Dioxan gelöst und mit 2 mL Chlorwasserstofflösung (4 M in 1,4-Dioxan) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 15 mL Wasser gelöst. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 mL Chloroform und einmal mit 20 mL Diethylether gewaschen. Anschließend wurde die wässr. Phase unter Eiskühlung mit wenig Natronlauge (5 M) basisch ( $\text{pH} = 14$ ) gemacht und dreimal mit je 20 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 50.0 mg (80.5  $\mu\text{mol}$ , 97 %).

**Smp.:** 220 °C.



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 328 K):  $\delta$  = 7.92 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4 H, *H*-3), 7.49 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4 H, *H*-2), 3.58-3.48 (m, 4 H, *H*-5), 2.93-2.86 (m, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.81-2.75 (m, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.70-2.63 (m, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.58-2.50 (m, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 2.38-2.28 (m, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.15-2.00 (m, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.70 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 328 K):  $\delta$  = 153.67 (C-1), 144.99 (C-4), 132.20 (C-3), 124.10 (C-2), 70.86 ( $\text{OCH}_2$ ), 59.06 (C-5), 54.79 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 53.34 ( $\text{NCH}_2$ ), 53.33 ( $\text{NCH}_2$ ), 52.27 ( $\text{NCH}_2$ ), 51.77 ( $\text{NCH}_2$ ), 48.23 ( $\text{NCH}_2$ ), 45.75 ( $\text{NCH}_2$ ), 45.62 ( $\text{NCH}_2$ ), 44.62 ( $\text{NCH}_2$ ) ppm.

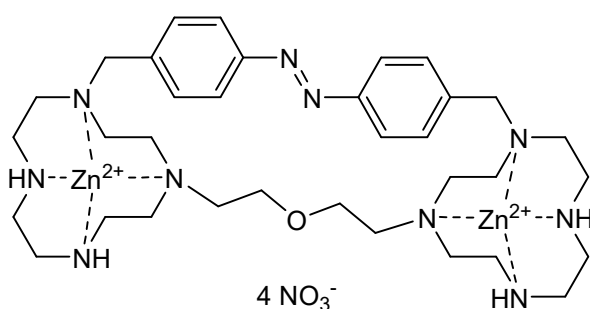
Es liegen ca. 8 % *cis*-Spezies vor.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 657.4 (69)  $[\text{M}+2\text{H}+\text{Cl}]^+$ , 621.5 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $\text{C}_{34}\text{H}_{57}\text{N}_{10}\text{O}$ ,  $m/z$  = ber.: 621.47113 u, gef.: 621.46979 u, Diff.: 2.16 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3271 (2), 3242 (w), 2872 (m), 2801 (s), 1674 (w), 1601 (w), 1479 (m), 1455 (m), 1416 (w), 1358 (m), 1307 (m), 1289 (m), 1260 (m), 1153 (m), 1099 (s), 1079 (s), 1011 (m), 978 (m), 940 (m), 889 (m), 854 (s), 798 (m), 763 (m), 724 (m), 642 (m), 594 (w), 554 (m), 524 (m), 505 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Zink-11-oxa-1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,4,5-decaaza-1,8(1,4)-dicyclododecana-3,6(1,4)-dibenzenacyclotridecaphan-4-en-tetranitrat (48)



52.0 mg (83.8  $\mu\text{mol}$ ) (**25**) wurden in 2 mL Methanol gelöst und zu 3.27 mL (166  $\mu\text{mol}$ ) Zinknitratlösung (50.9 mM) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 79.0 mg (79.0  $\mu\text{mol}$ , 94 %).

**Smp.:** 272 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, D<sub>2</sub>O, 328 K):  $\delta$  = 8.45-8.35 (m, 4 H, *trans*-H<sub>Ar</sub>), 8.23-8.07 (m, 4 H, *trans*-H<sub>Ar</sub>), 7.66-7.59 (m, 4 H, *cis*-H<sub>Ar</sub>), 7.32-7.27 (m, 4 H, *cis*-H<sub>Ar</sub>), 4.68 (d, <sup>2</sup>J = 12.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.50 (d, <sup>2</sup>J = 14.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.40-4.31 (m, CH<sub>2</sub>), 4.28-4.09 (m, CH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>2</sup>J = 12.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.98-3.87 (m, CH<sub>2</sub>), 3.81-2.73 (m, CH<sub>2</sub>), 2.60-2.52 (m, CH<sub>2</sub>), 2.03 (m<sub>c</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.93 (m<sub>c</sub>, CH<sub>2</sub>), 1.86-1.79 (m, CH<sub>2</sub>), 1.59-1.51 (m, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, D<sub>2</sub>O, 328 K):  $\delta$  = 156.34 (*trans*-C<sub>Ar</sub>), 156.07 (*trans*-C<sub>Ar</sub>), 154.72 (*cis*-C<sub>Ar</sub>), 153.81 (*cis*-C<sub>Ar</sub>), 141.67 (*trans*-C<sub>Ar</sub>), 141.16 (*trans*-C<sub>Ar</sub>), 136.34 (*cis*-C<sub>Ar</sub>), 135.79 (*trans*-C<sub>Ar</sub>), 135.42 (*cis*-C<sub>Ar</sub>), 133.90 (*cis*-C<sub>Ar</sub>), 133.62 (*cis*-C<sub>Ar</sub>), 126.98 (*trans*-C<sub>Ar</sub>), 126.63 (*trans*-C<sub>Ar</sub>), 124.93 (*cis*-C<sub>Ar</sub>), 124.64 (*cis*-C<sub>Ar</sub>), 70.29 (CH<sub>2</sub>), 69.50 (CH<sub>2</sub>), 67.31 (CH<sub>2</sub>), 66.20 (CH<sub>2</sub>), 66.14 (CH<sub>2</sub>), 63.82 (CH<sub>2</sub>), 60.74 (CH<sub>2</sub>), 59.41 (CH<sub>2</sub>), 58.96 (CH<sub>2</sub>), 58.18 (CH<sub>2</sub>), 54.99 (CH<sub>2</sub>), 54.85 (CH<sub>2</sub>), 54.45 (CH<sub>2</sub>), 54.39 (CH<sub>2</sub>), 54.26 (CH<sub>2</sub>), 53.92 (CH<sub>2</sub>), 53.34 (CH<sub>2</sub>), 53.08 (CH<sub>2</sub>), 52.85 (CH<sub>2</sub>), 52.74 (CH<sub>2</sub>), 52.32 (CH<sub>2</sub>), 52.14 (CH<sub>2</sub>), 52.09 (CH<sub>2</sub>), 51.26 (CH<sub>2</sub>), 51.15 (CH<sub>2</sub>), 50.95 (CH<sub>2</sub>), 50.35 (CH<sub>2</sub>), 48.51 (CH<sub>2</sub>), 48.47 (CH<sub>2</sub>), 47.79 (CH<sub>2</sub>), 47.74 (CH<sub>2</sub>), 47.71 (CH<sub>2</sub>), 47.54 (CH<sub>2</sub>), 45.80 (CH<sub>2</sub>), 45.73 (CH<sub>2</sub>), 45.37 (CH<sub>2</sub>), 45.20 (CH<sub>2</sub>), 44.97 (CH<sub>2</sub>), 44.77 (CH<sub>2</sub>) ppm.

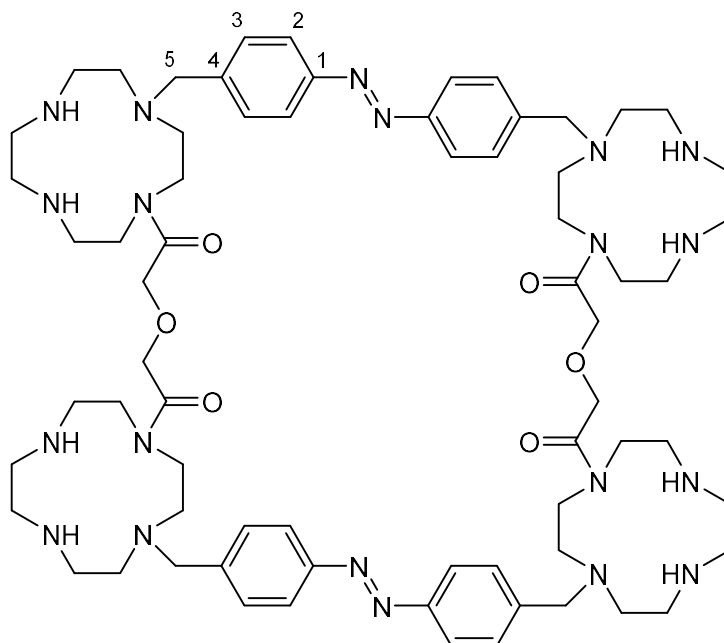
Es liegt ein *trans*:*cis*-Gemisch von ca. 7:3 vor. Eine genaue Zuordnung bzw. Angabe der Integrale der CH<sub>2</sub>-Gruppen konnte nicht vorgenommen werden, da sehr komplexe Signale aufgrund der verschiedenen Stereoisomere vorliegen.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 410.1 (75) [M-4NO<sub>3</sub>+2Cl]<sup>2+</sup>, 392.1 (100) [M-4NO<sub>3</sub>-H+Cl]<sup>2+</sup>, 374.2 (90) [M-4NO<sub>3</sub>-2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>34</sub>H<sub>56</sub>N<sub>10</sub>O<sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>64</sup>Zn<sub>2</sub>,  $m/z$  = ber.: 409.12938 u, gef.: 409.12896 u, Diff.: 1.02 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3251 (w), 2937 (w), 2923 (w), 2881 (w), 1636 (w), 1481 (m), 1289 (s), 1145 (w), 1110 (m), 1083 (m), 1013 (m), 975 (m), 863 (m), 827 (m), 806 (m), 776 (m), 726 (m), 641 (w), 584 (m), 561 (m) cm<sup>-1</sup>.

**9,13,22,26-Tetraoxo-11,24-dioxa-  
1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,14<sup>1</sup>,14<sup>4</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,21<sup>1</sup>,21<sup>4</sup>,21<sup>7</sup>,21<sup>10</sup>,4,5,17,18-icosaaza-  
1,8,14,21(1,4)-tetracyclododecana-3,6,16,19(1,4)-  
tetrabenzenacyclohexacosaphan-4,17-dien (49)**



33.0 mg (15.7  $\mu\text{mol}$ ) (**35**) wurden in 1.5 mL 1,4-Dioxan gelöst und mit 1.5 mL Chlorwasserstofflösung (4 M in 1,4-Dioxan) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 mL Wasser gelöst. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 mL Chloroform und einmal mit 20 mL Diethylether gewaschen. Anschließend wurde die wässr. Phase unter Eiskühlung mit wenig Natronlauge (5 M) basisch (pH = 14) gemacht und dreimal mit je 20 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 20.0 mg (15.4  $\mu\text{mol}$ , 98 %).

**Smp.:** 123 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 298 K):  $\delta$  = 7.96-7.71 (m, 8 H, H-2), 7.60-7.32 (m, 8 H, H-3), 4.41-4.02 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 3.85-3.34 (m, 24 H, H-5, NCH<sub>2</sub>), 2.93-2.29 (m, 48 H, NCH<sub>2</sub>) ppm.

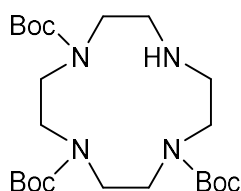
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 298 K):  $\delta$  = 172.1-171.3 (C=O), 153.04 (C-1), 144.9-143.1 (C-4), 131.9-130.4 (C-3), 124.3-123.3 (C-2), 71.2-69.8 (OCH<sub>2</sub>), 60.1-58.8 (C-5), 54.9-50.7 (NCH<sub>2</sub>), 50.4-48.9 (NCH<sub>2</sub>), 47.2-46.1 (NCH<sub>2</sub>), 44.5-43.1 (NCH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 649.4 (14)  $[M+2H]^{2+}$ , 433.3 (100)  $[M+3H]^{3+}$ , 325.2 (58)  $[M+4H]^{4+}$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $C_{68}H_{107}N_{20}O_6$ ,  $m/z$  = ber.: 433.28887 u, gef.: 433.28883 u, Diff.: 0.07 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3257 (w), 2919 (w), 2888 (w), 2811 (m), 1640 (s), 1456 (m), 1421 (m), 1357 (m), 1300 (w), 1251 (m), 1193 (w), 1118 (s), 1063 (m), 1035 (m), 1012 (m), 983 (w), 945 (w), 856 (m), 842 (m), 761 (m), 719 (m), 640 (m), 583 (m), 535 (m)  $cm^{-1}$ .

### 1,4,7-Tris(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (52)



1.90 g (11.0 mmol) Cyclen (**10**) wurden in 500 mL Dichlormethan gelöst, mit 1.53 mL (11.0 mmol) Triethylamin versetzt und für 15 min gerührt. 4.80 g (22.0 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat, gelöst in 50 mL Dichlormethan, wurden innerhalb von 45 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf  $-10\text{ }^{\circ}C$  gekühlt und 2.40 g (11.0 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat, gelöst in 50 mL Dichlormethan, innerhalb von 1 h zugetropft. Anschließend wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wurde dreimal mit je 300 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 5.05 g (10.9 mmol, 97 %)

Lit.<sup>[112]</sup>: 82 %.

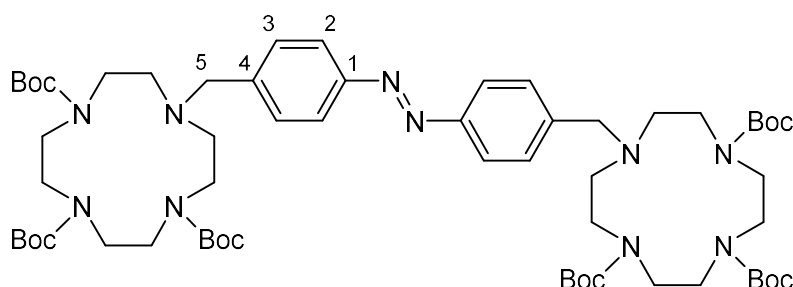
**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  = 3.71-3.54 (m, 4 H,  $NCH_2$ ), 3.46-3.17 (m, 8 H,  $NCH_2$ ), 2.91-2.75 (m, 4 H,  $NCH_2$ ), 1.46 (s, 9 H,  $OC(CH_3)_3$ ), 1.44 (s, 18 H,  $OC(CH_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  = 156.2-155.4 ( $C=O$ ), 79.7-79.3 ( $OC(CH_3)_3$ ), 51.14 ( $NCH_2$ ), 50.02 ( $NCH_2$ ), 49.62 ( $NCH_2$ ), 49.00 ( $NCH_2$ ), 46.14 ( $NCH_2$ ), 45.14 ( $NCH_2$ ), 28.85 ( $OC(CH_3)_3$ ), 28.64 ( $OC(CH_3)_3$ ) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 473.3 (100)  $[M+H]^+$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $C_{23}H_{45}N_4O_6$ ,  $m/z$  = ber.: 473.33336 u, gef.: 473.33273 u, Diff.: 1.34 ppm.

**Bis[4-((4,7,10-tris(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl)phenyl]diazen (47)**



3.21 g (6.80 mmol) 1,4,7-Tris(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**52**) wurden in 20 mL Acetonitril gelöst und mit 752 mg (5.44 mmol) Kaliumcarbonat und 1.00 g (2.72 mmol) Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazen (**16**) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 65 °C gerührt und anschließend auf 0 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit je 30 mL kaltem Acetonitril und Wasser gewaschen und i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.31 g (2.01 mmol, 74 %)

Lit.<sup>[53]</sup>: 96 %.

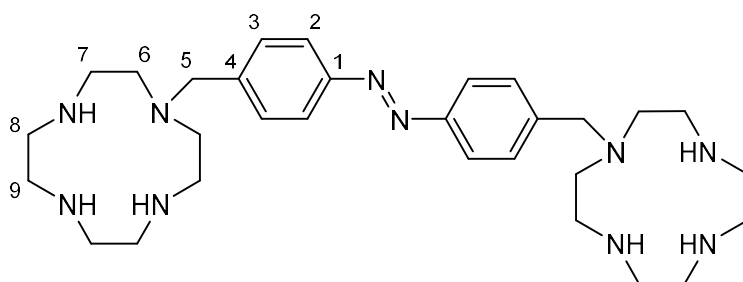
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 7.83 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4 H, *H*-2), 7.40 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4 H, *H*-3), 3.79 (s, 4 H, *H*-5), 3.68-3.13 (m, 24 H, NCH<sub>2</sub>), 2.83-2.50 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 1.53-1.29 (m, 54 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 156.29 (C=O), 155.87 (C=O), 155.45 (C=O), 151.99 (C-1), 140.57 (C-4), 131.08 (C-3), 122.79 (C-2), 79.78 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 79.65 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 79.51 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 57.26 (C-5), 56.15 (NCH<sub>2</sub>), 55.7-54.3 (NCH<sub>2</sub>), 50.14 (NCH<sub>2</sub>), 48.9-46.6 (NCH<sub>2</sub>), 28.81 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.59 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 1189.7 (13) [M+K]<sup>+</sup>, 1173.7 (100) [M+Na]<sup>+</sup>, 1151.7 (29) [M+H]<sup>+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>66</sub>H<sub>99</sub>N<sub>10</sub>O<sub>12</sub>,  $m/z$  = ber.: 1151.74384 u, gef.: 1151.74393 u, Diff.: 0.07 ppm.

### Bis[4-((1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl)phenyl]diazen (9)



4.41 g (3.83 mmol) Bis[4-((4,7,10-tris-(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl)phenyl]diazene (**47**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 40 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 7.37 mL (95.7 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 4.00 g (100 mmol) Natriumhydroxid hinzugegeben und unter Eiskühlung langsam 30 mL Wasser zugetropft. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase sechsmal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 200 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.10 g (3.81 mmol, 99 %)

Lit.<sup>[53]</sup>: 87 %.

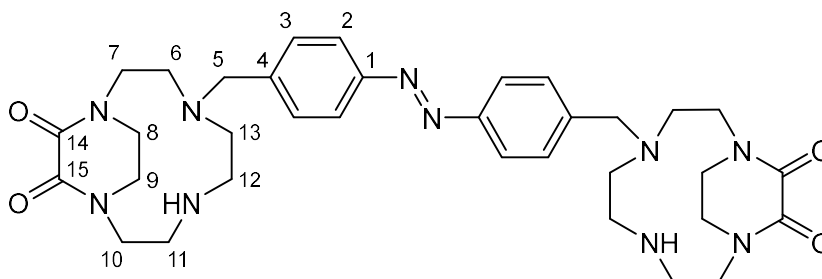
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 7.84 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4 H, *H*-2), 7.44 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4 H, *H*-3), 3.69 (s, 4 H, *H*-5), 2.85-2.79 (m, 8 H, *H*-9), 2.72-2.67 (m, 8 H, *H*-7), 2.65-2.56 (m, 16 H, *H*-6, *H*-8) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 152.10 (*C*-1), 142.33 (*C*-4), 129.74 (*C*-3), 123.04 (*C*-2), 59.40 (*C*-5), 51.66 (*C*-6), 47.56 (*C*-8), 46.48 (*C*-9), 45.58 (*C*-7) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 276.2 (100) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>N<sub>10</sub>,  $m/z$  = ber.: 276.21827 u, gef.: 276.21810 u, Diff.: 0.61 ppm.

**Bis[4-((11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan-4-yl)methyl)phenyl]diazen (13)**



2.20 g (3.99 mmol) Bis[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl]phenyl]diazene (**9**) wurden in 100 mL Methanol gelöst und mit 1.24 mL (9.18 mmol) Oxalsäurediethylester versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 100 mL Dichlormethan aufgenommen. Die org. Phase wurde dreimal mit je 100 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) und zweimal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.45 g (3.72 mmol, 93 %)

Lit.<sup>[86]</sup>: 87 %.

**Smp.:** 159 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4 H, H-2), 7.44 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4 H, H-3), 4.51-4.39 (m, 2 H, H-7a), 4.35 (ddd, <sup>2</sup>J = 13.9 Hz, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, 2 H, H-10a), 4.01-3.91 (m, 2 H, H-8a), 3.86 (d, <sup>2</sup>J = 13.4 Hz, 2 H, H-5a), 3.75-3.68 (m, 2 H, H-9a), 3.65-3.57 (m, 2 H, H-9b), 3.55 (d, <sup>2</sup>J = 13.4 Hz, 2 H, H-5b), 3.28 (dt, <sup>2</sup>J = 12.3 Hz, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 2 H, H-8b), 2.99 (dt, <sup>2</sup>J = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, 2 H, H-11a), 2.88 (dt, <sup>2</sup>J = 13.9 Hz, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, 2 H, H-10b), 2.84-2.44 (m, 18 H, H-6, H-7b, H-11b, H-12, H-13, NH) ppm.

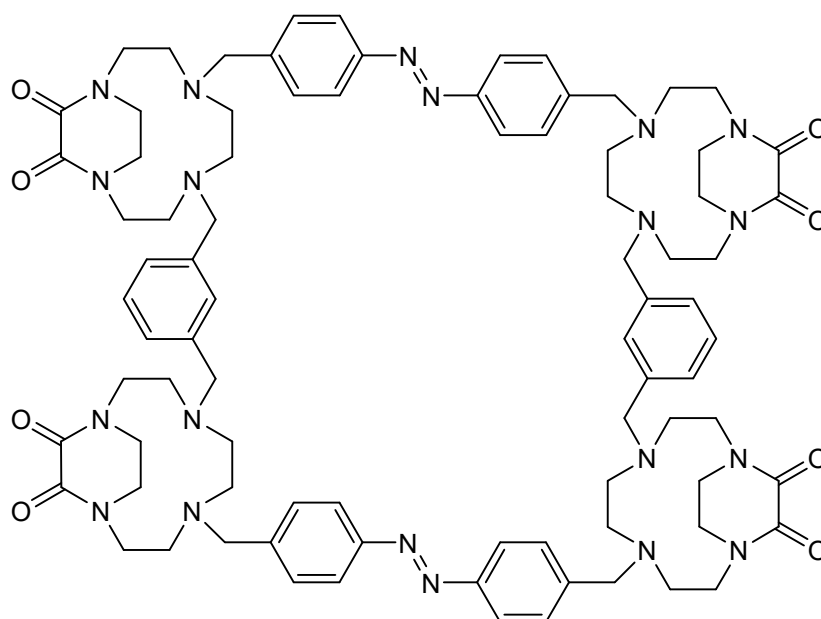
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 161.87 (C-15), 160.20 (C-14), 152.23 (C-1), 141.82 (C-4), 130.40 (C-3), 123.01 (C-2), 59.17 (C-5), 56.34 (C-13), 52.10 (C-6), 50.52 (C-10), 49.84 (C-12), 47.75 (C-7), 46.99 (C-11), 46.60 (C-8), 44.68 (C-9) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 659.4 (14) [M+H]<sup>+</sup>, 330.2 (100) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>,  $m/z$  =  $m/z$  = ber.: 330.19245 u, gef.: 330.19211 u, Diff.: 1.04 ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3329 (w), 2926 (w), 2821 (m), 1661 (s), 1456 (m), 1434 (m), 1410 (m), 1361 (m), 1254 (m), 1225 (m), 1187 (m), 1132 (m), 1100 (m), 1040 (m), 1011 (m), 897 (w), 863 (m), 793 (w), 723 (m), 682 (m), 610 (m), 545 (m), 510 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$3^{11}, 3^{12}, 7^{11}, 7^{12}, 14^{11}, 14^{12}, 18^{11}, 18^{12}$ -Octaoxo-  
 $3^1, 3^4, 3^7, 3^{10}, 7^1, 7^4, 7^7, 7^{10}, 14^1, 14^4, 14^7, 14^{10}, 18^1, 18^4, 18^7, 18^{10}, 10, 11, 21, 22$ -icosaza-  
 $3, 7, 14, 18(4, 7)$ -tetrabicyclo[8.2.2]tetradecana-1, 9, 12, 20(1, 4), 5, 16(1, 3)-  
 hexabenzenacyclodocosaphan-10, 21-dien (51)**



830 mg (1.26 mmol) Bis[4-((11,12-dioxo-1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan)-4-yl)methyl]phenyl]diazan (**13**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 600 mL Acetonitril gelöst und mit 900 mg (6.51 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 65 °C erhitzt und eine Lösung aus 332 mg (1.26 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)benzol (**53**) in 40 mL Acetonitril innerhalb von 12 h hinzugegeben. Anschließend wurde für weitere 9 h bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 80 mL Dichlormethan und 80 mL Wasser aufgenommen. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase dreimal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25%) = 80:8:1) gereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.



**Ausbeute:** 200 mg (131  $\mu\text{mol}$ , 21 %)

Lit.<sup>[78]</sup>: 26 %.

**Smp.:** 281 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.3 (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25%) = 80:8:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 7.82-7.69 (m, 8 H, *H*<sub>Ar</sub>), 7.24-6.82 (m, 16 H, *H*<sub>Ar</sub>), 4.42-3.79 (m, 16 H, NCH<sub>2</sub>), 3.66-3.22 (m, 24 H, NCH<sub>2</sub>), 2.93-2.20 (m, 40 H, NCH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 160.4-159.8 (C=O), 152.2-151.8 (*C*<sub>Ar</sub>), 142.2-141.7 (*C*<sub>Ar</sub>), 138.7-138.1 (*C*<sub>Ar</sub>), 131.9-131.0 (*C*<sub>Ar</sub>), 130.8-130.2 (*C*<sub>Ar</sub>), 129.3-128.2 (*C*<sub>Ar</sub>), 123.4-122.7 (*C*<sub>Ar</sub>), 59.3-57.2 (NCH<sub>2</sub>), 56.4-54.1 (NCH<sub>2</sub>), 53.4-52.1 (NCH<sub>2</sub>), 49.6-48.3 (NCH<sub>2</sub>), 47.6-45.4 (NCH<sub>2</sub>) ppm.

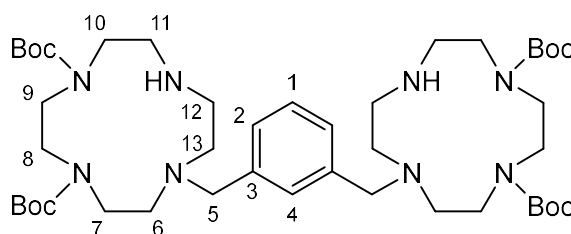
**HPLC** (Analytisch, RP-C8, Acetonitril/Wasser = 1:1): *t*<sub>R</sub> = 2.88 (*cis/cis*), 3.13 (*cis/cis*), 3.99 (*cis/trans*), 4.33 (*cis/trans*), 6.61 (*trans/trans*), 6.91 (*trans/trans*), 7.43 (*trans/trans*) min.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 1543.8 (12) [M+Na]<sup>+</sup>, 1521.8 (3) [M+H]<sup>+</sup>, 791.4 (20) [M+K+Na]<sup>2+</sup>, 783.4 (100) [M+2Na]<sup>2+</sup>, 780.4 (48) [M+H+K]<sup>2+</sup>, 772.4 (79) [M+H+Na]<sup>2+</sup>, 761.4 (40) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>84</sub>H<sub>106</sub>N<sub>20</sub>O<sub>8</sub>, *m/z* = *m/z* = ber.: 761.42458 u, gef.: 761.42333 u, Diff.: 1.63 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2928 (w), 2814 (m), 1665 (s), 1601 (m), 1558 (w), 1507 (w), 1450 (m), 1428 (m), 1363 (m), 1314 (m), 1260 (m), 1191 (m), 1156 (w), 1138 (m), 1100 (m), 1085 (m), 1040 (m), 984 (m), 909 (m), 859 (m), 801 (m), 726 (s), 683 (m), 644 (m), 598 (m), 557 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 7,7'-(1,3-Phenylenbis(methylen))bis(1,4-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (56)



1.41 g (3.79 mmol) 1,4-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**30**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 20 mL Acetonitril gelöst und mit 594 mg (4.30 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erhitzt und eine Lösung aus 454 mg (1.72 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)benzol (**53**) in 50 mL Acetonitril innerhalb von 15 h

zugetropft. Anschließend wurde für weitere 5 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 40 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 40 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) gewaschen. Die wässr. Phase wurde zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen einmal mit 80 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) und einmal mit 80 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Es wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25%) = 95:8:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 509 mg (601  $\mu\text{mol}$ , 35 %).

**Smp.:** 93 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.3 (Dichlormethan/Methanol/Ammoniak (25%) = 95:8:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 7.25-7.19 (m, 1 H, H-1), 7.17-7.12 (m, 3 H, H-2, H-4), 3.85-3.74 (m, 4 H, H-8), 3.58 (s, 4 H, H-5), 3.54-3.45 (m, 4 H, H-9), 3.40-3.29 (m, 8 H, H-7, H-10), 2.84-2.78 (m, 4 H, H-11), 2.71-2.61 (m, 8 H, H-6, H-12), 2.55-2.48 (m, 4 H, H-13), 1.47 (s, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.37 (br. s, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

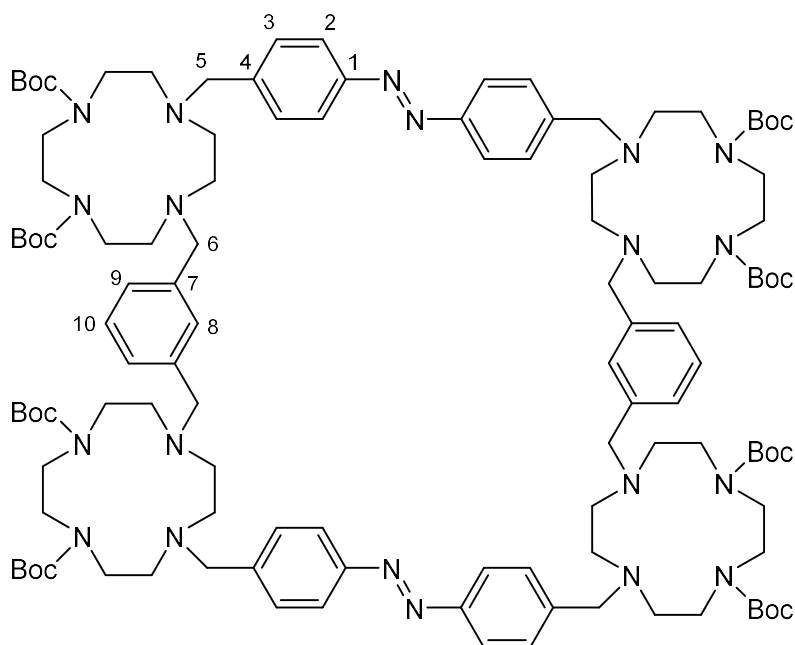
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 156.16 (C=O), 156.00 (C=O), 139.11 (C-3), 130.23 (C-4), 128.30 (C-1), 128.05 (C-2), 79.56 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 79.28 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 61.14 (C-5), 55.12 (C-6), 54.59 (C-13), 49.78 (C-10), 48.96 (C-9), 48.66 (C-11), 48.27 (C-8), 47.45 (C-12), 46.49 (C-7), 28.76 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.69 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 847.6 (12) [M+H]<sup>+</sup>, 424.3 (100) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>44</sub>H<sub>79</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>,  $m/z$  = ber.: 847.60154 u, gef.: 847.60090 u, Diff.: 0.75 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3331 (w), 2973 (m), 2931 (w), 2812 (w), 1682 (s), 1457 (m), 1412 (m), 1392 (w), 1364 (m), 1312 (w), 1246 (m), 1155 (s), 1045 (w), 1034 (w), 975 (w), 944 (w), 896 (w), 860 (w), 772 (m), 750 (m), 702 (w), 641 (w) 560 (w) cm<sup>-1</sup>.

**3<sup>7</sup>,3<sup>10</sup>,7<sup>7</sup>,7<sup>10</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,18<sup>7</sup>,18<sup>10</sup>-Octakis(*tert*-butyloxycarbonyl)-  
3<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>,3<sup>7</sup>,3<sup>10</sup>,7<sup>1</sup>,7<sup>4</sup>,7<sup>7</sup>,7<sup>10</sup>,14<sup>1</sup>,14<sup>4</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,18<sup>1</sup>,18<sup>4</sup>,18<sup>7</sup>,18<sup>10</sup>,10,11,21,22-icosaza-  
3,7,14,18(1,4)-tetracyclododecana-1,9,12,20(1,4),5,16(1,3)-  
hexabenzencyclodocosaphan-10,21-dien (55)**



**Syntheseweg A:**

86.9 mg (236  $\mu$ mol) Bis(4-(bromomethyl)phenyl)diazen (**16**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 10 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und mit 120  $\mu$ L (708  $\mu$ mol) *N,N*-Diisopropylethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erhitzt und eine Lösung aus 200 mg (236  $\mu$ mol) 7,7'-(1,3-Phenylenbis(methylen))bis(1,4-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) (**56**) in 25 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid über 12 h hinzugesetzt. Anschließend wurde für weitere 12 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL Chloroform aufgenommen und nacheinander mit je 20 mL Wasser, 20 mL Natriumcarbonatlösung (1 M) und 20 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Cyclohexan = 2:1) gereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 18.0 mg (8.54  $\mu$ mol, 7 %).

**Syntheseweg B:**

445 mg (468  $\mu\text{mol}$ ) Bis[4-((4,7-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl)phenyl]diazon (**28**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 700 mL Acetonitril gelöst und mit 258 mg (1.87 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 65 °C erhitzt und eine Lösung aus 124 mg (468  $\mu\text{mol}$ ) 1,3-Bis(brommethyl)benzol (**53**) in 50 mL trockenem Acetonitril über 12 h hinzugegeben. Anschließend wurde für weitere 12 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 40 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 40 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Cyclohexan = 1:1 (+1 % Triethylamin)) gereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 236 mg (112  $\mu\text{mol}$ , 48 %).

**Smp.:** 162 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.3 (Ethylacetat/Cyclohexan = 1:1 (+1 % Triethylamin)).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 328 K):  $\delta$  = 7.67-7.53 (m, 8 H, *H*-2), 7.36-7.24 (m, 8 H, *H*-3), 7.22-7.05 (m, 8 H, *H*-8, *H*-9, *H*-10), 4.06-3.25 (m, 48 H, *H*-5, *H*-6, NCH<sub>2</sub>), 2.70-2.28 (m, 32 H, NCH<sub>2</sub>), 1.51-1.12 (m, 72 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 328 K):  $\delta$  = 156.9-156.2 (C=O), 152.75 (C-1), 144.2-143.7 (C-4), 140.26 (C-7), 131.3-130.6 (C-3, C-10), 129.3-128.6 (C-8, C-9), 123.46 (C-2), 79.9-79.4 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.8-59.3 (C-5, C-6), 55.7-54.3 (NCH<sub>2</sub>), 53.4-52.5 (NCH<sub>2</sub>), 49.1-47.8 (NCH<sub>2</sub>), 47.3-46.3 (NCH<sub>2</sub>), 29.4-28.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

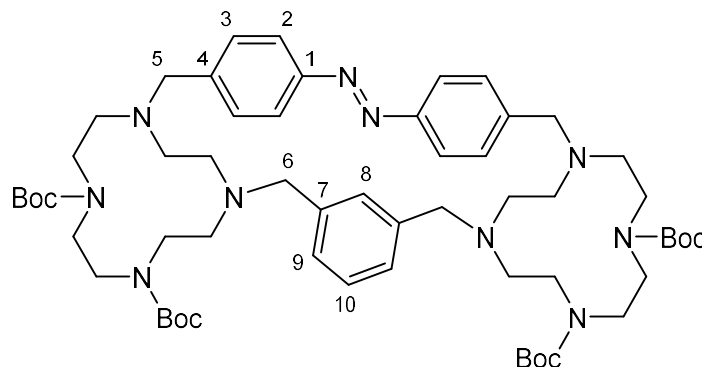
**HPLC** (Analytisch, RP-C8, Acetonitril/Wasser (+0.1 % TFA) = 3:2):  $t_R$  = 5.34 (*cis/cis*), 6.43 (*trans/cis*), 6.85 (*trans/trans*) min.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 2107.4 (2) [M+H]<sup>+</sup>, 1054.2 (100) [M+2H]<sup>2+</sup>, 703.1 (20) [M+3H]<sup>3+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>116</sub>H<sub>177</sub>N<sub>20</sub>O<sub>16</sub>,  $m/z$  = ber.: 2106.36460 u, gef.: 2106.36886 u, Diff.: 2.02 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2973 (w), 2935 (w), 2795 (w), 1682 (s), 1455 (m), 1415 (m), 1364 (m), 1311 (w), 1246 (m), 1150 (s), 1101 (m), 1054 (w), 1034 (w), 1013 (w), 977 (w), 895 (w), 855 (w), 771 (m), 750 (m), 701 (w), 642 (w), 555 (w), 518 (w) cm<sup>-1</sup>.

**3<sup>7</sup>,3<sup>10</sup>,7<sup>7</sup>,7<sup>10</sup>-Tetrakis(*tert*-butyloxycarbonyl)-3<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>,3<sup>7</sup>,3<sup>10</sup>,7<sup>1</sup>,7<sup>4</sup>,7<sup>7</sup>,7<sup>10</sup>,10,11-decaaza-3,7(1,4)-dicyclododecana-1,9(1,4),5(1,3)-tribenzenacycloundecaphan-10-en (57)**



1.00 g (1.05 mmol) Bis[4-((4,7-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl)phenyl]diazon (**28**) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 700 mL Acetonitril gelöst und mit 580 mg (4.20 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 65 °C erhitzt und eine Lösung aus 277 mg (1.05 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)benzol (**53**) in 50 mL trockenem Acetonitril über 12 h hinzugegeben. Anschließend wurde für weitere 12 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 60 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 60 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Cyclohexan = 1:1 (+1 % Triethylamin)) gereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 36.0 mg (34.2  $\mu$ mol, 3 %).

**Smp.:** 125 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.4 (Ethylacetat/Cyclohexan = 1:1 (+1 % Triethylamin)).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.75-7.61 (m, 4 H, *H*-2), 7.48-7.35 (m, 4 H, *H*-3), 7.05-6.90 (m, 1 H, *H*-10), 6.67-6.44 (m, 2 H, *H*-9), 6.34-6.27 (m, 1 H, *H*-8), 5.20-4.80 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 4.23-2.20 (m, 33 H, *H*-5, *H*-6, NCH<sub>2</sub>), 1.91-1.60 (m, 5 H, NCH<sub>2</sub>), 1.56-1.01 (m, 36 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K, TMS):  $\delta$  = 157.0-156.0 (C=O), 152.1-151.8 (C-1), 144.0-143.6 (C-4), 139.6-139.0 (C-7), 132.6-132.2 (C-3), 129.7-128.7 (C-10), 127.20 (C-8), 126.7-126.0 (C-8, C-9), 124.0-123.4 (C-2), 80.1-79.8 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 79.3-78.9 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.4-59.9 (C-6), 58.9-58.1

(C-5), 56.3-55.8 (NCH<sub>2</sub>), 54.8-54.0 (NCH<sub>2</sub>), 53.6-53.2 (NCH<sub>2</sub>), 51.5-47.0 (NCH<sub>2</sub>), 44.1-43.5 (NCH<sub>2</sub>), 42.8-42.6 (NCH<sub>2</sub>), 29.4-28.5 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

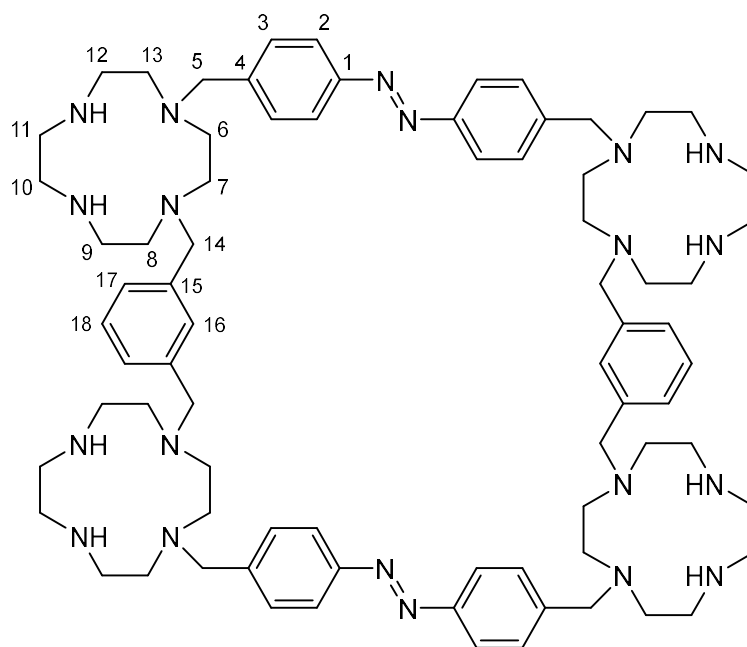
**HPLC** (Analytisch, RP-C8, Acetonitril/Wasser (+0.1 % TFA) = 3:2):  $t_R = 3.77$  (*cis*), 5.00 (*trans*) min.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 1075.7 (63) [M+Na]<sup>+</sup>, 1053.7 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 527.3 (21) [M+2H]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>58</sub>H<sub>89</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>,  $m/z$  = ber.: 1053.68594 u, gef.: 1053.68529 u, Diff.: 0.62 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2966$  (m), 2930 (w), 2795 (w), 1682 (s), 1456 (m), 1417 (m), 1364 (m), 1314 (w), 1248 (m), 1167 (s), 1149 (s), 1121 (m), 1097 (s), 1054 (m), 1033 (m), 978 (m), 956 (m), 894 (m), 855 (m), 798 (s), 771 (m), 726 (w), 696 (w), 640 (w), 584 (w), 556 (w), 517 (w) cm<sup>-1</sup>.

**3<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>,3<sup>7</sup>,3<sup>10</sup>,7<sup>1</sup>,7<sup>4</sup>,7<sup>7</sup>,7<sup>10</sup>,14<sup>1</sup>,14<sup>4</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,18<sup>1</sup>,18<sup>4</sup>,18<sup>7</sup>,18<sup>10</sup>,10,11,21,22-Icosaaza-3,7,14,18(1,4)-tetracyclododecana-1,9,12,20(1,4),5,16(1,3)-hexabenzencyclodocosaphan-10,21-dien (54)**



102 mg (48.4  $\mu$ mol) (**55**) wurden in 3 mL 1,4-Dioxan gelöst und mit 3 mL Chlorwasserstofflösung (4 m in 1,4-Dioxan) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 mL Wasser gelöst. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 mL Chloroform und einmal mit 20 mL

Diethylether gewaschen. Anschließend wurde die wässr. Phase unter Eiskühlung mit wenig Natronlauge (5 M) basisch (pH = 14) gemacht und dreimal mit je 20 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 61.0 mg (46.7  $\mu\text{mol}$ , 96 %).

**Smp.:** 112 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 328 K):  $\delta$  = 7.67 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 8 H, H-2), 7.31 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 8 H, H-3), 7.19-7.15 (m, 8 H, H-16, H-17, H-18), 3.45 (br. s, 8 H, H-14), 3.40 (br. s, 8 H, H-5), 2.79-2.66 (m, 40 H, H-9, H-10, H-11, H-12), 2.61-2.50 (m, 40 H, H-6, H-7, H-8, H-13) ppm.

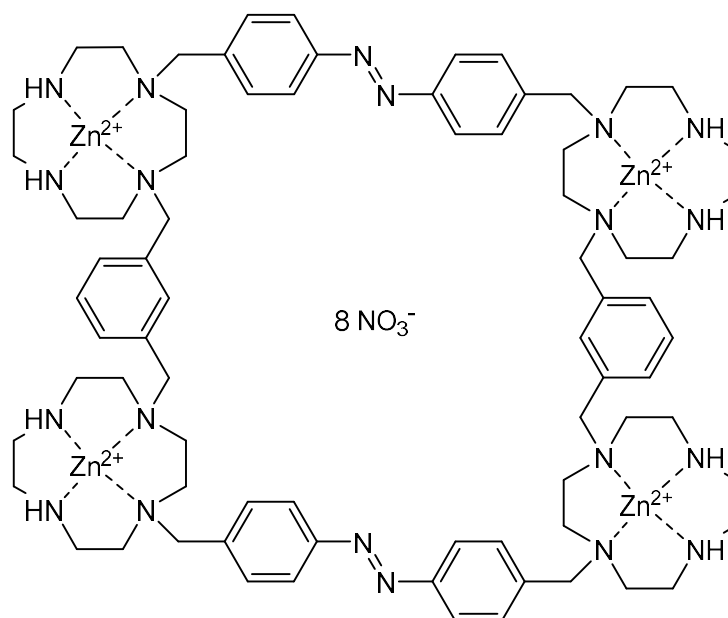
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 328 K):  $\delta$  = 153.17 (C-1), 143.70 (C-4), 140.28 (C-15), 131.63 (C-16), 131.16 (C-3), 129.61 (C-18), 129.35 (C-17), 123.81 (C-2), 59.78 (C-14), 59.11 (C-5), 53.24 (C-13), 53.06 (C-8), 51.96 (C-6), 51.87 (C-7), 46.94 (C-11), 46.77 (C-10), 45.51 (C-9), 45.09 (C-12) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 436.0 (52)  $[\text{M}+3\text{H}]^{3+}$ , 327.2 (100)  $[\text{M}+4\text{H}]^{4+}$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $\text{C}_{76}\text{H}_{115}\text{N}_{20}$ ,  $m/z$  = ber.: 435.98657 u, gef.: 435.98585 u, Diff.: 1.67 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3262 (w), 2931 (w), 2877 (w), 2801 (m), 1601 (w), 1479 (m), 1453 (m), 1359 (m), 1306 (w), 1284 (m), 1263 (m), 1221 (w), 1154 (m), 1096 (m), 1062 (m), 1013 (w), 986 (m), 919 (m), 852 (m), 803 (m), 745 (s), 701 (m), 658 (m), 599 (w), 548 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Zink-3<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>,3<sup>7</sup>,3<sup>10</sup>,7<sup>1</sup>,7<sup>4</sup>,7<sup>7</sup>,7<sup>10</sup>,14<sup>1</sup>,14<sup>4</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,18<sup>1</sup>,18<sup>4</sup>,18<sup>7</sup>,18<sup>10</sup>,10,11,21,22-icosaza-3,7,14,18(1,4)-tetracyclododecana-1,9,12,20(1,4),5,16(1,3)-hexabenzencyclodocosaphan-10,21-dien-octanitrat (7)**



44.0 mg (33.7  $\mu\text{mol}$ ) (**54**) wurden in 2.5 mL Methanol gelöst und zu 2.65 mL (135  $\mu\text{mol}$ ) Zinknitratlösung (50.9 mM) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 67.0 mg (32.5  $\mu\text{mol}$ , 96 %).

**Smp.:** > 300 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, D<sub>2</sub>O, 328 K):  $\delta$  = 8.14-7.40 (m, 24 H, *H*<sub>Ar</sub>), 4.80-4.29 (m, 24 H, *NH*, *NCH*<sub>2</sub>), 3.84-2.92 (m, 64 H, *NH*, *NCH*<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, D<sub>2</sub>O, 328 K):  $\delta$  = 154.2-153.9 (*C*<sub>Ar</sub>), 137.46 (*C*<sub>Ar</sub>), 136.83 (*C*<sub>Ar</sub>), 135.10 (*C*<sub>Ar</sub>), 134.12 (*C*<sub>Ar</sub>), 132.36 (*C*<sub>Ar</sub>), 126.4-125.8 (*C*<sub>Ar</sub>), 58.50 (*NCH*<sub>2</sub>), 58.33 (*NCH*<sub>2</sub>), 53.7-52.2 (*NCH*<sub>2</sub>), 50.9-49.9 (*NCH*<sub>2</sub>), 47.9-47.0 (*NCH*<sub>2</sub>), 45.05 (*NCH*<sub>2</sub>) ppm.

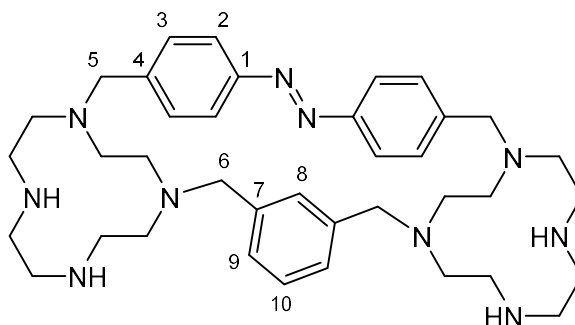
**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 573.9 (13) [*M*-8NO<sub>3</sub>+2CO<sub>3</sub>+Cl]<sup>3+</sup>, 430.9 (20) [*M*-7NO<sub>3</sub>+CO<sub>3</sub>+Cl]<sup>4+</sup>, 421.7 (100) [*M*-8NO<sub>3</sub>+2CO<sub>3</sub>]<sup>4+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>78</sub>H<sub>112</sub>N<sub>20</sub>O<sub>6</sub><sup>64</sup>Zn<sub>4</sub>, *m/z* = ber.: 420.15544 u, gef.: 420.15468 u, Diff.: 1.81 ppm.



**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3251 (m), 2935 (m), 2881 (w), 1636 (w), 1478 (m), 1292 (s), 1162 (w), 1138 (w), 1106 (w), 1076 (m), 991 (m), 953 (m), 912 (w), 865 (w), 849 (m), 827 (m), 806 (m), 755 (w), 737 (m), 712 (w), 629 (w), 605 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**3<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>,3<sup>7</sup>,3<sup>10</sup>,7<sup>1</sup>,7<sup>4</sup>,7<sup>7</sup>,7<sup>10</sup>,10,11-Decaaza-3,7(1,4)-dicyclododecana-1,9(1,4),5(1,3)-tribenzenacycloundecaphan-10-en (58)**



15.0 mg (14.2  $\mu\text{mol}$ ) (**57**) wurden in 1.5 mL 1,4-Dioxan gelöst und mit 1.5 mL Chlorwasserstofflösung (4 M in 1,4-Dioxan) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 10 mL Wasser gelöst. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 mL Chloroform und einmal mit 20 mL Diethylether gewaschen. Anschließend wurde die wässr. Phase unter Eiskühlung mit wenig Natronlauge (5 M) basisch ( $\text{pH} = 14$ ) gemacht und dreimal mit je 10 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 9.0 mg (13.8  $\mu\text{mol}$ , 97 %).

**Smp.:** 139 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 298 K):  $\delta$  = 7.69 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 4 H, *H*-2), 7.45 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 4 H, *H*-3), 7.13 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H, *H*-10), 6.68 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H, *H*-9), 6.30 (s, 1 H, *H*-8), 3.32-2.06 (m, 40 H, *H*-5, *H*-6,  $\text{NCH}_2$ ) ppm.

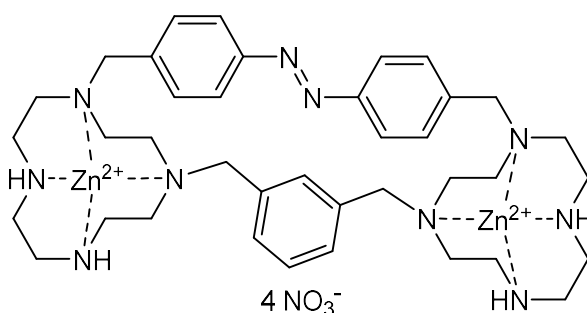
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 298 K):  $\delta$  = 152.41 (C-1), 144.19 (C-4), 139.20 (C-7), 131.83 (C-3), 129.33 (C-10), 128.81 (C-8), 127.47 (C-9), 125.57 (C-2), 58.82 (C-6), 58.54 (C-5), 52.51 ( $\text{NCH}_2$ ), 51.75 ( $\text{NCH}_2$ ), 51.54 ( $\text{NCH}_2$ ), 49.81 ( $\text{NCH}_2$ ), 47.82 ( $\text{NCH}_2$ ), 45.98 ( $\text{NCH}_2$ ), 44.55 ( $\text{NCH}_2$ ), 42.45 ( $\text{NCH}_2$ ) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 653.5 (8)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 327.2 (100)  $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $C_{38}H_{58}N_{10}$ ,  $m/z$  = ber.: 327.24175 u, gef.: 327.24116 u, Diff.: 1.80 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3339 (m), 2969 (m), 2931 (m), 2823 (m), 1617 (s), 1570 (m), 1520 (w), 1457 (m), 1381 (m), 1365 (m), 1230 (m), 1218 (m), 1166 (m), 1129 (m), 1098 (w), 1027 (w), 945 (w), 860 (m), 768 (m), 751 (m), 643 (m), 593 (m)  $cm^{-1}$ .

**Zink-3<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>,3<sup>7</sup>,3<sup>10</sup>,7<sup>1</sup>,7<sup>4</sup>,7<sup>7</sup>,7<sup>10</sup>,10,11-decaaza-3,7(1,4)-dicyclododecana-1,9(1,4),5(1,3)-tribenzenacycloundecaphan-10-en-tetranitrat (59)**



8.0 mg (12.3  $\mu$ mol) (**58**) wurden in 400  $\mu$ L Methanol gelöst und mit 464  $\mu$ L (24.6  $\mu$ mol) Zinknitratlösung (53.0 mM) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 12.0 mg (11.6  $\mu$ mol, 94 %).

**Smp.:** > 300 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K, DSS):  $\delta$  = 8.00-7.67 (m, 4 H,  $H_{Ar}$ ), 7.58-6.82 (m, 7 H,  $H_{Ar}$ ), 6.55-6.25 (m, 1 H,  $H_{Ar}$ ), 4.56-1.74 (m, 44 H, NH, NCH<sub>2</sub>) ppm.

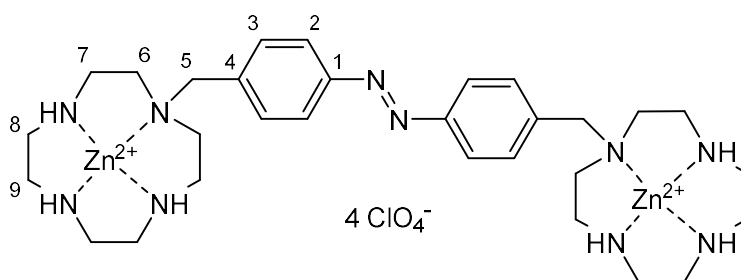
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta$  = 156.2-153.7 ( $C_{Ar}$ ), 141.35 ( $C_{Ar}$ ), 140.91 ( $C_{Ar}$ ), 137.0-135.6 ( $C_{Ar}$ ), 134.85 ( $C_{Ar}$ ), 134.5-133.8 ( $C_{Ar}$ ), 132.9-132.0 ( $C_{Ar}$ ), 131.2-130.8 ( $C_{Ar}$ ), 129.6-129.3 ( $C_{Ar}$ ), 125.92 ( $C_{Ar}$ ), 124.5-124.1 ( $C_{Ar}$ ), 63.83 (NCH<sub>2</sub>), 63.36 (NCH<sub>2</sub>), 59.33 (NCH<sub>2</sub>), 57.89 (NCH<sub>2</sub>), 55.19 (NCH<sub>2</sub>), 53.4-52.3 (NCH<sub>2</sub>), 51.3-50.5 (NCH<sub>2</sub>), 47.6-46.7 (NCH<sub>2</sub>), 45.66 (NCH<sub>2</sub>), 45.54 (NCH<sub>2</sub>), 44.9-43.8 (NCH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 426.1 (100) [M-4NO<sub>3</sub>+2Cl]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $C_{38}H_{56}N_{10}^{35}Cl_2^{64}Zn_2$ ,  $m/z$  = ber.: 425.13192 u, gef.: 425.13171 u, Diff.: 0.51 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3464 (w), 3240 (m), 2931 (w), 2881 (w), 1645 (w), 1482 (m), 1296 (s), 1161 (w), 1141 (w), 1108 (w), 1079 (m), 997 (m), 958 (m), 906 (w), 863 (m), 828 (m), 806 (w), 736 (m), 643 (m), 524 (m)  $cm^{-1}$ .

### Zink-bis[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl]phenyl]diazen-tetraperchlorat (**60**)



163 mg (296  $\mu$ mol) Bis[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl]phenyl]diazen (**9**) wurden in 7 mL Methanol gelöst und mit 220 mg (592  $\mu$ mol) Zinkperchlorat-Hexahydrat, gelöst in 10 mL Wasser, versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 317 mg (294  $\mu$ mol, 99 %)

Lit.<sup>[113]</sup>: 67 %.

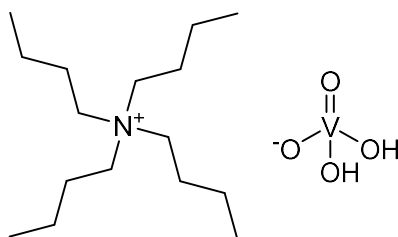
**$^1H$ -NMR** (600 MHz,  $CD_3CN$ , 328 K):  $\delta$  = 7.95 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 4 H, *H*-2), 7.58 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 4 H, *H*-3), 4.13 (s, 4 H, *H*-5), 3.54 (br. s, 4 H, *N*-*H*), 3.32 (br. s, 2 H, *N*-*H*), 3.27-3.20 (m, 4 H, *H*-7a), 3.06-2.96 (m, 8 H, *H*-8a, *H*-9a), 2.95-2.87 (m, 4 H, *H*-6a), 2.81-2.70 (m, 12 H, *H*-7b, *H*-8b, *H*-9b), 2.69-2.63 (m, 4 H, *H*-6b) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (150 MHz,  $CD_3CN$ , 328 K):  $\delta$  = 153.86 (*C*-1), 136.28 (*C*-4), 133.54 (*C*-3), 123.95 (*C*-2), 56.67 (*C*-5), 50.51 (*C*-6), 45.90 (*C*-8), 45.14 (*C*-9), 43.66 (*C*-7) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 375.1 (100)  $[M-4ClO_4+2Cl]^{2+}$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $C_{30}H_{50}N_{10}^{35}Cl_2^{64}Zn_2$ ,  $m/z$  = ber.: 374.10845 u, gef.: 374.10887 u, Diff.: 1.12 ppm.

### Tetra-*n*-butylammoniumorthovanadat (61)



1.85 g (5.00 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumiodid wurden in 25 mL Dichlormethan gelöst und mit 2.5 mL Wasser und 1.04 g (5.00 mmol) Silbermetavanadat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss 4 d bei Raumtemp. gerührt und anschließend über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 80 mL Wasser aufgenommen und mit 80 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässr. Phase wurde lyophilisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.51 g (4.20 mmol, 84 %)

Lit.<sup>[117]</sup>: 52 %.

**Smp.:** 252 °C (Zersetzung).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K, DSS):  $\delta$  = 3.19 (m<sub>c</sub>, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 1.64 (m<sub>c</sub>, 8 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36 (sxt, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta$  = 60.85 (NCH<sub>2</sub>), 25.86 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 21.88 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.56 (CH<sub>3</sub>) ppm.

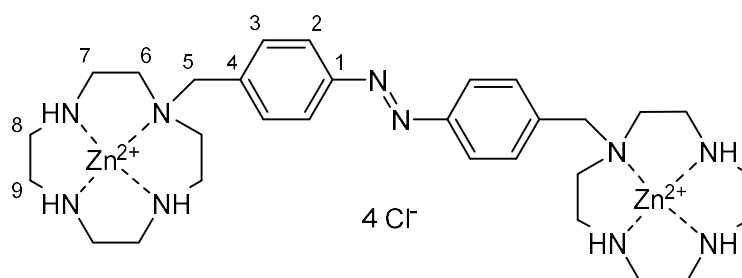
**<sup>51</sup>V-NMR** (131 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta$  = -558.4 (H<sub>1-2</sub>VO<sub>4</sub><sup>-</sup>), -571.8 (H<sub>0-2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), -577.5 (V<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup>), -586.5 (V<sub>5</sub>O<sub>15</sub><sup>5-</sup>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3386 (w), 3278 (w), 2959 (m), 2938 (m), 2874 (m), 1671 (w), 1486 (m), 1459 (m), 1382 (w), 1152 (w), 1026 (w), 944 (m), 909 (s), 771 (s), 576 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> NO <sub>4</sub> V)	53.47	10.66	3.90
gefunden	54.06	10.56	3.91

## Zink-bis[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl]phenyl]diazen-tetrachlorid (64)



221 mg (1.62 mmol) Zinkchlorid wurden in 20 mL Wasser gelöst und mit 446 mg (810  $\mu$ mol) Bis[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl]phenyl]diazen (**9**), gelöst in 10 mL Methanol, versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 638 mg (775  $\mu$ mol, 96 %)

Lit.<sup>[62]</sup>: 85 %.

**Smp.:** 282 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 328 K, DSS):  $\delta$  = 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H, H-2), 7.58 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H, H-3), 4.09 (s, 4 H, H-5), 3.31-3.23 (m, 4 H, H-7a), 3.11-3.03 (m, 8 H, H-8a, H-9a), 2.94-2.81 (m, 16 H, H-6a, H-7b, H-8b, H-9b), 2.78-2.71 (m, 4 H, H-6b) ppm.

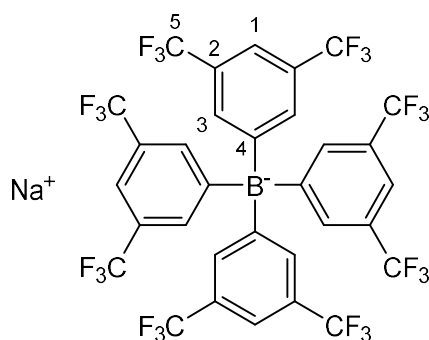
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, D<sub>2</sub>O, 328 K):  $\delta$  = 154.74 (C-1), 138.55 (C-4), 135.13 (C-3), 125.30 (C-2), 58.81 (C-5), 51.92 (C-6), 47.38 (C-8), 46.49 (C-9), 45.02 (C-7) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 387.1 (71) [M-3Cl+C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 375.1 (100) [M-2Cl]<sup>2+</sup>, 366.1 (42) [M-3Cl+OH]<sup>2+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>N<sub>10</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>64</sup>Zn<sub>2</sub>,  $m/z$  = ber.: 374.10845 u, gef.: 374.10844 u, Diff.: 0.03 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3394 (m), 3239 (m), 2923 (m), 2877 (m), 1634 (m), 1471 (m), 1454 (m), 1355 (m), 1294 (m), 1251 (w), 1241 (w), 1201 (w), 1163 (w), 1130 (m), 1115 (w), 1091 (s), 976 (s), 914 (w), 856 (s), 815 (m), 797 (m), 750 (m), 664 (m), 576 (m), 556 (m), 527 (w) cm<sup>-1</sup>.

### Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**63**)



397 mg (3.62 mmol) Natriumtetrafluorborat und 586 mg (24.1 mmol) Magnesiumspäne wurden unter Stickstoffatmosphäre mit 90 mL trockenem Diethylether versetzt und 312  $\mu$ L (3.62 mmol) 1,2-Dibromethan hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde kurz zum Sieden gebracht und 3.17 mL (18.7 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzol (**65**), gelöst in 30 mL trockenem Diethylether, innerhalb von 30 min zugetropft. Anschließend wurde weitere 30 min unter Rückfluss und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 9.65 g (91.0 mmol) Natriumcarbonat, gelöst in 120 mL Wasser, hinzugegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, mit 2 g Aktivkohle versetzt, über Celite® 545 filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde fünfmal mit je 30 mL Toluol kodestilliert und anschließend mit 50 mL Dichlormethan/*n*-Hexan (2:1) gewaschen. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.91 g (3.28 mmol, 91 %)

Lit.<sup>[132]</sup>: 84 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 7.80-7.76 (m, 8 H, *H*-3), 7.69-7.65 (m, 4 H, *H*-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 162.60 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>C-<sup>11</sup>B</sub> = 49.7 Hz, *C*-4), 135.54 (*C*-3), 130.3-129.8 (*C*-2), 125.38 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 271.7 Hz, *C*-5), 118.6-118.3 (*C*-1) ppm.

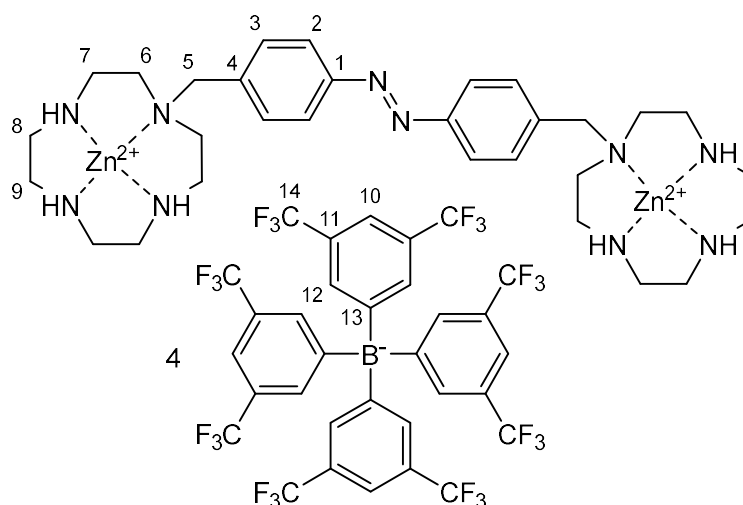
**<sup>19</sup>F-NMR** (470 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = -63.28 (s) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = -6.58 (s) ppm.

**MS** (EI, neg. mode): *m/z* (%) = 863.1 (100) [*M*]<sup>-</sup>, 650.1 (2) [*M*-C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>F<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

**HRMS** (EI, neg. mode): für C<sub>32</sub>H<sub>12</sub><sup>11</sup>BF<sub>24</sub>, *m/z* = ber.: 863.06488 u, gef.: 863.06450 u, Diff.: 0.45 ppm.

**Zink-bis[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl]phenyl]diazen-tetrakis(tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat) (62)**



200 mg (226  $\mu\text{mol}$ ) Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**63**) wurden in 8 mL Diethylether gelöst und zusammen mit 76.8 mg (452  $\mu\text{mol}$ ) Silbernitrat, gelöst in 4 mL Wasser, im Scheidetrichter (eingewickelt in Alufolie) 5 min stark geschüttelt. Die org. Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 4 mL Acetonitril gelöst und zu einer Lösung aus 46.5 mg (56.5  $\mu\text{mol}$ ) Zink-bis[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-yl)methyl]phenyl]diazen-tetrachlorid (**64**) in 3 mL Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss 16 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend über einen Spritzenfilter filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst und mit 10 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 160 mg (38.7  $\mu\text{mol}$ , 68 %).

**Smp.:** 106 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 328 K, TMS):  $\delta$  = 7.94 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 4 H, *H*-2), 7.71-7.67 (m, 32 H, *H*-12), 7.66-7.63 (m, 16 H, *H*-10), 7.53 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 4 H, *H*-3), 4.06 (s, 4 H, *H*-5), 3.41-3.31 (m, 4 H, *N*-*H*), 3.24-3.14 (m, 6 H, *H*-7a, *N*-*H*), 3.01-2.91 (m, 8 H, *H*-8a, *H*-9a), 2.89-2.81 (m, 4 H, *H*-6a), 2.77-2.67 (m, 12 H, *H*-7b, *H*-8b, *H*-9b), 2.66-2.59 (m, 4 H, *H*-6b) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 328 K, TMS):  $\delta$  = 162.76 (q,  $^1J_{\text{C-}^{11}\text{B}}$  = 49.9 Hz, sep,  $^1J_{\text{C-}^{10}\text{B}}$  = 16.7 Hz, C-13), 153.82 (C-1), 135.9-135.7 (C-4, C-12), 133.39 (C-3), 130.12 (qq,  $^2J_{\text{C-F}}$  = 31.6 Hz,

$^3J_{C^{11}B} = 2.9$  Hz, C-11), 125.60 (q,  $^1J_{C-F} = 271.7$  Hz, C-14), 123.90 (C-2), 118.72 (sep,  $^3J_{C-F} = 4.0$  Hz, C-10), 56.54 (C-5), 50.34 (C-6), 45.77 (C-8), 45.03 (C-9), 43.51 (C-7) ppm.

$^{19}F$ -NMR (470 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta = -63.27$  (s) ppm.

$^{11}B$ -NMR (160 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K):  $\delta = -6.70$  (s) ppm.

MS (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 1615.3 (46)  $[M-3BArF_{24}+2Cl]^+$ , 375.1 (100)  $[M-4BArF_{24}+2Cl]^{2+}$ .

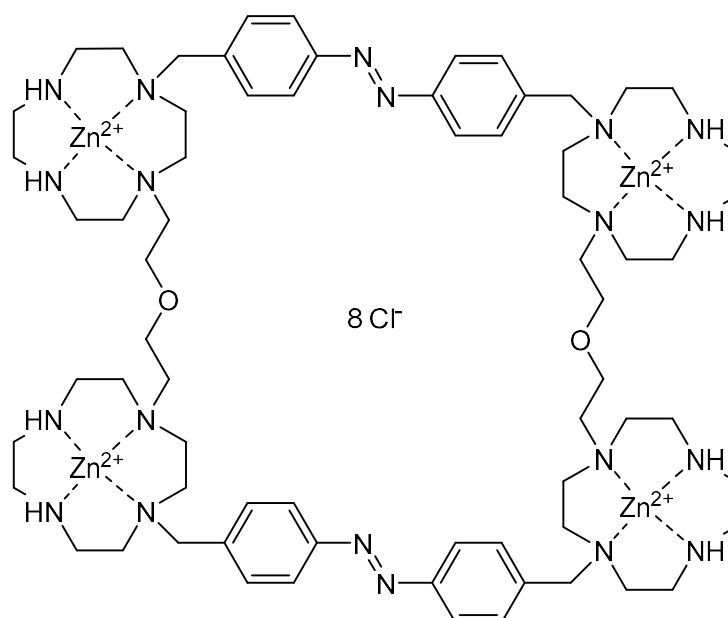
MS (ESI, neg. mode):  $m/z$  (%) = 863.1 (100)  $[BArF_{24}]^-$ .

HRMS (ESI, pos. mode): für  $C_{62}H_{62}N_{10}^{10}B^{35}Cl_2F_{24}^{64}Zn_2$ ,  $m/z =$  ber.: 1610.28596 u, gef.: 1610.28853 u, Diff.: 1.60 ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3331$  (w), 2950 (w), 1612 (w), 1464 (w), 1354 (m), 1273 (s), 1110 (s), 964 (w), 946 (w), 886 (m), 839 (m), 746 (w), 712 (m), 682 (m), 669 (m), 581 (w)  $cm^{-1}$ .

### Zink-11,24-dioxa-

### 1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,14<sup>1</sup>,14<sup>4</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,21<sup>1</sup>,21<sup>4</sup>,21<sup>7</sup>,21<sup>10</sup>,4,5,17,18-icosaaza-1,8,14,21(1,4)-tetracyclododecana-3,6,16,19(1,4)-tetrabenzencyclohexacosaphan-4,17-dien-octachlorid (66)



32.1 mg (236  $\mu$ mol) Zinkchlorid wurden in 3 mL Wasser gelöst und mit 73.0 mg (58.8  $\mu$ mol) (24), gelöst in 1.5 mL Methanol, versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 19 h bei Raumtemp.



gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 102 mg (57.1  $\mu\text{mol}$ , 97 %).

**Smp.:** 290 °C.

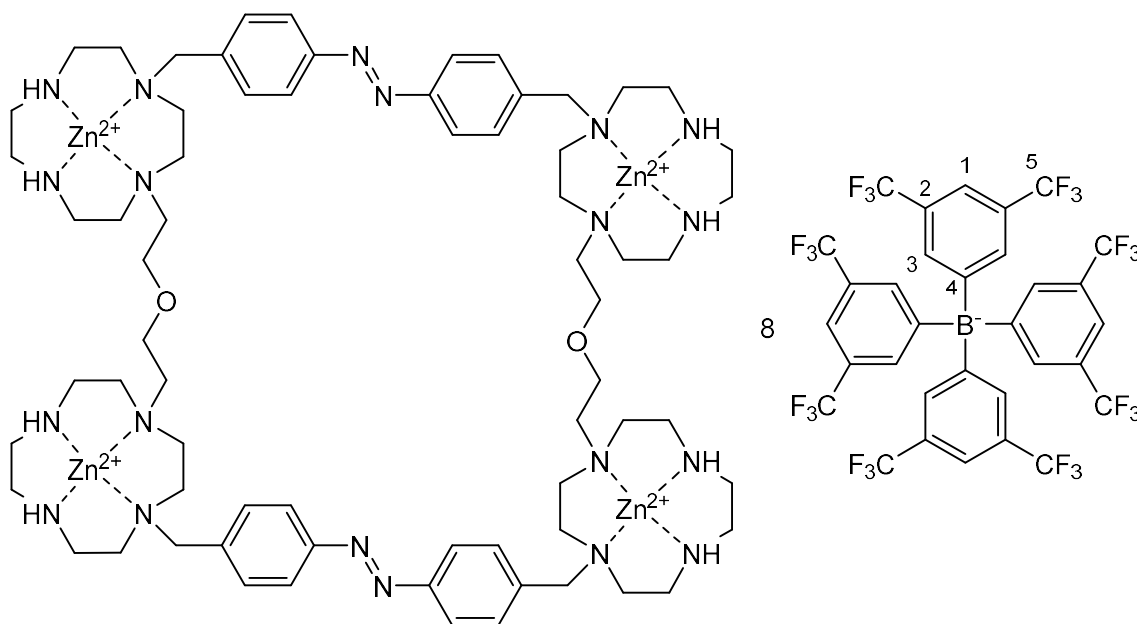
**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 328 K):  $\delta$  = 8.06-7.30 (m, 16 H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 4.49-3.93 (m, 22 H, NH,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 3.90-2.71 (m, 74 H, NH,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{NCH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 328 K):  $\delta$  = 154.3-153.5 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 138.2-137.7 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 135.5-134.5 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 126.2-125.5 ( $C_{\text{Ar}}$ ), 70.4-69.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 59.5-58.9 ( $\text{NCH}_2$ ), 56.4-55.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 54.46 ( $\text{NCH}_2$ ), 53.8-52.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 51.0-49.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 47.7-47.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 45.4-44.7 ( $\text{NCH}_2$ ) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 559.8 (20)  $[\text{M}-3\text{Cl}]^{3+}$ , 411.1 (100)  $[\text{M}-4\text{Cl}]^{4+}$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $\text{C}_{68}\text{H}_{112}\text{N}_{20}\text{O}_2^{35}\text{Cl}_4^{64}\text{Zn}_4$ ,  $m/z$  = ber.: 409.12938 u, gef.: 409.12842 u, Diff.: 2.33 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3382 (m), 3246 (m), 2930 (m), 2878 (m), 1632 (w), 1460 (m), 1353 (m), 1295 (m), 1252 (w), 1145 (w), 1105 (m), 1086 (s), 1052 (m), 988 (s), 961 (m), 917 (m), 864 (m), 846 (m), 803 (m), 787 (m), 756 (m), 725 (m), 644 (m), 595 (m), 534 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Zink-11,24-dioxa-****1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,14<sup>1</sup>,14<sup>4</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,21<sup>1</sup>,21<sup>4</sup>,21<sup>7</sup>,21<sup>10</sup>,4,5,17,18-icosaaza-1,8,14,21(1,4)-tetracyclododecana-3,6,16,19(1,4)-tetrabenzenacyclohexacosaphan-4,17-dien-octakis(tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat) (67)**

397 mg (448  $\mu\text{mol}$ ) Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (**63**) wurden in 16 mL Diethylether gelöst und zusammen mit 152 mg (896  $\mu\text{mol}$ ) Silbernitrat, gelöst in 8 mL Wasser, im Scheidetrichter (eingewickelt in Alufolie) 5 min stark geschüttelt. Die org. Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 10 mL Acetonitril gelöst und zu einer Lösung aus 100 mg (56.0  $\mu\text{mol}$ ) (**66**) in 6 mL Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss 22 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in 50 mL Dichlormethan gelöst und mit 50 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 419 mg (49.8  $\mu\text{mol}$ , 89 %).

**Smp.:** 108 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  = 7.99-7.72 (m, 3 H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 7.70-7.67 (m, 64 H,  $H$ -3), 7.67-7.63 (m, 32 H,  $H$ -1), 7.58-7.21 (m, 13 H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 4.31-2.35 (m, 96 H, NH,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{NCH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 162.61$  (q,  $^1J_{\text{C-}^{11}\text{B}} = 49.9$  Hz, sep,  $^1J_{\text{C-}^{10}\text{B}} = 16.7$  Hz, C-4), 153.9-152.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.9-135.5 (C-3), 135.4-134.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 133.6-132.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.92 (qq,  $^2J_{\text{C-F}} = 31.6$  Hz,  $^3J_{\text{C-}^{11}\text{B}} = 2.8$  Hz, C-2), 125.46 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 271.7$  Hz, C-5), 124.4-123.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 118.8-118.6 (C-1), 68.7-66.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 57.7-54.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 54.1-52.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 51.8-49.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 49.1-48.1 ( $\text{NCH}_2$ ). 45.8-45.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 43.7-42.7 ( $\text{NCH}_2$ ) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = -63.26$  (s) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = -6.71$  (s) ppm.

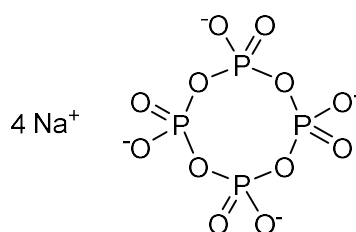
**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 836.2 (36)  $[\text{M-7BArF}_{24}+4\text{Cl}]^{3+}$ , 617.9 (2)  $[\text{M-7BArF}_{24}+3\text{Cl}]^{4+}$ , 411.1 (100)  $[\text{M-8BArF}_{24}+4\text{Cl}]^{4+}$ .

**MS** (ESI, neg. mode):  $m/z$  (%) = 863.1 (100)  $[\text{BArF}_{24}]^-$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $\text{C}_{100}\text{H}_{124}\text{N}_{20}\text{O}_2^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_4\text{F}_{24}^{64}\text{Zn}_4$ ,  $m/z = \text{ber.}: 832.86219$  u, gef.: 832.86121 u, Diff.: 1.18 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2943$  (w), 2889 (w), 1610 (w), 1464 (w), 1354 (m), 1273 (s), 1111 (s), 947 (w), 885 (m), 862 (w), 838 (m), 799 (w), 745 (w), 711 (m), 682 (m), 669 (m), 581 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

## Natriumtetrametaphosphat (68)



50.0 g (176 mmol) Phosphorpentaoxid wurden unter Eiskühlung langsam zu 300 mL Wasser gegeben, sodass die Temperatur 15 °C nicht überschritt. Anschließend wurde die Lösung unter Wasserkühlung langsam mit 70 mL Natronlauge (10 M) neutralisiert, während die Innentemperatur zwischen 20 °C und 30 °C gehalten wurde. Daraufhin wurden 30 g Natriumchlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Woche bei 45 °C gehalten. Die Lösung wurde i. Vak. eingengt, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfiel, welcher abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und i. Vak. über Phosphorpentaoxid getrocknet wurde.

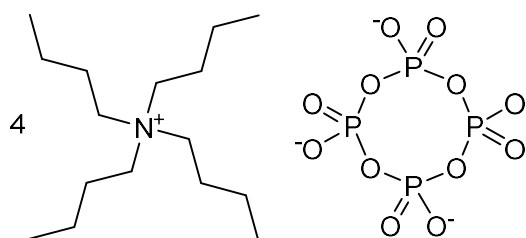
**Ausbeute:** 32.5 g (Rohprodukt)

Lit.<sup>[134]</sup>: 65 %.

Ein Teil des Rohprodukts wurde weiter aufgereinigt, indem eine gesättigte wässr. Lösung im Exsikkator über Natriumhydroxid auf das halbe Volumen eingengt wurde. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und i. Vak. getrocknet.<sup>[135]</sup>

<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta = -23.65$  ppm.

### Tetrakis(tetra-*n*-butylammonium)tetrametaphosphat (69)



Der Ionentauscher DOWEX® 50W8 (H<sup>+</sup>-Form) wurde mit Methanol gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Anschließend wurde mit 40 mL Wasser gewaschen. Eine Lösung aus 735 mg (1.80 mmol) Natriumtetrametaphosphat (**68**) und 180  $\mu$ L Ammoniaklösung (25 %, wässr.) in 15 mL Wasser wurde über den Ionentauscher filtriert und mit 40 mL Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit einer Tetra-*n*-butylammoniumhydroxidlösung (40 %, wässr.) auf einen pH-Wert von ca. 7.3 gebracht und anschließend lyophilisiert. Es wurde ein farbloser, hygroskopischer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.17 g (1.69 mmol, 94 %)

Lit.<sup>[136]</sup>: 90 %.

**Smp.:** 206 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K, TMS):  $\delta = 3.12$  (m<sub>c</sub>, 32 H, NCH<sub>2</sub>), 1.65-1.56 (m, 32 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.37 (sxt, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 32 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.97 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 48 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K, TMS):  $\delta = 59.33$  (NCH<sub>2</sub>), 24.43 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 20.40 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.91 (CH<sub>3</sub>) ppm.

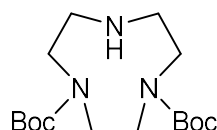
<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta = -24.14$  ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3332$  (w), 3194 (w), 2956 (m), 2871 (m), 1713 (w), 1493 (m), 1466 (m), 1381 (w), 1255 (s), 1237 (s), 1152 (w), 1094 (s), 1061 (m), 973 (s), 884 (m), 797 (m), 751 (m), 736 (m), 706 (m), 578 (w), 545 (m), 512 (s) cm<sup>-1</sup>.

EA:

	C / %	H / %	N / %
berechnet (C <sub>64</sub> H <sub>144</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> P <sub>4</sub> )	59.79	11.29	4.36
berechnet (C <sub>64</sub> H <sub>144</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> P <sub>4</sub> + 4.5 H <sub>2</sub> O)	56.24	11.28	4.10
gefunden	56.21	11.35	4.12

### 1,4-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7-triazacyclononan (71)



412 mg (3.19 mmol) 1,4,7-Triazacyclononan (**32**) wurden in 40 mL Chloroform gelöst und mit 886  $\mu$ L (6.39 mmol) Triethylamin versetzt. 1.57 g (6.39 mmol) 2-(*tert*-Butyloxycarbonyloxyimino)-2-phenylacetonitril wurden innerhalb 1 h portionsweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 40 mL Ethylacetat aufgenommen und nacheinander mit 40 mL Natriumhydrogencarbonatlösung (4 %) und 40 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde dreimal mit je 20 mL Zitronensäurelösung (10 %) extrahiert. Die vereinigten wässr. Phasen wurden mit wenig Natronlauge (5 M) basisch (pH = 14) gemacht und dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als gelbliches Öl erhalten.

**Ausbeute:** 730 mg (2.22 mmol, 70 %)

Lit.<sup>[138]</sup>: 74 %.

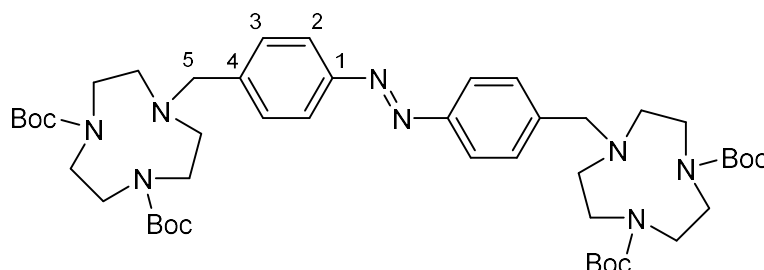
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  = 3.46-3.37 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 3.27-3.16 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 2.90-2.84 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 1.47-1.43 (m, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  = 156.23 (C=O), 155.99 (C=O), 79.72 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 79.68 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 79.64 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53.57 (NCH<sub>2</sub>), 52.86 (NCH<sub>2</sub>), 52.60 (NCH<sub>2</sub>), 51.72 (NCH<sub>2</sub>), 50.90 (NCH<sub>2</sub>), 50.72 (NCH<sub>2</sub>), 50.06 (NCH<sub>2</sub>), 49.76 (NCH<sub>2</sub>), 48.87 (NCH<sub>2</sub>), 48.58 (NCH<sub>2</sub>), 48.27 (NCH<sub>2</sub>), 47.69 (NCH<sub>2</sub>), 28.7-28.6 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 330.2 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $C_{16}H_{32}N_3O_4$ ,  $m/z$  = ber.: 330.23873 u, gef.: 330.23837 u, Diff.: 1.09 ppm.

**Bis[4-((4,7-bis-(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7-triaazacyclononan-1-yl)methyl)phenyl]diazan (72)**



671 mg (2.04 mmol) 1,4-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7-triaazacyclononan (**71**) wurden in 80 mL Acetonitril gelöst und mit 943 mg (6.82 mmol) Kaliumcarbonat und 341 mg (927  $\mu$ mol) Bis(4-(brommethyl)phenyl)diazan (**16**) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 40 mL Dichlormethan aufgenommen und nacheinander mit 40 mL Wasser und 40 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat/Cyclohexan = 1:2) gereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 560 mg (647  $\mu$ mol, 70 %)

Lit.<sup>[62]</sup>: 65 %.

**Smp.:** 104 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.4 (Ethylacetat/Cyclohexan = 1:2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 328 K, TMS):  $\delta$  = 7.85-7.74 (m, 4 H, *H*-2), 7.59-7.51 (m, 4 H, *H*-3), 3.82-3.68 (m, 4 H, *H*-5), 3.52-3.41 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 3.34-3.14 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 2.74-2.59 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 1.48 (br. s, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.41 (br. s, 18 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

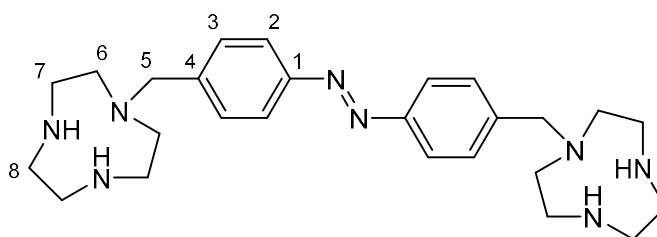
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 328 K, TMS):  $\delta$  = 156.6-156.3 (C=O), 152.93 (C-1), 145.13 (C-4), 131.0-130.5 (C-2), 123.5-123.2 (C-3), 80.02 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 79.94 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 61.4-60.9 (C-5), 55.4-55.1 (NCH<sub>2</sub>), 54.02 (NCH<sub>2</sub>), 52.40 (NCH<sub>2</sub>), 51.69 (NCH<sub>2</sub>), 51.35 (NCH<sub>2</sub>), 51.11 (NCH<sub>2</sub>), 50.79 (NCH<sub>2</sub>), 50.40 (NCH<sub>2</sub>), 49.89 (NCH<sub>2</sub>), 49.28 (NCH<sub>2</sub>), 29.0-28.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 865.6 (34)  $[M+H]^+$ , 433.3 (100)  $[M+2H]^{2+}$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $C_{46}H_{74}N_8O_8$ ,  $m/z$  = ber.: 433.28093 u, gef.: 433.28108 u, Diff.: 0.33 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2973 (w), 2931 (w), 2862 (w), 1686 (s), 1459 (m), 1411 (m), 1364 (m), 1249 (m), 1139 (s), 1091 (m), 1033 (m), 999 (m), 977 (w), 917 (w), 859 (m), 770 (m), 751 (m), 720 (w), 640 (w), 621 (w), 530 (w), 510 (w)  $cm^{-1}$ .

### Bis[4-(1,4,7-triazacyclononan-1-yl)methyl]phenyl]diazen (70)



492 mg (569  $\mu$ mol) Bis[4-((4,7-bis-(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7-triazacyclononan-1-yl)methyl)phenyl]diazene (**72**) wurden in 5 mL 1,4-Dioxan gelöst und mit 5 mL Chlorwasserstofflösung (4 M in 1,4-Dioxan) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 10 mL Methanol und 5 mL Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Amberlyst® A26 ( $OH^-$ -Form) versetzt und 30 min gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 253 mg (544  $\mu$ mol, 96 %)

Lit.<sup>[62]</sup>: quant.

**Smp.:** 121 °C.

**$^1H$ -NMR** (600 MHz,  $CDCl_3$ , 328 K, TMS):  $\delta$  = 7.85 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 4 H, *H*-2), 7.48 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 4 H, *H*-3), 3.79 (s, 4 H, *H*-5), 2.81 (s, 8 H, *H*-8), 2.71 ( $m_c$ , 16 H, *H*-6, *H*-7) ppm.

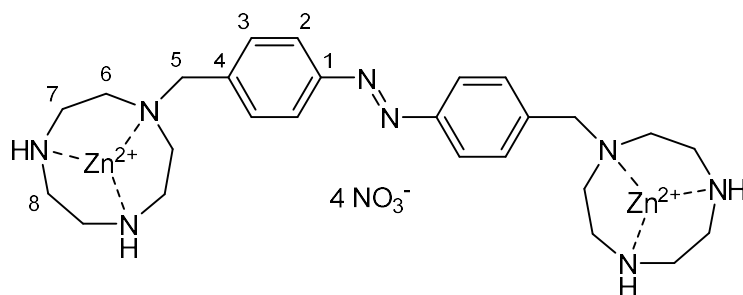
**$^{13}C$ -NMR** (150 MHz,  $CDCl_3$ , 328 K):  $\delta$  = 152.30 (*C*-1), 143.37 (*C*-4), 129.72 (*C*-3), 122.99 (*C*-2), 61.75 (*C*-5), 54.26 (*C*-6), 48.07 (*C*-8), 47.64 (*C*-7) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 465.3 (1)  $[M+H]^+$ , 233.2 (100)  $[M+2H]^{2+}$ .

**HRMS** (ESI, pos. mode): für  $C_{26}H_{42}N_8$ ,  $m/z$  = ber.: 233.17607 u, gef.: 233.17582 u, Diff.: 1.09 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3304 (w), 3250 (w), 2905 (m), 2839 (m), 1600 (m), 1577 (w), 1489 (m), 1455 (m), 1417 (w), 1351 (m), 1315 (w), 1299 (w), 1262 (m), 1226 (m), 1147 (m), 1112 (m), 1063 (m), 1033 (m), 1009 (m), 936 (w), 841 (s), 787 (w), 762 (m), 750 (m), 716 (w), 640 (w), 603 (w), 564 (w), 521 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Zink-bis[4-(1,4,7-triaazacyclononan-1-yl)methyl]phenyl]diazen-tetranitrat (**8**)



215 mg (463  $\mu\text{mol}$ ) Bis[4-(1,4,7-triaazacyclononan-1-yl)methyl]phenyl]diazen (**70**) wurden in 10 mL Methanol gelöst und mit 18.2 mL (926  $\mu\text{mol}$ ) Zinknitratlösung (50.9 mM) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 388 mg (460  $\mu\text{mol}$ , 99 %).

**Smp.:** 278 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K, DSS):  $\delta$  = 7.96 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 4 H, *H*-2), 7.67 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 4 H, *H*-3), 4.14 (s, 4 H, *H*-5), 3.29-3.22 (m, 4 H, *H*-7a), 3.13-3.03 (m, 8 H, *H*-6a, *H*-8a), 2.78-2.67 (m, 8 H, *H*-8b, *H*-7b), 2.65-2.58 (m, 4 H, *H*-6b) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta$  = 154.76 (*C*-1), 139.76 (*C*-4), 135.50 (*C*-3), 125.08 (*C*-2), 60.41 (*C*-5), 50.46 (*C*-6), 45.53 (*C*-7), 45.21 (*C*-8) ppm.

Es konnte keine Masse des Produkts erhalten werden, da die Zinkionen vermutlich zu schwach binden.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3292 (m), 2940 (w), 2874 (w), 1475 (m), 1442 (m), 1418 (m), 1281 (s), 1148 (w), 1100 (m), 1017 (m), 996 (m), 936 (m), 886 (m), 859 (m), 821 (m), 785 (w), 748 (w), 719 (w), 661 (w), 631 (w), 578 (m), 560 (m), 530 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .



## 9.3 NMR-Titrationsmessungen

Für die NMR-Messungen wurden Stammlösungen der Rezeptoren, der Puffer und der Vanadate bzw. Phosphate angesetzt. Die jeweiligen Konzentrationen sind im Folgenden angegeben. Mithilfe von Eppendorf-Pipetten wurden die entsprechenden Mengen der vermessenen Proben unter Lichtausschluss in die NMR-Röhrchen pipettiert und mit dem jeweiligen Lösungsmittel auf 600  $\mu\text{L}$  aufgefüllt. Die jeweiligen Mengen und Konzentrationen sind im Abschnitt **9.3.2** angegeben. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{51}\text{V}$ - bzw.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden direkt nach Zugabe aufgenommen. Als Standard für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren diente DSS (in Wasser) bzw. TMS (in Acetonitril), während die  $^{51}\text{V}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren indirekt auf das jeweilige  $^1\text{H}$ -Spektrum referenziert wurden.

### 9.3.1 Stammlösungen

Diethylether-verbrückter  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Makrozyklus **6** ( $M = 1999.3 \text{ g/mol}$ ):

100.0 mg **6** gelöst in 5 mL  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$  (1:9)  $\cong 10 \text{ mM}$

Diethylether-verbrückter  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Makrozyklus **48** ( $M = 999.7 \text{ g/mol}$ ):

50.0 mg **48** gelöst in 5 mL  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$  (1:9)  $\cong 10 \text{ mM}$

*m*-Xylol-verbrückter  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Makrozyklus **7** ( $M = 2063.4 \text{ g/mol}$ ):

103.2 mg **7** gelöst in 5 mL  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$  (1:9)  $\cong 10 \text{ mM}$

TACN- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -„Ohrwärmer“ **8** ( $M = 843.4 \text{ g/mol}$ ):

84.3 mg **8** gelöst in 10 mL  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$  (1:9)  $\cong 10 \text{ mM}$

$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ -„Ohrwärmer“ **60** ( $M = 1079.3 \text{ g/mol}$ ):

107.9 mg **60** gelöst in 5 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$   $\cong 20 \text{ mM}$

$\text{Zn}(\text{BArF}_{24})_2$ -„Ohrwärmer“ **62** ( $M = 4134.4 \text{ g/mol}$ ):

165.4 mg **62** gelöst in 2 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$   $\cong 20 \text{ mM}$

Diethylether-verbrückter  $\text{Zn}(\text{BArF}_{24})_2$ -Makrozyklus **67** ( $M = 8409.1 \text{ g/mol}$ ):

42.0 mg **67** gelöst in 1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$   $\cong 5 \text{ mM}$

CHES-Pufferlösung:

1.658 g CHES ( $M = 207.3 \text{ g/mol}$ ) und 160.0 mg NaOH ( $M = 40.0 \text{ g/mol}$ ) gelöst in 20 mL  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$  (1:9)  $\cong 400 \text{ mM}$  (CHES), 200 mM (NaOH)

HEPES-Pufferlösung:

1.906 g HEPES ( $M = 238.3 \text{ g/mol}$ ) und 160.0 mg NaOH ( $M = 40.0 \text{ g/mol}$ ) gelöst in 20 mL  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$  (1:9)  $\cong 400 \text{ mM}$  (HEPES), 200 mM (NaOH)

Natriumorthovanadat ( $M = 183.9 \text{ g/mol}$ ):

229.9 mg  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  gelöst in 50 mL  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$  (1:9)  $\cong 25 \text{ mM}$

Tetra-*n*-butylammoniumorthovanadat **61** ( $M = 359.4 \text{ g/mol}$ ):

22.5 mg **61** gelöst in 2.5 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$   $\cong 25 \text{ mM}$

Tetrakis(tetra-*n*-butylammonium)tetrametaphosphat **69** ( $M = 1285.8 \text{ g/mol}$ ):

32.1 mg **69** gelöst in 1 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$   $\cong 25 \text{ mM}$

### 9.3.2 Messpunkte der NMR-Titrationsen

Für die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titrationsen der in Wasser löslichen Zinknitrat-Rezeptoren **6**, **48**, **7** und **8** zu einer Natriumorthovanadatlösung bei pH 7.5 (HEPES-Pufferlösung) und pH 9.5 (CHES-Pufferlösung) wurden jeweils die gleichen Konzentrationen gewählt. Die Zusammensetzungen der einzelnen Messpunkte sind in **Tab. 9.1** aufgelistet.

Die organisch löslichen Rezeptoren **60**, **62** und **67** wurden jeweils zu einer Lösung aus TBA-Vanadat **61** bzw. TBA-Tetraphosphat **69** in Acetonitril gegeben. Die Zusammensetzungen der einzelnen Messpunkte sind in **Tab. 9.2** - **Tab. 9.5** aufgelistet.

**Tab. 9.1:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der NMR-Titrations der Zinknitrat-Rezeptoren **6**, **48**, **7** und **8** zu einer wässrigen Natriumorthovanadatlösung bei pH 7.5 (HEPES-Pufferlösung) und pH 9.5 (CHES-Pufferlösung).

Nr.	V (Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> , Stamm) / $\mu\text{L}$	c (Vanadat) / mM	V (Rezeptor, Stamm) / $\mu\text{L}$	c (Rezeptor) / mM	eq. (Rezeptor)	V (Pufferlösung, Stamm) / $\mu\text{L}$	c (Puffer) / mM	c (NaOH) / mM	V (D <sub>2</sub> O:H <sub>2</sub> O, 1:9) / $\mu\text{L}$	V (gesamt) / $\mu\text{L}$
1	36	1.50	0.0	0.00	0.00	150	100	50	414.0	600
2	36	1.50	9.0	0.15	0.10	150	100	50	405.0	600
3	36	1.50	22.5	0.38	0.25	150	100	50	391.5	600
4	36	1.50	45.0	0.75	0.50	150	100	50	369.0	600
5	36	1.50	67.5	1.13	0.75	150	100	50	346.5	600
6	36	1.50	90.0	1.50	1.00	150	100	50	324.0	600
7	36	1.50	135.0	2.25	1.50	150	100	50	279.0	600
8	36	1.50	180.0	3.00	2.00	150	100	50	234.0	600
9	36	1.50	270.0	4.50	3.00	150	100	50	144.0	600
10	36	1.50	360.0	6.00	4.00	150	100	50	54.0	600

**Tab. 9.2:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der NMR-Titration des Zinkperchlorat-„Ohrwärmers“ **60** zu einer Lösung aus TBA-Vanadat **61** in Acetonitril.

Nr.	V ( <b>61</b> , Stamm) / $\mu\text{L}$	c (Vanadat) / mM	V ( <b>60</b> , Stamm) / $\mu\text{L}$	c ( <b>60</b> ) / mM	eq. ( <b>60</b> )	V (CD <sub>3</sub> CN) / $\mu\text{L}$	V (gesamt) / $\mu\text{L}$
1	72	3.00	0.0	0.00	0.00	528.0	600
2	72	3.00	9.0	0.30	0.10	519.0	600
3	72	3.00	27.0	0.90	0.30	501.0	600
4	72	3.00	45.0	1.50	0.50	483.0	600
5	72	3.00	90.0	3.00	1.00	438.0	600

**Tab. 9.3:** Zusammensetzung der einzelnen Messpunkte der NMR-Titration des Zink-BArF<sub>24</sub>-„Ohrwärmers“ **62** zu einer Lösung aus TBA-Vanadat **61** in Acetonitril.

Nr.	V ( <b>61</b> , Stamm) / $\mu\text{L}$	c (Vanadat) / mM	V ( <b>62</b> , Stamm) / $\mu\text{L}$	c ( <b>62</b> ) / mM	eq. ( <b>62</b> )	V (CD <sub>3</sub> CN) / $\mu\text{L}$	V (gesamt) / $\mu\text{L}$
1	72	3.00	0.0	0.00	0.00	528.0	600
2	72	3.00	9.0	0.30	0.10	519.0	600
3	72	3.00	27.0	0.90	0.30	501.0	600
4	72	3.00	45.0	1.50	0.50	483.0	600
5	72	3.00	90.0	3.00	1.00	438.0	600
6	72	3.00	180.0	6.00	2.00	348.0	600
7	72	3.00	360.0	12.0	4.00	168.0	600

**Tab. 9.4:** Zusammensetzung der Probe des Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** zu einer Lösung aus TBA-Vanadat **61** in Acetonitril.

Nr.	V ( <b>61</b> , Stamm) / $\mu\text{L}$	c (Vanadat) / mM	V ( <b>67</b> , Stamm) / $\mu\text{L}$	c ( <b>67</b> ) / mM	eq. ( <b>67</b> )	V (CD <sub>3</sub> CN) / $\mu\text{L}$	V (gesamt) / $\mu\text{L}$
1	36	1.50	45.0	0.38	0.25	519.0	600

**Tab. 9.5:** Zusammensetzung der Probe des Zink-BArF<sub>24</sub>-Makrozyklus **67** zu einer Lösung aus TBA-Tetraphosphat **69** in Acetonitril.

Nr.	V ( <b>69</b> , Stamm) / $\mu\text{L}$	c (Phosphat) / mM	V ( <b>67</b> , Stamm) / $\mu\text{L}$	c ( <b>67</b> ) / mM	eq. ( <b>67</b> )	V (CD <sub>3</sub> CN) / $\mu\text{L}$	V (gesamt) / $\mu\text{L}$
1	36	1.50	180.0	1.50	1.00	384.0	600

## 10 Anhang

### 10.1 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildungen
ADP	Adenosindiphosphat
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Ar	Aryl / Aromat
ATP	Adenosintriphosphat
Aufl.	Auflage
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
BArF <sub>24</sub>	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
ber.	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Boc <sub>2</sub> O	Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat
br.	breit
Cbz	Benzyloxycarbonyl
CHES	2-Cyclohexylaminoethansulfonsäure
Cl-CCA	4-Chlor- $\alpha$ -cyanozimtsäure
COSY	correlated spectroscopy
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSS	Natrium-3-(trimethylsilyl)propan-1-sulfonat
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Fa.	Firma
eq.	Äquivalente
et al.	et alii, et aliae, et alia
gef.	gefunden

---

HEPES	4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinethansulfonsäure
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HR	high resolution
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot
Lit.	Literatur
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
neg.	negative
NMR	nuclear magnetic resonance
org.	organisch
P <sub>i</sub>	Monophosphat
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
pos.	positive
PSS	Photostationäres Gleichgewicht
quant.	quantitativ
R	Rest
Raumtemp.	Raumtemperatur
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
SG	Schutzgruppe
Smp.	Schmelzpunkt
SVP	split valence polarization
Tab.	Tabelle
TBA	Tetra- <i>n</i> -butylammonium
TFA	Trifluoracetyl / Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TOF	time of flight

---

UV / Vis	Ultraviolett / Visible
vgl.	vergleiche
wässr.	wässrig

## 10.2 Kristallographische Daten

### Zink-11,24-dioxa-

**1<sup>1</sup>,1<sup>4</sup>,1<sup>7</sup>,1<sup>10</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>4</sup>,8<sup>7</sup>,8<sup>10</sup>,14<sup>1</sup>,14<sup>4</sup>,14<sup>7</sup>,14<sup>10</sup>,21<sup>1</sup>,21<sup>4</sup>,21<sup>7</sup>,21<sup>10</sup>,4,5,17,18-icosaza-**

**1,8,14,21(1,4)-tetracyclododecana-3,6,16,19(1,4)-**

**tetrabenzenacyclohexacosaphan-4,17-dien-octanitrat (6)**

Table 1. Crystal data and structure refinement for FK276.

Identification code	ohb_103_200413	
Empirical formula	C136 H224 N49 O35 Zn8	
Formula weight	3628.59	
Temperature	120.01(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 16.8036(8) Å	$\alpha = 89.352(4)^\circ$
	b = 23.6638(11) Å	$\beta = 89.523(4)^\circ$
	c = 24.1650(12) Å	$\gamma = 81.640(3)^\circ$
Volume	9506.0(8) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.268 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.721 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3806	
Crystal size	0.27 x 0.11 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.828 to 66.749°.	
Index ranges	-19<=h<=20, -28<=k<=20, -28<=l<=28	
Reflections collected	64881	
Independent reflections	31818 [R(int) = 0.0496]	
Completeness to theta = 66.749°	94.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.69174	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	31818 / 226 / 1639	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.043	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1178, wR2 = 0.2799	
R indices (all data)	R1 = 0.2100, wR2 = 0.3137	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.939 and -0.601 e.Å <sup>-3</sup>	



Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for FK276.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zn(01)	-694(1)	-578(1)	12018(1)	85(1)
Zn(02)	5429(1)	354(1)	17562(1)	95(1)
Zn(03)	6507(1)	1907(1)	10651(1)	98(1)
Zn(04)	-839(1)	5525(1)	13059(1)	98(1)
Zn(05)	6532(1)	-3064(1)	15466(1)	114(1)
Zn(06)	5447(1)	3738(1)	7166(1)	131(1)
Zn(07)	-1030(1)	7743(1)	9669(1)	134(1)
Zn(08)	-906(1)	2900(1)	14038(1)	134(1)
O(009)	6977(4)	2543(3)	8692(3)	78(2)
O(00A)	6781(4)	-1646(4)	16972(3)	91(2)
O(00B)	-1697(4)	1400(3)	12721(4)	88(2)
O(00C)	5666(5)	1482(4)	12530(4)	98(3)
N(00D)	121(5)	-609(4)	12733(4)	76(3)
N(00E)	1688(6)	-266(5)	15385(4)	91(3)
O	4916(6)	143(4)	18245(4)	132(4)
N(00G)	5807(6)	1948(5)	12664(4)	88(3)
N(00H)	-952(5)	310(4)	12231(4)	93(3)
O(00I)	-1651(5)	-938(4)	12291(3)	106(3)
O(00J)	-1701(5)	5085(4)	12806(4)	109(3)
N(00K)	3107(7)	244(5)	14759(4)	94(3)
N(00L)	4700(5)	95(4)	16922(4)	85(3)
O(00M)	5960(5)	2067(4)	13139(4)	110(3)
N(00N)	1805(5)	-717(5)	15119(5)	95(3)
N(00O)	3127(7)	-192(6)	14502(5)	106(4)
O(00P)	441(5)	7538(5)	11452(6)	132(4)
O(00Q)	-1772(5)	7104(4)	11651(4)	112(3)
N(00R)	6229(5)	-390(4)	17265(4)	86(3)
N(00T)	7987(10)	2077(4)	11042(4)	100(4)
N(00U)	5574(6)	2636(4)	10618(4)	90(3)
O(00V)	1036(6)	6894(5)	11986(5)	128(4)
N(00W)	-181(6)	2154(5)	14352(5)	103(3)
N(00X)	700(8)	7383(6)	11909(7)	107(4)
N(00Y)	-46(6)	5439(5)	12348(4)	101(3)
N(00Z)	250(6)	-1152(5)	11666(5)	104(4)
N(010)	6546(6)	2070(4)	9766(4)	91(3)
N(012)	4845(8)	4062(6)	7964(5)	151(2)
N(013)	3081(11)	5350(8)	10612(7)	80(3)
N(014)	3513(11)	5104(7)	10231(7)	86(3)
C(015)	331(6)	-26(5)	12738(5)	78(3)
N(016)	-113(8)	7011(6)	9886(6)	142(2)
C(019)	6047(6)	-433(5)	16724(5)	86(3)
O(01A)	7442(6)	-2833(4)	15048(4)	132(4)
C(01B)	3903(6)	-17(5)	17146(4)	81(3)
C(01C)	5150(7)	-419(5)	16638(4)	85(3)
C(017)	3295(4)	-138(4)	16678(3)	78(3)
C(011)	3329(4)	-667(3)	16426(3)	80(3)
C(01S)	2804(5)	-738(3)	15999(3)	82(3)
C(01D)	2245(4)	-281(4)	15824(3)	85(4)
C(03C)	2211(4)	248(3)	16076(3)	97(4)
C(02K)	2736(5)	319(3)	16502(3)	98(4)
N(01E)	5539(7)	-2397(5)	15439(5)	115(4)
C(01F)	-237(6)	-797(5)	13243(4)	80(3)
C(01I)	-431(6)	407(5)	12708(5)	84(3)
C(01O)	2452(4)	689(4)	14580(4)	101(4)
C(026)	1991(6)	656(3)	14109(4)	101(4)
C(02L)	1397(5)	1106(5)	13969(3)	108(5)
C(01J)	1265(5)	1589(4)	14298(4)	92(4)
C(03O)	1727(6)	1621(3)	14768(4)	113(5)

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for FK276.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(03E)	2320(5)	1171(5)	14909(3)	118(5)
C(01K)	7346(6)	2214(5)	9618(5)	92(4)
C(024)	5233(14)	3697(8)	10569(7)	91(2)
C(01N)	5164(11)	3934(7)	10040(6)	78(3)
C(03A)	4598(11)	4412(7)	9935(5)	88(3)
C(11)	4102(12)	4653(8)	10359(6)	91(2)
C(04U)	4172(16)	4417(10)	10889(6)	110(6)
C(04Y)	4738(17)	3938(11)	10994(6)	117(4)
C(01M)	820(7)	-1015(5)	12610(6)	98(4)
N(01Q)	4438(9)	2046(8)	8529(6)	137(5)
C(01R)	2690(11)	4171(8)	9492(6)	84(3)
C(031)	3279(12)	3694(8)	9466(10)	84(3)
C(027)	3733(15)	3582(11)	8986(13)	84(3)
C(01P)	3598(17)	3947(14)	8531(10)	84(3)
C(02V)	3009(15)	4424(13)	8556(6)	84(3)
C(048)	2555(11)	4536(9)	9037(7)	84(3)
C(23)	2517(10)	4364(9)	9328(6)	84(3)
C(1)	3126(12)	3907(8)	9411(9)	84(3)
C(35)	3664(14)	3732(10)	8986(13)	84(3)
C(5)	3594(17)	4014(14)	8477(10)	84(3)
C(48)	2985(15)	4471(14)	8394(6)	84(3)
C(46)	2447(11)	4646(10)	8819(7)	84(3)
C(01T)	256(4)	-763(4)	13741(3)	98(4)
C(02X)	184(4)	-271(3)	14057(4)	89(4)
C(01H)	687(5)	-243(3)	14507(3)	95(4)
C(01G)	1262(4)	-707(4)	14641(3)	91(4)
C(02S)	1333(4)	-1199(3)	14325(4)	101(4)
C(02W)	831(5)	-1227(3)	13875(4)	102(4)
N(01U)	-776(7)	-237(5)	11194(5)	117(4)
N(01V)	4970(7)	1194(5)	17318(5)	114(4)
O(01W)	1068(7)	3448(5)	14700(6)	160(5)
N(01X)	-1633(8)	7482(6)	10424(6)	142(2)
O(020)	5876(9)	2317(5)	12313(4)	178(6)
N(021)	885(9)	3887(6)	14401(6)	116(4)
O(022)	206(7)	4114(5)	14418(5)	144(4)
C(025)	7171(6)	2515(5)	8135(4)	82(3)
C(028)	7277(7)	-2360(6)	16312(6)	103(4)
C(029)	659(6)	7182(5)	10016(5)	94(4)
N(02A)	6518(8)	707(6)	17624(5)	122(4)
O(02C)	7320(9)	2342(5)	10989(6)	185(6)
C(02D)	-180(8)	4957(5)	11985(5)	99(4)
C(02E)	6787(8)	-1407(6)	17529(5)	100(4)
N(02F)	-1467(8)	2243(6)	13625(6)	129(4)
C(02B)	4984(5)	-1524(4)	14865(4)	90(4)
C(023)	5006(5)	-996(5)	15107(3)	95(4)
C(01Z)	4392(6)	-547(3)	15006(3)	100(4)
C(02G)	3756(5)	-626(4)	14665(4)	95(4)
C(043)	3735(5)	-1154(5)	14423(3)	111(5)
C(03Z)	4349(6)	-1603(3)	14524(3)	115(5)
C(02H)	7397(7)	-2121(6)	16876(6)	105(4)
C(02I)	4622(8)	580(6)	16537(5)	107(5)
C(02J)	669(8)	2086(6)	14104(5)	113(5)
N(02N)	-1233(6)	6351(6)	12724(6)	134(5)
C(02O)	-1820(5)	477(5)	12383(5)	84(4)
N(02P)	5719(9)	1626(5)	11243(5)	124(5)
O(02Q)	4211(7)	2160(6)	9006(6)	157(5)
O(02R)	8630(9)	2208(7)	11233(7)	225(6)
C(03X)	343(11)	4813(10)	11472(7)	89(2)

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for FK276.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(4T)	1019(12)	4416(9)	11583(5)	89(2)
C(37)	1602(10)	4281(8)	11176(7)	89(2)
C(44)	1510(10)	4543(8)	10658(6)	89(2)
C(20)	834(11)	4939(9)	10547(6)	89(2)
C(03I)	250(10)	5074(10)	10954(8)	89(2)
C(2)	89(10)	5119(10)	11028(8)	89(2)
C(02M)	412(12)	4860(10)	11512(6)	89(2)
C(4)	1163(12)	4524(9)	11500(5)	89(2)
C(04R)	1591(9)	4447(7)	11005(7)	89(2)
C(19)	1268(11)	4707(9)	10522(5)	89(2)
C(3)	517(11)	5042(9)	10534(6)	89(2)
O(02U)	4749(8)	2304(7)	8238(6)	209(8)
C(02Y)	6472(7)	2786(4)	7789(5)	84(3)
C(02Z)	5866(7)	3187(4)	10713(5)	94(3)
C(030)	5218(7)	2578(5)	10048(5)	87(3)
C(032)	-1385(8)	2326(6)	13044(6)	108(5)
C(033)	5663(8)	-1991(5)	14973(5)	94(4)
C(034)	4080(6)	3815(6)	8003(5)	92(4)
C(035)	-1937(7)	6408(5)	12367(5)	93(4)
O(036)	4976(8)	3017(6)	7022(5)	182(5)
C(037)	-81(10)	6617(6)	9443(6)	142(2)
N(038)	-749(7)	7460(5)	8888(6)	142(2)
C(01Y)	1341(14)	6707(9)	10072(9)	95(3)
C(03P)	1485(13)	6431(9)	10579(8)	95(3)
C(04T)	2131(12)	5996(8)	10638(7)	95(3)
C(03B)	2633(10)	5837(7)	10188(8)	95(3)
C(040)	2488(11)	6113(8)	9680(8)	95(3)
C(03Q)	1842(13)	6548(9)	9622(8)	95(3)
C(03D)	-694(6)	617(5)	11737(5)	85(3)
N(03G)	156(7)	5072(6)	13465(5)	124(4)
N(03H)	6675(10)	1049(5)	10399(6)	149(6)
C(03J)	-251(9)	6024(5)	12027(6)	120(4)
C(03K)	4400(9)	1144(6)	16863(7)	122(6)
C(03L)	7565(7)	2161(5)	8990(5)	96(4)
C(03M)	-1871(8)	2017(6)	12673(6)	105(5)
C(03N)	6319(9)	3709(7)	8145(6)	151(2)
N(03R)	6698(8)	-2762(6)	16289(5)	130(5)
C(03S)	6144(7)	-908(5)	17590(5)	91(4)
C(03V)	4925(9)	2554(6)	11056(5)	115(5)
C(03W)	5884(6)	2541(5)	9636(5)	84(3)
O(03Y)	610(11)	7686(6)	12289(7)	212(8)
C(041)	-2142(7)	1114(5)	12366(5)	89(4)
C(042)	935(8)	-1032(5)	11944(6)	112(5)
N(044)	6447(8)	3397(6)	7672(5)	151(2)
O(045)	-535(7)	8522(7)	9807(6)	207(7)
N(046)	4873(8)	4566(6)	6879(5)	151(2)
N(047)	5706(9)	-3527(5)	15035(6)	143(5)
C(049)	-1371(8)	6864(6)	10446(7)	142(2)
C(04A)	-2108(9)	7735(6)	8760(6)	142(2)
N(04B)	6933(10)	-3837(6)	15823(7)	167(6)
C(04C)	7052(8)	-213(6)	17316(6)	110(5)
C(04D)	4908(11)	1943(8)	11141(5)	141(7)
C(04F)	5474(8)	3802(7)	8387(6)	151(2)
C(04G)	-485(8)	6732(7)	10397(7)	142(2)
C(04I)	5555(11)	-2103(7)	15989(7)	156(3)
C(04J)	-2250(8)	7009(6)	12119(6)	114(5)
C(04K)	5635(10)	1477(7)	17153(8)	160(8)
N(04L)	-1996(11)	4816(8)	13191(7)	183(7)

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for FK276.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(04M)	-2544(8)	4465(7)	13053(6)	205(6)
O(04O)	-1718(11)	4761(8)	13673(6)	243(8)
C(04P)	6365(9)	1506(5)	9534(6)	109(5)
N(04Q)	-995(10)	5930(6)	13832(6)	156(5)
C(04S)	-14(9)	-415(6)	10952(5)	115(5)
O(04V)	1379(8)	4107(8)	14107(6)	211(8)
C(04X)	4725(9)	4657(6)	7892(6)	151(2)
C(04Z)	6941(11)	-3317(7)	16634(7)	156(3)
C(050)	7081(8)	365(7)	17210(6)	120(5)
C(051)	-1024(8)	388(6)	11255(6)	109(5)
C(052)	-1465(7)	7781(5)	10945(6)	106(5)
O(053)	-312(11)	3402(9)	13409(6)	294(11)
C(054)	6275(11)	1320(8)	17557(8)	155(8)
C(055)	6855(11)	1027(6)	9797(6)	132(6)
C(056)	6893(9)	4025(7)	6965(6)	151(2)
C(05A)	-1956(9)	7653(6)	11412(7)	126(5)
C(05B)	347(11)	5418(9)	13904(7)	178(9)
C(05C)	7185(8)	3572(7)	7358(6)	151(2)
C(05D)	-588(14)	1683(8)	14171(8)	218(4)
C(05F)	5984(13)	821(7)	10630(7)	166(8)
O(05H)	4025(9)	1694(7)	8271(6)	197(6)
O(05I)	8170(9)	1580(7)	10816(7)	225(6)
C(05J)	-594(11)	6504(7)	12412(7)	166(7)
C(05M)	745(8)	5391(8)	12590(7)	160(7)
C(05N)	-1351(10)	6751(7)	13247(6)	140(5)
N(05O)	6341(8)	3849(6)	6577(6)	151(2)
C(05P)	271(10)	-1036(6)	11091(5)	127(6)
C(05R)	5787(16)	994(7)	11211(7)	199(11)
C(05W)	-78(9)	6972(6)	8916(6)	142(2)
C(05X)	4850(10)	-2639(7)	15399(8)	156(3)
C(05Y)	-2703(9)	7548(7)	9675(6)	142(2)
C(05Z)	-425(11)	5566(8)	14206(7)	190(10)
C(061)	-1063(12)	1617(8)	13717(9)	218(4)
C(065)	4943(10)	-3117(7)	14965(8)	156(3)
C(066)	-856(12)	6499(7)	13712(7)	161(6)
C(067)	-1428(9)	7292(6)	8611(7)	142(2)
C(068)	5912(10)	-2499(7)	16431(7)	156(3)
C(069)	-101(14)	2216(9)	14975(7)	218(4)
C(06C)	5384(9)	4795(7)	6509(6)	151(2)
C(06E)	4414(9)	4849(7)	7341(6)	151(2)
C(06O)	-2575(14)	2920(8)	13789(10)	218(4)
C(06R)	-2495(9)	7597(7)	10272(6)	142(2)
C(06Y)	-2261(13)	2317(8)	13813(10)	218(4)
C(073)	5948(9)	4353(6)	6192(6)	151(2)
N(4)	806(8)	1542(7)	12352(6)	124(5)
O(2)	653(10)	1900(8)	12763(7)	230(9)
O(5)	1160(7)	1073(6)	12511(7)	221(9)
N(7)	-2193(7)	7874(6)	9340(6)	142(2)
N(3)	1683(11)	4659(8)	9995(7)	75(3)
N(2)	2242(11)	4261(9)	10011(7)	78(3)
C(27)	6498(10)	-4261(8)	15490(8)	156(3)
C(28)	5641(10)	-4069(7)	15292(8)	156(3)
C(38)	6636(11)	-3810(8)	16373(7)	156(3)
N(26)	-2107(9)	3372(8)	13985(8)	218(4)
N(6)	-820(12)	3222(8)	14877(8)	218(4)
C(50)	-411(14)	2754(9)	15191(9)	218(4)
C(30)	-2302(14)	3289(10)	14560(9)	218(4)
C(41)	-1627(13)	3597(9)	14804(10)	218(4)

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for FK276.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(25)	699(14)	1647(8)	11916(6)	352(16)
N(31)	1954(12)	4592(9)	9775(7)	78(3)
N(41)	2093(11)	4355(8)	10233(6)	75(3)
N(5)	3437(11)	5132(8)	10583(7)	86(3)
N(43)	3292(11)	5371(8)	10133(7)	80(3)
C(7)	1318(15)	6731(9)	10179(11)	95(3)
C(57)	1379(14)	6529(10)	10722(10)	95(3)
C(61)	1957(13)	6067(9)	10859(7)	95(3)
C(45)	2472(11)	5808(7)	10453(8)	95(3)
C(6)	2411(12)	6011(8)	9911(7)	95(3)
C(39)	1834(15)	6472(9)	9774(8)	95(3)
C(10)	5162(11)	4044(7)	10192(5)	78(3)
C(33)	4542(11)	4499(7)	10144(5)	88(3)
C(01L)	4038(11)	4653(8)	10592(6)	91(2)
C(9)	4153(15)	4352(10)	11089(7)	110(6)
C(69)	4773(17)	3897(10)	11138(6)	117(4)
C(8)	5278(13)	3743(8)	10689(6)	91(2)
C(26)	827(9)	4960(8)	13039(7)	178(10)
N(10)	5156(18)	364(12)	18682(9)	304(6)
O(16)	5412(14)	844(8)	18608(6)	304(6)
O(1)	4247(12)	2591(7)	6409(6)	263(5)
N(0AA)	4702(15)	2958(9)	6579(8)	263(5)
O(6A)	4765(12)	3335(7)	6184(6)	263(5)
O(10A)	4856(14)	292(8)	19133(6)	304(6)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for FK276.

Zn(01)-N(00D)	2.209(9)	Zn(06)-N(05O)	2.102(11)	O(00J)-N(04L)	1.260(15)
Zn(01)-N(00H)	2.150(11)	Zn(07)-N(016)	2.206(13)	N(00K)-N(00O)	1.207(15)
Zn(01)-O(00I)	2.028(8)	Zn(07)-N(01X)	2.206(14)	N(00K)-C(01O)	1.472(13)
Zn(01)-N(00Z)	2.114(12)	Zn(07)-N(038)	2.038(15)	N(00L)-C(01B)	1.498(12)
Zn(01)-N(01U)	2.136(10)	Zn(07)-O(045)	2.158(14)	N(00L)-C(01C)	1.505(14)
Zn(02)-O	1.948(8)	Zn(07)-N(7)	2.096(12)	N(00L)-C(02I)	1.462(13)
Zn(02)-N(00L)	2.131(10)	Zn(08)-N(00W)	2.130(10)	N(00N)-C(01G)	1.476(13)
Zn(02)-N(00R)	2.180(11)	Zn(08)-N(02F)	2.188(14)	N(00O)-C(02G)	1.417(14)
Zn(02)-N(01V)	2.106(12)	Zn(08)-O(053)	2.236(17)	O(00P)-N(00X)	1.222(16)
Zn(02)-N(02A)	2.126(10)	Zn(08)-N(26)	2.165(14)	O(00Q)-C(04J)	1.418(14)
Zn(03)-N(00U)	2.156(10)	Zn(08)-N(6)	2.19(2)	O(00Q)-C(05A)	1.409(14)
Zn(03)-N(010)	2.170(9)	O(009)-C(025)	1.383(11)	N(00R)-C(019)	1.353(13)
Zn(03)-O(02C)	2.010(14)	O(009)-C(03L)	1.431(12)	N(00R)-C(03S)	1.472(14)
Zn(03)-N(02P)	2.109(11)	O(00A)-C(02E)	1.465(14)	N(00R)-C(04C)	1.508(14)
Zn(03)-N(03H)	2.106(13)	O(00A)-C(02H)	1.435(14)	N(00T)-O(02C)	1.209(17)
Zn(04)-O(00J)	2.008(9)	O(00B)-C(03M)	1.452(14)	N(00T)-O(02R)	1.260(17)
Zn(04)-N(00Y)	2.160(9)	O(00B)-C(041)	1.386(14)	N(00T)-O(05I)	1.30(2)
Zn(04)-N(02N)	2.124(15)	O(00C)-N(00G)	1.210(14)	N(00U)-C(02Z)	1.479(14)
Zn(04)-N(03G)	2.095(12)	N(00D)-C(015)	1.474(13)	N(00U)-C(030)	1.523(14)
Zn(04)-N(04Q)	2.105(13)	N(00D)-C(01F)	1.461(12)	N(00U)-C(03V)	1.544(15)
Zn(05)-O(01A)	1.965(10)	N(00D)-C(01M)	1.437(14)	O(00V)-N(00X)	1.223(15)
Zn(05)-N(01E)	2.124(12)	N(00E)-N(00N)	1.243(14)	N(00W)-C(02J)	1.532(15)
Zn(05)-N(03R)	2.156(13)	N(00E)-C(01D)	1.418(12)	N(00W)-C(05D)	1.463(14)
Zn(05)-N(047)	2.168(13)	O-N(10)	1.28(2)	N(00W)-C(069)	1.521(14)
Zn(05)-N(04B)	2.041(14)	N(00G)-O(00M)	1.223(13)	N(00X)-O(03Y)	1.167(17)
Zn(06)-N(012)	2.260(13)	N(00G)-O(020)	1.227(12)	N(00Y)-C(02D)	1.490(14)
Zn(06)-O(036)	2.020(14)	N(00H)-C(01I)	1.491(14)	N(00Y)-C(03J)	1.573(13)
Zn(06)-N(044)	2.142(13)	N(00H)-C(02O)	1.498(13)	N(00Y)-C(05M)	1.445(13)
Zn(06)-N(046)	2.163(12)	N(00H)-C(03D)	1.486(13)	N(00Z)-H(00Z)	1.0000



Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for FK276.

C(20)-H(20)	0.9500	N(03H)-H(03N)	1.0000	C(04K)-HN	0.9900
C(20)-C(03I)	1.3900	N(03H)-C(055)	1.484(17)	C(04K)-C(054)	1.463(14)
C(03I)-H(03I)	0.9500	N(03H)-C(05F)	1.45(2)	N(04L)-O(04M)	1.372(19)
C(2)-H(2)	0.9500	C(03J)-H(03O)	0.9900	N(04L)-O(04O)	1.256(19)
C(2)-C(02M)	1.3900	C(03J)-H(03R)	0.9900	C(04P)-H(04M)	0.9900
C(2)-C(3)	1.3900	C(03J)-C(05J)	1.520(14)	C(04P)-H(04N)	0.9900
C(02M)-C(4)	1.3900	C(03K)-H(9AA)	0.9900	C(04P)-C(055)	1.444(17)
C(4)-H(4)	0.9500	C(03K)-HH	0.9900	N(04Q)-H(04Q)	1.0000
C(4)-C(04R)	1.3900	C(03L)-H(03S)	0.9900	N(04Q)-C(05Z)	1.494(14)
C(04R)-H(04R)	0.9500	C(03L)-H(03T)	0.9900	N(04Q)-C(066)	1.427(14)
C(04R)-C(19)	1.3900	C(03M)-H(0BA)	0.9900	C(04S)-H(4BA)	0.9900
C(19)-C(3)	1.3900	C(03M)-HI	0.9900	C(04S)-HO	0.9900
C(19)-N(3)	1.445(15)	C(03N)-H(03U)	0.9900	C(04S)-C(05P)	1.513(13)
C(3)-H(3)	0.9500	C(03N)-H(03V)	0.9900	C(04X)-H(04O)	0.9900
C(02Y)-H(02K)	0.9900	C(03N)-N(044)	1.366(12)	C(04X)-H(04P)	0.9900
C(02Y)-H(02L)	0.9900	C(03N)-C(04F)	1.517(14)	C(04X)-C(06E)	1.477(14)
C(02Y)-N(044)	1.465(15)	N(03R)-C(04Z)	1.552(14)	C(04Z)-H(5BA)	0.9900
C(02Z)-H(02O)	0.9900	N(03R)-C(068)	1.415(14)	C(04Z)-HP	0.9900
C(02Z)-H(02Q)	0.9900	C(03S)-H(1BA)	0.9900	C(04Z)-C(38)	1.490(15)
C(02Z)-H(02M)	0.9900	C(03S)-HJ	0.9900	C(050)-H(6BA)	0.9900
C(02Z)-H(02N)	0.9900	C(03V)-H(03W)	0.9900	C(050)-HQ	0.9900
C(02Z)-C(8)	1.527(11)	C(03V)-H(03X)	0.9900	C(051)-H(7BA)	0.9900
C(030)-H(03B)	0.9900	C(03V)-C(04D)	1.464(19)	C(051)-HR	0.9900
C(030)-H(03C)	0.9900	C(03W)-H(03Y)	0.9900	C(052)-H(05A)	0.9900
C(030)-C(03W)	1.485(14)	C(03W)-HK	0.9900	C(052)-H(05B)	0.9900
C(032)-H(6AA)	0.9900	C(041)-H(04S)	0.9900	C(052)-C(05A)	1.447(17)
C(032)-HE	0.9900	C(041)-H(04V)	0.9900	C(054)-H(8BA)	0.9900
C(032)-C(03M)	1.484(18)	C(042)-H(04W)	0.9900	C(054)-HS	0.9900
C(033)-H(7AA)	0.9900	C(042)-H(04X)	0.9900	C(055)-H(05C)	0.9900
C(033)-HF	0.9900	N(044)-C(05C)	1.553(13)	C(055)-H(05D)	0.9900
C(034)-H(03F)	0.9900	N(046)-H(046)	1.0000	C(056)-H(05E)	0.9900
C(034)-H(03G)	0.9900	N(046)-C(06C)	1.394(13)	C(056)-H(05F)	0.9900
C(034)-H(03D)	0.9900	N(046)-C(06E)	1.464(14)	C(056)-C(05C)	1.456(13)
C(034)-H(03E)	0.9900	N(047)-H(047)	1.0000	C(056)-N(05O)	1.433(14)
C(035)-H(03H)	0.9900	N(047)-C(065)	1.501(14)	C(05A)-H(05G)	0.9900
C(035)-H(03J)	0.9900	N(047)-C(28)	1.438(13)	C(05A)-H(05H)	0.9900
C(035)-C(04J)	1.558(17)	C(049)-H(04A)	0.9900	C(05B)-H(05I)	0.9900
O(036)-N(0AA)	1.185(19)	C(049)-H(04B)	0.9900	C(05B)-H(05J)	0.9900
C(037)-H(03K)	0.9900	C(049)-C(04G)	1.480(14)	C(05B)-C(05Z)	1.484(15)
C(037)-H(03L)	0.9900	C(04A)-H(04C)	0.9900	C(05C)-H(05K)	0.9900
C(037)-C(05W)	1.516(13)	C(04A)-H(04D)	0.9900	C(05C)-H(05L)	0.9900
N(038)-H(038)	1.0000	C(04A)-C(067)	1.478(14)	C(05D)-H(9BA)	0.9900
N(038)-C(05W)	1.494(13)	C(04A)-N(7)	1.444(14)	C(05D)-HT	0.9900
N(038)-C(067)	1.437(13)	N(04B)-H(04Z)	1.0000	C(05D)-C(061)	1.385(16)
C(01Y)-C(03P)	1.3900	N(04B)-C(27)	1.559(15)	C(05F)-H(05M)	0.9900
C(01Y)-C(03Q)	1.3900	N(04B)-C(38)	1.415(14)	C(05F)-H(05N)	0.9900
C(03P)-H(03P)	0.9500	C(04C)-H(04)	0.9900	C(05F)-C(05R)	1.49(2)
C(03P)-C(04T)	1.3900	C(04C)-HL	0.9900	C(05J)-H(05O)	0.9900
C(04T)-H(04T)	0.9500	C(04C)-C(050)	1.398(19)	C(05J)-H(05P)	0.9900
C(04T)-C(03B)	1.3900	C(04D)-H(04E)	0.9900	C(05M)-H(05Q)	0.9900
C(03B)-C(040)	1.3900	C(04D)-H(04F)	0.9900	C(05M)-H(05R)	0.9900
C(03B)-N(43)	1.450(15)	C(04F)-H(04G)	0.9900	C(05M)-C(26)	1.473(15)
C(040)-H(040)	0.9500	C(04F)-H(04H)	0.9900	C(05N)-H(05S)	0.9900
C(040)-C(03Q)	1.3900	C(04G)-H(04I)	0.9900	C(05N)-H(05T)	0.9900
C(03Q)-H(03Q)	0.9500	C(04G)-H(04J)	0.9900	C(05N)-C(066)	1.471(14)
C(03D)-H(8AA)	0.9900	C(04I)-H(2BA)	0.9900	N(05O)-H(05U)	1.0000
C(03D)-HG	0.9900	C(04I)-HM	0.9900	N(05O)-C(073)	1.575(13)
C(03D)-C(051)	1.440(17)	C(04I)-C(068)	1.484(14)	C(05P)-H(0CA)	0.9900
N(03G)-H(03M)	1.0000	C(04J)-H(04K)	0.9900	C(05P)-HU	0.9900
N(03G)-C(05B)	1.413(14)	C(04J)-H(04L)	0.9900	C(05R)-H(05V)	0.9900
N(03G)-C(26)	1.516(13)	C(04K)-H(3BA)	0.9900	C(05R)-H(05W)	0.9900

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for FK276.

C(05W)-H(05X)	0.9900	C(41)-H(41A)	0.9900
C(05W)-H(05Y)	0.9900	C(41)-H(41B)	0.9900
C(05X)-H(1CA)	0.9900	N(31)-N(41)	1.244(16)
C(05X)-HV	0.9900	N(5)-N(43)	1.231(16)
C(05X)-C(065)	1.542(15)	N(5)-C(01L)	1.404(11)
C(05Y)-H(05Z)	0.9900	C(7)-C(57)	1.3900
C(05Y)-HW	0.9900	C(7)-C(39)	1.3900
C(05Y)-C(06R)	1.498(12)	C(57)-H(57)	0.9500
C(05Y)-N(7)	1.465(13)	C(57)-C(61)	1.3900
C(05Z)-H(05)	0.9900	C(61)-H(61)	0.9500
C(05Z)-HX	0.9900	C(61)-C(45)	1.3900
C(061)-H(06K)	0.9900	C(45)-C(6)	1.3900
C(061)-H(06L)	0.9900	C(6)-H(6)	0.9500
C(065)-H(06M)	0.9900	C(6)-C(39)	1.3900
C(065)-H(06N)	0.9900	C(39)-H(39)	0.9500
C(066)-H(06A)	0.9900	C(10)-H(10)	0.9500
C(066)-H(06B)	0.9900	C(10)-C(33)	1.3900
C(067)-H(06C)	0.9900	C(10)-C(8)	1.3900
C(067)-H(06D)	0.9900	C(33)-H(33)	0.9500
C(068)-H(06O)	0.9900	C(33)-C(01L)	1.3900
C(068)-H(06P)	0.9900	C(01L)-C(9)	1.3900
C(069)-H(06Q)	0.9900	C(9)-H(9)	0.9500
C(069)-H(06R)	0.9900	C(9)-C(69)	1.3900
C(069)-C(50)	1.408(16)	C(69)-H(69)	0.9500
C(06C)-H(06E)	0.9900	C(69)-C(8)	1.3900
C(06C)-H(06F)	0.9900	C(26)-H(26A)	0.9900
C(06C)-C(073)	1.517(14)	C(26)-H(26B)	0.9900
C(06E)-H(06G)	0.9900	N(10)-O(16)	1.28(2)
C(06E)-H(06H)	0.9900	N(10)-O(10A)	1.22(2)
C(06O)-H(06S)	0.9900	O(1)-N(0AA)	1.309(17)
C(06O)-H(06T)	0.9900	N(0AA)-O(6A)	1.314(15)
C(06O)-C(06Y)	1.448(16)		
C(06O)-N(26)	1.501(16)		
C(06R)-H(06I)	0.9900		
C(06R)-H(06J)	0.9900		
C(06Y)-H(06U)	0.9900		
C(06Y)-H(06V)	0.9900		
C(073)-H(07A)	0.9900		
C(073)-H(07B)	0.9900		
N(4)-O(2)	1.31(2)		
N(4)-O(5)	1.241(18)		
N(4)-O(25)	1.088(16)		
N(7)-H(7)	1.0000		
N(3)-N(2)	1.229(16)		
C(27)-H(27A)	0.9900		
C(27)-H(27B)	0.9900		
C(27)-C(28)	1.524(14)		
C(28)-H(28A)	0.9900		
C(28)-H(28B)	0.9900		
C(38)-H(38A)	0.9900		
C(38)-H(38B)	0.9900		
N(26)-H(26)	1.0000		
N(26)-C(30)	1.442(16)		
N(6)-H(6A)	1.0000		
N(6)-C(50)	1.429(15)		
N(6)-C(41)	1.520(16)		
C(50)-H(50A)	0.9900		
C(50)-H(50B)	0.9900		
C(30)-H(30A)	0.9900		
C(30)-H(30B)	0.9900		
C(30)-C(41)	1.558(17)		



Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for FK276.

N(00H)-Zn(01)-N(00D)	82.7(3)	N(038)-Zn(07)-N(016)	81.8(5)
O(00I)-Zn(01)-N(00D)	105.4(3)	N(038)-Zn(07)-N(01X)	139.7(5)
O(00I)-Zn(01)-N(00H)	105.8(4)	N(038)-Zn(07)-O(045)	109.6(5)
O(00I)-Zn(01)-N(00Z)	115.0(4)	N(038)-Zn(07)-N(7)	81.8(5)
O(00I)-Zn(01)-N(01U)	116.0(4)	O(045)-Zn(07)-N(016)	108.6(5)
N(00Z)-Zn(01)-N(00D)	83.8(4)	O(045)-Zn(07)-N(01X)	110.6(6)
N(00Z)-Zn(01)-N(00H)	139.0(4)	N(7)-Zn(07)-N(016)	137.4(5)
N(00Z)-Zn(01)-N(01U)	82.5(4)	N(7)-Zn(07)-N(01X)	84.3(5)
N(01U)-Zn(01)-N(00D)	138.5(4)	N(7)-Zn(07)-O(045)	113.9(5)
N(01U)-Zn(01)-N(00H)	82.5(5)	N(00W)-Zn(08)-N(02F)	80.1(5)
O-Zn(02)-N(00L)	104.4(4)	N(00W)-Zn(08)-O(053)	115.5(6)
O-Zn(02)-N(00R)	108.5(4)	N(00W)-Zn(08)-N(26)	145.9(6)
O-Zn(02)-N(01V)	110.9(4)	N(00W)-Zn(08)-N(6)	84.4(6)
O-Zn(02)-N(02A)	118.1(5)	N(02F)-Zn(08)-O(053)	109.6(5)
N(00L)-Zn(02)-N(00R)	80.5(4)	N(26)-Zn(08)-N(02F)	82.7(6)
N(01V)-Zn(02)-N(00L)	85.7(4)	N(26)-Zn(08)-O(053)	98.0(7)
N(01V)-Zn(02)-N(00R)	140.3(4)	N(26)-Zn(08)-N(6)	88.9(7)
N(01V)-Zn(02)-N(02A)	82.5(5)	N(6)-Zn(08)-N(02F)	137.8(6)
N(02A)-Zn(02)-N(00L)	137.4(4)	N(6)-Zn(08)-O(053)	112.5(6)
N(02A)-Zn(02)-N(00R)	83.1(5)	C(025)-O(009)-C(03L)	108.8(8)
N(00U)-Zn(03)-N(010)	82.1(4)	C(02H)-O(00A)-C(02E)	114.2(10)
O(02C)-Zn(03)-N(00U)	94.2(4)	C(041)-O(00B)-C(03M)	113.8(9)
O(02C)-Zn(03)-N(010)	106.2(5)	C(015)-N(00D)-Zn(01)	102.5(6)
O(02C)-Zn(03)-N(02P)	112.8(6)	C(01F)-N(00D)-Zn(01)	112.9(6)
O(02C)-Zn(03)-N(03H)	127.8(6)	C(01F)-N(00D)-C(015)	115.7(10)
N(02P)-Zn(03)-N(00U)	81.9(4)	C(01M)-N(00D)-Zn(01)	107.6(8)
N(02P)-Zn(03)-N(010)	138.6(5)	C(01M)-N(00D)-C(015)	110.3(8)
N(03H)-Zn(03)-N(00U)	137.8(5)	C(01M)-N(00D)-C(01F)	107.7(8)
N(03H)-Zn(03)-N(010)	82.7(5)	N(00N)-N(00E)-C(01D)	110.7(11)
N(03H)-Zn(03)-N(02P)	84.2(5)	N(10)-O-Zn(02)	114.7(12)
O(00J)-Zn(04)-N(00Y)	100.5(4)	O(00C)-N(00G)-O(00M)	123.2(11)
O(00J)-Zn(04)-N(02N)	102.0(4)	O(00C)-N(00G)-O(020)	120.6(12)
O(00J)-Zn(04)-N(03G)	117.8(5)	O(00M)-N(00G)-O(020)	115.8(12)
O(00J)-Zn(04)-N(04Q)	117.8(5)	C(01I)-N(00H)-Zn(01)	107.7(7)
N(02N)-Zn(04)-N(00Y)	84.1(4)	C(01I)-N(00H)-C(02O)	110.0(10)
N(03G)-Zn(04)-N(00Y)	83.6(4)	C(02O)-N(00H)-Zn(01)	111.6(7)
N(03G)-Zn(04)-N(02N)	139.9(5)	C(03D)-N(00H)-Zn(01)	104.4(8)
N(03G)-Zn(04)-N(04Q)	81.5(5)	C(03D)-N(00H)-C(01I)	109.0(8)
N(04Q)-Zn(04)-N(00Y)	141.5(5)	C(03D)-N(00H)-C(02O)	113.9(8)
N(04Q)-Zn(04)-N(02N)	85.0(5)	N(04L)-O(00J)-Zn(04)	113.5(11)
O(01A)-Zn(05)-N(01E)	109.8(4)	N(00O)-N(00K)-C(01O)	112.5(13)
O(01A)-Zn(05)-N(03R)	103.5(5)	C(01B)-N(00L)-Zn(02)	111.0(7)
O(01A)-Zn(05)-N(047)	118.3(5)	C(01B)-N(00L)-C(01C)	112.2(8)
O(01A)-Zn(05)-N(04B)	106.8(6)	C(01C)-N(00L)-Zn(02)	109.2(7)
N(01E)-Zn(05)-N(03R)	84.6(5)	C(02I)-N(00L)-Zn(02)	103.0(8)
N(01E)-Zn(05)-N(047)	82.5(5)	C(02I)-N(00L)-C(01B)	112.2(9)
N(03R)-Zn(05)-N(047)	138.2(5)	C(02I)-N(00L)-C(01C)	108.7(9)
N(04B)-Zn(05)-N(01E)	143.0(6)	N(00E)-N(00N)-C(01G)	112.3(10)
N(04B)-Zn(05)-N(03R)	82.5(6)	N(00K)-N(00O)-C(02G)	113.6(13)
N(04B)-Zn(05)-N(047)	84.4(6)	C(05A)-O(00Q)-C(04J)	114.3(12)
O(036)-Zn(06)-N(012)	103.5(5)	C(019)-N(00R)-Zn(02)	105.3(8)
O(036)-Zn(06)-N(044)	99.8(5)	C(019)-N(00R)-C(03S)	113.3(10)
O(036)-Zn(06)-N(046)	122.0(5)	C(019)-N(00R)-C(04C)	109.7(9)
O(036)-Zn(06)-N(05O)	110.8(6)	C(03S)-N(00R)-Zn(02)	111.9(7)
N(044)-Zn(06)-N(012)	85.8(5)	C(03S)-N(00R)-C(04C)	112.7(10)
N(044)-Zn(06)-N(046)	138.0(6)	C(04C)-N(00R)-Zn(02)	103.2(8)
N(046)-Zn(06)-N(012)	80.9(4)	O(02C)-N(00T)-O(02R)	132.5(14)
N(05O)-Zn(06)-N(012)	145.4(6)	O(02C)-N(00T)-O(05I)	120.3(16)
N(05O)-Zn(06)-N(044)	84.0(5)	O(02R)-N(00T)-O(05I)	106.6(16)
N(05O)-Zn(06)-N(046)	84.9(4)	C(02Z)-N(00U)-Zn(03)	113.9(7)
N(016)-Zn(07)-N(01X)	83.3(5)	C(02Z)-N(00U)-C(03O)	114.6(9)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for FK276.

C(02Z)-N(00U)-C(03V)	109.1(10)	C(017)-C(01B)-H(01G)	108.9
C(030)-N(00U)-Zn(03)	102.0(7)	C(017)-C(01B)-H(01H)	108.9
C(030)-N(00U)-C(03V)	108.1(9)	N(00L)-C(01C)-C(019)	109.3(10)
C(03V)-N(00U)-Zn(03)	108.7(7)	N(00L)-C(01C)-H(01I)	109.8
C(02J)-N(00W)-Zn(08)	111.3(7)	N(00L)-C(01C)-H(01J)	109.8
C(05D)-N(00W)-Zn(08)	104.3(11)	C(019)-C(01C)-H(01I)	109.8
C(05D)-N(00W)-C(02J)	109.4(14)	C(019)-C(01C)-H(01J)	109.8
C(05D)-N(00W)-C(069)	116.0(12)	H(01I)-C(01C)-H(01J)	108.3
C(069)-N(00W)-Zn(08)	108.4(11)	C(011)-C(017)-C(01B)	122.8(7)
C(069)-N(00W)-C(02J)	107.3(13)	C(011)-C(017)-C(02K)	120.0
O(00P)-N(00X)-O(00V)	120.7(16)	C(02K)-C(017)-C(01B)	117.1(7)
O(03Y)-N(00X)-O(00P)	121.4(18)	C(017)-C(011)-H(011)	120.0
O(03Y)-N(00X)-O(00V)	117.8(18)	C(01S)-C(011)-C(017)	120.0
C(02D)-N(00Y)-Zn(04)	112.7(7)	C(01S)-C(011)-H(011)	120.0
C(02D)-N(00Y)-C(03J)	110.2(9)	C(011)-C(01S)-H(01S)	120.0
C(03J)-N(00Y)-Zn(04)	104.3(8)	C(01D)-C(01S)-C(011)	120.0
C(05M)-N(00Y)-Zn(04)	103.2(9)	C(01D)-C(01S)-H(01S)	120.0
C(05M)-N(00Y)-C(02D)	115.2(13)	C(01S)-C(01D)-N(00E)	128.0(8)
C(05M)-N(00Y)-C(03J)	110.6(11)	C(01S)-C(01D)-C(03C)	120.0
Zn(01)-N(00Z)-H(00Z)	110.6	C(03C)-C(01D)-N(00E)	112.0(8)
C(042)-N(00Z)-Zn(01)	103.5(9)	C(01D)-C(03C)-H(03Z)	120.0
C(042)-N(00Z)-H(00Z)	110.6	C(02K)-C(03C)-C(01D)	120.0
C(042)-N(00Z)-C(05P)	113.2(12)	C(02K)-C(03C)-H(03Z)	120.0
C(05P)-N(00Z)-Zn(01)	107.9(8)	C(017)-C(02K)-H(02R)	120.0
C(05P)-N(00Z)-H(00Z)	110.6	C(03C)-C(02K)-C(017)	120.0
C(01K)-N(010)-Zn(03)	108.7(7)	C(03C)-C(02K)-H(02R)	120.0
C(01K)-N(010)-C(03W)	112.6(9)	C(033)-N(01E)-Zn(05)	109.1(8)
C(01K)-N(010)-C(04P)	114.7(11)	C(033)-N(01E)-C(04I)	110.4(11)
C(03W)-N(010)-Zn(03)	107.5(7)	C(04I)-N(01E)-Zn(05)	104.6(10)
C(03W)-N(010)-C(04P)	110.7(10)	C(05X)-N(01E)-Zn(05)	108.2(10)
C(04P)-N(010)-Zn(03)	101.7(7)	C(05X)-N(01E)-C(033)	114.2(13)
C(034)-N(012)-Zn(06)	106.3(10)	C(05X)-N(01E)-C(04I)	109.9(13)
C(034)-N(012)-C(04F)	113.0(10)	N(00D)-C(01F)-H(01K)	108.7
C(04F)-N(012)-Zn(06)	100.6(9)	N(00D)-C(01F)-H(01L)	108.7
C(04X)-N(012)-Zn(06)	103.6(9)	N(00D)-C(01F)-C(01T)	114.3(8)
C(04X)-N(012)-C(034)	113.3(12)	H(01K)-C(01F)-H(01L)	107.6
C(04X)-N(012)-C(04F)	117.9(15)	C(01T)-C(01F)-H(01K)	108.7
N(014)-N(013)-C(45)	117.1(17)	C(01T)-C(01F)-H(01L)	108.7
N(013)-N(014)-C(11)	119.7(16)	N(00H)-C(01I)-C(015)	112.9(10)
N(00D)-C(015)-H(01C)	109.7	N(00H)-C(01I)-H(01M)	109.0
N(00D)-C(015)-H(01D)	109.7	N(00H)-C(01I)-H(01O)	109.0
N(00D)-C(015)-C(01I)	109.7(8)	C(015)-C(01I)-H(01M)	109.0
H(01C)-C(015)-H(01D)	108.2	C(015)-C(01I)-H(01O)	109.0
C(01I)-C(015)-H(01C)	109.7	H(01M)-C(01I)-H(01O)	107.8
C(01I)-C(015)-H(01D)	109.7	C(026)-C(01O)-N(00K)	124.5(9)
C(029)-N(016)-Zn(07)	112.7(9)	C(026)-C(01O)-C(03E)	120.0
C(029)-N(016)-C(04G)	111.7(11)	C(03E)-C(01O)-N(00K)	115.5(9)
C(037)-N(016)-Zn(07)	106.9(10)	C(01O)-C(026)-H(026)	120.0
C(037)-N(016)-C(029)	113.9(14)	C(01O)-C(026)-C(02L)	120.0
C(037)-N(016)-C(04G)	107.1(12)	C(02L)-C(026)-H(026)	120.0
C(04G)-N(016)-Zn(07)	103.8(9)	C(026)-C(02L)-H(02S)	120.0
N(00R)-C(019)-H(01E)	109.2	C(01J)-C(02L)-C(026)	120.0
N(00R)-C(019)-H(01F)	109.2	C(01J)-C(02L)-H(02S)	120.0
N(00R)-C(019)-C(01C)	112.0(9)	C(02L)-C(01J)-C(03O)	120.0
H(01E)-C(019)-H(01F)	107.9	C(02L)-C(01J)-C(02J)	118.2(9)
C(01C)-C(019)-H(01E)	109.2	C(03O)-C(01J)-C(02J)	121.6(9)
C(01C)-C(019)-H(01F)	109.2	C(01J)-C(03O)-H(03)	120.0
N(00L)-C(01B)-H(01G)	108.9	C(01J)-C(03O)-C(03E)	120.0
N(00L)-C(01B)-H(01H)	108.9	C(03E)-C(03O)-H(03)	120.0
N(00L)-C(01B)-C(017)	113.2(8)	C(01O)-C(03E)-H(0AA)	120.0
H(01G)-C(01B)-H(01H)	107.8	C(03O)-C(03E)-C(01O)	120.0

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for FK276.

C(03O)-C(03E)-H(0AA)	120.0	C(35)-C(5)-C(034)	122(2)
N(010)-C(01K)-H(01A)	108.6	C(48)-C(5)-C(35)	120.0
N(010)-C(01K)-H(01B)	108.6	C(48)-C(5)-C(034)	117(2)
N(010)-C(01K)-C(03L)	114.8(10)	C(5)-C(48)-H(48)	120.0
H(01A)-C(01K)-H(01B)	107.5	C(5)-C(48)-C(46)	120.0
C(03L)-C(01K)-H(01A)	108.6	C(46)-C(48)-H(48)	120.0
C(03L)-C(01K)-H(01B)	108.6	C(23)-C(46)-H(46)	120.0
C(01N)-C(024)-C(04Y)	120.0	C(48)-C(46)-C(23)	120.0
C(01N)-C(024)-C(02Z)	122.1(13)	C(48)-C(46)-H(46)	120.0
C(04Y)-C(024)-C(02Z)	117.8(13)	C(02X)-C(01T)-C(01F)	121.5(8)
C(024)-C(01N)-H(01N)	120.0	C(02X)-C(01T)-C(02W)	120.0
C(024)-C(01N)-C(03A)	120.0	C(02W)-C(01T)-C(01F)	118.4(8)
C(03A)-C(01N)-H(01N)	120.0	C(01T)-C(02X)-H(02X)	120.0
C(01N)-C(03A)-H(03A)	120.0	C(01T)-C(02X)-C(01H)	120.0
C(11)-C(03A)-C(01N)	120.0	C(01H)-C(02X)-H(02X)	120.0
C(11)-C(03A)-H(03A)	120.0	C(02X)-C(01H)-H(01R)	120.0
N(014)-C(11)-C(03A)	118.3(9)	C(01G)-C(01H)-C(02X)	120.0
N(014)-C(11)-C(04U)	121.6(9)	C(01G)-C(01H)-H(01R)	120.0
C(04U)-C(11)-C(03A)	120.0	C(01H)-C(01G)-N(00N)	123.4(8)
C(11)-C(04U)-H(04U)	120.0	C(01H)-C(01G)-C(02S)	120.0
C(11)-C(04U)-C(04Y)	120.0	C(02S)-C(01G)-N(00N)	116.6(8)
C(04Y)-C(04U)-H(04U)	120.0	C(01G)-C(02S)-H(02T)	120.0
C(024)-C(04Y)-H(04Y)	120.0	C(02W)-C(02S)-C(01G)	120.0
C(04U)-C(04Y)-C(024)	120.0	C(02W)-C(02S)-H(02T)	120.0
C(04U)-C(04Y)-H(04Y)	120.0	C(01T)-C(02W)-H(02W)	120.0
N(00D)-C(01M)-H(01P)	110.1	C(02S)-C(02W)-C(01T)	120.0
N(00D)-C(01M)-H(01Q)	110.1	C(02S)-C(02W)-H(02W)	120.0
N(00D)-C(01M)-C(042)	107.8(9)	Zn(01)-N(01U)-H(01U)	109.6
H(01P)-C(01M)-H(01Q)	108.5	C(04S)-N(01U)-Zn(01)	105.2(8)
C(042)-C(01M)-H(01P)	110.1	C(04S)-N(01U)-H(01U)	109.6
C(042)-C(01M)-H(01Q)	110.1	C(04S)-N(01U)-C(051)	116.9(11)
O(02Q)-N(01Q)-O(05H)	114.5(16)	C(051)-N(01U)-Zn(01)	105.6(9)
O(02U)-N(01Q)-O(02Q)	128(2)	C(051)-N(01U)-H(01U)	109.6
O(02U)-N(01Q)-O(05H)	112.3(17)	Zn(02)-N(01V)-H(01V)	109.7
C(031)-C(01R)-C(048)	120.0	C(03K)-N(01V)-Zn(02)	106.3(8)
C(031)-C(01R)-N(2)	116.8(14)	C(03K)-N(01V)-H(01V)	109.7
C(048)-C(01R)-N(2)	123.2(14)	C(04K)-N(01V)-Zn(02)	108.0(10)
C(01R)-C(031)-H(031)	120.0	C(04K)-N(01V)-H(01V)	109.7
C(027)-C(031)-C(01R)	120.0	C(04K)-N(01V)-C(03K)	113.3(13)
C(027)-C(031)-H(031)	120.0	C(049)-N(01X)-Zn(07)	102.6(11)
C(031)-C(027)-H(027)	120.0	C(049)-N(01X)-C(052)	113.5(12)
C(031)-C(027)-C(01P)	120.0	C(049)-N(01X)-C(06R)	109.5(13)
C(01P)-C(027)-H(027)	120.0	C(052)-N(01X)-Zn(07)	115.8(9)
C(027)-C(01P)-C(034)	120(2)	C(06R)-N(01X)-Zn(07)	102.5(9)
C(02V)-C(01P)-C(027)	120.0	C(06R)-N(01X)-C(052)	111.9(14)
C(02V)-C(01P)-C(034)	120(2)	O(022)-N(021)-O(01W)	117.2(16)
C(01P)-C(02V)-H(02V)	120.0	O(022)-N(021)-O(04V)	118.7(13)
C(048)-C(02V)-C(01P)	120.0	O(04V)-N(021)-O(01W)	124.0(16)
C(048)-C(02V)-H(02V)	120.0	O(009)-C(025)-H(02A)	109.4
C(01R)-C(048)-H(048)	120.0	O(009)-C(025)-H(02B)	109.4
C(02V)-C(048)-C(01R)	120.0	O(009)-C(025)-C(02Y)	111.0(9)
C(02V)-C(048)-H(048)	120.0	H(02A)-C(025)-H(02B)	108.0
C(1)-C(23)-C(46)	120.0	C(02Y)-C(025)-H(02A)	109.4
C(1)-C(23)-N(31)	122.6(13)	C(02Y)-C(025)-H(02B)	109.4
C(46)-C(23)-N(31)	117.3(13)	H(02U)-C(028)-H(02Y)	107.5
C(23)-C(1)-H(1)	120.0	C(02H)-C(028)-H(02U)	108.4
C(23)-C(1)-C(35)	120.0	C(02H)-C(028)-H(02Y)	108.4
C(35)-C(1)-H(1)	120.0	N(03R)-C(028)-H(02U)	108.4
C(1)-C(35)-H(35)	120.0	N(03R)-C(028)-H(02Y)	108.4
C(5)-C(35)-C(1)	120.0	N(03R)-C(028)-C(02H)	115.4(11)
C(5)-C(35)-H(35)	120.0	N(016)-C(029)-H(02C)	108.4

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for FK276.

N(016)-C(029)-H(02D)	108.4	O(00A)-C(02H)-H(2AA)	109.9
N(016)-C(029)-H(02E)	107.9	O(00A)-C(02H)-HA	109.9
N(016)-C(029)-H(02F)	107.9	C(028)-C(02H)-H(2AA)	109.9
N(016)-C(029)-C(01Y)	115.5(15)	C(028)-C(02H)-HA	109.9
N(016)-C(029)-C(7)	117.8(15)	H(2AA)-C(02H)-HA	108.3
H(02C)-C(029)-H(02D)	107.5	N(00L)-C(02I)-H(3AA)	109.8
H(02E)-C(029)-H(02F)	107.2	N(00L)-C(02I)-HB	109.8
C(01Y)-C(029)-H(02C)	108.4	N(00L)-C(02I)-C(03K)	109.5(11)
C(01Y)-C(029)-H(02D)	108.4	H(3AA)-C(02I)-HB	108.2
C(7)-C(029)-H(02E)	107.9	C(03K)-C(02I)-H(3AA)	109.8
C(7)-C(029)-H(02F)	107.9	C(03K)-C(02I)-HB	109.8
Zn(02)-N(02A)-H(02Z)	108.7	N(00W)-C(02J)-H(4AA)	107.8
C(050)-N(02A)-Zn(02)	104.0(8)	N(00W)-C(02J)-HC	107.8
C(050)-N(02A)-H(02Z)	108.7	C(01J)-C(02J)-N(00W)	117.9(9)
C(054)-N(02A)-Zn(02)	104.5(9)	C(01J)-C(02J)-H(4AA)	107.8
C(054)-N(02A)-H(02Z)	108.7	C(01J)-C(02J)-HC	107.8
C(054)-N(02A)-C(050)	121.5(13)	H(4AA)-C(02J)-HC	107.2
N(00T)-O(02C)-Zn(03)	115.2(10)	C(035)-N(02N)-Zn(04)	116.6(9)
N(00Y)-C(02D)-H(02G)	107.2	C(035)-N(02N)-C(05N)	113.3(12)
N(00Y)-C(02D)-H(02H)	107.2	C(05J)-N(02N)-Zn(04)	106.7(11)
N(00Y)-C(02D)-H(02I)	108.9	C(05J)-N(02N)-C(035)	107.7(14)
N(00Y)-C(02D)-H(02J)	108.9	C(05J)-N(02N)-C(05N)	108.0(12)
N(00Y)-C(02D)-C(03X)	120.7(13)	C(05N)-N(02N)-Zn(04)	104.2(10)
N(00Y)-C(02D)-C(02M)	113.5(13)	N(00H)-C(02O)-H(5AA)	108.1
H(02G)-C(02D)-H(02H)	106.8	N(00H)-C(02O)-HD	108.1
H(02I)-C(02D)-H(02J)	107.7	N(00H)-C(02O)-C(041)	116.6(9)
C(03X)-C(02D)-H(02G)	107.2	H(5AA)-C(02O)-HD	107.3
C(03X)-C(02D)-H(02H)	107.2	C(041)-C(02O)-H(5AA)	108.1
C(02M)-C(02D)-H(02I)	108.9	C(041)-C(02O)-HD	108.1
C(02M)-C(02D)-H(02J)	108.9	Zn(03)-N(02P)-H(02P)	108.4
O(00A)-C(02E)-H(02)	109.5	C(04D)-N(02P)-Zn(03)	107.6(8)
O(00A)-C(02E)-H	109.5	C(04D)-N(02P)-H(02P)	108.4
O(00A)-C(02E)-C(03S)	110.9(10)	C(04D)-N(02P)-C(05R)	115.5(17)
H(02)-C(02E)-H	108.1	C(05R)-N(02P)-Zn(03)	108.4(11)
C(03S)-C(02E)-H(02)	109.5	C(05R)-N(02P)-H(02P)	108.4
C(03S)-C(02E)-H	109.5	C(4T)-C(03X)-C(02D)	112.5(14)
C(032)-N(02F)-Zn(08)	107.6(9)	C(4T)-C(03X)-C(03I)	120.0
C(032)-N(02F)-C(061)	103.2(13)	C(03I)-C(03X)-C(02D)	127.1(14)
C(061)-N(02F)-Zn(08)	116.1(11)	C(03X)-C(4T)-H(4T)	120.0
C(06Y)-N(02F)-Zn(08)	105.4(14)	C(03X)-C(4T)-C(37)	120.0
C(06Y)-N(02F)-C(032)	114.0(16)	C(37)-C(4T)-H(4T)	120.0
C(06Y)-N(02F)-C(061)	110.8(13)	C(4T)-C(37)-H(37)	120.0
C(023)-C(02B)-C(03Z)	120.0	C(44)-C(37)-C(4T)	120.0
C(023)-C(02B)-C(033)	118.3(9)	C(44)-C(37)-H(37)	120.0
C(03Z)-C(02B)-C(033)	121.7(9)	C(37)-C(44)-C(20)	120.0
C(02B)-C(023)-H(023)	120.0	C(37)-C(44)-N(41)	118.2(13)
C(02B)-C(023)-C(01Z)	120.0	C(20)-C(44)-N(41)	121.6(13)
C(01Z)-C(023)-H(023)	120.0	C(44)-C(20)-H(20)	120.0
C(023)-C(01Z)-H(01Z)	120.0	C(44)-C(20)-C(03I)	120.0
C(02G)-C(01Z)-C(023)	120.0	C(03I)-C(20)-H(20)	120.0
C(02G)-C(01Z)-H(01Z)	120.0	C(03X)-C(03I)-H(03I)	120.0
C(01Z)-C(02G)-N(00O)	125.2(9)	C(20)-C(03I)-C(03X)	120.0
C(01Z)-C(02G)-C(043)	120.0	C(20)-C(03I)-H(03I)	120.0
C(043)-C(02G)-N(00O)	114.7(9)	C(02M)-C(2)-H(2)	120.0
C(02G)-C(043)-H(043)	120.0	C(02M)-C(2)-C(3)	120.0
C(03Z)-C(043)-C(02G)	120.0	C(3)-C(2)-H(2)	120.0
C(03Z)-C(043)-H(043)	120.0	C(2)-C(02M)-C(02D)	111.1(14)
C(02B)-C(03Z)-H(1AA)	120.0	C(4)-C(02M)-C(02D)	128.7(14)
C(043)-C(03Z)-C(02B)	120.0	C(4)-C(02M)-C(2)	120.0
C(043)-C(03Z)-H(1AA)	120.0	C(02M)-C(4)-H(4)	120.0
O(00A)-C(02H)-C(028)	108.8(11)	C(02M)-C(4)-C(04R)	120.0

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for FK276.

C(04R)-C(4)-H(4)	120.0	H(03H)-C(035)-H(03J)	107.1
C(4)-C(04R)-H(04R)	120.0	C(04J)-C(035)-H(03H)	107.8
C(19)-C(04R)-C(4)	120.0	C(04J)-C(035)-H(03J)	107.8
C(19)-C(04R)-H(04R)	120.0	N(0AA)-O(036)-Zn(06)	118.2(12)
C(04R)-C(19)-N(3)	123.3(13)	N(016)-C(037)-H(03K)	110.6
C(3)-C(19)-C(04R)	120.0	N(016)-C(037)-H(03L)	110.6
C(3)-C(19)-N(3)	116.7(13)	N(016)-C(037)-C(05W)	105.8(13)
C(2)-C(3)-H(3)	120.0	H(03K)-C(037)-H(03L)	108.7
C(19)-C(3)-C(2)	120.0	C(05W)-C(037)-H(03K)	110.6
C(19)-C(3)-H(3)	120.0	C(05W)-C(037)-H(03L)	110.6
C(025)-C(02Y)-H(02K)	108.4	Zn(07)-N(038)-H(038)	108.4
C(025)-C(02Y)-H(02L)	108.4	C(05W)-N(038)-Zn(07)	109.1(10)
H(02K)-C(02Y)-H(02L)	107.5	C(05W)-N(038)-H(038)	108.4
N(044)-C(02Y)-C(025)	115.5(11)	C(067)-N(038)-Zn(07)	112.2(11)
N(044)-C(02Y)-H(02K)	108.4	C(067)-N(038)-H(038)	108.4
N(044)-C(02Y)-H(02L)	108.4	C(067)-N(038)-C(05W)	110.3(13)
N(00U)-C(02Z)-C(024)	112.2(14)	C(03P)-C(01Y)-C(029)	119.7(10)
N(00U)-C(02Z)-H(02O)	109.2	C(03P)-C(01Y)-C(03Q)	120.0
N(00U)-C(02Z)-H(02Q)	109.2	C(03Q)-C(01Y)-C(029)	120.3(10)
N(00U)-C(02Z)-H(02M)	107.3	C(01Y)-C(03P)-H(03P)	120.0
N(00U)-C(02Z)-H(02N)	107.3	C(04T)-C(03P)-C(01Y)	120.0
N(00U)-C(02Z)-C(8)	119.9(14)	C(04T)-C(03P)-H(03P)	120.0
C(024)-C(02Z)-H(02O)	109.2	C(03P)-C(04T)-H(04T)	120.0
C(024)-C(02Z)-H(02Q)	109.2	C(03P)-C(04T)-C(03B)	120.0
H(02O)-C(02Z)-H(02Q)	107.9	C(03B)-C(04T)-H(04T)	120.0
H(02M)-C(02Z)-H(02N)	106.9	C(04T)-C(03B)-N(43)	130.1(12)
C(8)-C(02Z)-H(02M)	107.3	C(040)-C(03B)-C(04T)	120.0
C(8)-C(02Z)-H(02N)	107.3	C(040)-C(03B)-N(43)	109.7(12)
N(00U)-C(030)-H(03B)	110.1	C(03B)-C(040)-H(040)	120.0
N(00U)-C(030)-H(03C)	110.1	C(03B)-C(040)-C(03Q)	120.0
H(03B)-C(030)-H(03C)	108.4	C(03Q)-C(040)-H(040)	120.0
C(03W)-C(030)-N(00U)	107.9(9)	C(01Y)-C(03Q)-H(03Q)	120.0
C(03W)-C(030)-H(03B)	110.1	C(040)-C(03Q)-C(01Y)	120.0
C(03W)-C(030)-H(03C)	110.1	C(040)-C(03Q)-H(03Q)	120.0
N(02F)-C(032)-H(6AA)	107.9	N(00H)-C(03D)-H(8AA)	110.1
N(02F)-C(032)-HE	107.9	N(00H)-C(03D)-HG	110.1
N(02F)-C(032)-C(03M)	117.8(11)	H(8AA)-C(03D)-HG	108.4
H(6AA)-C(032)-HE	107.2	C(051)-C(03D)-N(00H)	108.0(10)
C(03M)-C(032)-H(6AA)	107.9	C(051)-C(03D)-H(8AA)	110.1
C(03M)-C(032)-HE	107.9	C(051)-C(03D)-HG	110.1
N(01E)-C(033)-H(7AA)	108.3	Zn(04)-N(03G)-H(03M)	110.0
N(01E)-C(033)-HF	108.3	C(05B)-N(03G)-Zn(04)	106.9(12)
C(02B)-C(033)-N(01E)	116.0(9)	C(05B)-N(03G)-H(03M)	110.0
C(02B)-C(033)-H(7AA)	108.3	C(05B)-N(03G)-C(26)	112.8(13)
C(02B)-C(033)-HF	108.3	C(26)-N(03G)-Zn(04)	106.9(8)
H(7AA)-C(033)-HF	107.4	C(26)-N(03G)-H(03M)	110.0
N(012)-C(034)-C(01P)	115.3(17)	Zn(03)-N(03H)-H(03N)	107.2
N(012)-C(034)-H(03F)	108.5	C(055)-N(03H)-Zn(03)	109.0(8)
N(012)-C(034)-H(03G)	108.5	C(055)-N(03H)-H(03N)	107.2
N(012)-C(034)-H(03D)	109.0	C(05F)-N(03H)-Zn(03)	104.1(11)
N(012)-C(034)-H(03E)	109.0	C(05F)-N(03H)-H(03N)	107.2
C(01P)-C(034)-H(03F)	108.5	C(05F)-N(03H)-C(055)	121.5(16)
C(01P)-C(034)-H(03G)	108.5	N(00Y)-C(03J)-H(03O)	109.3
C(5)-C(034)-N(012)	113.0(17)	N(00Y)-C(03J)-H(03R)	109.3
C(5)-C(034)-H(03D)	109.0	H(03O)-C(03J)-H(03R)	108.0
C(5)-C(034)-H(03E)	109.0	C(05J)-C(03J)-N(00Y)	111.6(12)
H(03F)-C(034)-H(03G)	107.5	C(05J)-C(03J)-H(03O)	109.3
H(03D)-C(034)-H(03E)	107.8	C(05J)-C(03J)-H(03R)	109.3
N(02N)-C(035)-H(03H)	107.8	N(01V)-C(03K)-C(02I)	112.1(13)
N(02N)-C(035)-H(03J)	107.8	N(01V)-C(03K)-H(9AA)	109.2
N(02N)-C(035)-C(04J)	118.1(11)	N(01V)-C(03K)-HH	109.2

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for FK276.

C(02I)-C(03K)-H(9AA)	109.2	C(03N)-N(044)-C(05C)	109.2(14)
C(02I)-C(03K)-HH	109.2	C(05C)-N(044)-Zn(06)	103.8(8)
H(9AA)-C(03K)-HH	107.9	Zn(06)-N(046)-H(046)	102.6
O(009)-C(03L)-C(01K)	107.7(9)	C(06C)-N(046)-Zn(06)	109.3(9)
O(009)-C(03L)-H(03S)	110.2	C(06C)-N(046)-H(046)	102.6
O(009)-C(03L)-H(03T)	110.2	C(06C)-N(046)-C(06E)	128.2(15)
C(01K)-C(03L)-H(03S)	110.2	C(06E)-N(046)-Zn(06)	108.2(9)
C(01K)-C(03L)-H(03T)	110.2	C(06E)-N(046)-H(046)	102.6
H(03S)-C(03L)-H(03T)	108.5	Zn(05)-N(047)-H(047)	106.8
O(00B)-C(03M)-C(032)	114.0(10)	C(065)-N(047)-Zn(05)	106.2(10)
O(00B)-C(03M)-H(0BA)	108.7	C(065)-N(047)-H(047)	106.8
O(00B)-C(03M)-HI	108.7	C(28)-N(047)-Zn(05)	112.5(11)
C(032)-C(03M)-H(0BA)	108.7	C(28)-N(047)-H(047)	106.8
C(032)-C(03M)-HI	108.7	C(28)-N(047)-C(065)	117.1(14)
H(0BA)-C(03M)-HI	107.6	N(01X)-C(049)-H(04A)	109.5
H(03U)-C(03N)-H(03V)	107.2	N(01X)-C(049)-H(04B)	109.5
N(044)-C(03N)-H(03U)	107.8	N(01X)-C(049)-C(04G)	110.9(13)
N(044)-C(03N)-H(03V)	107.8	H(04A)-C(049)-H(04B)	108.0
N(044)-C(03N)-C(04F)	117.9(15)	C(04G)-C(049)-H(04A)	109.5
C(04F)-C(03N)-H(03U)	107.8	C(04G)-C(049)-H(04B)	109.5
C(04F)-C(03N)-H(03V)	107.8	H(04C)-C(04A)-H(04D)	107.4
C(028)-N(03R)-Zn(05)	113.2(9)	C(067)-C(04A)-H(04C)	108.2
C(028)-N(03R)-C(04Z)	113.9(12)	C(067)-C(04A)-H(04D)	108.2
C(04Z)-N(03R)-Zn(05)	104.0(10)	N(7)-C(04A)-H(04C)	108.2
C(068)-N(03R)-Zn(05)	102.1(11)	N(7)-C(04A)-H(04D)	108.2
C(068)-N(03R)-C(028)	111.7(14)	N(7)-C(04A)-C(067)	116.2(13)
C(068)-N(03R)-C(04Z)	111.1(12)	Zn(05)-N(04B)-H(04Z)	112.5
N(00R)-C(03S)-C(02E)	117.4(9)	C(27)-N(04B)-Zn(05)	103.5(11)
N(00R)-C(03S)-H(1BA)	108.0	C(27)-N(04B)-H(04Z)	112.5
N(00R)-C(03S)-HJ	108.0	C(38)-N(04B)-Zn(05)	106.3(12)
C(02E)-C(03S)-H(1BA)	108.0	C(38)-N(04B)-H(04Z)	112.5
C(02E)-C(03S)-HJ	108.0	C(38)-N(04B)-C(27)	109.1(16)
H(1BA)-C(03S)-HJ	107.2	N(00R)-C(04C)-H(04)	108.6
N(00U)-C(03V)-H(03W)	109.9	N(00R)-C(04C)-HL	108.6
N(00U)-C(03V)-H(03X)	109.9	H(04)-C(04C)-HL	107.5
H(03W)-C(03V)-H(03X)	108.3	C(050)-C(04C)-N(00R)	114.8(12)
C(04D)-C(03V)-N(00U)	109.1(12)	C(050)-C(04C)-H(04)	108.6
C(04D)-C(03V)-H(03W)	109.9	C(050)-C(04C)-HL	108.6
C(04D)-C(03V)-H(03X)	109.9	N(02P)-C(04D)-H(04E)	109.2
N(010)-C(03W)-H(03Y)	109.2	N(02P)-C(04D)-H(04F)	109.2
N(010)-C(03W)-HK	109.2	C(03V)-C(04D)-N(02P)	112.0(15)
C(030)-C(03W)-N(010)	112.2(9)	C(03V)-C(04D)-H(04E)	109.2
C(030)-C(03W)-H(03Y)	109.2	C(03V)-C(04D)-H(04F)	109.2
C(030)-C(03W)-HK	109.2	H(04E)-C(04D)-H(04F)	107.9
H(03Y)-C(03W)-HK	107.9	N(012)-C(04F)-H(04G)	109.1
O(00B)-C(041)-C(02O)	109.3(9)	N(012)-C(04F)-H(04H)	109.1
O(00B)-C(041)-H(04S)	109.8	C(03N)-C(04F)-N(012)	112.5(12)
O(00B)-C(041)-H(04V)	109.8	C(03N)-C(04F)-H(04G)	109.1
C(02O)-C(041)-H(04S)	109.8	C(03N)-C(04F)-H(04H)	109.1
C(02O)-C(041)-H(04V)	109.8	H(04G)-C(04F)-H(04H)	107.8
H(04S)-C(041)-H(04V)	108.3	N(016)-C(04G)-H(04I)	108.5
N(00Z)-C(042)-C(01M)	113.0(10)	N(016)-C(04G)-H(04J)	108.5
N(00Z)-C(042)-H(04W)	109.0	C(049)-C(04G)-N(016)	114.9(12)
N(00Z)-C(042)-H(04X)	109.0	C(049)-C(04G)-H(04I)	108.5
C(01M)-C(042)-H(04W)	109.0	C(049)-C(04G)-H(04J)	108.5
C(01M)-C(042)-H(04X)	109.0	H(04I)-C(04G)-H(04J)	107.5
H(04W)-C(042)-H(04X)	107.8	N(01E)-C(04I)-H(2BA)	109.2
C(02Y)-N(044)-Zn(06)	112.7(10)	N(01E)-C(04I)-HM	109.2
C(02Y)-N(044)-C(05C)	116.1(12)	H(2BA)-C(04I)-HM	107.9
C(03N)-N(044)-Zn(06)	103.1(11)	C(068)-C(04I)-N(01E)	112.1(15)
C(03N)-N(044)-C(02Y)	111.1(12)	C(068)-C(04I)-H(2BA)	109.2

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for FK276.

C(068)-C(04I)-HM	109.2	C(05A)-C(052)-N(01X)	113.7(12)
O(00Q)-C(04J)-C(035)	108.6(11)	C(05A)-C(052)-H(05A)	108.8
O(00Q)-C(04J)-H(04K)	110.0	C(05A)-C(052)-H(05B)	108.8
O(00Q)-C(04J)-H(04L)	110.0	N(02A)-C(054)-C(04K)	114.2(14)
C(035)-C(04J)-H(04K)	110.0	N(02A)-C(054)-H(8BA)	108.7
C(035)-C(04J)-H(04L)	110.0	N(02A)-C(054)-HS	108.7
H(04K)-C(04J)-H(04L)	108.3	C(04K)-C(054)-H(8BA)	108.7
N(01V)-C(04K)-H(3BA)	110.3	C(04K)-C(054)-HS	108.7
N(01V)-C(04K)-HN	110.3	H(8BA)-C(054)-HS	107.6
N(01V)-C(04K)-C(054)	107.3(13)	N(03H)-C(055)-H(05C)	110.1
H(3BA)-C(04K)-HN	108.5	N(03H)-C(055)-H(05D)	110.1
C(054)-C(04K)-H(3BA)	110.3	C(04P)-C(055)-N(03H)	108.0(13)
C(054)-C(04K)-HN	110.3	C(04P)-C(055)-H(05C)	110.1
O(00J)-N(04L)-O(04M)	117.9(16)	C(04P)-C(055)-H(05D)	110.1
O(04O)-N(04L)-O(00J)	124.2(17)	H(05C)-C(055)-H(05D)	108.4
O(04O)-N(04L)-O(04M)	116.5(16)	H(05E)-C(056)-H(05F)	107.9
N(010)-C(04P)-H(04M)	109.5	C(05C)-C(056)-H(05E)	109.2
N(010)-C(04P)-H(04N)	109.5	C(05C)-C(056)-H(05F)	109.2
H(04M)-C(04P)-H(04N)	108.0	N(05O)-C(056)-H(05E)	109.2
C(055)-C(04P)-N(010)	110.9(12)	N(05O)-C(056)-H(05F)	109.2
C(055)-C(04P)-H(04M)	109.5	N(05O)-C(056)-C(05C)	112.2(15)
C(055)-C(04P)-H(04N)	109.5	O(00Q)-C(05A)-C(052)	116.7(13)
Zn(04)-N(04Q)-H(04Q)	109.9	O(00Q)-C(05A)-H(05G)	108.1
C(05Z)-N(04Q)-Zn(04)	104.5(11)	O(00Q)-C(05A)-H(05H)	108.1
C(05Z)-N(04Q)-H(04Q)	109.9	C(052)-C(05A)-H(05G)	108.1
C(066)-N(04Q)-Zn(04)	103.4(11)	C(052)-C(05A)-H(05H)	108.1
C(066)-N(04Q)-H(04Q)	109.9	H(05G)-C(05A)-H(05H)	107.3
C(066)-N(04Q)-C(05Z)	118.8(14)	N(03G)-C(05B)-H(05I)	111.0
N(01U)-C(04S)-H(4BA)	109.6	N(03G)-C(05B)-H(05J)	111.0
N(01U)-C(04S)-HO	109.6	N(03G)-C(05B)-C(05Z)	104.0(15)
N(01U)-C(04S)-C(05P)	110.3(12)	H(05I)-C(05B)-H(05J)	109.0
H(4BA)-C(04S)-HO	108.1	C(05Z)-C(05B)-H(05I)	111.0
C(05P)-C(04S)-H(4BA)	109.6	C(05Z)-C(05B)-H(05J)	111.0
C(05P)-C(04S)-HO	109.6	N(044)-C(05C)-H(05K)	110.1
N(012)-C(04X)-H(04O)	108.8	N(044)-C(05C)-H(05L)	110.1
N(012)-C(04X)-H(04P)	108.8	C(056)-C(05C)-N(044)	108.0(12)
N(012)-C(04X)-C(06E)	113.9(15)	C(056)-C(05C)-H(05K)	110.1
H(04O)-C(04X)-H(04P)	107.7	C(056)-C(05C)-H(05L)	110.1
C(06E)-C(04X)-H(04O)	108.8	H(05K)-C(05C)-H(05L)	108.4
C(06E)-C(04X)-H(04P)	108.8	N(00W)-C(05D)-H(9BA)	104.1
N(03R)-C(04Z)-H(5BA)	109.5	N(00W)-C(05D)-HT	104.1
N(03R)-C(04Z)-HP	109.5	H(9BA)-C(05D)-HT	105.5
H(5BA)-C(04Z)-HP	108.1	C(061)-C(05D)-N(00W)	132.5(19)
C(38)-C(04Z)-N(03R)	110.7(14)	C(061)-C(05D)-H(9BA)	104.1
C(38)-C(04Z)-H(5BA)	109.5	C(061)-C(05D)-HT	104.1
C(38)-C(04Z)-HP	109.5	N(03H)-C(05F)-H(05M)	108.7
N(02A)-C(050)-H(6BA)	110.2	N(03H)-C(05F)-H(05N)	108.7
N(02A)-C(050)-HQ	110.2	N(03H)-C(05F)-C(05R)	114.1(17)
C(04C)-C(050)-N(02A)	107.4(12)	H(05M)-C(05F)-H(05N)	107.6
C(04C)-C(050)-H(6BA)	110.2	C(05R)-C(05F)-H(05M)	108.7
C(04C)-C(050)-HQ	110.2	C(05R)-C(05F)-H(05N)	108.7
H(6BA)-C(050)-HQ	108.5	N(02N)-C(05J)-C(03J)	111.0(13)
N(01U)-C(051)-H(7BA)	108.9	N(02N)-C(05J)-H(05O)	109.4
N(01U)-C(051)-HR	108.9	N(02N)-C(05J)-H(05P)	109.4
C(03D)-C(051)-N(01U)	113.3(10)	C(03J)-C(05J)-H(05O)	109.4
C(03D)-C(051)-H(7BA)	108.9	C(03J)-C(05J)-H(05P)	109.4
C(03D)-C(051)-HR	108.9	H(05O)-C(05J)-H(05P)	108.0
H(7BA)-C(051)-HR	107.7	N(00Y)-C(05M)-H(05Q)	109.6
N(01X)-C(052)-H(05A)	108.8	N(00Y)-C(05M)-H(05R)	109.6
N(01X)-C(052)-H(05B)	108.8	N(00Y)-C(05M)-C(26)	110.4(13)
H(05A)-C(052)-H(05B)	107.7	H(05Q)-C(05M)-H(05R)	108.1

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for FK276.

C(26)-C(05M)-H(05Q)	109.6	H(06M)-C(065)-H(06N)	107.8
C(26)-C(05M)-H(05R)	109.6	N(04Q)-C(066)-C(05N)	111.6(16)
N(02N)-C(05N)-H(05S)	109.4	N(04Q)-C(066)-H(06A)	109.3
N(02N)-C(05N)-H(05T)	109.4	N(04Q)-C(066)-H(06B)	109.3
H(05S)-C(05N)-H(05T)	108.0	C(05N)-C(066)-H(06A)	109.3
C(066)-C(05N)-N(02N)	111.0(15)	C(05N)-C(066)-H(06B)	109.3
C(066)-C(05N)-H(05S)	109.4	H(06A)-C(066)-H(06B)	108.0
C(066)-C(05N)-H(05T)	109.4	N(038)-C(067)-C(04A)	104.4(14)
Zn(06)-N(05O)-H(05U)	114.0	N(038)-C(067)-H(06C)	110.9
C(056)-N(05O)-Zn(06)	95.5(10)	N(038)-C(067)-H(06D)	110.9
C(056)-N(05O)-H(05U)	114.0	C(04A)-C(067)-H(06C)	110.9
C(056)-N(05O)-C(073)	112.7(13)	C(04A)-C(067)-H(06D)	110.9
C(073)-N(05O)-Zn(06)	105.0(8)	H(06C)-C(067)-H(06D)	108.9
C(073)-N(05O)-H(05U)	114.0	N(03R)-C(068)-C(04I)	111.9(15)
N(00Z)-C(05P)-C(04S)	112.7(12)	N(03R)-C(068)-H(06O)	109.2
N(00Z)-C(05P)-H(0CA)	109.1	N(03R)-C(068)-H(06P)	109.2
N(00Z)-C(05P)-HU	109.1	C(04I)-C(068)-H(06O)	109.2
C(04S)-C(05P)-H(0CA)	109.1	C(04I)-C(068)-H(06P)	109.2
C(04S)-C(05P)-HU	109.1	H(06O)-C(068)-H(06P)	107.9
H(0CA)-C(05P)-HU	107.8	N(00W)-C(069)-H(06Q)	108.3
N(02P)-C(05R)-C(05F)	108.5(12)	N(00W)-C(069)-H(06R)	108.3
N(02P)-C(05R)-H(05V)	110.0	H(06Q)-C(069)-H(06R)	107.4
N(02P)-C(05R)-H(05W)	110.0	C(50)-C(069)-N(00W)	115.8(18)
C(05F)-C(05R)-H(05V)	110.0	C(50)-C(069)-H(06Q)	108.3
C(05F)-C(05R)-H(05W)	110.0	C(50)-C(069)-H(06R)	108.3
H(05V)-C(05R)-H(05W)	108.4	N(046)-C(06C)-H(06E)	108.7
C(037)-C(05W)-H(05X)	108.8	N(046)-C(06C)-H(06F)	108.7
C(037)-C(05W)-H(05Y)	108.8	N(046)-C(06C)-C(073)	114.3(13)
N(038)-C(05W)-C(037)	113.7(13)	H(06E)-C(06C)-H(06F)	107.6
N(038)-C(05W)-H(05X)	108.8	C(073)-C(06C)-H(06E)	108.7
N(038)-C(05W)-H(05Y)	108.8	C(073)-C(06C)-H(06F)	108.7
H(05X)-C(05W)-H(05Y)	107.7	N(046)-C(06E)-C(04X)	114.0(13)
N(01E)-C(05X)-H(1CA)	109.4	N(046)-C(06E)-H(06G)	108.8
N(01E)-C(05X)-HV	109.4	N(046)-C(06E)-H(06H)	108.8
N(01E)-C(05X)-C(065)	111.3(15)	C(04X)-C(06E)-H(06G)	108.8
H(1CA)-C(05X)-HV	108.0	C(04X)-C(06E)-H(06H)	108.7
C(065)-C(05X)-H(1CA)	109.4	H(06G)-C(06E)-H(06H)	107.6
C(065)-C(05X)-HV	109.4	H(06S)-C(06O)-H(06T)	106.6
H(05Z)-C(05Y)-HW	108.3	C(06Y)-C(06O)-H(06S)	106.7
C(06R)-C(05Y)-H(05Z)	109.9	C(06Y)-C(06O)-H(06T)	106.7
C(06R)-C(05Y)-HW	109.9	C(06Y)-C(06O)-N(26)	123(2)
N(7)-C(05Y)-H(05Z)	109.9	N(26)-C(06O)-H(06S)	106.7
N(7)-C(05Y)-HW	109.9	N(26)-C(06O)-H(06T)	106.7
N(7)-C(05Y)-C(06R)	108.8(13)	N(01X)-C(06R)-C(05Y)	117.6(15)
N(04Q)-C(05Z)-H(05)	110.2	N(01X)-C(06R)-H(06I)	107.9
N(04Q)-C(05Z)-HX	110.2	N(01X)-C(06R)-H(06J)	107.9
C(05B)-C(05Z)-N(04Q)	107.8(15)	C(05Y)-C(06R)-H(06I)	107.9
C(05B)-C(05Z)-H(05)	110.2	C(05Y)-C(06R)-H(06J)	107.9
C(05B)-C(05Z)-HX	110.2	H(06I)-C(06R)-H(06J)	107.2
H(05)-C(05Z)-HX	108.5	N(02F)-C(06Y)-C(06O)	109(2)
N(02F)-C(061)-H(06K)	111.7	N(02F)-C(06Y)-H(06U)	110.0
N(02F)-C(061)-H(06L)	111.7	N(02F)-C(06Y)-H(06V)	110.0
C(05D)-C(061)-N(02F)	100.4(17)	C(06O)-C(06Y)-H(06U)	110.0
C(05D)-C(061)-H(06K)	111.7	C(06O)-C(06Y)-H(06V)	110.0
C(05D)-C(061)-H(06L)	111.7	H(06U)-C(06Y)-H(06V)	108.4
H(06K)-C(061)-H(06L)	109.5	N(05O)-C(073)-H(07A)	109.2
N(047)-C(065)-C(05X)	112.4(15)	N(05O)-C(073)-H(07B)	109.2
N(047)-C(065)-H(06M)	109.1	C(06C)-C(073)-N(05O)	112.1(12)
N(047)-C(065)-H(06N)	109.1	C(06C)-C(073)-H(07A)	109.2
C(05X)-C(065)-H(06M)	109.1	C(06C)-C(073)-H(07B)	109.2
C(05X)-C(065)-H(06N)	109.1	H(07A)-C(073)-H(07B)	107.9



Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for FK276.

O(5)-N(4)-O(2)	111.6(14)	N(43)-N(5)-C(01L)	117.0(15)
O(25)-N(4)-O(2)	125(2)	N(5)-N(43)-C(03B)	110.2(16)
O(25)-N(4)-O(5)	123(2)	C(57)-C(7)-C(029)	120.6(17)
Zn(07)-N(7)-H(7)	108.2	C(57)-C(7)-C(39)	120.0
C(04A)-N(7)-Zn(07)	106.4(10)	C(39)-C(7)-C(029)	119.1(17)
C(04A)-N(7)-C(05Y)	116.9(13)	C(7)-C(57)-H(57)	120.0
C(04A)-N(7)-H(7)	108.2	C(7)-C(57)-C(61)	120.0
C(05Y)-N(7)-Zn(07)	108.5(9)	C(61)-C(57)-H(57)	120.0
C(05Y)-N(7)-H(7)	108.2	C(57)-C(61)-H(61)	120.0
N(2)-N(3)-C(19)	109.9(17)	C(45)-C(61)-C(57)	120.0
N(3)-N(2)-C(01R)	114.0(17)	C(45)-C(61)-H(61)	120.0
N(04B)-C(27)-H(27A)	107.5	C(61)-C(45)-N(013)	118.6(14)
N(04B)-C(27)-H(27B)	107.5	C(61)-C(45)-C(6)	120.0
H(27A)-C(27)-H(27B)	107.0	C(6)-C(45)-N(013)	121.4(14)
C(28)-C(27)-N(04B)	119.2(16)	C(45)-C(6)-H(6)	120.0
C(28)-C(27)-H(27A)	107.5	C(39)-C(6)-C(45)	120.0
C(28)-C(27)-H(27B)	107.5	C(39)-C(6)-H(6)	120.0
N(047)-C(28)-C(27)	102.1(14)	C(7)-C(39)-H(39)	120.0
N(047)-C(28)-H(28A)	111.4	C(6)-C(39)-C(7)	120.0
N(047)-C(28)-H(28B)	111.4	C(6)-C(39)-H(39)	120.0
C(27)-C(28)-H(28A)	111.4	C(33)-C(10)-H(10)	120.0
C(27)-C(28)-H(28B)	111.4	C(33)-C(10)-C(8)	120.0
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.2	C(8)-C(10)-H(10)	120.0
N(04B)-C(38)-C(04Z)	106.5(16)	C(10)-C(33)-H(33)	120.0
N(04B)-C(38)-H(38A)	110.4	C(01L)-C(33)-C(10)	120.0
N(04B)-C(38)-H(38B)	110.4	C(01L)-C(33)-H(33)	120.0
C(04Z)-C(38)-H(38A)	110.4	C(33)-C(01L)-N(5)	122.8(9)
C(04Z)-C(38)-H(38B)	110.4	C(33)-C(01L)-C(9)	120.0
H(38A)-C(38)-H(38B)	108.6	C(9)-C(01L)-N(5)	117.0(9)
Zn(08)-N(26)-H(26)	120.4	C(01L)-C(9)-H(9)	120.0
C(06O)-N(26)-Zn(08)	101.4(13)	C(69)-C(9)-C(01L)	120.0
C(06O)-N(26)-H(26)	120.4	C(69)-C(9)-H(9)	120.0
C(30)-N(26)-Zn(08)	94.8(13)	C(9)-C(69)-H(69)	120.0
C(30)-N(26)-C(06O)	93.7(16)	C(9)-C(69)-C(8)	120.0
C(30)-N(26)-H(26)	120.4	C(8)-C(69)-H(69)	120.0
Zn(08)-N(6)-H(6A)	104.1	C(10)-C(8)-C(02Z)	119.6(8)
C(50)-N(6)-Zn(08)	105.5(15)	C(69)-C(8)-C(02Z)	119.7(9)
C(50)-N(6)-H(6A)	104.1	C(69)-C(8)-C(10)	120.0
C(50)-N(6)-C(41)	143(2)	N(03G)-C(26)-H(26A)	109.2
C(41)-N(6)-Zn(08)	89.8(14)	N(03G)-C(26)-H(26B)	109.2
C(41)-N(6)-H(6A)	104.1	C(05M)-C(26)-N(03G)	112.2(13)
C(069)-C(50)-N(6)	125(2)	C(05M)-C(26)-H(26A)	109.2
C(069)-C(50)-H(50A)	106.0	C(05M)-C(26)-H(26B)	109.2
C(069)-C(50)-H(50B)	106.0	H(26A)-C(26)-H(26B)	107.9
N(6)-C(50)-H(50A)	106.0	O-N(10)-O(16)	115(2)
N(6)-C(50)-H(50B)	106.0	O(10A)-N(10)-O	121(2)
H(50A)-C(50)-H(50B)	106.3	O(10A)-N(10)-O(16)	116(2)
N(26)-C(30)-H(30A)	112.4	O(036)-N(0AA)-O(1)	130.3(18)
N(26)-C(30)-H(30B)	112.4	O(036)-N(0AA)-O(6A)	120.2(17)
N(26)-C(30)-C(41)	96.6(17)	O(1)-N(0AA)-O(6A)	109.1(17)
H(30A)-C(30)-H(30B)	110.0		
C(41)-C(30)-H(30A)	112.4		
C(41)-C(30)-H(30B)	112.4		
N(6)-C(41)-C(30)	115(2)		
N(6)-C(41)-H(41A)	108.5		
N(6)-C(41)-H(41B)	108.5		
C(30)-C(41)-H(41A)	108.5		
C(30)-C(41)-H(41B)	108.5		
H(41A)-C(41)-H(41B)	107.5		
N(41)-N(31)-C(23)	114.3(18)		
N(31)-N(41)-C(44)	114.5(19)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for FK276. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Zn(01)	78(1)	86(1)	94(1)	20(1)	-18(1)	-25(1)
Zn(02)	100(1)	109(1)	88(1)	-4(1)	7(1)	-57(1)
Zn(03)	136(2)	78(1)	84(1)	16(1)	-22(1)	-27(1)
Zn(04)	103(1)	107(1)	86(1)	-21(1)	-1(1)	-15(1)
Zn(05)	125(2)	94(1)	125(2)	11(1)	15(1)	-28(1)
Zn(06)	108(1)	148(2)	121(2)	76(2)	35(1)	30(1)
Zn(07)	119(2)	112(2)	175(2)	68(2)	-26(1)	-34(1)
Zn(08)	137(2)	104(2)	163(2)	-9(1)	-19(2)	-24(1)
O(009)	60(4)	86(5)	90(6)	14(4)	-14(4)	-17(4)
O(00A)	76(5)	109(6)	93(6)	20(5)	-15(4)	-24(5)
O(00B)	57(4)	83(5)	126(7)	26(5)	-16(4)	-13(4)
O(00C)	88(5)	113(7)	101(7)	23(5)	-24(4)	-39(5)
N(00D)	51(5)	76(6)	105(7)	11(5)	-8(4)	-18(4)
N(00E)	80(7)	110(8)	92(8)	16(6)	1(6)	-47(7)
O	160(8)	99(6)	143(7)	-17(5)	69(7)	-41(6)
N(00G)	82(6)	109(9)	77(7)	14(7)	2(5)	-24(6)
N(00H)	68(6)	97(7)	120(8)	37(6)	-31(5)	-36(5)
O(00I)	105(6)	130(7)	94(6)	8(5)	-18(5)	-49(6)
O(00J)	115(6)	113(7)	105(6)	-17(5)	16(5)	-34(5)
N(00K)	108(8)	105(8)	77(7)	25(6)	15(6)	-41(7)
N(00L)	84(6)	81(6)	96(7)	4(5)	16(5)	-36(5)
O(00M)	101(6)	143(8)	79(6)	12(6)	2(5)	6(6)
N(00N)	59(5)	86(7)	139(10)	36(7)	10(6)	-18(5)
N(00O)	103(8)	141(11)	85(8)	0(7)	23(6)	-61(9)
O(00P)	83(6)	119(8)	196(12)	31(9)	-39(7)	-18(6)
O(00Q)	110(6)	84(6)	144(8)	18(6)	-5(6)	-20(5)
N(00R)	84(6)	115(8)	69(6)	7(5)	-16(5)	-50(6)
N(00T)	196(13)	39(5)	61(6)	14(4)	-10(7)	-4(7)
N(00U)	105(7)	91(7)	83(7)	5(5)	-9(6)	-42(6)
O(00V)	111(7)	89(7)	192(11)	24(7)	-4(7)	-40(6)
N(00W)	111(8)	100(8)	104(8)	18(6)	-7(6)	-40(7)
N(00X)	94(8)	88(9)	149(13)	-1(9)	27(8)	-49(7)
N(00Y)	117(8)	127(7)	73(6)	-20(5)	11(6)	-67(6)
N(00Z)	99(7)	108(8)	110(9)	34(7)	-21(6)	-36(7)
N(010)	99(7)	89(7)	86(7)	12(5)	-6(6)	-17(6)
N(012)	138(4)	153(4)	149(4)	56(3)	37(3)	12(3)
N(013)	85(9)	87(9)	73(6)	-18(6)	-21(6)	-31(6)
N(014)	111(7)	81(6)	76(6)	-18(5)	-36(6)	-44(4)
C(015)	78(7)	84(8)	76(7)	3(6)	-5(6)	-27(6)
N(016)	132(3)	130(4)	171(5)	52(3)	-39(3)	-46(3)
C(019)	85(8)	97(9)	80(8)	9(7)	4(6)	-30(7)
O(01A)	131(8)	111(7)	157(9)	-16(7)	15(7)	-29(7)
C(01B)	78(7)	76(7)	88(8)	1(6)	40(6)	-11(6)
C(01C)	96(8)	106(9)	63(7)	-3(6)	1(6)	-46(7)
C(017)	58(6)	84(8)	91(8)	24(7)	11(6)	-9(6)
C(011)	64(6)	92(9)	86(8)	6(7)	1(6)	-25(6)
C(01S)	73(7)	81(8)	92(9)	7(6)	6(6)	-15(6)
C(01D)	70(7)	107(10)	85(8)	18(7)	15(6)	-32(7)
C(03C)	71(7)	116(11)	112(11)	37(9)	-17(7)	-41(7)
C(02K)	89(8)	106(10)	105(10)	23(8)	31(7)	-39(8)
N(01E)	132(9)	100(8)	124(10)	6(7)	9(8)	-55(7)
C(01F)	64(6)	103(9)	81(8)	19(6)	-19(6)	-38(6)
C(01I)	70(7)	85(8)	103(9)	3(6)	2(6)	-31(6)
C(01O)	102(10)	133(13)	83(9)	-9(9)	13(8)	-66(10)
C(026)	96(9)	85(9)	126(12)	0(8)	34(9)	-23(8)
C(02L)	97(10)	111(11)	119(11)	16(10)	23(8)	-32(9)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for FK276. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(01J)	91(9)	77(9)	109(11)	25(8)	18(8)	-20(7)
C(03O)	112(10)	115(12)	122(13)	42(10)	-4(9)	-53(10)
C(03E)	122(12)	92(10)	149(14)	37(11)	11(10)	-45(9)
C(01K)	78(7)	103(9)	103(10)	16(7)	-36(7)	-33(7)
C(024)	118(4)	85(3)	75(4)	-8(3)	-29(3)	-37(3)
C(01N)	106(4)	70(4)	72(4)	-15(3)	-36(3)	-51(3)
C(03A)	116(4)	82(4)	75(4)	-9(3)	-30(3)	-40(3)
C(11)	118(4)	85(3)	75(4)	-8(3)	-29(3)	-37(3)
C(04U)	109(11)	141(15)	87(17)	0(13)	-5(12)	-39(11)
C(04Y)	150(7)	113(6)	84(4)	8(4)	-13(4)	-7(5)
C(01M)	77(8)	86(9)	137(12)	24(8)	-8(7)	-28(7)
N(01Q)	135(12)	185(16)	100(11)	-30(10)	12(9)	-51(11)
C(01R)	77(4)	108(8)	74(5)	-2(6)	-9(4)	-34(4)
C(031)	77(4)	108(8)	74(5)	-2(6)	-9(4)	-34(4)
C(027)	77(4)	108(8)	74(5)	-2(6)	-9(4)	-34(4)
C(01P)	77(4)	108(8)	74(5)	-2(6)	-9(4)	-34(4)
C(02V)	77(4)	108(8)	74(5)	-2(6)	-9(4)	-34(4)
C(048)	77(4)	108(8)	74(5)	-2(6)	-9(4)	-34(4)
C(23)	77(4)	108(8)	74(5)	-2(6)	-9(4)	-34(4)
C(1)	77(4)	108(8)	74(5)	-2(6)	-9(4)	-34(4)
C(35)	77(4)	108(8)	74(5)	-2(6)	-9(4)	-34(4)
C(5)	77(4)	108(8)	74(5)	-2(6)	-9(4)	-34(4)
C(48)	77(4)	108(8)	74(5)	-2(6)	-9(4)	-34(4)
C(46)	77(4)	108(8)	74(5)	-2(6)	-9(4)	-34(4)
C(01T)	72(8)	125(11)	103(10)	36(9)	12(7)	-41(8)
C(02X)	73(7)	118(11)	81(9)	25(8)	-2(6)	-28(7)
C(01H)	94(9)	115(11)	82(9)	6(7)	11(7)	-36(8)
C(01G)	65(7)	125(11)	87(9)	45(9)	-14(6)	-32(7)
C(02S)	99(9)	84(9)	126(12)	9(8)	-11(9)	-29(8)
C(02W)	83(8)	95(10)	133(12)	39(9)	-14(8)	-32(8)
N(01U)	115(9)	119(10)	119(10)	38(8)	-28(7)	-25(8)
N(01V)	102(8)	116(9)	136(11)	-19(7)	17(7)	-58(7)
O(01W)	161(11)	127(9)	187(13)	-13(9)	-21(9)	-5(9)
N(01X)	132(3)	130(4)	171(5)	52(3)	-39(3)	-46(3)
O(020)	348(18)	139(9)	79(7)	29(6)	-52(9)	-137(11)
N(021)	133(11)	99(9)	113(10)	22(8)	-41(9)	-7(8)
O(022)	109(8)	159(11)	156(10)	2(8)	-33(7)	13(8)
C(025)	72(7)	78(7)	100(9)	16(6)	-9(6)	-21(6)
C(028)	75(8)	123(11)	117(11)	7(9)	14(7)	-38(8)
C(029)	87(8)	99(9)	109(10)	-19(7)	-1(7)	-57(7)
N(02A)	138(10)	145(11)	104(9)	6(8)	-29(8)	-90(9)
O(02C)	215(14)	96(8)	233(15)	-3(9)	-93(12)	23(9)
C(02D)	142(11)	83(8)	83(9)	3(6)	-26(8)	-53(8)
C(02E)	109(10)	136(12)	67(8)	15(8)	-18(7)	-64(9)
N(02F)	116(9)	134(11)	141(12)	3(9)	11(8)	-35(9)
C(02B)	98(9)	106(10)	67(8)	-14(7)	14(7)	-20(8)
C(023)	101(9)	127(12)	63(7)	8(8)	-4(7)	-34(9)
C(01Z)	107(10)	141(13)	57(7)	19(7)	-6(7)	-39(10)
C(02G)	93(9)	94(10)	91(9)	32(8)	26(8)	2(8)
C(043)	101(10)	141(13)	102(10)	-7(10)	23(8)	-56(10)
C(03Z)	99(10)	123(12)	115(12)	2(9)	37(9)	15(10)
C(02H)	81(8)	119(11)	120(12)	17(9)	2(8)	-29(8)
C(02I)	101(9)	130(12)	101(10)	27(9)	6(8)	-53(9)
C(02J)	118(10)	132(12)	107(10)	-1(8)	36(8)	-79(10)
N(02N)	71(7)	181(12)	161(10)	-64(9)	-3(7)	-47(8)
C(02O)	40(5)	93(8)	123(10)	19(7)	-17(5)	-18(5)
N(02P)	209(15)	89(8)	80(8)	0(6)	13(9)	-43(9)
O(02Q)	125(9)	184(12)	157(11)	-29(9)	9(8)	-3(9)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for FK276. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
O(02R)	214(11)	199(11)	273(14)	92(11)	-145(10)	-62(9)
C(03X)	114(5)	81(5)	79(4)	-12(3)	14(3)	-30(3)
C(4T)	114(5)	81(5)	79(4)	-12(3)	14(3)	-30(3)
C(37)	114(5)	81(5)	79(4)	-12(3)	14(3)	-30(3)
C(44)	114(5)	81(5)	79(4)	-12(3)	14(3)	-30(3)
C(20)	114(5)	81(5)	79(4)	-12(3)	14(3)	-30(3)
C(03I)	114(5)	81(5)	79(4)	-12(3)	14(3)	-30(3)
C(2)	114(5)	81(5)	79(4)	-12(3)	14(3)	-30(3)
C(02M)	114(5)	81(5)	79(4)	-12(3)	14(3)	-30(3)
C(4)	114(5)	81(5)	79(4)	-12(3)	14(3)	-30(3)
C(04R)	114(5)	81(5)	79(4)	-12(3)	14(3)	-30(3)
C(19)	114(5)	81(5)	79(4)	-12(3)	14(3)	-30(3)
C(3)	114(5)	81(5)	79(4)	-12(3)	14(3)	-30(3)
O(02U)	164(11)	270(17)	214(15)	109(13)	14(10)	-117(12)
C(02Y)	89(7)	70(7)	93(8)	24(6)	12(6)	-9(6)
C(02Z)	120(5)	87(4)	81(4)	-2(3)	-22(4)	-36(3)
C(030)	93(8)	95(9)	82(8)	-3(6)	-4(7)	-38(7)
C(032)	109(10)	89(9)	131(13)	48(9)	-22(9)	-31(8)
C(033)	115(10)	107(10)	65(7)	-4(6)	9(7)	-40(8)
C(034)	53(6)	128(11)	94(9)	18(8)	5(6)	-16(6)
C(035)	95(9)	95(9)	97(9)	2(7)	-8(7)	-42(7)
O(036)	230(13)	173(11)	121(7)	-14(7)	9(8)	49(9)
C(037)	132(3)	130(4)	171(5)	52(3)	-39(3)	-46(3)
N(038)	132(3)	130(4)	171(5)	52(3)	-39(3)	-46(3)
C(01Y)	92(5)	76(4)	122(10)	-15(5)	-19(5)	-33(3)
C(03P)	92(5)	76(4)	122(10)	-15(5)	-19(5)	-33(3)
C(04T)	92(5)	76(4)	122(10)	-15(5)	-19(5)	-33(3)
C(03B)	92(5)	76(4)	122(10)	-15(5)	-19(5)	-33(3)
C(040)	92(5)	76(4)	122(10)	-15(5)	-19(5)	-33(3)
C(03Q)	92(5)	76(4)	122(10)	-15(5)	-19(5)	-33(3)
C(03D)	69(7)	89(8)	97(9)	11(7)	-18(6)	-13(6)
N(03G)	151(11)	137(11)	82(8)	3(7)	-11(8)	-11(9)
N(03H)	222(16)	97(9)	135(12)	45(9)	-32(11)	-46(10)
C(03J)	158(11)	111(7)	111(9)	-18(5)	11(8)	-88(7)
C(03K)	132(12)	78(9)	161(15)	6(9)	51(11)	-35(9)
C(03L)	73(7)	92(9)	122(11)	16(8)	-3(7)	-12(7)
C(03M)	88(9)	106(11)	114(11)	31(9)	-2(8)	6(8)
C(03N)	138(4)	153(4)	149(4)	56(3)	37(3)	12(3)
N(03R)	127(10)	172(13)	103(9)	0(9)	9(7)	-56(10)
C(03S)	82(8)	116(10)	75(8)	2(7)	-1(6)	-16(8)
C(03V)	183(15)	97(10)	78(9)	5(7)	-4(9)	-66(10)
C(03W)	86(8)	80(8)	91(9)	1(6)	-18(6)	-30(6)
O(03Y)	350(20)	102(10)	195(15)	-2(9)	100(15)	-61(12)
C(041)	64(7)	83(8)	121(10)	14(7)	-4(7)	-13(6)
C(042)	118(11)	63(8)	151(14)	14(8)	41(10)	-4(7)
N(044)	138(4)	153(4)	149(4)	56(3)	37(3)	12(3)
O(045)	128(9)	265(16)	233(14)	-157(12)	0(9)	-38(10)
N(046)	138(4)	153(4)	149(4)	56(3)	37(3)	12(3)
N(047)	216(15)	86(8)	137(11)	4(7)	-19(10)	-49(9)
C(049)	132(3)	130(4)	171(5)	52(3)	-39(3)	-46(3)
C(04A)	132(3)	130(4)	171(5)	52(3)	-39(3)	-46(3)
N(04B)	187(15)	120(11)	190(16)	-8(11)	-3(13)	-10(11)
C(04C)	98(9)	135(12)	108(11)	8(9)	-21(8)	-52(9)
C(04D)	194(18)	185(19)	55(8)	20(10)	15(10)	-68(15)
C(04F)	138(4)	153(4)	149(4)	56(3)	37(3)	12(3)
C(04G)	132(3)	130(4)	171(5)	52(3)	-39(3)	-46(3)
C(04I)	157(6)	138(6)	173(7)	13(5)	0(5)	-20(5)
C(04J)	113(10)	132(13)	106(11)	-13(9)	9(9)	-47(10)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for FK276. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(04K)	170(17)	135(14)	200(20)	1(13)	32(15)	-99(14)
N(04L)	219(13)	242(15)	119(7)	10(8)	7(7)	-137(12)
O(04M)	184(11)	232(14)	226(12)	50(11)	-23(9)	-123(10)
O(04O)	319(17)	320(20)	128(8)	47(11)	-21(9)	-184(16)
C(04P)	154(13)	86(9)	99(10)	11(8)	-11(9)	-53(9)
N(04Q)	196(14)	152(10)	122(10)	-56(8)	6(10)	-30(10)
C(04S)	139(12)	111(11)	87(10)	34(8)	0(9)	9(10)
O(04V)	169(12)	290(20)	166(13)	71(13)	20(10)	-30(13)
C(04X)	138(4)	153(4)	149(4)	56(3)	37(3)	12(3)
C(04Z)	157(6)	138(6)	173(7)	13(5)	0(5)	-20(5)
C(050)	96(10)	156(15)	121(12)	-20(10)	5(9)	-64(10)
C(051)	98(9)	94(10)	135(13)	58(9)	-20(8)	-16(8)
C(052)	85(8)	68(8)	166(14)	20(8)	13(9)	-22(7)
O(053)	310(20)	490(30)	153(13)	-113(16)	0(13)	-270(20)
C(054)	154(15)	183(19)	159(17)	14(14)	-53(13)	-126(15)
C(055)	230(19)	84(10)	87(10)	-3(8)	-23(11)	-34(11)
C(056)	138(4)	153(4)	149(4)	56(3)	37(3)	12(3)
C(05A)	125(12)	79(9)	176(16)	20(10)	-22(11)	-21(9)
C(05B)	165(19)	190(20)	170(20)	-74(16)	-26(16)	-12(17)
C(05C)	138(4)	153(4)	149(4)	56(3)	37(3)	12(3)
C(05D)	237(9)	178(7)	244(9)	42(7)	-3(7)	-52(6)
C(05F)	280(30)	102(12)	131(15)	20(11)	-28(16)	-90(15)
O(05H)	172(13)	231(17)	190(15)	-78(12)	30(11)	-36(12)
O(05I)	214(11)	199(11)	273(14)	92(11)	-145(10)	-62(9)
C(05J)	195(18)	136(8)	173(15)	-27(9)	47(14)	-41(11)
C(05M)	102(12)	220(20)	168(18)	-52(16)	1(11)	-43(13)
C(05N)	134(12)	144(11)	151(10)	-43(7)	-2(8)	-54(9)
N(05O)	138(4)	153(4)	149(4)	56(3)	37(3)	12(3)
C(05P)	156(14)	140(14)	79(10)	11(9)	12(9)	-2(11)
C(05R)	410(40)	104(13)	101(13)	-1(10)	61(17)	-89(17)
C(05W)	132(3)	130(4)	171(5)	52(3)	-39(3)	-46(3)
C(05X)	157(6)	138(6)	173(7)	13(5)	0(5)	-20(5)
C(05Y)	132(3)	130(4)	171(5)	52(3)	-39(3)	-46(3)
C(05Z)	210(20)	260(30)	93(13)	-30(15)	-70(14)	10(20)
C(061)	237(9)	178(7)	244(9)	42(7)	-3(7)	-52(6)
C(065)	157(6)	138(6)	173(7)	13(5)	0(5)	-20(5)
C(066)	178(14)	153(10)	158(10)	-56(9)	-24(10)	-37(11)
C(067)	132(3)	130(4)	171(5)	52(3)	-39(3)	-46(3)
C(068)	157(6)	138(6)	173(7)	13(5)	0(5)	-20(5)
C(069)	237(9)	178(7)	244(9)	42(7)	-3(7)	-52(6)
C(06C)	138(4)	153(4)	149(4)	56(3)	37(3)	12(3)
C(06E)	138(4)	153(4)	149(4)	56(3)	37(3)	12(3)
C(06O)	237(9)	178(7)	244(9)	42(7)	-3(7)	-52(6)
C(06R)	132(3)	130(4)	171(5)	52(3)	-39(3)	-46(3)
C(06Y)	237(9)	178(7)	244(9)	42(7)	-3(7)	-52(6)
C(073)	138(4)	153(4)	149(4)	56(3)	37(3)	12(3)
N(4)	96(8)	163(13)	130(12)	58(11)	-39(8)	-75(9)
O(2)	200(16)	260(20)	230(19)	-79(16)	-65(14)	-23(15)
O(5)	106(8)	247(17)	330(20)	159(18)	-63(11)	-89(10)
N(7)	132(3)	130(4)	171(5)	52(3)	-39(3)	-46(3)
N(3)	84(7)	85(7)	63(5)	-26(5)	-8(5)	-33(5)
N(2)	84(7)	87(8)	70(9)	-34(6)	-17(5)	-32(5)
C(27)	157(6)	138(6)	173(7)	13(5)	0(5)	-20(5)
C(28)	157(6)	138(6)	173(7)	13(5)	0(5)	-20(5)
C(38)	157(6)	138(6)	173(7)	13(5)	0(5)	-20(5)
N(26)	237(9)	178(7)	244(9)	42(7)	-3(7)	-52(6)
N(6)	237(9)	178(7)	244(9)	42(7)	-3(7)	-52(6)
C(50)	237(9)	178(7)	244(9)	42(7)	-3(7)	-52(6)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for FK276. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(30)	237(9)	178(7)	244(9)	42(7)	-3(7)	-52(6)
C(41)	237(9)	178(7)	244(9)	42(7)	-3(7)	-52(6)
O(25)	540(40)	370(30)	186(18)	160(20)	-120(20)	-210(30)
N(31)	84(7)	87(8)	70(9)	-34(6)	-17(5)	-32(5)
N(41)	84(7)	85(7)	63(5)	-26(5)	-8(5)	-33(5)
N(5)	111(7)	81(6)	76(6)	-18(5)	-36(6)	-44(4)
N(43)	85(9)	87(9)	73(6)	-18(6)	-21(6)	-31(6)
C(7)	92(5)	76(4)	122(10)	-15(5)	-19(5)	-33(3)
C(57)	92(5)	76(4)	122(10)	-15(5)	-19(5)	-33(3)
C(61)	92(5)	76(4)	122(10)	-15(5)	-19(5)	-33(3)
C(45)	92(5)	76(4)	122(10)	-15(5)	-19(5)	-33(3)
C(6)	92(5)	76(4)	122(10)	-15(5)	-19(5)	-33(3)
C(39)	92(5)	76(4)	122(10)	-15(5)	-19(5)	-33(3)
C(10)	106(4)	70(4)	72(4)	-15(3)	-36(3)	-51(3)
C(33)	116(4)	82(4)	75(4)	-9(3)	-30(3)	-40(3)
C(01L)	118(4)	85(3)	75(4)	-8(3)	-29(3)	-37(3)
C(9)	109(11)	141(15)	87(17)	0(13)	-5(12)	-39(11)
C(69)	150(7)	113(6)	84(4)	8(4)	-13(4)	-7(5)
C(8)	118(4)	85(3)	75(4)	-8(3)	-29(3)	-37(3)
C(26)	102(11)	210(20)	210(20)	107(19)	9(13)	12(13)
N(10)	450(15)	339(14)	184(8)	-104(9)	102(9)	-263(12)
O(16)	450(15)	339(14)	184(8)	-104(9)	102(9)	-263(12)
O(1)	418(15)	212(12)	148(8)	4(7)	-64(9)	-6(10)
N(0AA)	418(15)	212(12)	148(8)	4(7)	-64(9)	-6(10)
O(6A)	418(15)	212(12)	148(8)	4(7)	-64(9)	-6(10)
O(10A)	450(15)	339(14)	184(8)	-104(9)	102(9)	-263(12)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for FK276.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
H(00Z)	165	-1556	11737	124
H(01C)	684	30	12418	93
H(01D)	626	32	13081	93
H(01E)	6337	-795	16577	103
H(01F)	6231	-114	16514	103
H(01G)	3658	318	17362	97
H(01H)	3990	-350	17402	97
H(01I)	5029	-399	16237	102
H(01J)	4978	-772	16791	102
H(011)	3711	-979	16546	95
H(01S)	2827	-1099	15827	98
H(03Z)	1829	560	15956	117
H(02R)	2713	680	16674	118
H(01K)	-331	-1197	13199	96
H(01L)	-767	-560	13301	96
H(01M)	-742	387	13056	101
H(01O)	-282	795	12676	101
H(026)	2081	326	13884	122
H(02S)	1082	1084	13647	129
H(03)	1636	1951	14994	136
H(0AA)	2635	1194	15231	142
H(01A)	7757	1960	9831	111
H(01B)	7372	2611	9734	111
H(01N)	5502	3769	9750	94
H(03A)	4550	4574	9573	106
H(04U)	3833	4581	11179	132

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for FK276.

	x	y	z	U(eq)
H(04Y)	4785	3777	11356	140
H(01P)	749	-1398	12753	118
H(01Q)	1301	-899	12786	118
H(031)	3371	3444	9777	101
H(027)	4135	3256	8969	101
H(02V)	2917	4674	8246	101
H(048)	2152	4862	9054	101
H(1)	3174	3714	9759	101
H(35)	4080	3420	9042	101
H(48)	2938	4664	8046	101
H(46)	2031	4958	8763	101
H(02X)	-208	47	13966	107
H(01R)	638	94	14723	114
H(02T)	1726	-1516	14416	122
H(02W)	880	-1563	13659	123
H(01U)	-1197	-404	10987	141
H(01V)	4678	1400	17635	137
H(02A)	7320	2111	8028	99
H(02B)	7641	2714	8063	99
H(02U)	7100	-2038	16056	123
H(02Y)	7803	-2554	16176	123
H(02C)	603	7396	10367	113
H(02D)	797	7447	9722	113
H(02E)	573	7462	10320	113
H(02F)	842	7384	9688	113
H(02Z)	6739	629	18004	146
H(02G)	-745	5033	11861	119
H(02H)	-129	4609	12220	119
H(02I)	-731	5035	11834	119
H(02J)	-143	4604	12212	119
H(02)	7317	-1288	17598	119
H	6703	-1704	17806	119
H(023)	5440	-942	15340	115
H(01Z)	4407	-186	15171	119
H(043)	3301	-1207	14190	133
H(1AA)	4334	-1964	14359	139
H(2AA)	7369	-2419	17164	126
HA	7934	-1996	16895	126
H(3AA)	4198	542	16263	129
HB	5135	586	16335	129
H(4AA)	621	2059	13697	136
HC	897	2440	14178	136
H(5AA)	-1903	332	12762	101
HD	-2147	280	12131	101
H(02P)	5895	1726	11619	149
H(4T)	1082	4237	11937	107
H(37)	2064	4010	11251	107
H(20)	771	5118	10193	107
H(03I)	-212	5345	10878	107
H(2)	-424	5348	11036	107
H(4)	1384	4347	11831	107
H(04R)	2104	4218	10998	107
H(3)	296	5219	10203	107
H(02K)	6488	2583	7432	101
H(02L)	5967	2729	7981	101
H(02O)	6353	3205	10484	113
H(02Q)	6018	3209	11106	113
H(02M)	6296	3221	10437	113
H(02N)	6121	3164	11081	113

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for FK276.

	x	y	z	U(eq)
H(03B)	4956	2230	10034	105
H(03C)	4810	2913	9965	105
H(6AA)	-812	2214	12945	130
HE	-1522	2739	12964	130
H(7AA)	6149	-1815	15054	112
HF	5773	-2215	14630	112
H(03F)	4208	3395	7969	110
H(03G)	3738	3957	7684	110
H(03D)	3765	3914	7662	110
H(03E)	4208	3393	8024	110
H(03H)	-2383	6278	12582	111
H(03J)	-1812	6141	12056	111
H(03K)	-556	6413	9454	171
H(03L)	412	6333	9465	171
H(038)	-559	7777	8670	171
H(03P)	1143	6539	10886	113
H(04T)	2230	5807	10985	113
H(040)	2831	6005	9373	113
H(03Q)	1743	6737	9275	113
H(8AA)	-891	1031	11765	102
HG	-99	565	11711	102
H(03M)	19	4703	13614	149
H(03N)	7162	852	10593	179
H(03O)	243	6122	11847	144
H(03R)	-646	5984	11734	144
H(9AA)	4399	1473	16605	146
HH	3850	1159	17018	146
H(03S)	8108	2263	8922	115
H(03T)	7562	1763	8867	115
H(0BA)	-2448	2138	12757	126
HI	-1773	2131	12285	126
H(03U)	6482	4088	8072	181
H(03V)	6684	3518	8432	181
H(1BA)	5625	-1031	17492	109
HJ	6110	-802	17986	109
H(03W)	5049	2730	11409	138
H(03X)	4393	2743	10928	138
H(03Y)	6102	2908	9625	101
HK	5670	2479	9264	101
H(04S)	-2102	1264	11984	107
H(04V)	-2715	1176	12480	107
H(04W)	1064	-657	11812	134
H(04X)	1396	-1325	11849	134
H(046)	4441	4466	6633	181
H(047)	5935	-3608	14656	172
H(04A)	-1624	6680	10141	171
H(04B)	-1548	6708	10801	171
H(04C)	-2048	8088	8551	171
H(04D)	-2612	7607	8636	171
H(04Z)	7532	-3935	15805	200
H(04)	7252	-307	17695	132
HL	7422	-442	17055	132
H(04E)	4678	1786	10810	169
H(04F)	4555	1887	11461	169
H(04G)	5460	4059	8708	181
H(04H)	5335	3432	8521	181
H(04I)	-336	6312	10375	171
H(04J)	-243	6859	10737	171
H(2BA)	5872	-1783	15951	187



Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for FK276.

	x	y	z	U(eq)
HM	5000	-1942	16098	187
H(04K)	-2820	7028	12010	137
H(04L)	-2215	7307	12399	137
H(3BA)	5471	1896	17147	193
HN	5825	1355	16778	193
H(04M)	5789	1475	9595	131
H(04N)	6470	1498	9130	131
H(04Q)	-1560	5932	13966	187
H(4BA)	378	-177	11091	138
HO	-48	-364	10546	138
H(04O)	5242	4800	7951	181
H(04P)	4341	4828	8178	181
H(5BA)	7534	-3397	16661	187
HP	6718	-3264	17014	187
H(6BA)	6906	467	16827	144
HQ	7637	450	17255	144
H(7BA)	-850	585	10921	131
HR	-1618	468	11276	131
H(05A)	-892	7673	11041	127
H(05B)	-1558	8199	10875	127
H(8BA)	6751	1496	17441	186
HS	6092	1482	17920	186
H(05C)	7432	1049	9731	159
H(05D)	6732	664	9642	159
H(05E)	6624	4360	7171	181
H(05F)	7356	4143	6762	181
H(05G)	-1912	7938	11703	151
H(05H)	-2524	7704	11292	151
H(05I)	545	5766	13760	213
H(05J)	762	5206	14146	213
H(05K)	7560	3709	7622	181
H(05L)	7476	3239	7160	181
H(9BA)	-154	1353	14153	261
HT	-926	1606	14493	261
H(05M)	6089	399	10615	199
H(05N)	5510	950	10396	199
H(05O)	-167	6592	12663	200
H(05P)	-782	6852	12191	200
H(05Q)	831	5765	12739	192
H(05R)	1159	5280	12302	192
H(05S)	-1200	7129	13150	167
H(05T)	-1925	6808	13359	167
H(05U)	6555	3493	6373	181
H(0CA)	-74	-1276	10899	153
HU	828	-1141	10953	153
H(05V)	5273	868	11326	239
H(05W)	6215	812	11461	239
H(05X)	440	7122	8888	171
H(05Y)	-115	6721	8595	171
H(1CA)	4398	-2341	15294	187
HV	4721	-2799	15764	187
H(05Z)	-2614	7142	9564	171
HW	-3277	7701	9616	171
H(05)	-341	5776	14548	228
HX	-647	5214	14311	228
H(06K)	-1464	1360	13802	261
H(06L)	-735	1471	13393	261
H(06M)	4478	-3330	14996	187
H(06N)	4936	-2943	14590	187

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for FK276.

	x	y	z	U(eq)
H(06A)	-281	6498	13619	193
H(06B)	-982	6738	14044	193
H(06C)	-1529	6910	8740	171
H(06D)	-1341	7282	8205	171
H(06O)	5933	-2285	16779	187
H(06P)	5565	-2798	16496	187
H(06Q)	-378	1924	15161	261
H(06R)	476	2131	15070	261
H(06E)	5709	5038	6716	181
H(06F)	5052	5044	6240	181
H(06G)	3848	4780	7315	181
H(06H)	4417	5266	7306	181
H(06S)	-3088	2969	13999	261
H(06T)	-2712	3012	13398	261
H(06I)	-2709	7988	10393	171
H(06J)	-2783	7330	10487	171
H(06U)	-2285	2173	14198	261
H(06V)	-2588	2100	13578	261
H(07A)	6379	4539	6016	181
H(07B)	5646	4196	5894	181
H(7)	-2411	8289	9370	171
H(27A)	6833	-4377	15161	187
H(27B)	6491	-4607	15723	187
H(28A)	5474	-4341	15023	187
H(28B)	5255	-4027	15606	187
H(38A)	6830	-4168	16576	187
H(38B)	6040	-3753	16376	187
H(26)	-2196	3764	13816	261
H(6A)	-419	3494	14843	261
H(50A)	48	2898	15368	261
H(50B)	-783	2680	15494	261
H(30A)	-2242	2880	14667	261
H(30B)	-2848	3480	14659	261
H(41A)	-1551	3923	14558	261
H(41B)	-1810	3755	15169	261
H(57)	1027	6706	10999	113
H(61)	1998	5929	11229	113
H(6)	2764	5834	9634	113
H(39)	1792	6611	9403	113
H(10)	5508	3938	9886	94
H(33)	4464	4705	9804	106
H(9)	3808	4458	11396	132
H(69)	4851	3692	11478	140
H(26A)	1350	4960	13224	214
H(26B)	823	4577	12879	214

Table 6. Torsion angles [ $^\circ$ ] for FK276.

Zn(01)-N(00D)-C(015)-C(01I)	50.0(10)	Zn(01)-N(01U)-C(051)-C(03D)	34.5(13)
Zn(01)-N(00D)-C(01F)-C(01T)	-173.6(8)	Zn(02)-O-N(10)-O(16)	28(4)
Zn(01)-N(00D)-C(01M)-C(042)	27.9(10)	Zn(02)-O-N(10)-O(10A)	176(3)
Zn(01)-N(00H)-C(01I)-C(015)	25.1(9)	Zn(02)-N(00L)-C(01B)-C(017)	173.0(6)
Zn(01)-N(00H)-C(02O)-C(041)	-161.3(9)	Zn(02)-N(00L)-C(01C)-C(019)	-23.1(9)
Zn(01)-N(00H)-C(03D)-C(051)	48.1(10)	Zn(02)-N(00L)-C(02I)-C(03K)	-47.2(11)
Zn(01)-N(00Z)-C(042)-C(01M)	49.3(11)	Zn(02)-N(00R)-C(019)-C(01C)	-51.1(11)
Zn(01)-N(00Z)-C(05P)-C(04S)	30.3(16)	Zn(02)-N(00R)-C(03S)-C(02E)	-164.9(9)
Zn(01)-N(01U)-C(04S)-C(05P)	44.2(15)	Zn(02)-N(00R)-C(04C)-C(05O)	-34.9(14)

Table 6. Torsion angles [°] for FK276.

Zn(02)-N(01V)-C(03K)-C(02I)	-27.9(11)	Zn(08)-N(02F)-C(06Y)-C(06O)	46(2)
Zn(02)-N(01V)-C(04K)-C(054)	-42.4(19)	Zn(08)-N(26)-C(30)-C(41)	61.0(15)
Zn(02)-N(02A)-C(050)-C(04C)	-49.8(14)	Zn(08)-N(6)-C(50)-C(069)	3(3)
Zn(02)-N(02A)-C(054)-C(04K)	-37.5(18)	Zn(08)-N(6)-C(41)-C(30)	47.4(18)
Zn(03)-N(00U)-C(02Z)-C(024)	168.2(10)	O(009)-C(025)-C(02Y)-N(044)	90.2(12)
Zn(03)-N(00U)-C(02Z)-C(8)	178.7(8)	O(00A)-C(02E)-C(03S)-N(00R)	-67.3(14)
Zn(03)-N(00U)-C(030)-C(03W)	-54.4(10)	N(00D)-C(015)-C(01I)-N(00H)	-53.5(11)
Zn(03)-N(00U)-C(03V)-C(04D)	-28.8(14)	N(00D)-C(01F)-C(01T)-C(02X)	89.0(10)
Zn(03)-N(010)-C(01K)-C(03L)	162.2(8)	N(00D)-C(01F)-C(01T)-C(02W)	-87.7(10)
Zn(03)-N(010)-C(03W)-C(030)	-25.2(11)	N(00D)-C(01M)-C(042)-N(00Z)	-55.4(13)
Zn(03)-N(010)-C(04P)-C(055)	-48.0(13)	N(00E)-N(00N)-C(01G)-C(01H)	0.2(10)
Zn(03)-N(02P)-C(04D)-C(03V)	-45.9(15)	N(00E)-N(00N)-C(01G)-C(02S)	-178.4(7)
Zn(03)-N(02P)-C(05R)-C(05F)	-31(2)	N(00E)-C(01D)-C(03C)-C(02K)	-177.7(6)
Zn(03)-N(03H)-C(055)-C(04P)	-38.1(16)	N(00H)-C(02O)-C(041)-O(00B)	-58.5(14)
Zn(03)-N(03H)-C(05F)-C(05R)	-43.7(18)	N(00H)-C(03D)-C(051)-N(01U)	-57.8(14)
Zn(04)-O(00J)-N(04L)-O(04M)	-174.8(14)	N(00K)-N(00O)-C(02G)-C(01Z)	-11.7(12)
Zn(04)-O(00J)-N(04L)-O(04O)	-9(3)	N(00K)-N(00O)-C(02G)-C(043)	172.6(7)
Zn(04)-N(00Y)-C(02D)-C(03X)	-177.8(12)	N(00K)-C(01O)-C(026)-C(02L)	-178.4(7)
Zn(04)-N(00Y)-C(02D)-C(02M)	-175.3(11)	N(00K)-C(01O)-C(03E)-C(03O)	178.5(7)
Zn(04)-N(00Y)-C(03J)-C(05J)	25.6(14)	N(00L)-C(01B)-C(017)-C(011)	80.1(9)
Zn(04)-N(00Y)-C(05M)-C(26)	49.1(16)	N(00L)-C(01B)-C(017)-C(02K)	-96.8(8)
Zn(04)-N(02N)-C(035)-C(04J)	179.3(9)	N(00L)-C(02I)-C(03K)-N(01V)	53.5(13)
Zn(04)-N(02N)-C(05J)-C(03J)	48.5(18)	N(00N)-N(00E)-C(01D)-C(01S)	-6.8(11)
Zn(04)-N(02N)-C(05N)-C(066)	23.9(15)	N(00N)-N(00E)-C(01D)-C(03C)	170.7(7)
Zn(04)-N(03G)-C(05B)-C(05Z)	52.3(17)	N(00N)-C(01G)-C(02S)-C(02W)	178.6(6)
Zn(04)-N(03G)-C(26)-C(05M)	26.4(17)	N(00O)-N(00K)-C(01O)-C(026)	-10.5(11)
Zn(04)-N(04Q)-C(05Z)-C(05B)	43.8(17)	N(00O)-N(00K)-C(01O)-C(03E)	171.0(7)
Zn(04)-N(04Q)-C(066)-C(05N)	52.0(18)	N(00O)-C(02G)-C(043)-C(03Z)	175.9(7)
Zn(05)-N(01E)-C(033)-C(02B)	174.8(8)	N(00R)-C(019)-C(01C)-N(00L)	51.9(13)
Zn(05)-N(01E)-C(04I)-C(068)	-28.8(16)	N(00R)-C(04C)-C(050)-N(02A)	59.4(17)
Zn(05)-N(01E)-C(05X)-C(065)	-45.2(17)	N(00U)-C(02Z)-C(8)-C(10)	-91.8(18)
Zn(05)-N(03R)-C(04Z)-C(38)	-24.7(17)	N(00U)-C(02Z)-C(8)-C(69)	78.3(15)
Zn(05)-N(03R)-C(068)-C(04I)	-49.2(17)	N(00U)-C(030)-C(03W)-N(010)	55.4(13)
Zn(05)-N(047)-C(065)-C(05X)	-24.0(16)	N(00U)-C(03V)-C(04D)-N(02P)	50.2(16)
Zn(05)-N(047)-C(28)-C(27)	-35.9(18)	N(00W)-C(05D)-C(061)-N(02F)	-32(3)
Zn(05)-N(04B)-C(27)-C(28)	-35.9(19)	N(00W)-C(069)-C(50)-N(6)	3(4)
Zn(05)-N(04B)-C(38)-C(04Z)	-57.5(17)	N(00Y)-C(02D)-C(03X)-C(4T)	90.5(16)
Zn(06)-N(012)-C(034)-C(01P)	176.3(16)	N(00Y)-C(02D)-C(03X)-C(03I)	-82.2(19)
Zn(06)-N(012)-C(034)-C(5)	-176.0(16)	N(00Y)-C(02D)-C(02M)-C(2)	-97.6(13)
Zn(06)-N(012)-C(04F)-C(03N)	27.4(16)	N(00Y)-C(02D)-C(02M)-C(4)	87.9(19)
Zn(06)-N(012)-C(04X)-C(06E)	44.1(15)	N(00Y)-C(03J)-C(05J)-N(02N)	-52(2)
Zn(06)-O(036)-N(0AA)-O(1)	-167(3)	N(00Y)-C(05M)-C(26)-N(03G)	-53(2)
Zn(06)-O(036)-N(0AA)-O(6A)	5(4)	N(010)-C(01K)-C(03L)-O(009)	59.9(13)
Zn(06)-N(044)-C(05C)-C(056)	17.1(17)	N(010)-C(04P)-C(055)-N(03H)	59.8(17)
Zn(06)-N(046)-C(06C)-C(073)	28.7(19)	N(012)-C(04X)-C(06E)-N(046)	-51(2)
Zn(06)-N(046)-C(06E)-C(04X)	26.0(18)	N(013)-N(014)-C(11)-C(03A)	-176.3(19)
Zn(06)-N(05O)-C(073)-C(06C)	34.4(17)	N(013)-N(014)-C(11)-C(04U)	8(3)
Zn(07)-N(016)-C(029)-C(01Y)	-169.9(9)	N(013)-C(45)-C(6)-C(39)	-177(2)
Zn(07)-N(016)-C(029)-C(7)	178.8(15)	N(014)-N(013)-C(45)-C(61)	176.3(19)
Zn(07)-N(016)-C(037)-C(05W)	45.0(14)	N(014)-N(013)-C(45)-C(6)	-6(3)
Zn(07)-N(016)-C(04G)-C(049)	22.1(17)	N(014)-C(11)-C(04U)-C(04Y)	176(2)
Zn(07)-N(01X)-C(049)-C(04G)	51.4(16)	C(015)-N(00D)-C(01F)-C(01T)	-56.1(13)
Zn(07)-N(01X)-C(052)-C(05A)	172.1(8)	C(015)-N(00D)-C(01M)-C(042)	-83.1(12)
Zn(07)-N(01X)-C(06R)-C(05Y)	29.8(16)	N(016)-C(029)-C(01Y)-C(03P)	-86.9(17)
Zn(07)-N(038)-C(05W)-C(037)	31.1(15)	N(016)-C(029)-C(01Y)-C(03Q)	94.5(17)
Zn(07)-N(038)-C(067)-C(04A)	41.4(13)	N(016)-C(029)-C(7)-C(57)	-83(2)
Zn(08)-N(00W)-C(02J)-C(01J)	178.0(9)	N(016)-C(029)-C(7)-C(39)	91.2(19)
Zn(08)-N(00W)-C(05D)-C(061)	29(3)	N(016)-C(037)-C(05W)-N(038)	-52.6(18)
Zn(08)-N(00W)-C(069)-C(50)	-8(2)	C(019)-N(00R)-C(03S)-C(02E)	76.2(14)
Zn(08)-N(02F)-C(032)-C(03M)	-166.8(10)	C(019)-N(00R)-C(04C)-C(050)	76.9(17)
Zn(08)-N(02F)-C(061)-C(05D)	16(2)	C(01B)-N(00L)-C(01C)-C(019)	-146.7(9)

Table 6. Torsion angles [°] for FK276.

C(01B)-N(00L)-C(02I)-C(03K)	72.3(14)	C(35)-C(5)-C(48)-C(46)	0.0
C(01B)-C(017)-C(011)-C(01S)	-176.9(6)	C(35)-C(5)-C(034)-N(012)	-90.6(19)
C(01B)-C(017)-C(02K)-C(03C)	177.0(6)	C(5)-C(48)-C(46)-C(23)	0.0
C(01C)-N(00L)-C(01B)-C(017)	-64.5(11)	C(48)-C(5)-C(034)-N(012)	96.0(17)
C(01C)-N(00L)-C(02I)-C(03K)	-163.0(11)	C(46)-C(23)-C(1)-C(35)	0.0
C(017)-C(011)-C(01S)-C(01D)	0.0	C(46)-C(23)-N(31)-N(41)	-173.7(18)
C(011)-C(017)-C(02K)-C(03C)	0.0	C(01T)-C(02X)-C(01H)-C(01G)	0.0
C(011)-C(01S)-C(01D)-N(00E)	177.3(7)	C(02X)-C(01T)-C(02W)-C(02S)	0.0
C(011)-C(01S)-C(01D)-C(03C)	0.0	C(02X)-C(01H)-C(01G)-N(00N)	-178.5(7)
C(01S)-C(01D)-C(03C)-C(02K)	0.0	C(02X)-C(01H)-C(01G)-C(02S)	0.0
C(01D)-N(00E)-N(00N)-C(01G)	-177.2(6)	C(01H)-C(01G)-C(02S)-C(02W)	0.0
C(01D)-C(03C)-C(02K)-C(017)	0.0	C(01G)-C(02S)-C(02W)-C(01T)	0.0
C(02K)-C(017)-C(011)-C(01S)	0.0	C(02W)-C(01T)-C(02X)-C(01H)	0.0
N(01E)-C(04I)-C(068)-N(03R)	56(2)	N(01U)-C(04S)-C(05P)-N(00Z)	-52.8(19)
N(01E)-C(05X)-C(065)-N(047)	48(2)	N(01V)-C(04K)-C(054)-N(02A)	56(2)
C(01F)-N(00D)-C(015)-C(01I)	-73.2(11)	N(01X)-C(049)-C(04G)-N(016)	-53(2)
C(01F)-N(00D)-C(01M)-C(042)	149.8(9)	N(01X)-C(052)-C(05A)-O(00Q)	72.5(17)
C(01F)-C(01T)-C(02X)-C(01H)	-176.7(7)	C(025)-O(009)-C(03L)-C(01K)	178.4(9)
C(01F)-C(01T)-C(02W)-C(02S)	176.8(6)	C(025)-C(02Y)-N(044)-Zn(06)	178.9(7)
C(01I)-N(00H)-C(02O)-C(041)	79.2(12)	C(025)-C(02Y)-N(044)-C(03N)	-66.1(15)
C(01I)-N(00H)-C(03D)-C(051)	162.9(10)	C(025)-C(02Y)-N(044)-C(05C)	59.5(17)
C(01O)-N(00K)-N(00O)-C(02G)	179.7(6)	C(028)-N(03R)-C(04Z)-C(38)	-148.4(15)
C(01O)-C(026)-C(02L)-C(01J)	0.0	C(028)-N(03R)-C(068)-C(04I)	72.1(19)
C(026)-C(01O)-C(03E)-C(03O)	0.0	C(029)-N(016)-C(037)-C(05W)	-80.1(15)
C(026)-C(02L)-C(01J)-C(03O)	0.0	C(029)-N(016)-C(04G)-C(049)	143.8(15)
C(026)-C(02L)-C(01J)-C(02J)	174.7(7)	C(029)-C(01Y)-C(03P)-C(04T)	-179(2)
C(02L)-C(01J)-C(03O)-C(03E)	0.0	C(029)-C(01Y)-C(03Q)-C(04O)	179(2)
C(02L)-C(01J)-C(02J)-N(00W)	99.1(11)	C(029)-C(7)-C(57)-C(61)	174(2)
C(01J)-C(03O)-C(03E)-C(01O)	0.0	C(029)-C(7)-C(39)-C(6)	-174(2)
C(03O)-C(01J)-C(02J)-N(00W)	-86.2(12)	C(02D)-N(00Y)-C(03J)-C(05J)	146.8(13)
C(03E)-C(01O)-C(026)-C(02L)	0.0	C(02D)-N(00Y)-C(05M)-C(26)	-74.1(17)
C(01K)-N(010)-C(03W)-C(03O)	-145.0(11)	C(02D)-C(03X)-C(4T)-C(37)	-173.3(19)
C(01K)-N(010)-C(04P)-C(055)	69.1(14)	C(02D)-C(03X)-C(03I)-C(20)	172(2)
C(024)-C(01N)-C(03A)-C(11)	0.0	C(02D)-C(02M)-C(4)-C(04R)	174(2)
C(01N)-C(024)-C(04Y)-C(04U)	0.0	C(02E)-O(00A)-C(02H)-C(028)	174.7(9)
C(01N)-C(024)-C(02Z)-N(00U)	-88.7(19)	N(02F)-C(032)-C(03M)-O(00B)	-61.3(17)
C(01N)-C(03A)-C(11)-N(014)	-176(2)	C(02B)-C(023)-C(01Z)-C(02G)	0.0
C(01N)-C(03A)-C(11)-C(04U)	0.0	C(023)-C(02B)-C(03Z)-C(043)	0.0
C(03A)-C(11)-C(04U)-C(04Y)	0.0	C(023)-C(02B)-C(033)-N(01E)	95.2(11)
C(11)-C(04U)-C(04Y)-C(024)	0.0	C(023)-C(01Z)-C(02G)-N(00O)	-175.5(8)
C(04Y)-C(024)-C(01N)-C(03A)	0.0	C(023)-C(01Z)-C(02G)-C(043)	0.0
C(04Y)-C(024)-C(02Z)-N(00U)	93.7(14)	C(01Z)-C(02G)-C(043)-C(03Z)	0.0
C(01M)-N(00D)-C(015)-C(01I)	164.3(9)	C(02G)-C(043)-C(03Z)-C(02B)	0.0
C(01M)-N(00D)-C(01F)-C(01T)	67.8(13)	C(03Z)-C(02B)-C(023)-C(01Z)	0.0
C(01R)-C(031)-C(027)-C(01P)	0.0	C(03Z)-C(02B)-C(033)-N(01E)	-86.1(11)
C(031)-C(01R)-C(048)-C(02V)	0.0	C(02H)-O(00A)-C(02E)-C(03S)	178.6(9)
C(031)-C(01R)-N(2)-N(3)	-173.9(18)	C(02H)-C(028)-N(03R)-Zn(05)	178.2(9)
C(031)-C(027)-C(01P)-C(02V)	0.0	C(02H)-C(028)-N(03R)-C(04Z)	-63.2(17)
C(031)-C(027)-C(01P)-C(034)	-178(2)	C(02H)-C(028)-N(03R)-C(068)	63.6(17)
C(027)-C(01P)-C(02V)-C(048)	0.0	C(02I)-N(00L)-C(01B)-C(017)	58.3(13)
C(027)-C(01P)-C(034)-N(012)	-90.1(18)	C(02I)-N(00L)-C(01C)-C(019)	88.6(11)
C(01P)-C(02V)-C(048)-C(01R)	0.0	C(02J)-N(00W)-C(05D)-C(061)	-90(3)
C(02V)-C(01P)-C(034)-N(012)	91.5(19)	C(02J)-N(00W)-C(069)-C(50)	112(2)
C(048)-C(01R)-C(031)-C(027)	0.0	C(02J)-C(01J)-C(03O)-C(03E)	-174.5(7)
C(048)-C(01R)-N(2)-N(3)	6(3)	N(02N)-C(035)-C(04J)-O(00Q)	80.8(15)
C(23)-C(1)-C(35)-C(5)	0.0	N(02N)-C(05N)-C(066)-N(04Q)	-53(2)
C(23)-N(31)-N(41)-C(44)	-175.1(19)	C(02O)-N(00H)-C(01I)-C(015)	146.9(8)
C(1)-C(23)-C(46)-C(48)	0.0	C(02O)-N(00H)-C(03D)-C(051)	-73.8(14)
C(1)-C(23)-N(31)-N(41)	3(3)	O(02R)-N(00T)-O(02C)-Zn(03)	-179.8(14)
C(1)-C(35)-C(5)-C(48)	0.0	C(03X)-C(4T)-C(37)-C(44)	0.0
C(1)-C(35)-C(5)-C(034)	-173(3)	C(4T)-C(03X)-C(03I)-C(20)	0.0

Table 6. Torsion angles [°] for FK276.

C(4T)-C(37)-C(44)-C(20)	0.0	N(03R)-C(028)-C(02H)-O(00A)	-83.8(14)
C(4T)-C(37)-C(44)-N(41)	-175(2)	N(03R)-C(04Z)-C(38)-N(04B)	55(2)
C(37)-C(44)-C(20)-C(03I)	0.0	C(03S)-N(00R)-C(019)-C(01C)	71.6(13)
C(37)-C(44)-N(41)-N(31)	177.3(18)	C(03S)-N(00R)-C(04C)-C(050)	-155.8(13)
C(44)-C(20)-C(03I)-C(03X)	0.0	C(03V)-N(00U)-C(02Z)-C(024)	-70.1(15)
C(20)-C(44)-N(41)-N(31)	3(3)	C(03V)-N(00U)-C(02Z)-C(8)	-59.6(13)
C(03I)-C(03X)-C(4T)-C(37)	0.0	C(03V)-N(00U)-C(030)-C(03W)	-168.9(9)
C(2)-C(02M)-C(4)-C(04R)	0.0	C(03W)-N(010)-C(01K)-C(03L)	-78.7(13)
C(02M)-C(2)-C(3)-C(19)	0.0	C(03W)-N(010)-C(04P)-C(055)	-162.1(11)
C(02M)-C(4)-C(04R)-C(19)	0.0	C(04I)-O(00B)-C(03M)-C(032)	-178.9(11)
C(4)-C(04R)-C(19)-C(3)	0.0	C(042)-N(00Z)-C(05P)-C(04S)	-83.7(16)
C(4)-C(04R)-C(19)-C(3)	178(2)	N(044)-C(03N)-C(04F)-N(012)	-54(2)
C(04R)-C(19)-C(3)-C(2)	0.0	N(046)-C(06C)-C(073)-N(05O)	-44(2)
C(04R)-C(19)-N(3)-N(2)	16(3)	C(049)-N(01X)-C(052)-C(05A)	-69.5(16)
C(19)-N(3)-N(2)-C(01R)	178.8(19)	C(049)-N(01X)-C(06R)-C(05Y)	-78.6(17)
C(3)-C(2)-C(02M)-C(02D)	-175.1(19)	N(04B)-C(27)-C(28)-N(047)	49(2)
C(3)-C(2)-C(02M)-C(4)	0.0	C(04C)-N(00R)-C(019)-C(01C)	-161.5(11)
C(3)-C(19)-N(3)-N(2)	-165.4(17)	C(04C)-N(00R)-C(03S)-C(02E)	-49.1(16)
C(02Y)-N(044)-C(05C)-C(056)	141.3(15)	C(04D)-N(02P)-C(05R)-C(05F)	90(2)
C(02Z)-N(00U)-C(030)-C(03W)	69.1(13)	C(04F)-N(012)-C(034)-C(01P)	67(2)
C(02Z)-N(00U)-C(03V)-C(04D)	-153.6(12)	C(04F)-N(012)-C(034)-C(5)	75(2)
C(02Z)-C(024)-C(01N)-C(03A)	-178(2)	C(04F)-N(012)-C(04X)-C(06E)	154.1(12)
C(02Z)-C(024)-C(04Y)-C(04U)	178(2)	C(04F)-C(03N)-N(044)-Zn(06)	44.9(15)
C(030)-N(00U)-C(02Z)-C(024)	51.3(16)	C(04F)-C(03N)-N(044)-C(02Y)	-76.0(18)
C(030)-N(00U)-C(02Z)-C(8)	61.8(14)	C(04F)-C(03N)-N(044)-C(05C)	154.8(12)
C(030)-N(00U)-C(03V)-C(04D)	81.2(14)	C(04G)-N(016)-C(029)-C(01Y)	73.6(16)
C(032)-N(02F)-C(061)-C(05D)	133.5(18)	C(04G)-N(016)-C(029)-C(7)	62(2)
C(032)-N(02F)-C(06Y)-C(06O)	-72(2)	C(04G)-N(016)-C(037)-C(05W)	155.8(11)
C(033)-N(01E)-C(04I)-C(068)	-146.0(14)	C(04I)-N(01E)-C(033)-C(02B)	-70.8(15)
C(033)-N(01E)-C(05X)-C(065)	76.5(17)	C(04I)-N(01E)-C(05X)-C(065)	-158.8(13)
C(033)-C(02B)-C(023)-C(01Z)	178.7(7)	C(04J)-O(00Q)-C(05A)-C(052)	177.7(13)
C(033)-C(02B)-C(03Z)-C(043)	-178.6(7)	C(04K)-N(01V)-C(03K)-C(02I)	90.7(14)
C(034)-N(012)-C(04F)-C(03N)	140.3(14)	C(04P)-N(010)-C(01K)-C(03L)	49.1(13)
C(034)-N(012)-C(04X)-C(06E)	-70.7(17)	C(04P)-N(010)-C(03W)-C(030)	85.1(12)
C(034)-C(01P)-C(02V)-C(048)	178(2)	C(04S)-N(01U)-C(051)-C(03D)	-82.1(15)
C(034)-C(5)-C(48)-C(46)	174(3)	C(04X)-N(012)-C(034)-C(01P)	-71(2)
C(035)-N(02N)-C(05J)-C(03J)	-77.4(19)	C(04X)-N(012)-C(034)-C(5)	-63(2)
C(035)-N(02N)-C(05N)-C(066)	151.6(14)	C(04X)-N(012)-C(04F)-C(03N)	-84.4(19)
C(037)-N(016)-C(029)-C(01Y)	-47.9(16)	C(04Z)-N(03R)-C(068)-C(04I)	-159.6(14)
C(037)-N(016)-C(029)-C(7)	-59(2)	C(050)-N(02A)-C(054)-C(04K)	79.4(19)
C(037)-N(016)-C(04G)-C(049)	-90.8(18)	C(051)-N(01U)-C(04S)-C(05P)	160.9(12)
C(01Y)-C(03P)-C(04T)-C(03B)	0.0	C(052)-N(01X)-C(049)-C(04G)	-74.3(18)
C(03P)-C(01Y)-C(03Q)-C(040)	0.0	C(052)-N(01X)-C(06R)-C(05Y)	154.6(12)
C(03P)-C(04T)-C(03B)-C(040)	0.0	C(054)-N(02A)-C(050)-C(04C)	-166.9(12)
C(03P)-C(04T)-C(03B)-N(43)	-174(2)	C(055)-N(03H)-C(05F)-C(05R)	-166.8(15)
C(04T)-C(03B)-C(040)-C(03Q)	0.0	C(056)-N(05O)-C(073)-C(06C)	-68.3(18)
C(04T)-C(03B)-N(43)-N(5)	-7(3)	C(05A)-O(00Q)-C(04J)-C(035)	-175.4(11)
C(03B)-C(040)-C(03Q)-C(01Y)	0.0	C(05B)-N(03G)-C(26)-C(05M)	-90.8(19)
C(040)-C(03B)-N(43)-N(5)	178.4(18)	C(05C)-C(056)-N(05O)-Zn(06)	65.0(13)
C(03Q)-C(01Y)-C(03P)-C(04T)	0.0	C(05C)-C(056)-N(05O)-C(073)	173.8(11)
C(03D)-N(00H)-C(01I)-C(015)	-87.6(11)	C(05D)-N(00W)-C(02J)-C(01J)	-67.2(16)
C(03D)-N(00H)-C(02O)-C(04I)	-43.5(16)	C(05D)-N(00W)-C(069)-C(50)	-125(2)
N(03G)-C(05B)-C(05Z)-N(04Q)	-66(2)	C(05F)-N(03H)-C(055)-C(04P)	82.7(17)
N(03H)-C(05F)-C(05R)-N(02P)	52(3)	O(05I)-N(00T)-O(02C)-Zn(03)	9.9(19)
C(03J)-N(00Y)-C(02D)-C(03X)	66.2(17)	C(05J)-N(02N)-C(035)-C(04J)	-60.9(17)
C(03J)-N(00Y)-C(02D)-C(02M)	68.6(16)	C(05J)-N(02N)-C(05N)-C(066)	-89.2(19)
C(03J)-N(00Y)-C(05M)-C(26)	160.1(13)	C(05M)-N(00Y)-C(02D)-C(03X)	-59.8(17)
C(03K)-N(01V)-C(04K)-C(054)	-160.0(16)	C(05M)-N(00Y)-C(02D)-C(02M)	-57.3(17)
C(03L)-O(009)-C(025)-C(02Y)	165.4(9)	C(05M)-N(00Y)-C(03J)-C(05J)	-84.7(16)
C(03M)-O(00B)-C(041)-C(02O)	171.0(9)	C(05N)-N(02N)-C(035)-C(04J)	58.4(16)
C(03N)-N(044)-C(05C)-C(056)	-92.3(18)	C(05N)-N(02N)-C(05J)-C(03J)	160.0(15)

Table 6. Torsion angles [°] for FK276.

N(05O)-C(056)-C(05C)-N(044)	-59.1(19)	C(01L)-N(5)-N(43)-C(03B)	177.0(19)
C(05P)-N(00Z)-C(042)-C(01M)	165.9(10)	C(01L)-C(9)-C(69)-C(8)	0.0
C(05R)-N(02P)-C(04D)-C(03V)	-167.0(12)	C(9)-C(69)-C(8)-C(02Z)	-170(2)
C(05W)-N(038)-C(067)-C(04A)	163.1(11)	C(9)-C(69)-C(8)-C(10)	0.0
C(05X)-N(01E)-C(033)-C(02B)	53.5(17)	C(8)-C(10)-C(33)-C(01L)	0.0
C(05X)-N(01E)-C(04I)-C(068)	87.1(18)	C(26)-N(03G)-C(05B)-C(05Z)	169.5(14)
C(05Z)-N(04Q)-C(066)-C(05N)	167.1(15)		
C(061)-N(02F)-C(032)-C(03M)	69.9(16)		
C(061)-N(02F)-C(06Y)-C(06O)	172.2(18)		
C(065)-N(047)-C(28)-C(27)	-159.3(15)		
C(066)-N(04Q)-C(05Z)-C(05B)	-71(2)		
C(067)-N(038)-C(05W)-C(037)	-92.5(17)		
C(067)-C(04A)-N(7)-Zn(07)	30.6(15)		
C(067)-C(04A)-N(7)-C(05Y)	-90.8(17)		
C(068)-N(03R)-C(04Z)-C(38)	84.5(19)		
C(069)-N(00W)-C(02J)-C(01J)	59.5(16)		
C(069)-N(00W)-C(05D)-C(061)	148(3)		
C(06C)-N(046)-C(06E)-C(04X)	-108.6(19)		
C(06E)-N(046)-C(06C)-C(073)	162.8(15)		
C(06O)-N(26)-C(30)-C(41)	162.8(16)		
C(06R)-N(01X)-C(049)-C(04G)	159.7(14)		
C(06R)-N(01X)-C(052)-C(05A)	55.1(15)		
C(06R)-C(05Y)-N(7)-Zn(07)	40.1(15)		
C(06R)-C(05Y)-N(7)-C(04A)	160.3(13)		
C(06Y)-N(02F)-C(032)-C(03M)	-50.3(19)		
C(06Y)-N(02F)-C(061)-C(05D)	-104(2)		
C(06Y)-C(06O)-N(26)-Zn(08)	15(3)		
C(06Y)-C(06O)-N(26)-C(30)	-80(3)		
N(7)-C(04A)-C(067)-N(038)	-48.2(17)		
N(7)-C(05Y)-C(06R)-N(01X)	-49.4(19)		
N(3)-C(19)-C(3)-C(2)	-179(2)		
N(2)-C(01R)-C(031)-C(027)	-180(2)		
N(2)-C(01R)-C(048)-C(02V)	180(2)		
C(27)-N(04B)-C(38)-C(04Z)	-168.5(13)		
C(28)-N(047)-C(065)-C(05X)	102.6(18)		
C(38)-N(04B)-C(27)-C(28)	77(2)		
N(26)-C(06O)-C(06Y)-N(02F)	-45(3)		
N(26)-C(30)-C(41)-N(6)	-86(2)		
C(50)-N(6)-C(41)-C(30)	-69(4)		
C(41)-N(6)-C(50)-C(069)	115(4)		
N(31)-C(23)-C(1)-C(35)	-176(2)		
N(31)-C(23)-C(46)-C(48)	176(2)		
N(41)-C(44)-C(20)-C(03I)	175(2)		
N(5)-C(01L)-C(9)-C(69)	-176(2)		
N(43)-C(03B)-C(040)-C(03Q)	175.2(19)		
N(43)-N(5)-C(01L)-C(33)	10(3)		
N(43)-N(5)-C(01L)-C(9)	-174(2)		
C(7)-C(57)-C(61)-C(45)	0.0		
C(57)-C(7)-C(39)-C(6)	0.0		
C(57)-C(61)-C(45)-N(013)	177(2)		
C(57)-C(61)-C(45)-C(6)	0.0		
C(61)-C(45)-C(6)-C(39)	0.0		
C(45)-N(013)-N(014)-C(11)	-179(2)		
C(45)-C(6)-C(39)-C(7)	0.0		
C(39)-C(7)-C(57)-C(61)	0.0		
C(10)-C(33)-C(01L)-N(5)	175(2)		
C(10)-C(33)-C(01L)-C(9)	0.0		
C(33)-C(10)-C(8)-C(02Z)	170(2)		
C(33)-C(10)-C(8)-C(69)	0.0		
C(33)-C(01L)-C(9)-C(69)	0.0		

## 10.3 NMR-Spektren

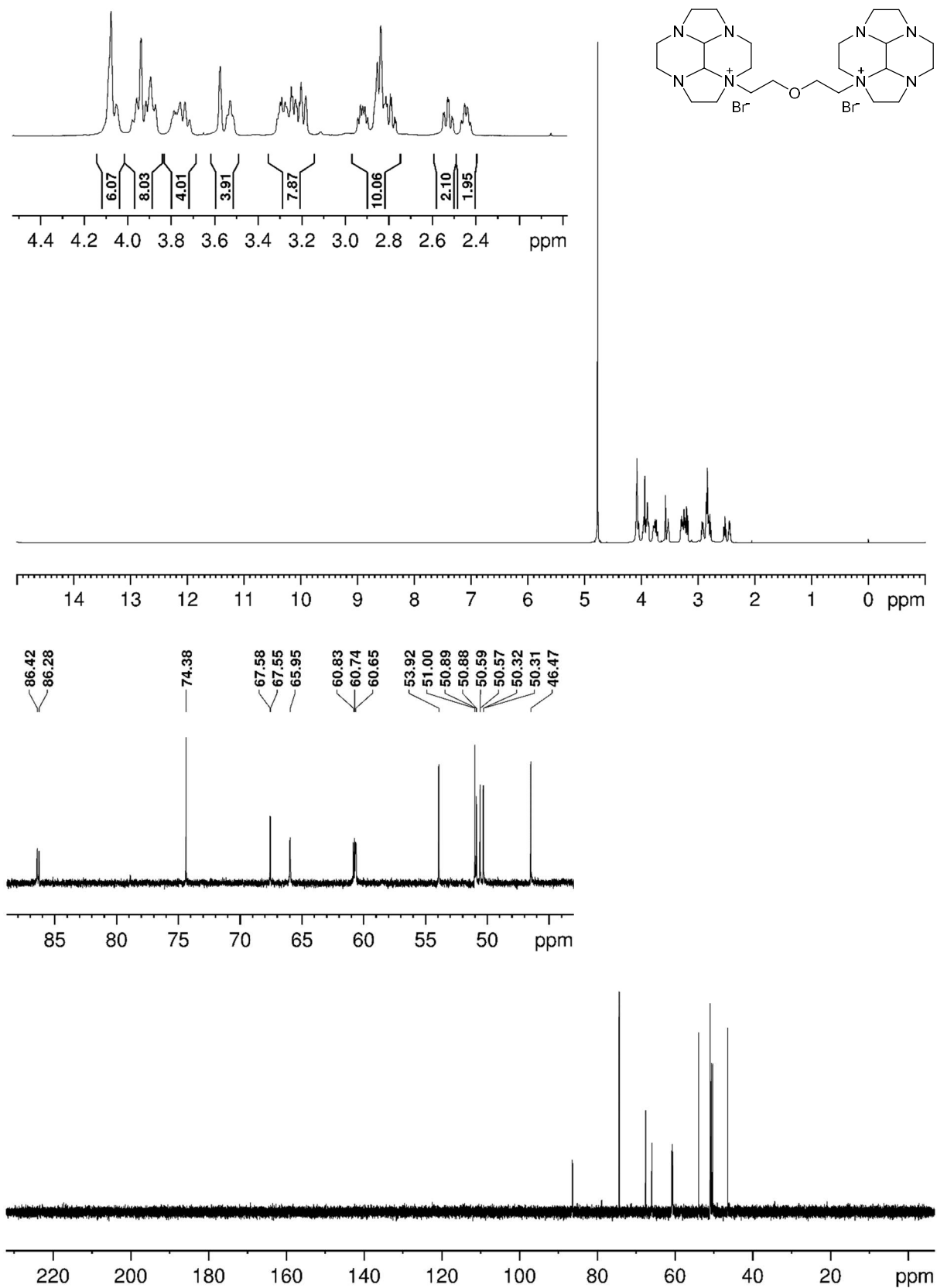
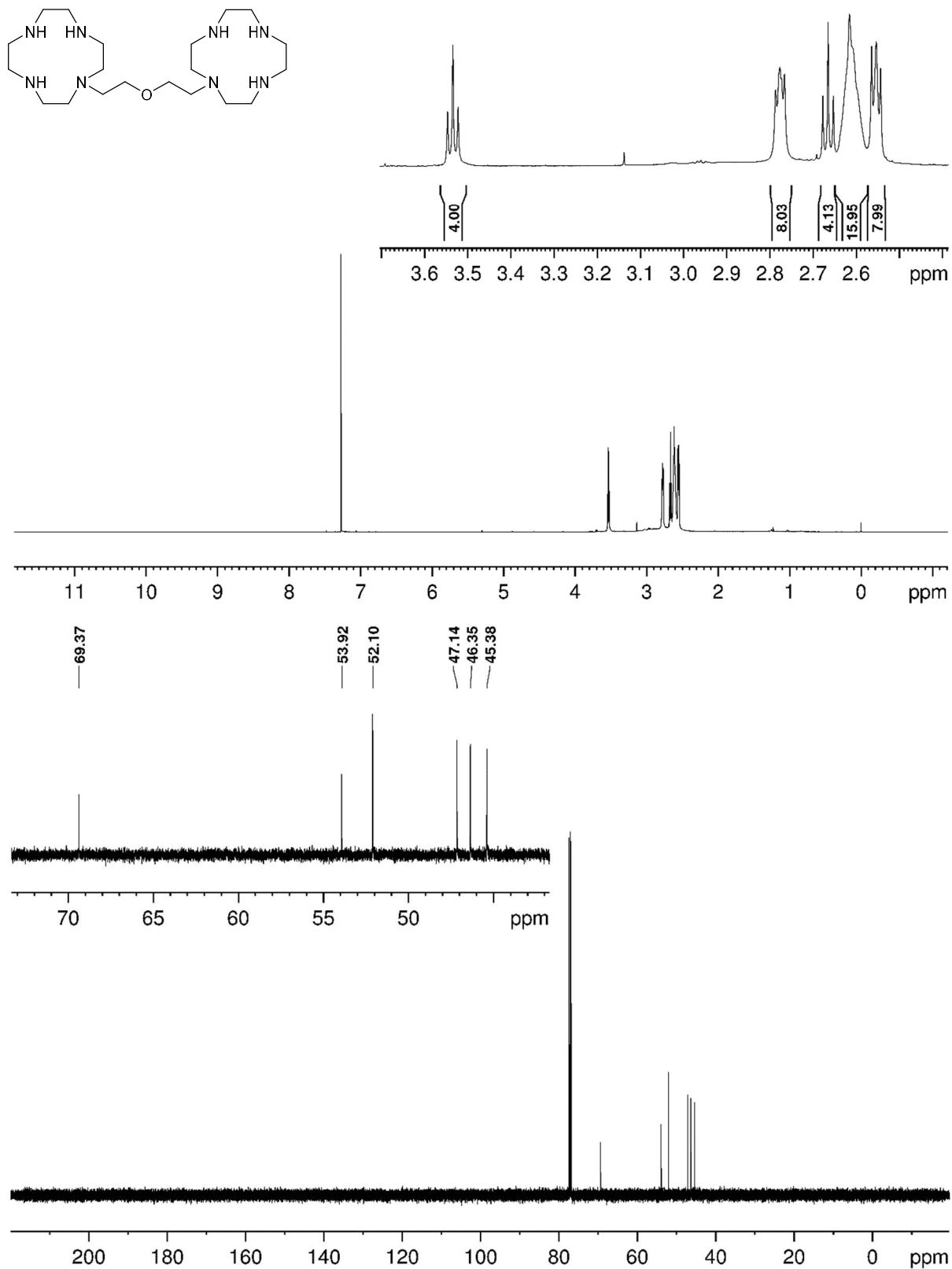


Abb. 10.1:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **19** bei 298 K in  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Abb. 10.2:**  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **20** bei 298 K in  $\text{CDCl}_3$ .



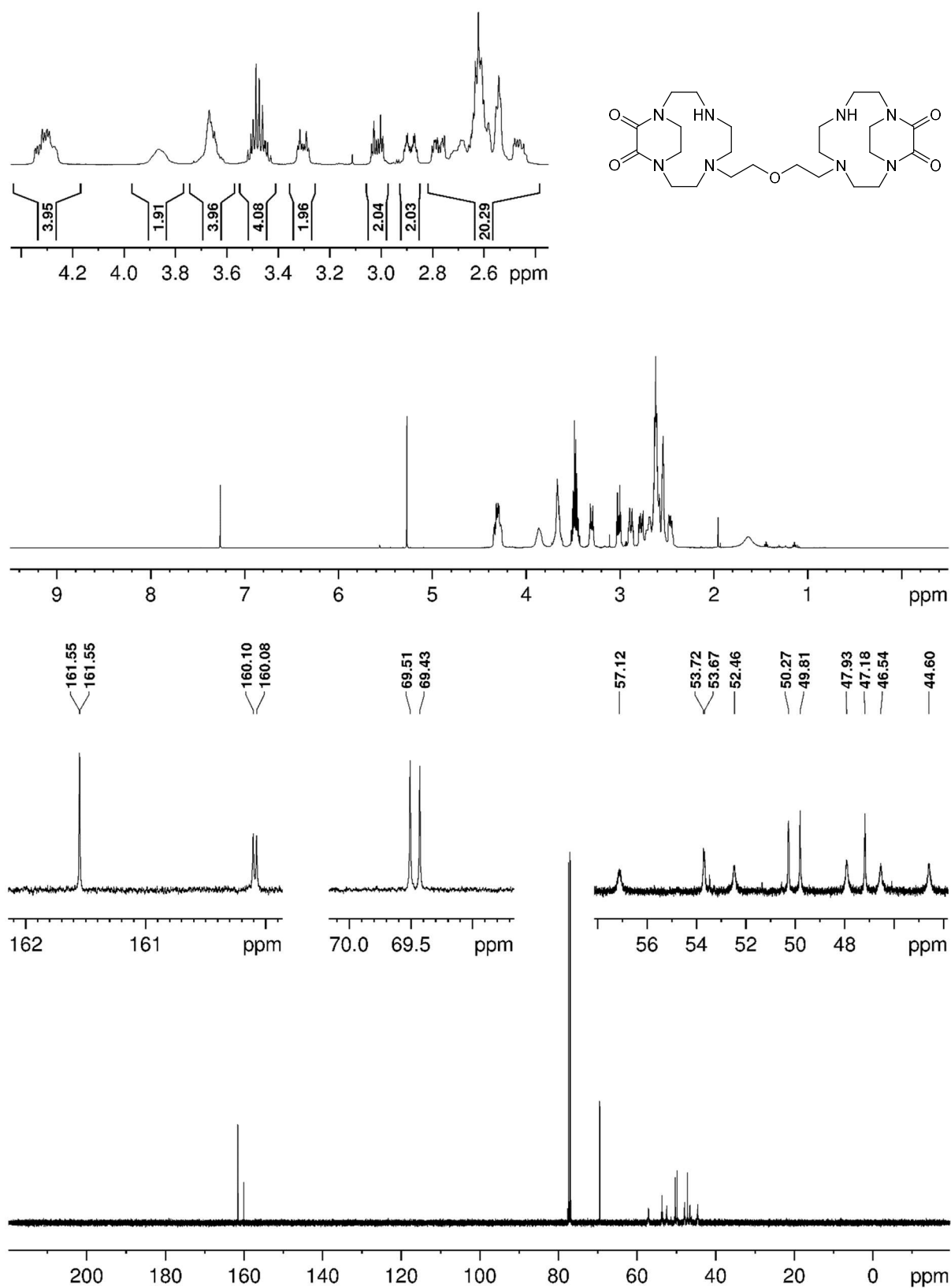


Abb. 10.3:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **17** bei 323 K in  $\text{CDCl}_3$ .

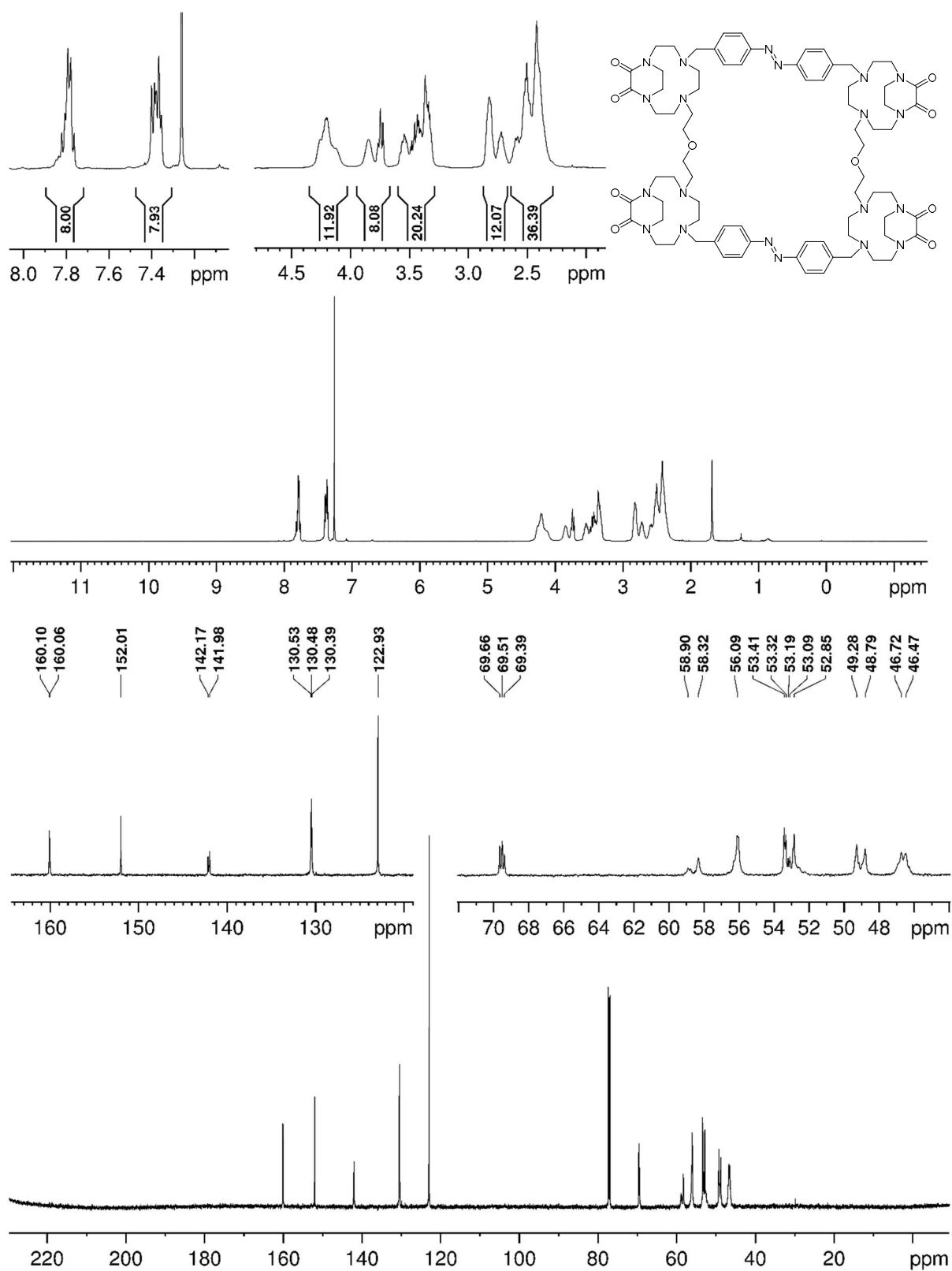


Abb. 10.4:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **12** bei 323 K in  $\text{CDCl}_3$ .

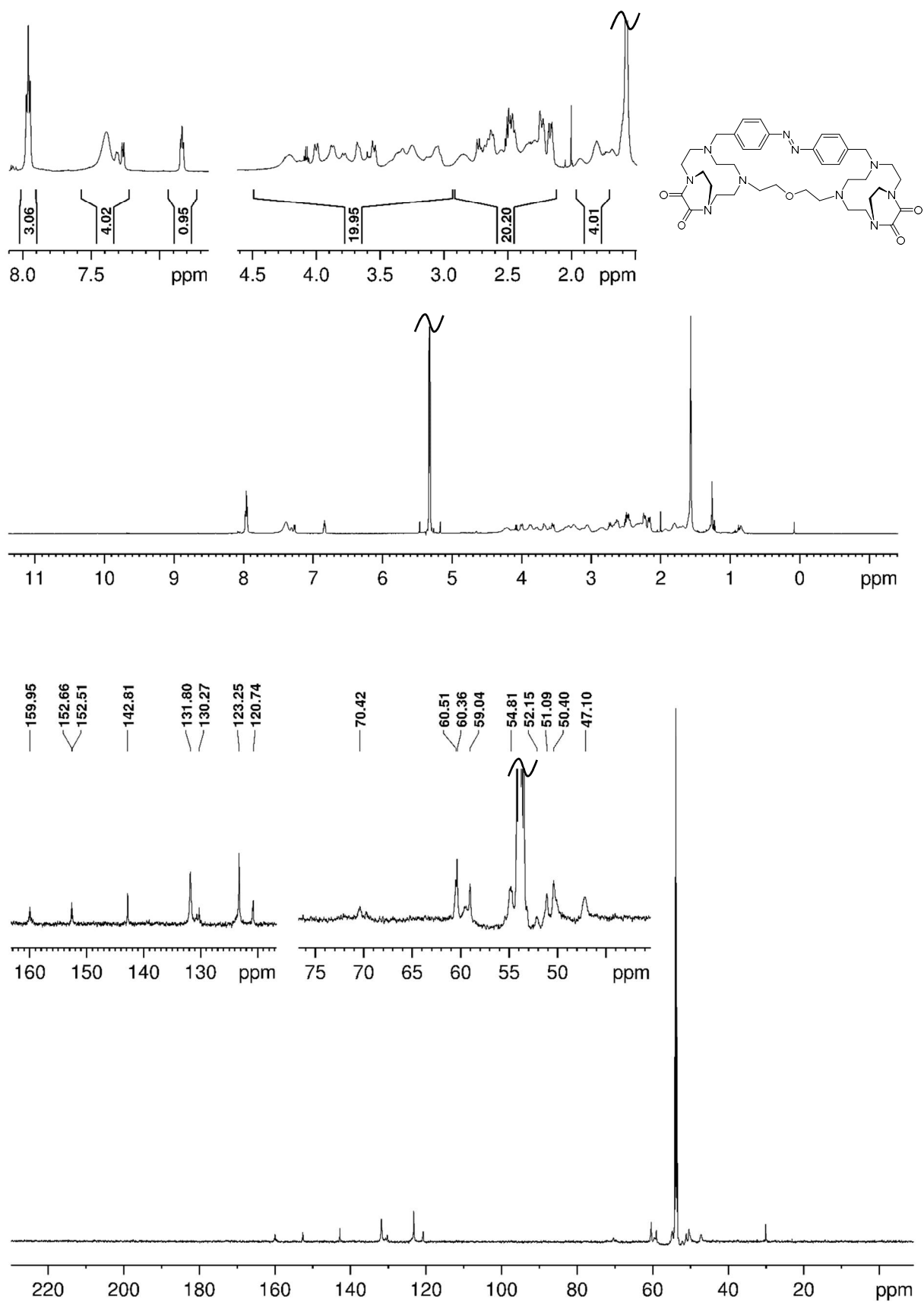


Abb. 10.5:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **23** bei 298 K in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

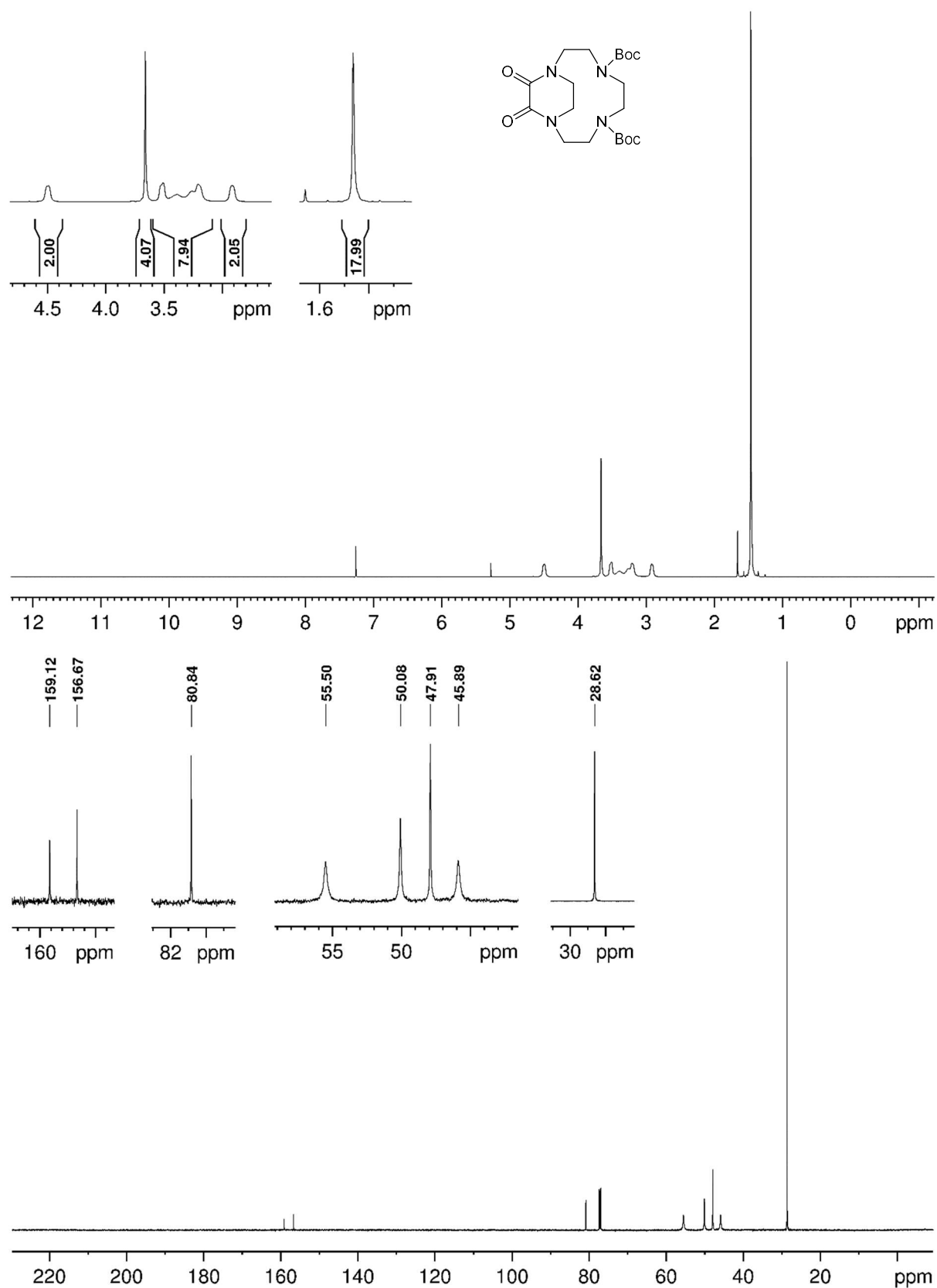


Abb. 10.6:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **29** bei 323 K in  $\text{CDCl}_3$ .

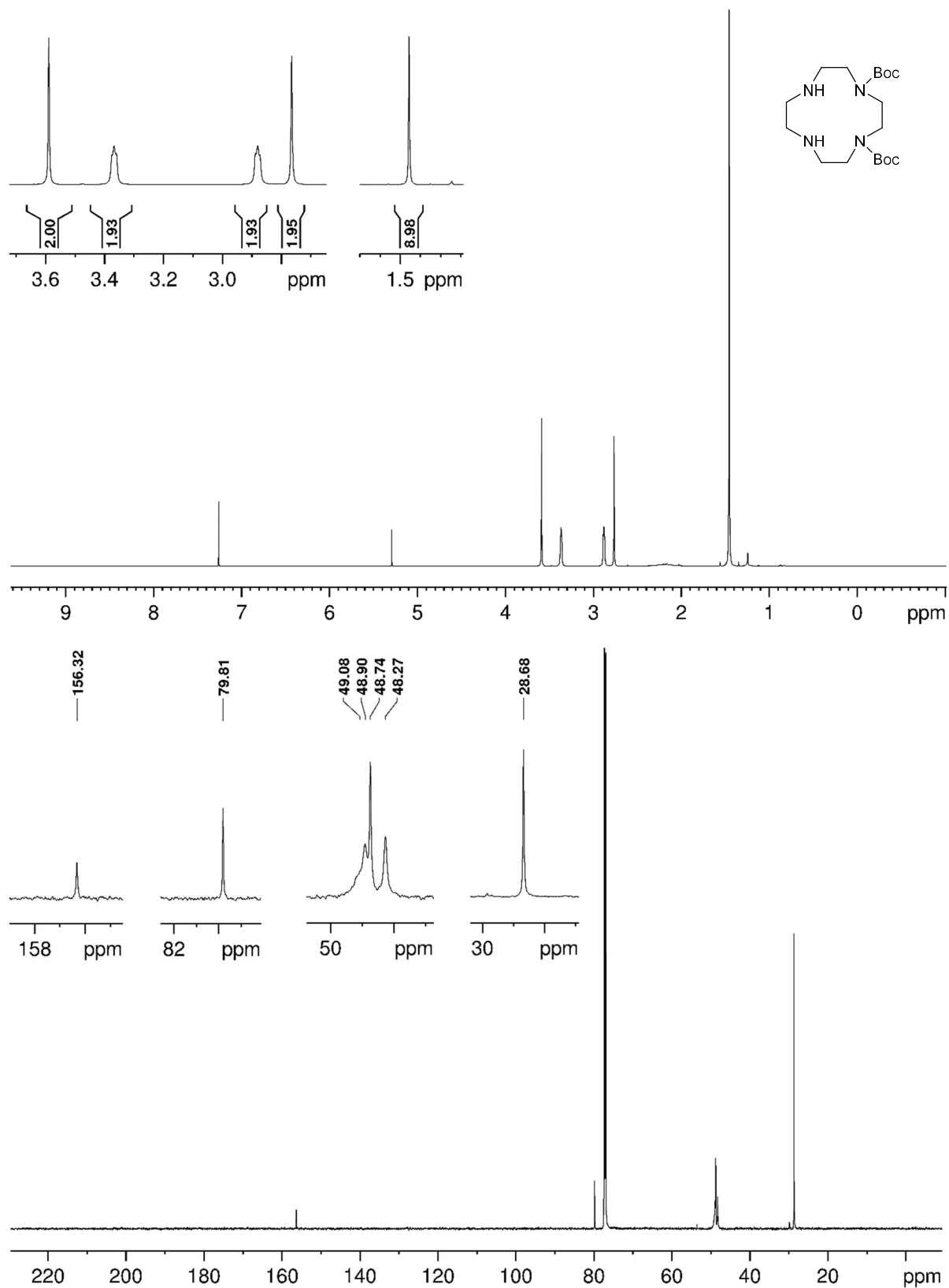


Abb. 10.7:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **30** bei 298 K in  $\text{CDCl}_3$ .

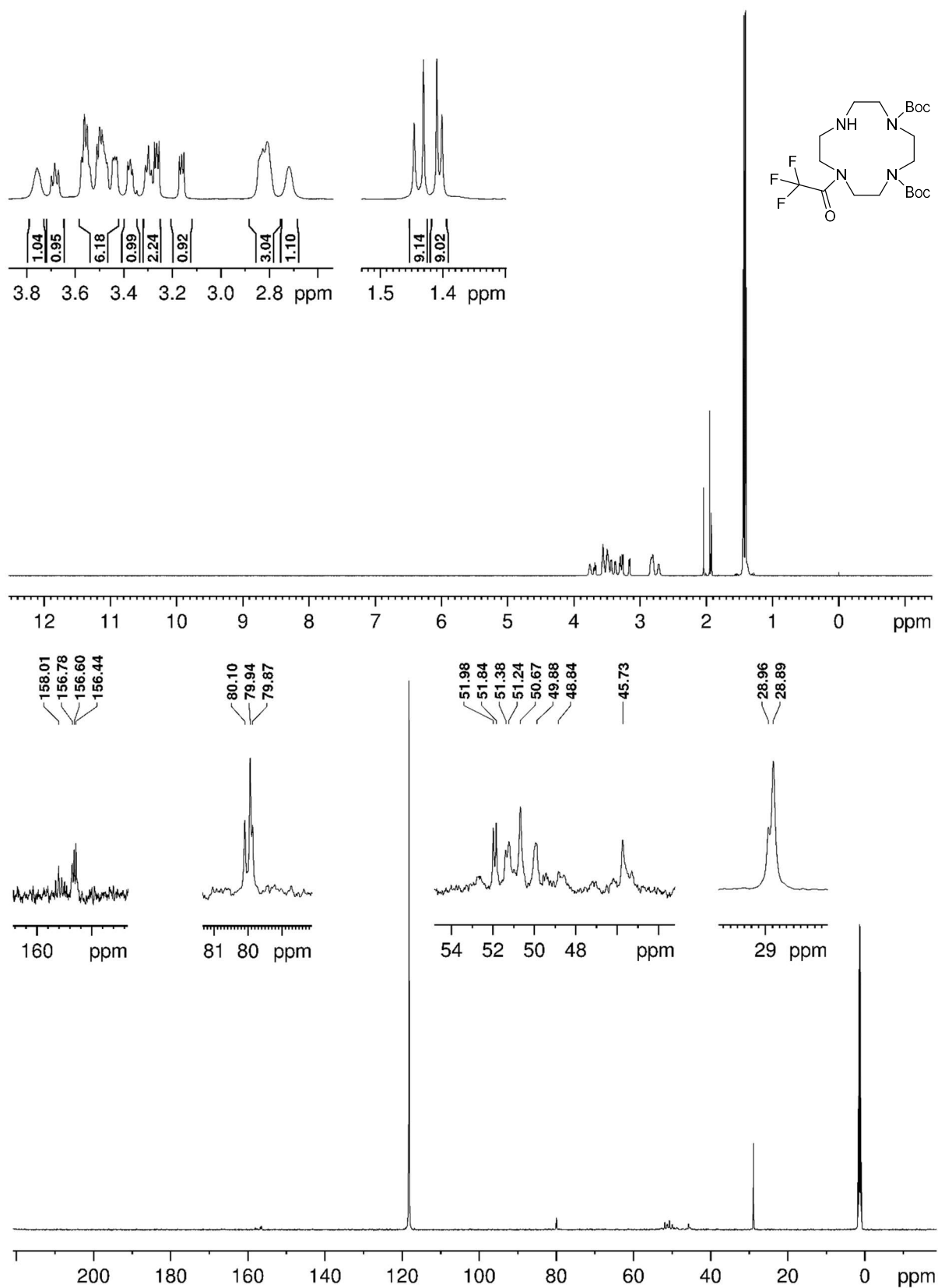
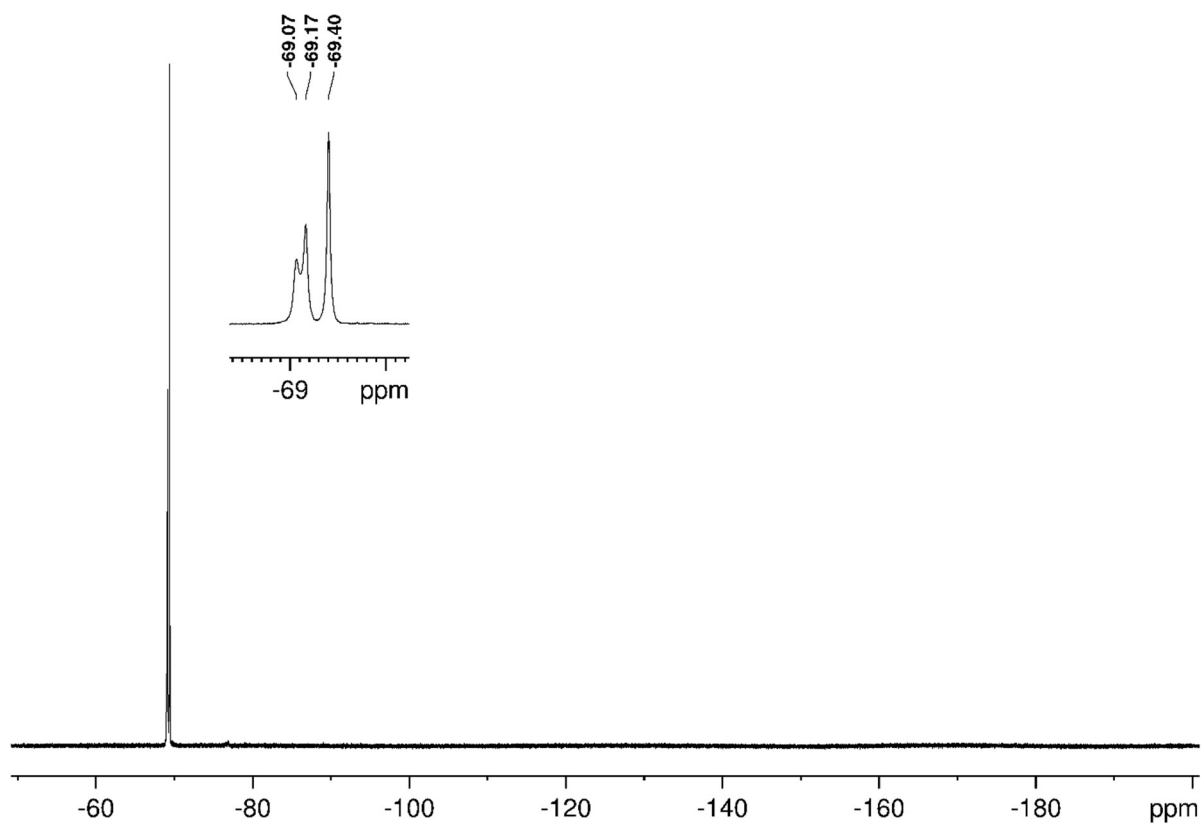


Abb. 10.8:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **33** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Abb. 10.9:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **33** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

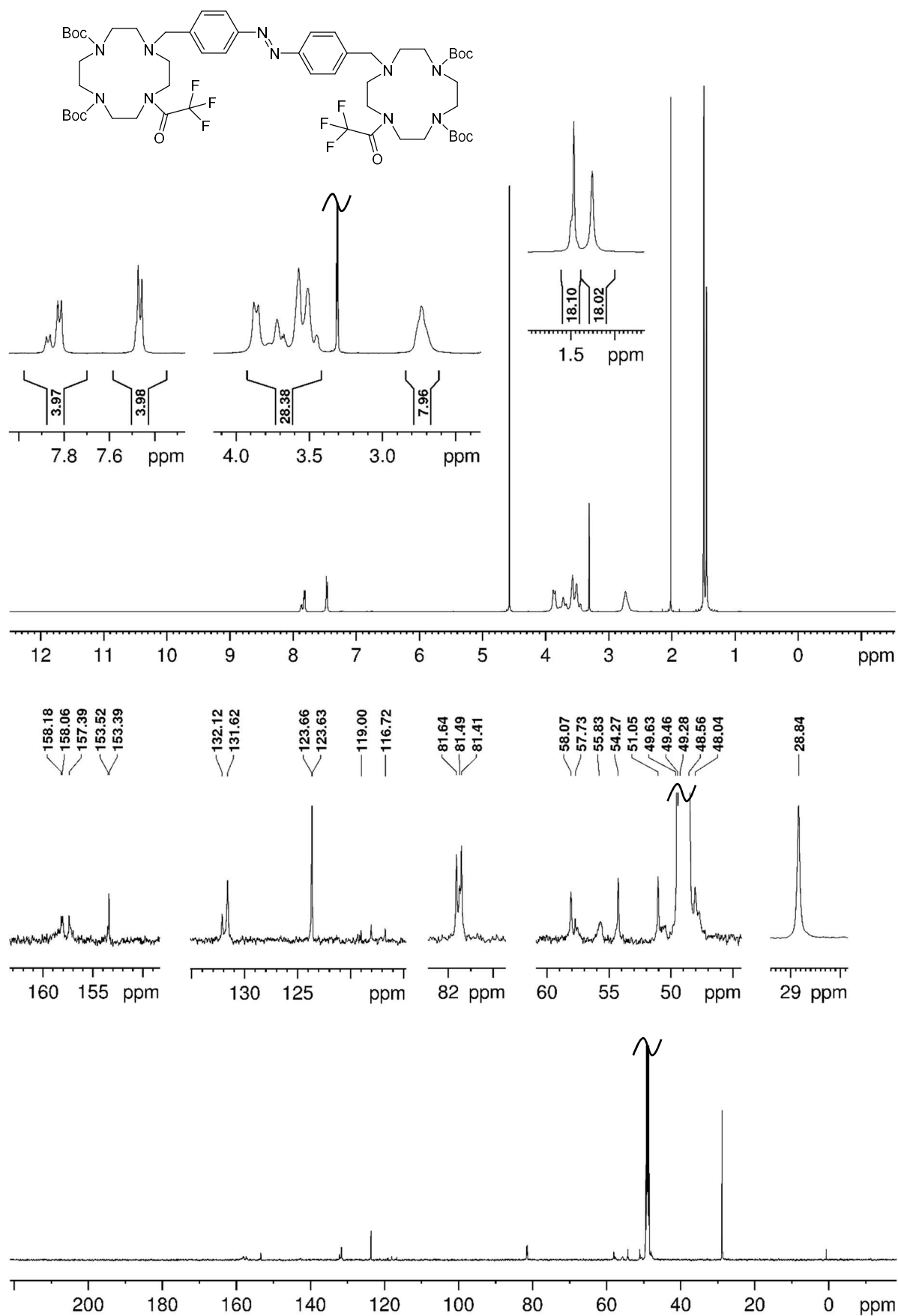
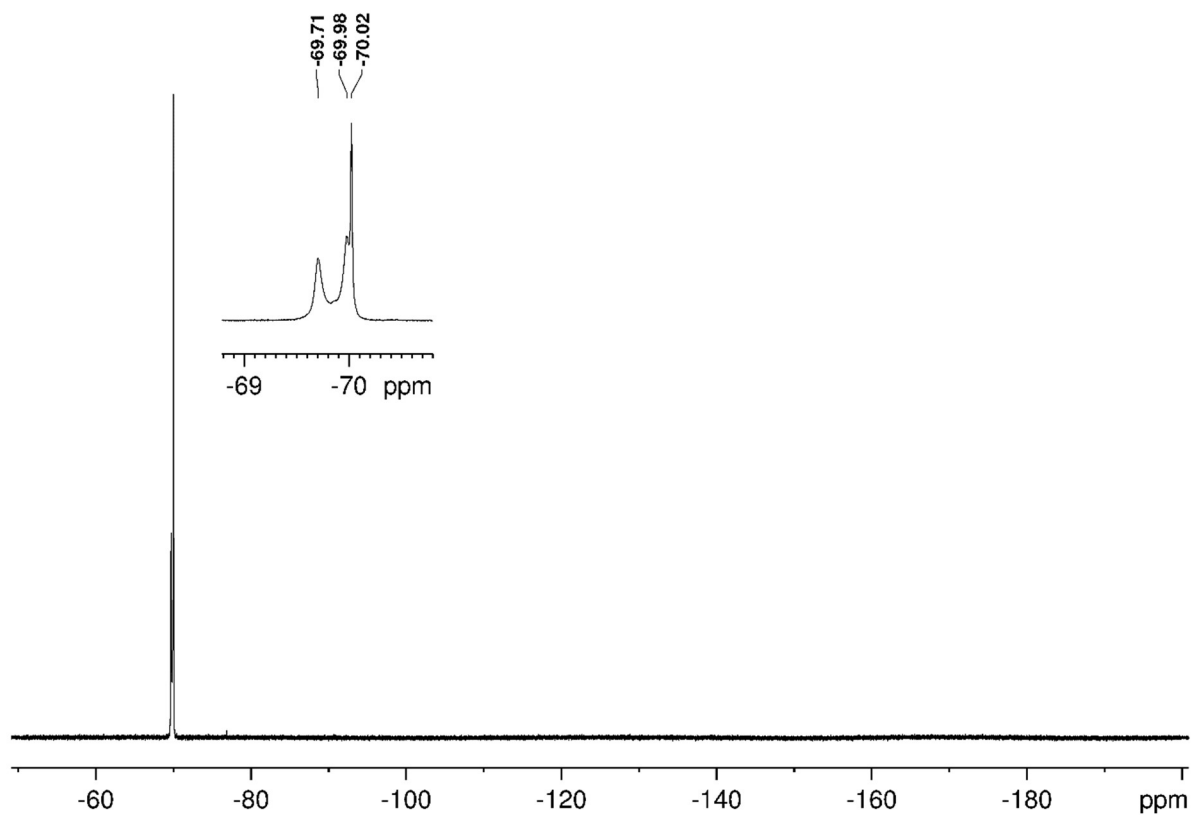
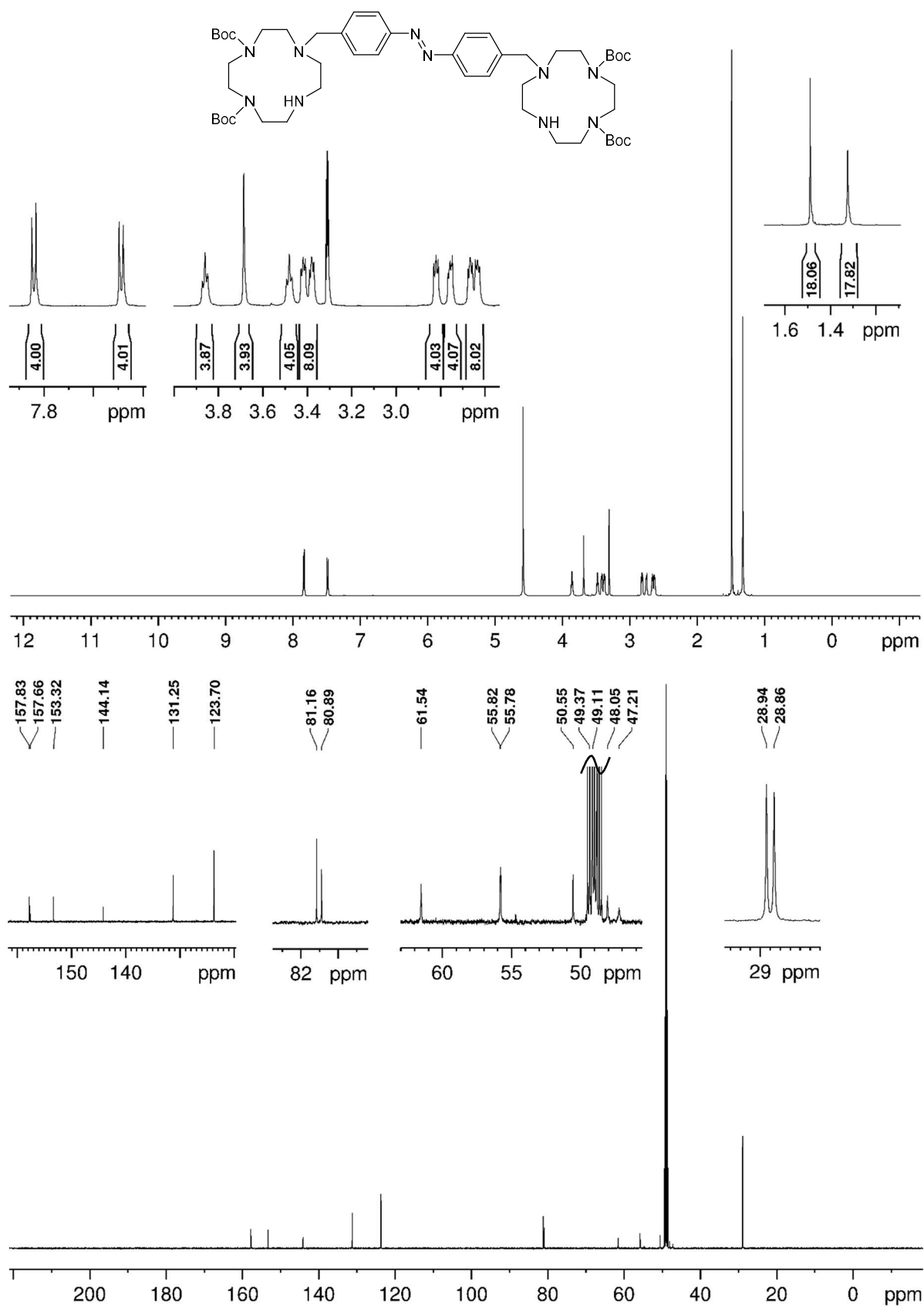


Abb. 10.10:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **34** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .





**Abb. 10.11:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **34** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .



**Abb. 10.12:**  $^1\text{H-}$  (oben) und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (unten) der Verbindung **28** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

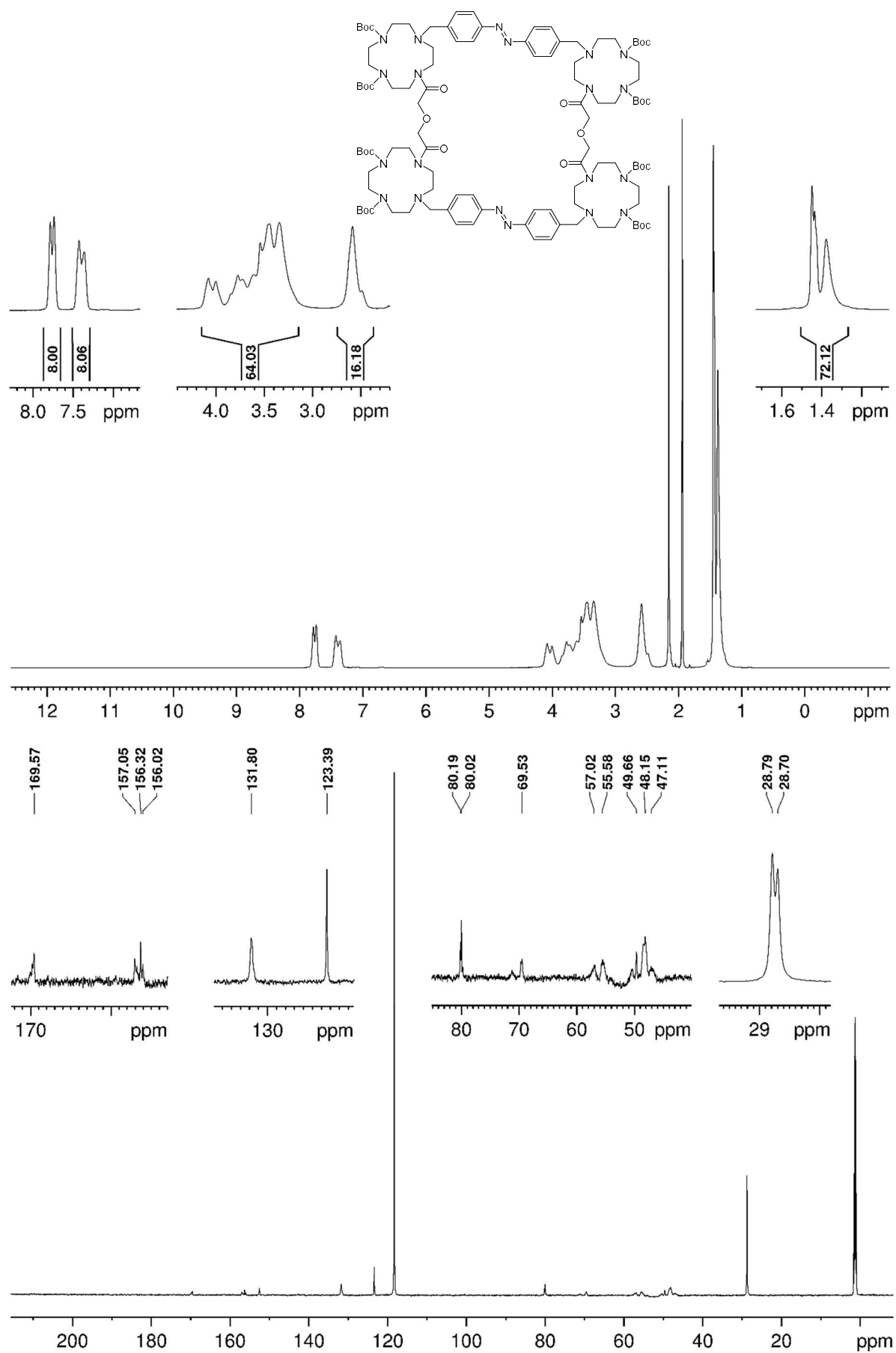


Abb. 10.13:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **35** bei 298 K in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

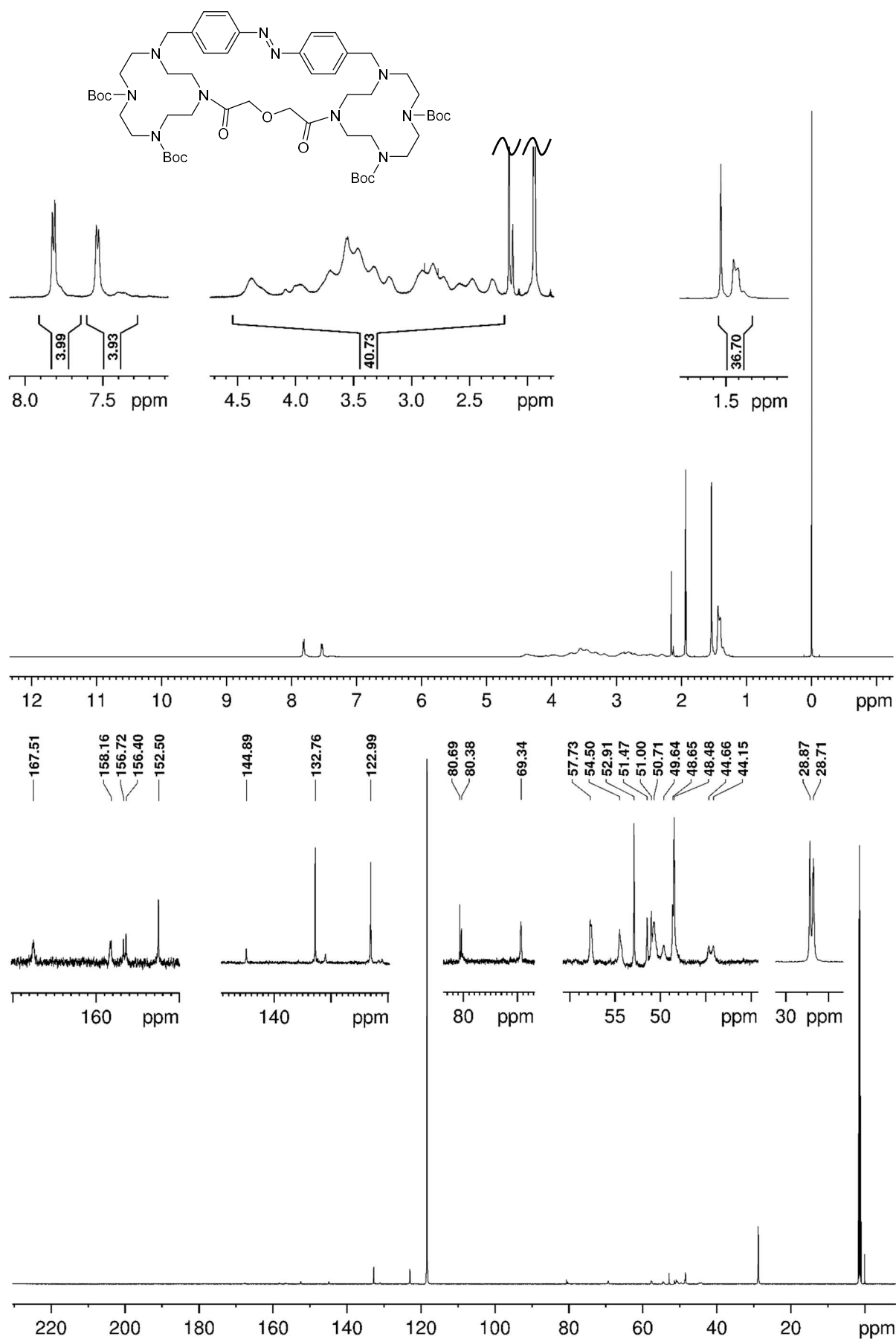


Abb. 10.14:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **36** bei 298 K in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

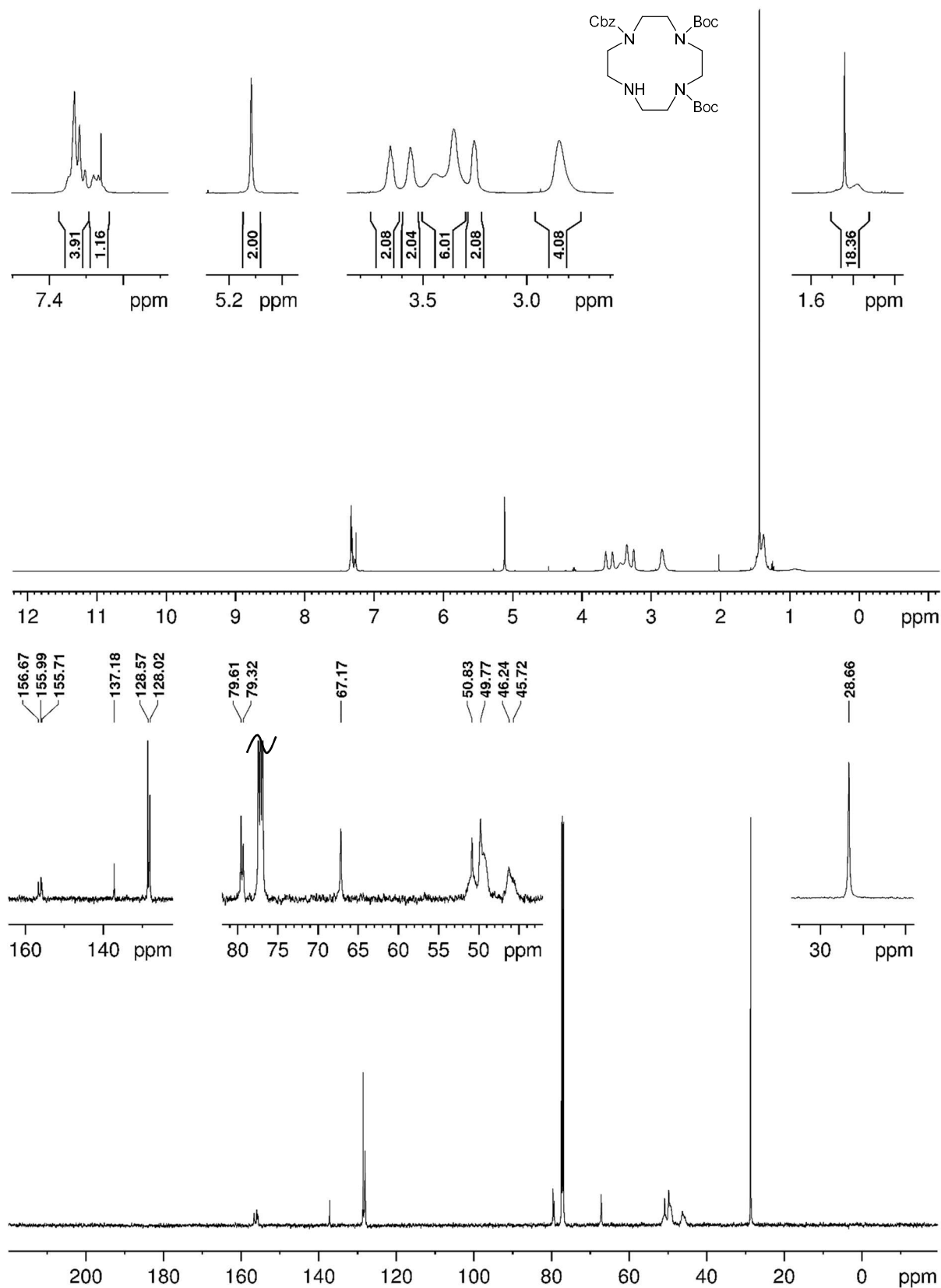
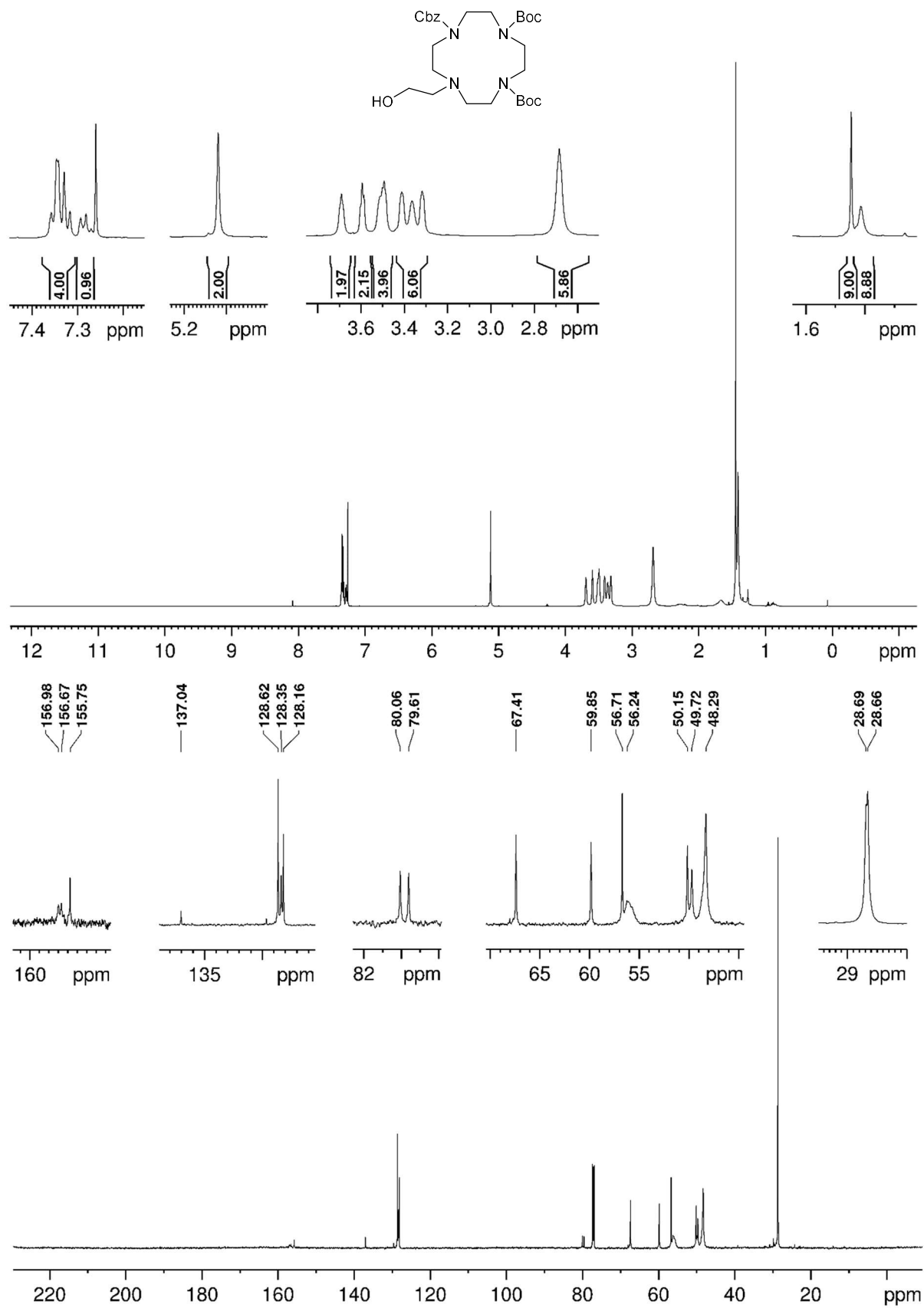


Abb. 10.15: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **37** bei 323 K in CDCl<sub>3</sub>.



**Abb. 10.16:**  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **38** bei 323 K in  $\text{CDCl}_3$ .

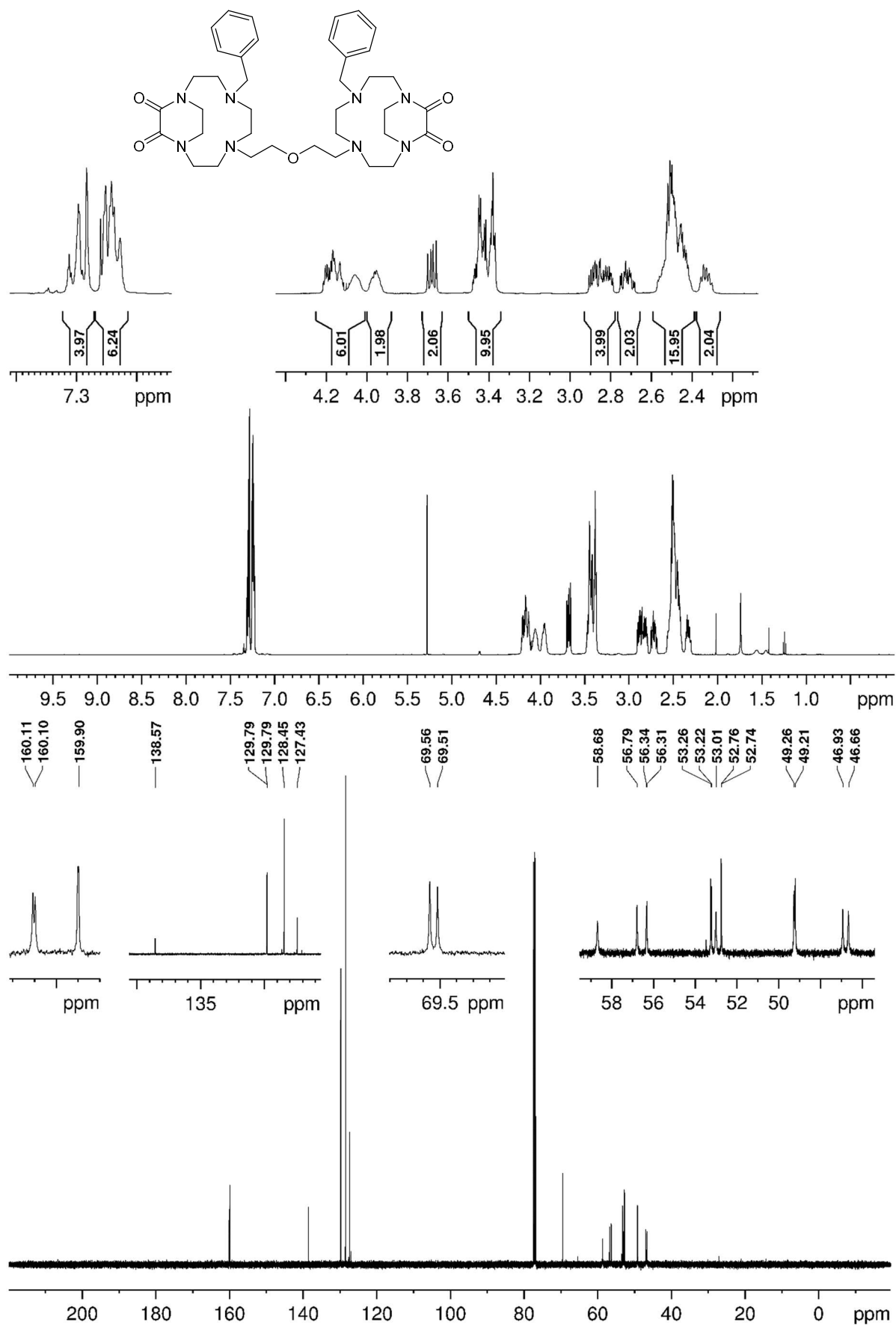


Abb. 10.17:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **41** bei 323 K in  $\text{CDCl}_3$ .

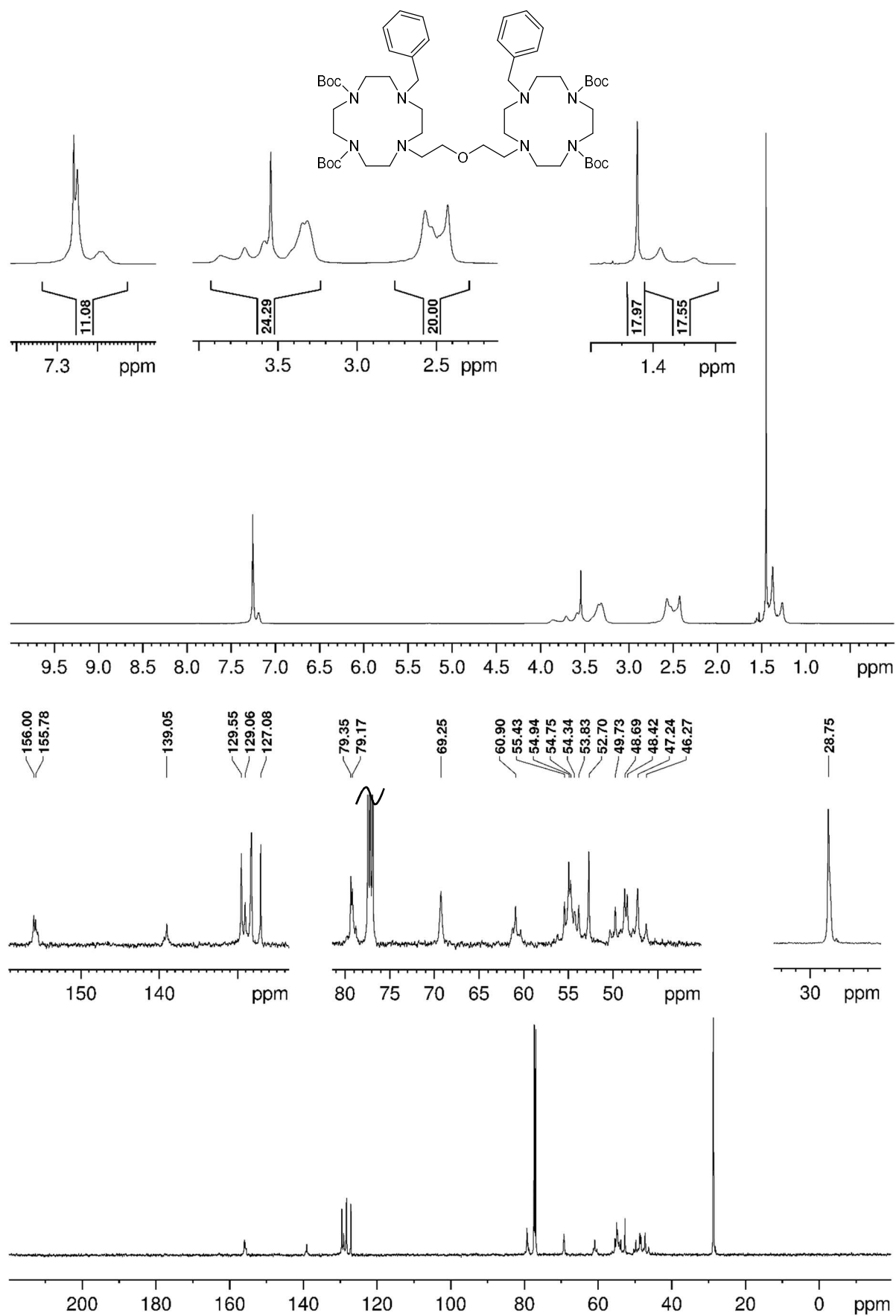


Abb. 10.18:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **43** bei 323 K in  $\text{CDCl}_3$ .



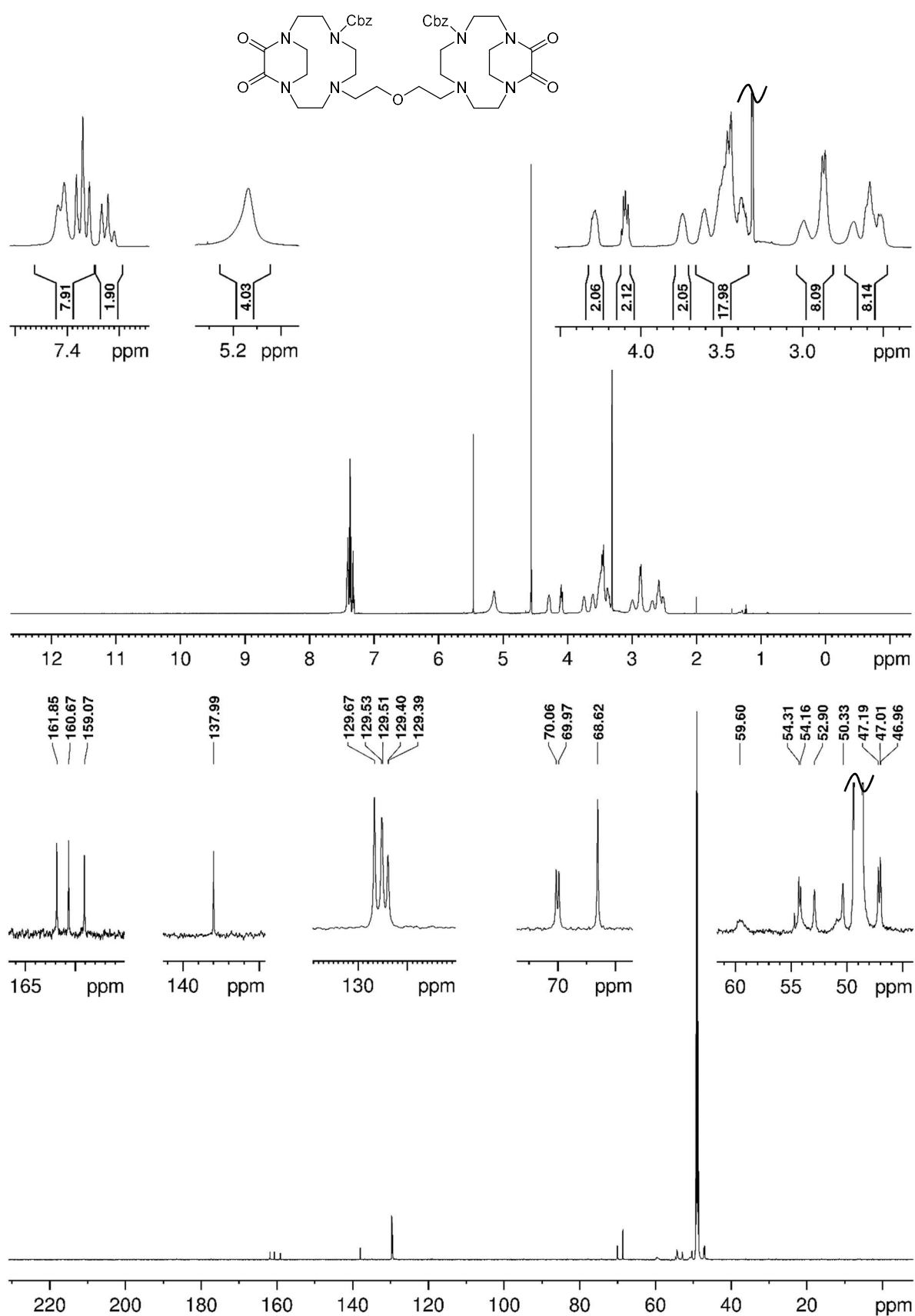


Abb. 10.19:  $^1\text{H-}$  (oben) und  $^{13}\text{C-}$ NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **44** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

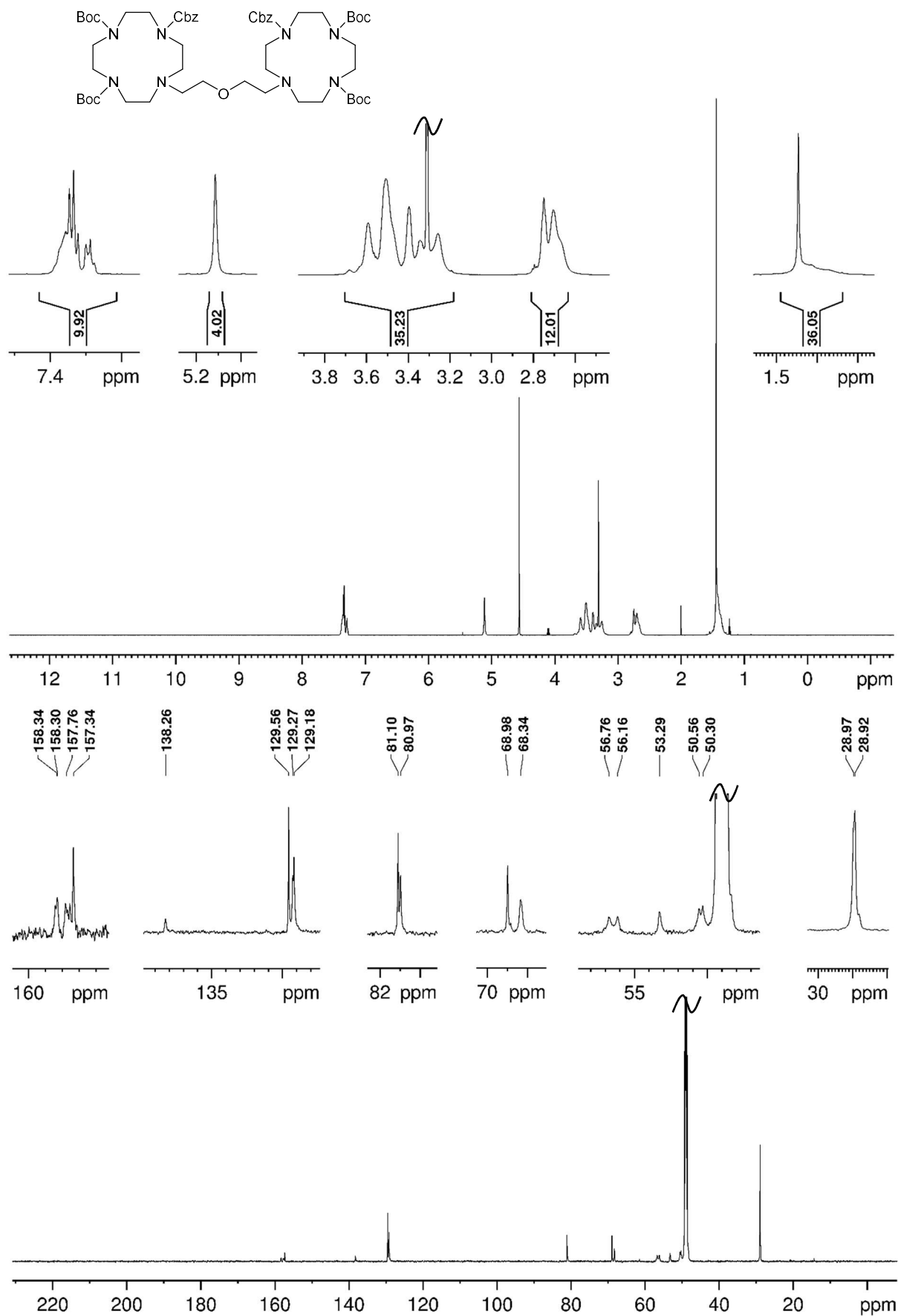


Abb. 10.20:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **40** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

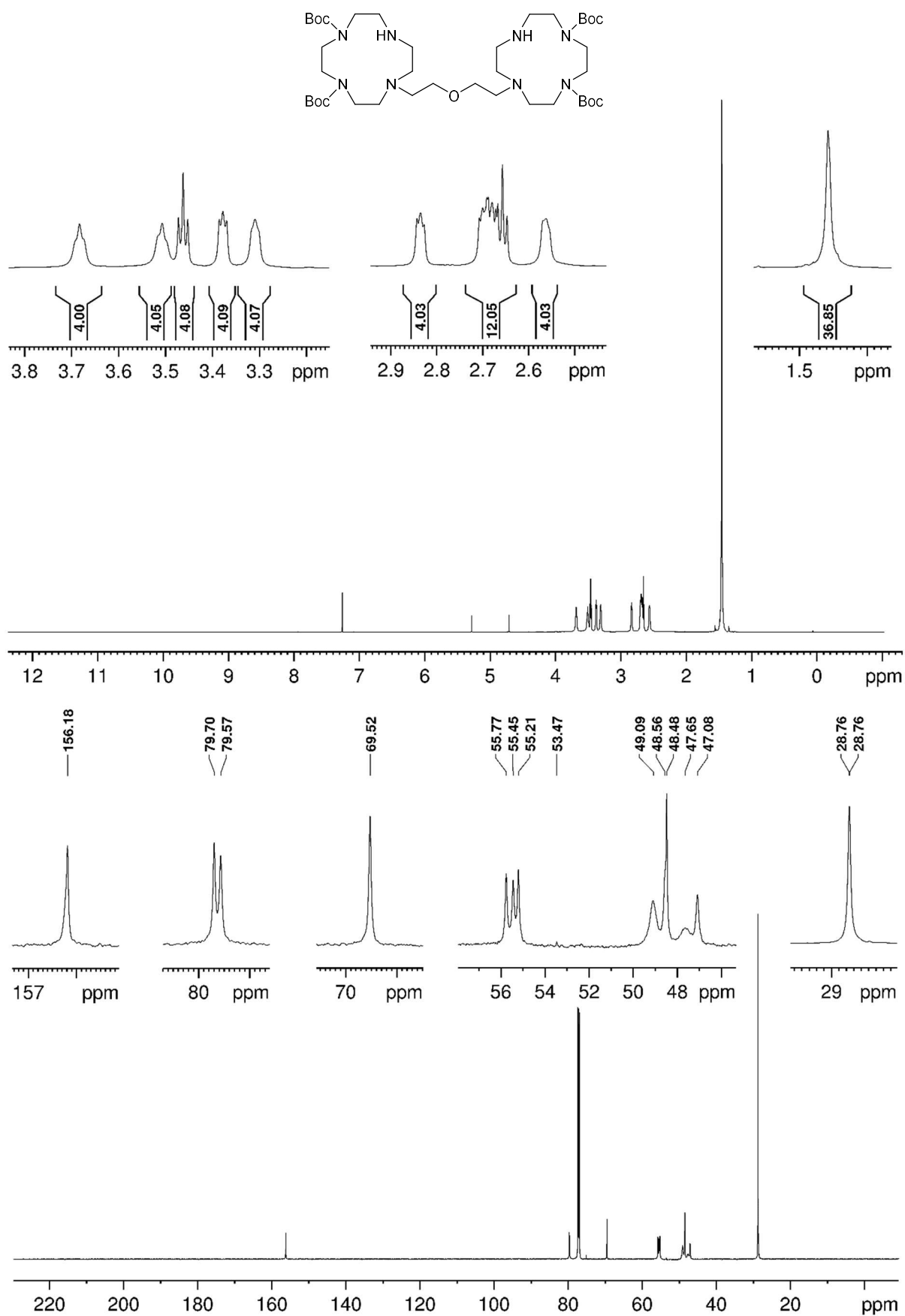


Abb. 10.21:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **31** bei 323 K in  $\text{CDCl}_3$ .

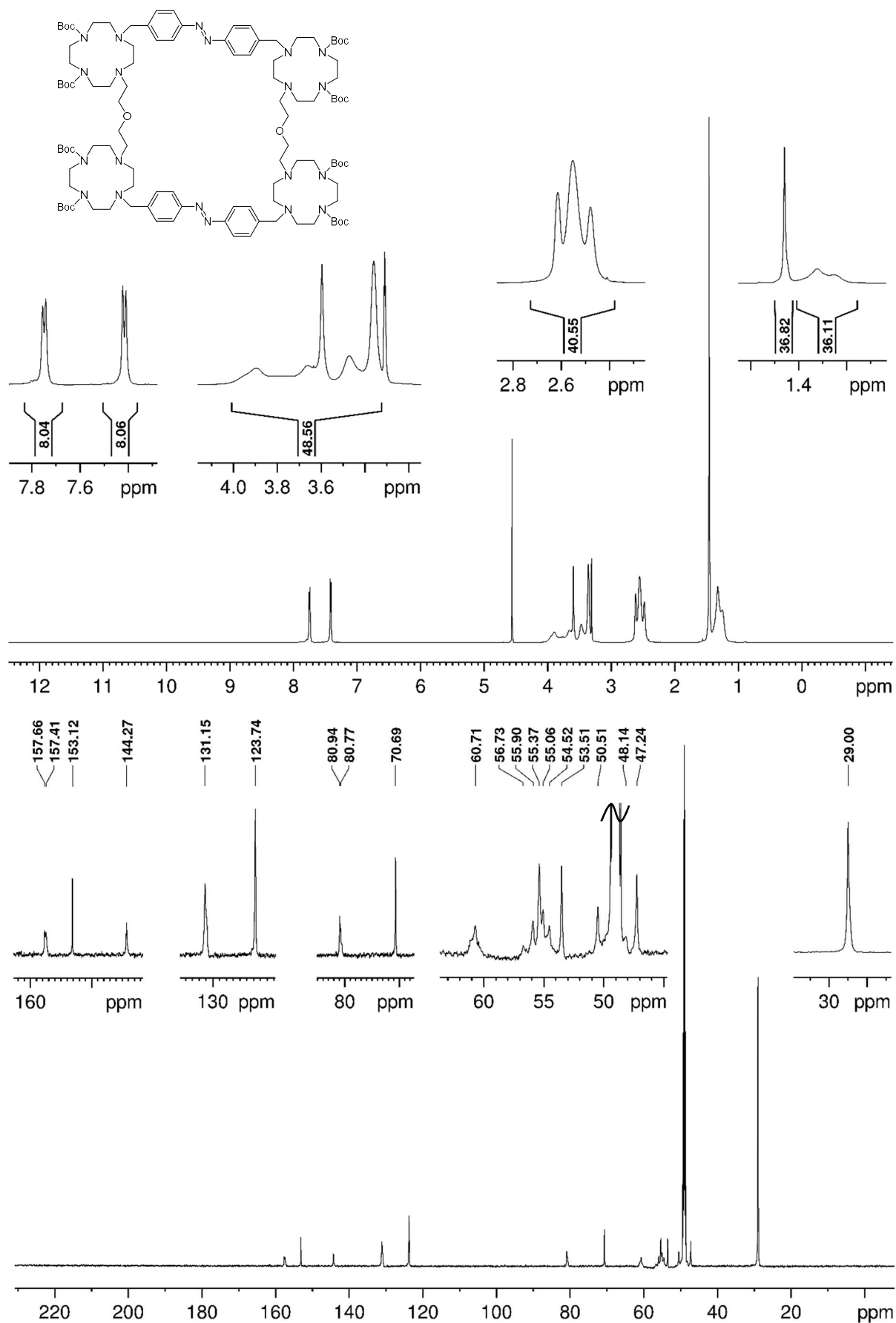
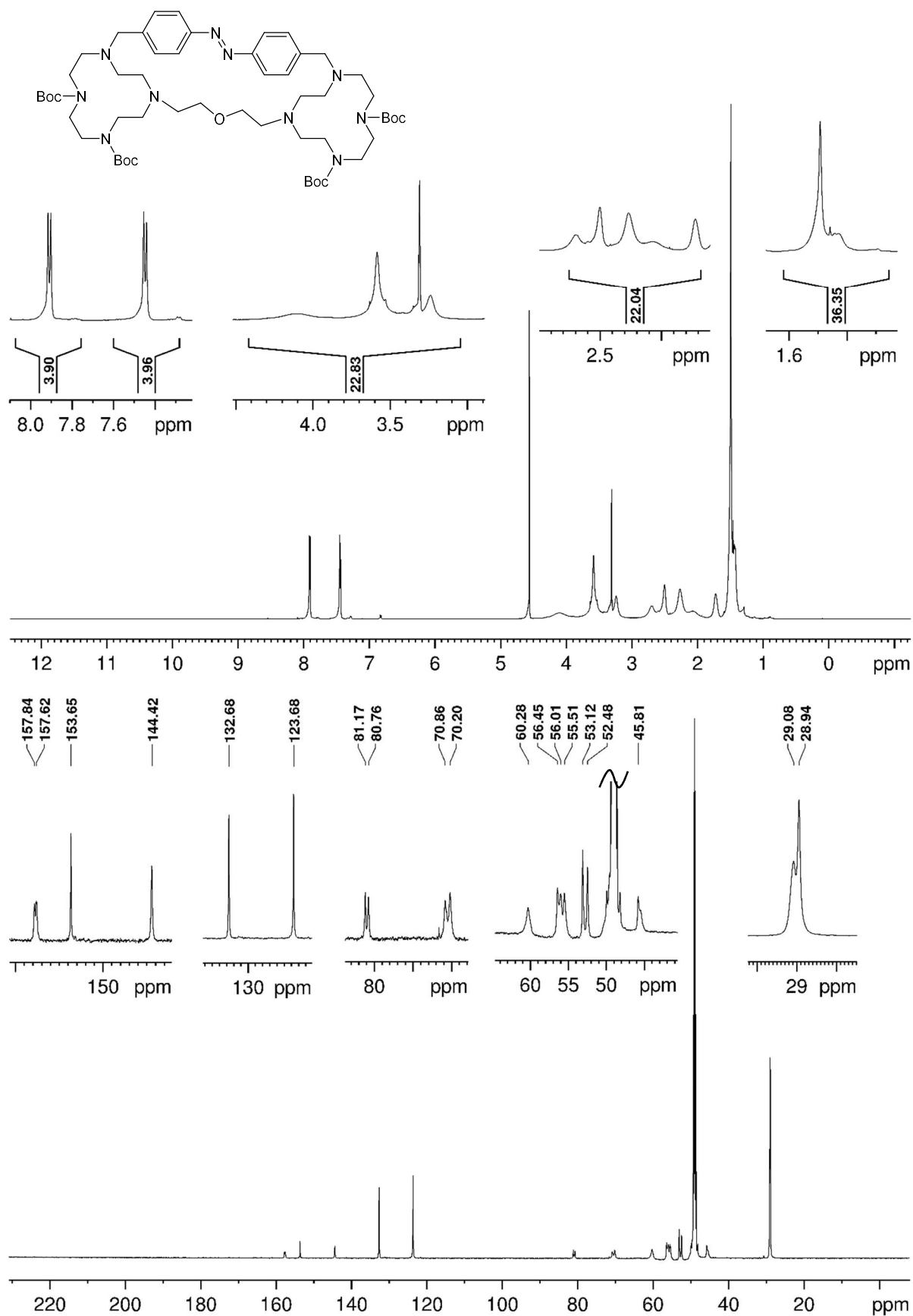


Abb. 10.22:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **26** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .



**Abb. 10.23:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **46** bei 328 K in CD<sub>3</sub>OD.

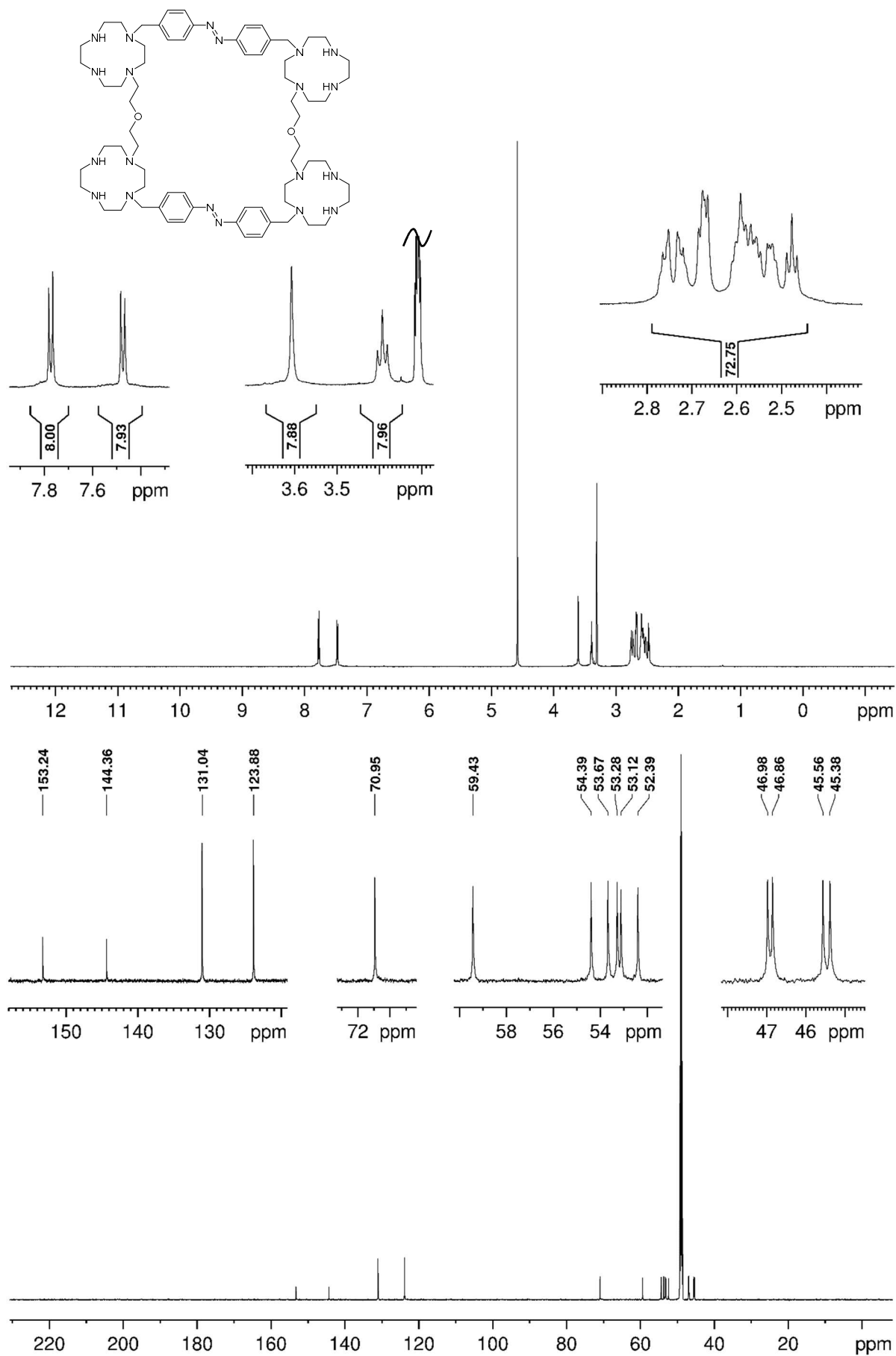


Abb. 10.24:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **24** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

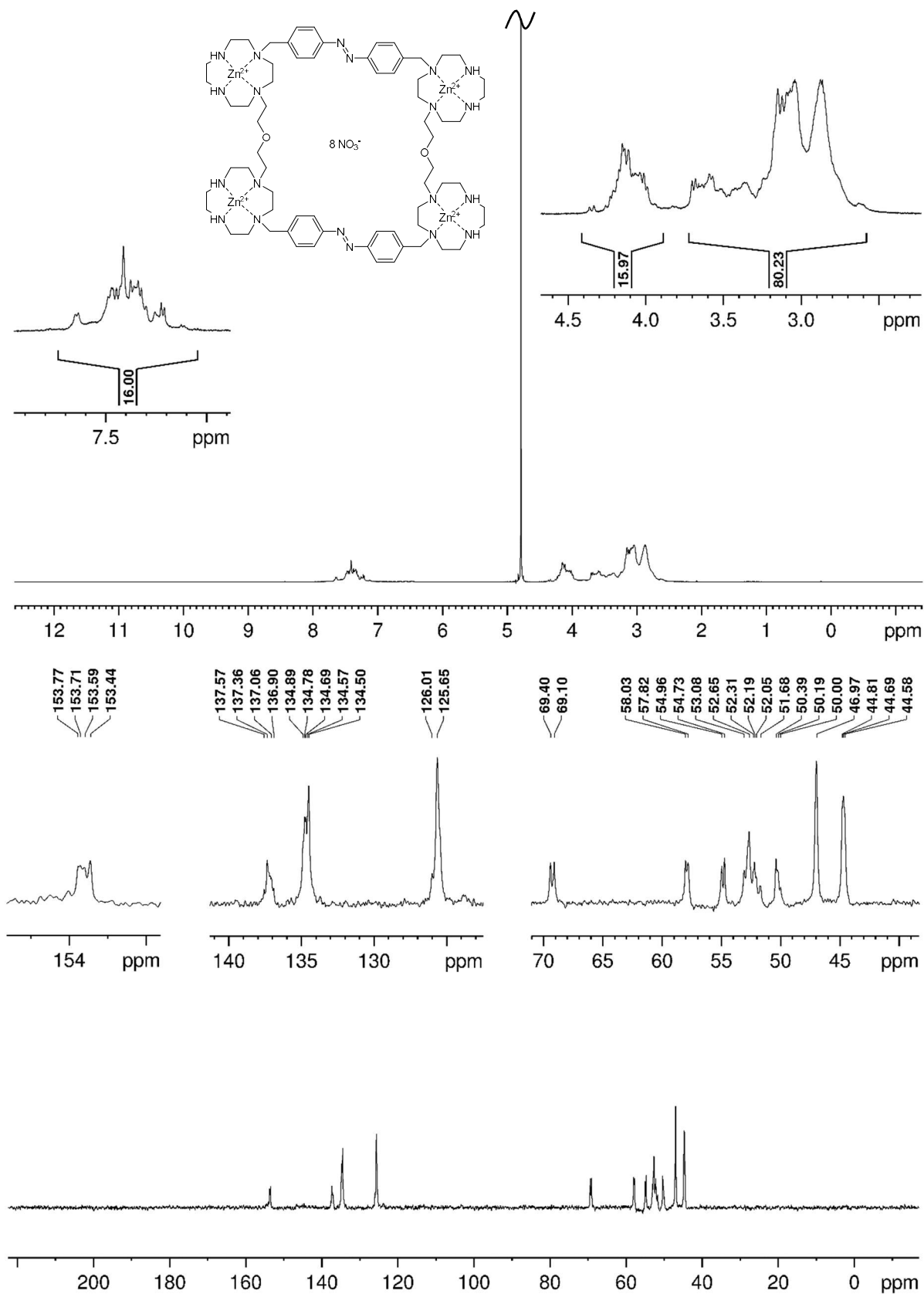


Abb. 10.25:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **6** bei 298 K in  $\text{D}_2\text{O}$ .

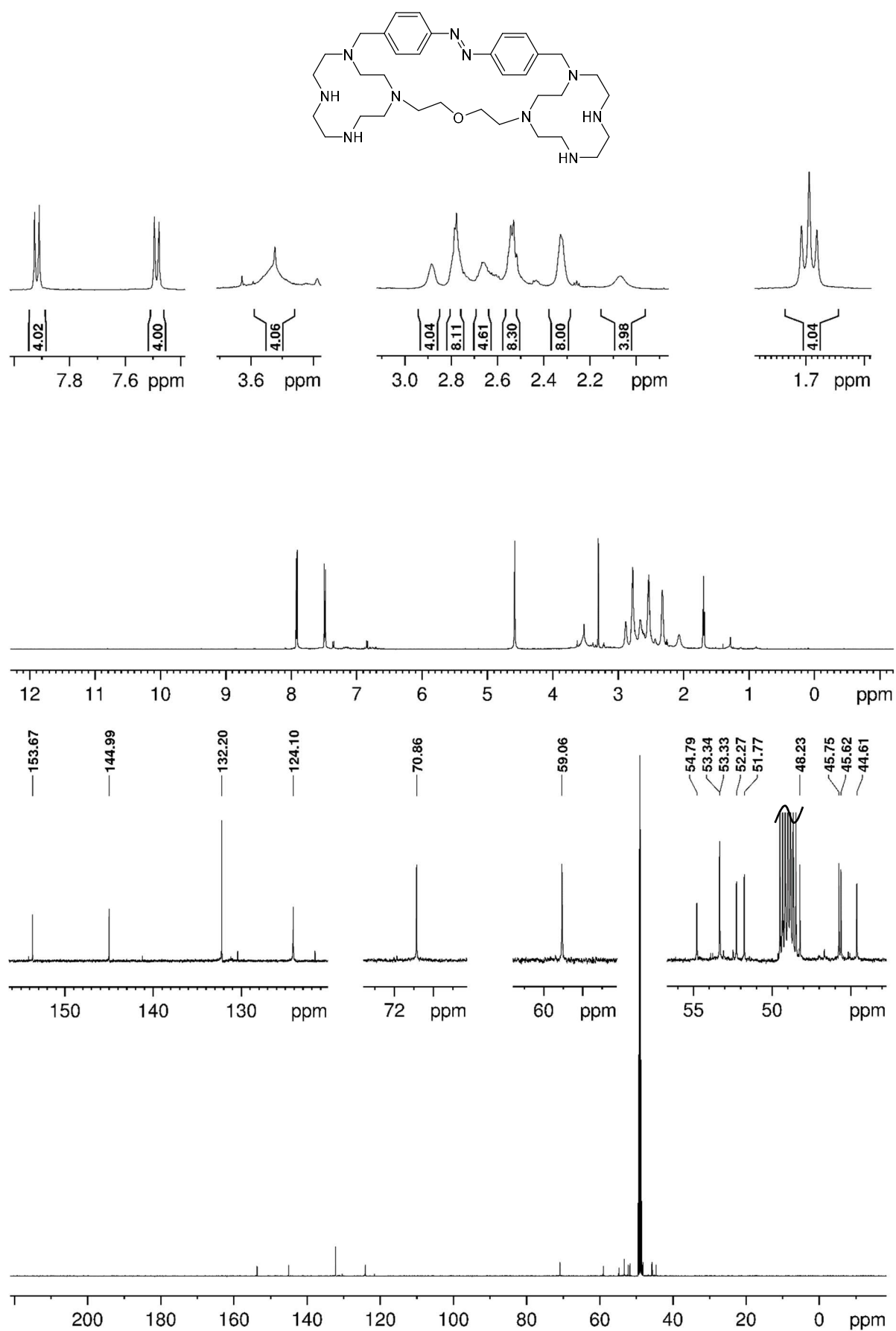
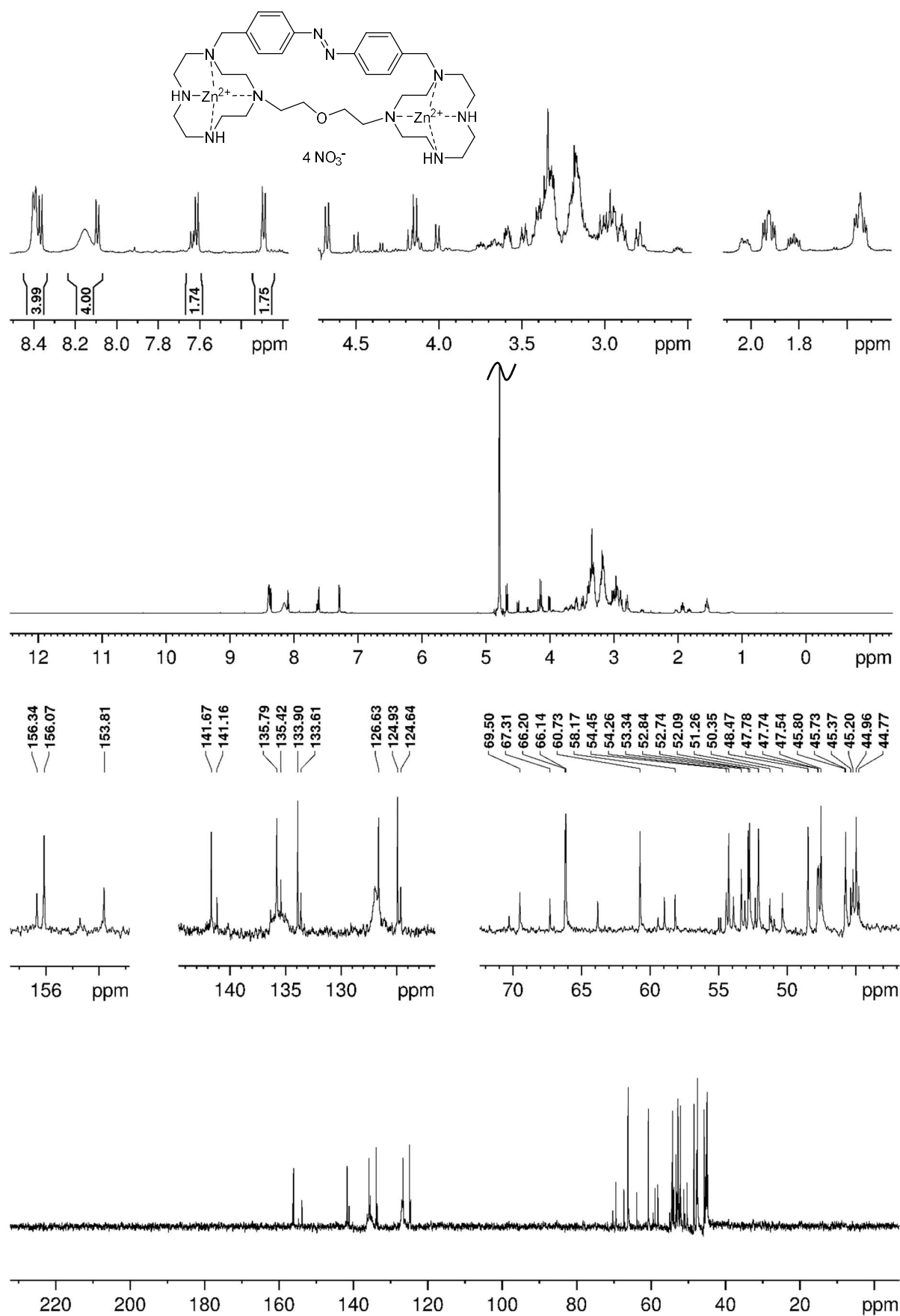


Abb. 10.26:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **25** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .





**Abb. 10.27:**  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **48** bei 328 K in  $\text{D}_2\text{O}$ .

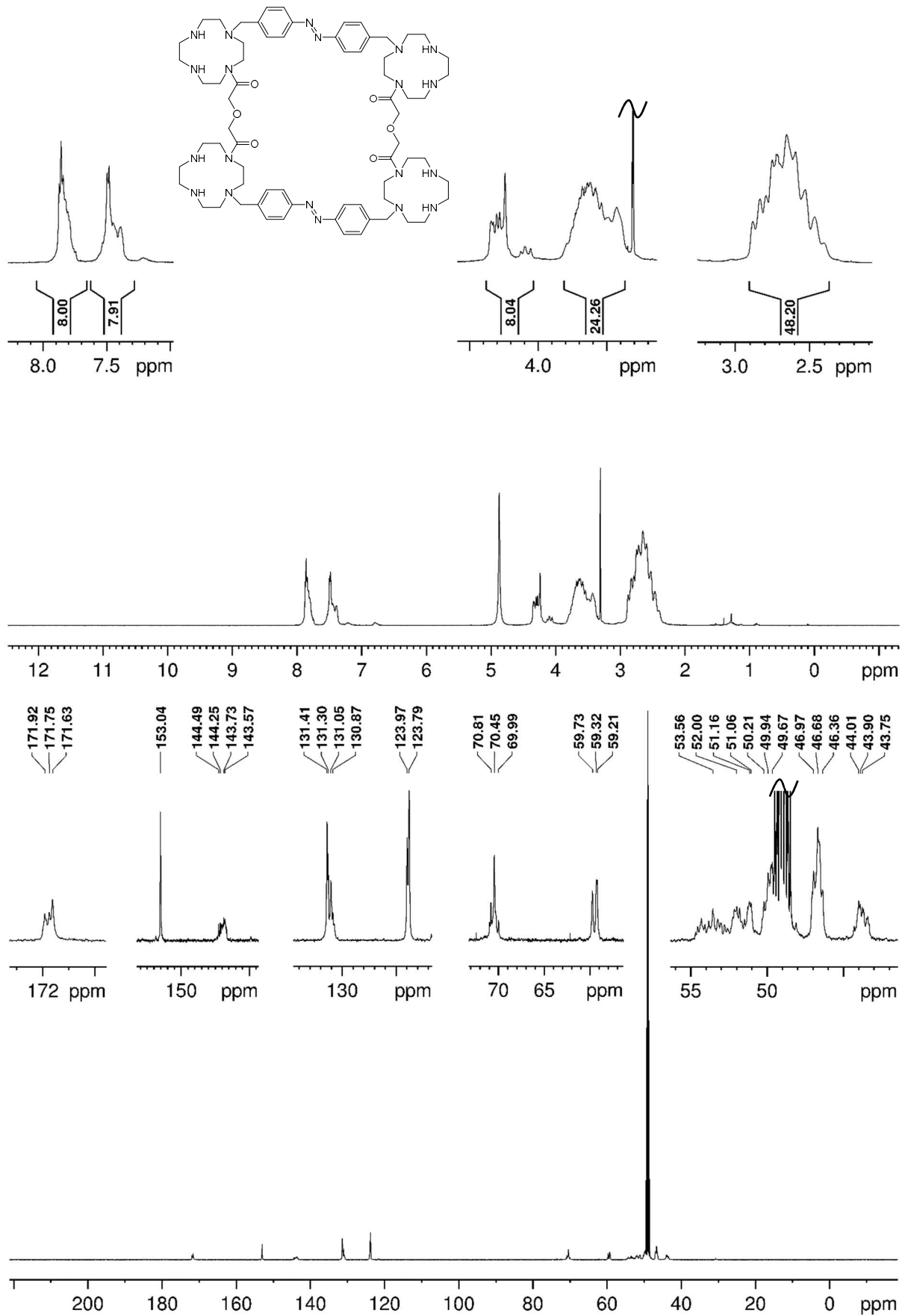


Abb. 10.28:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung 49 bei 298 K in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

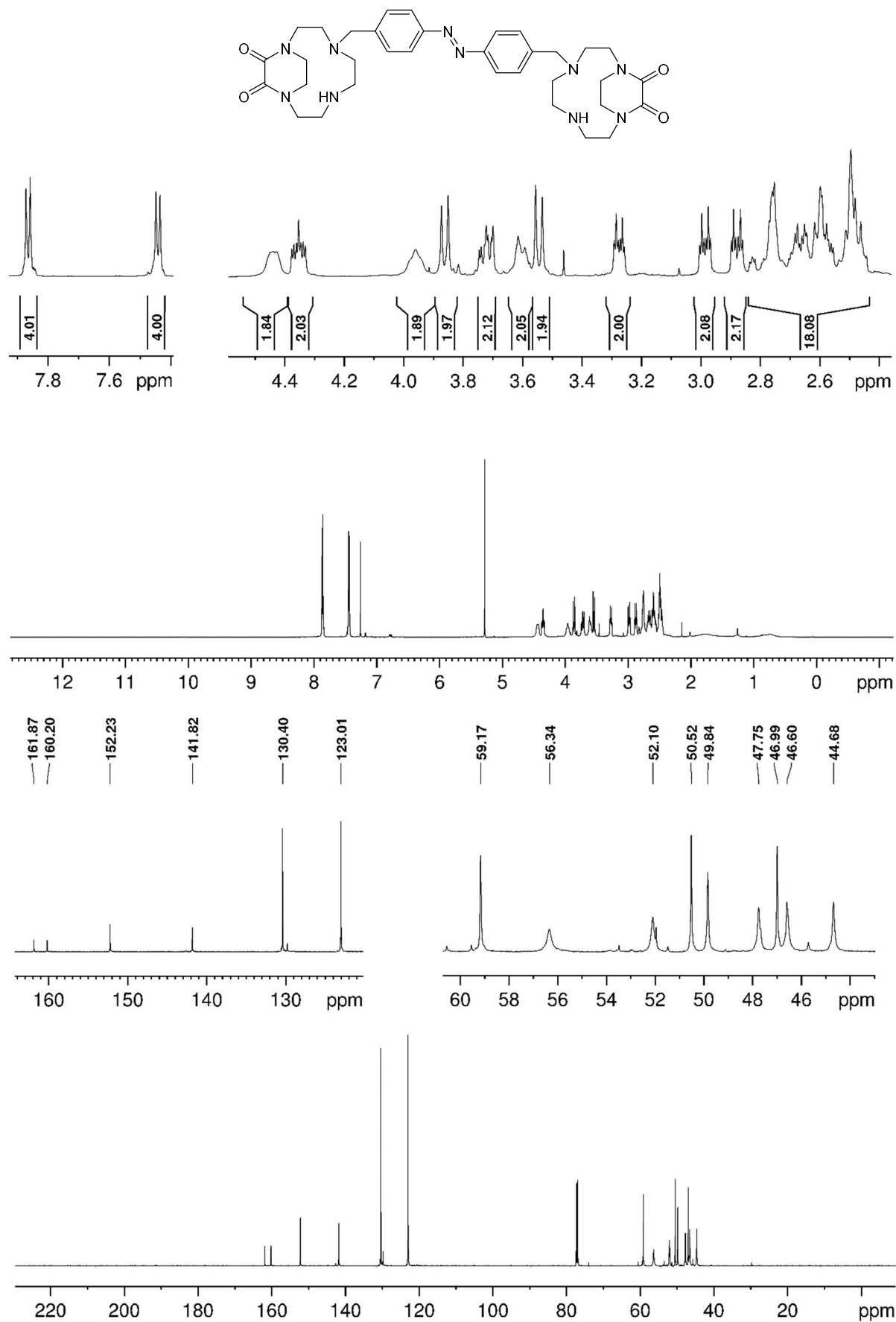


Abb. 10.29:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **13** bei 323 K in  $\text{CDCl}_3$ .

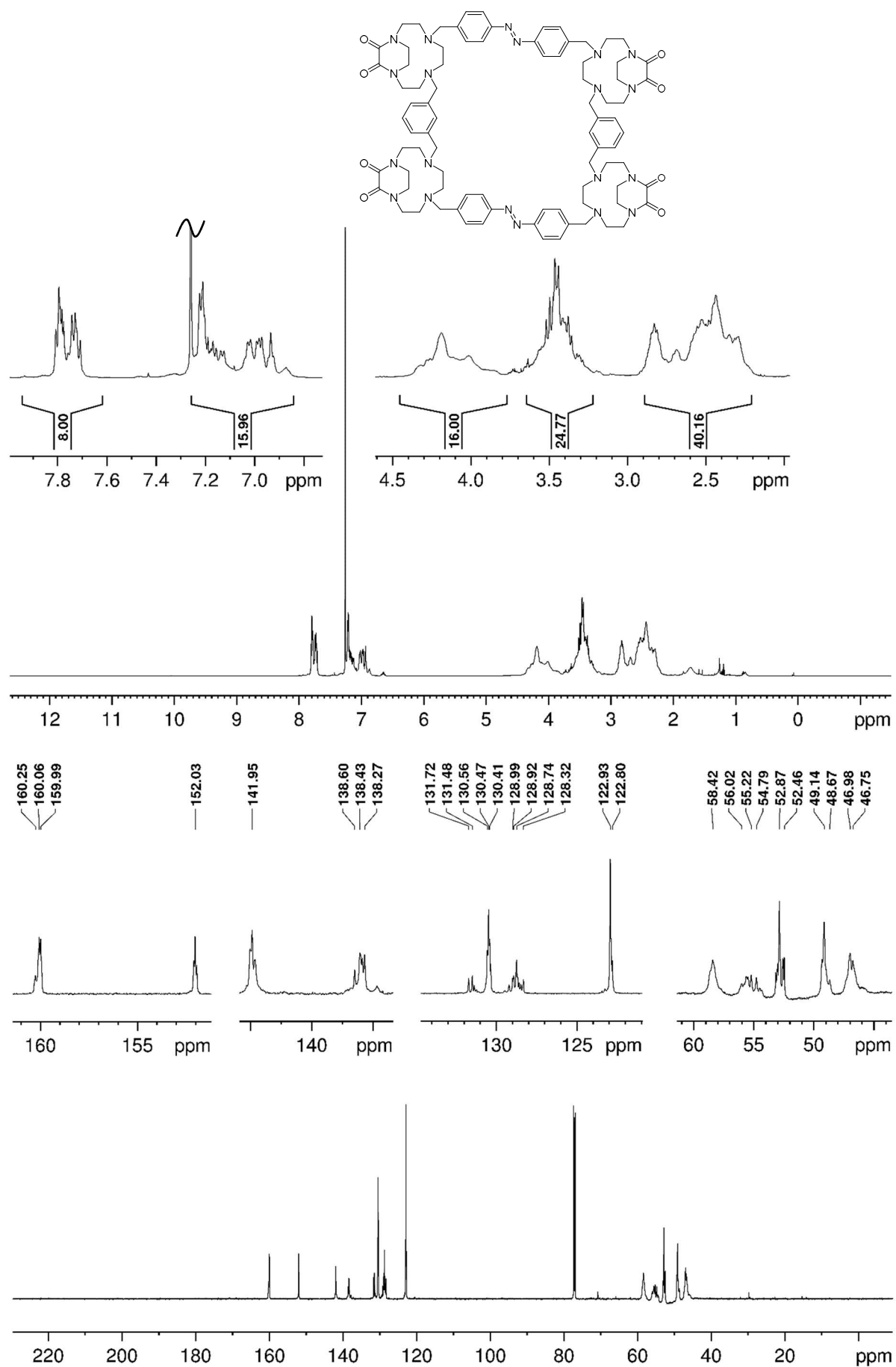


Abb. 10.30:  $^1\text{H-}$  (oben) und  $^{13}\text{C-}$ NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **51** bei 323 K in  $\text{CDCl}_3$ .

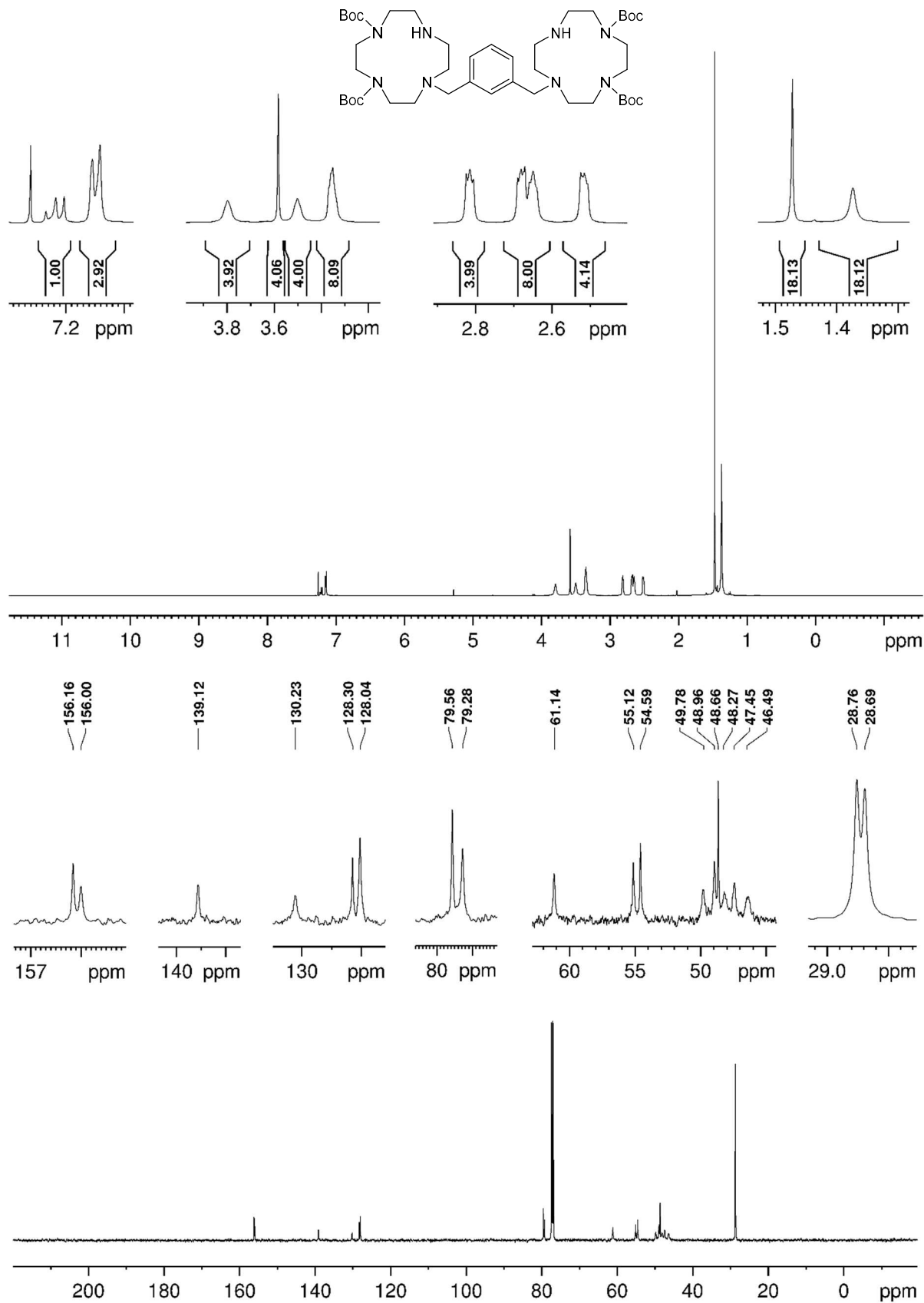
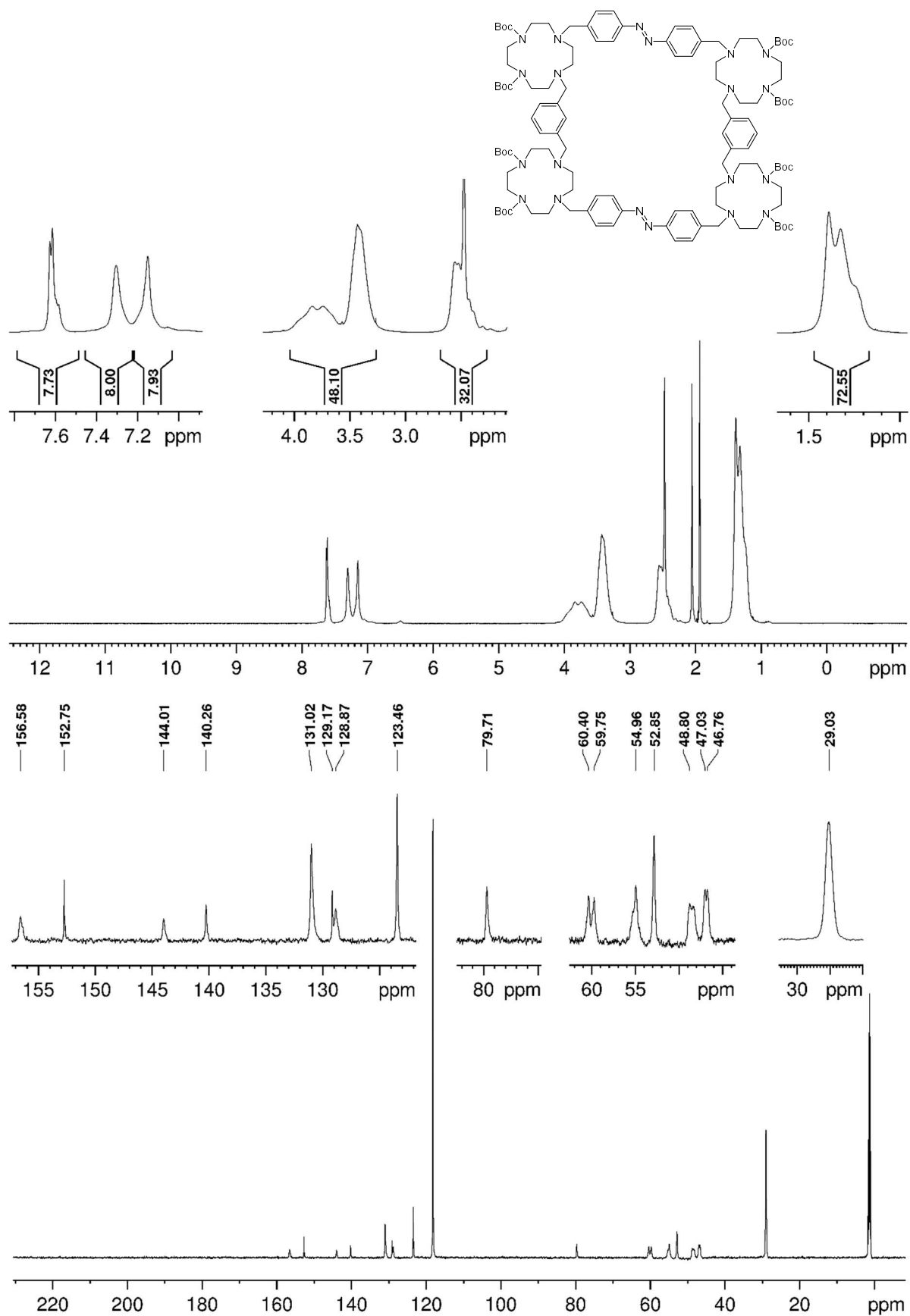


Abb. 10.31:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **56** bei 323 K in  $\text{CDCl}_3$ .



**Abb. 10.32:**  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **55** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

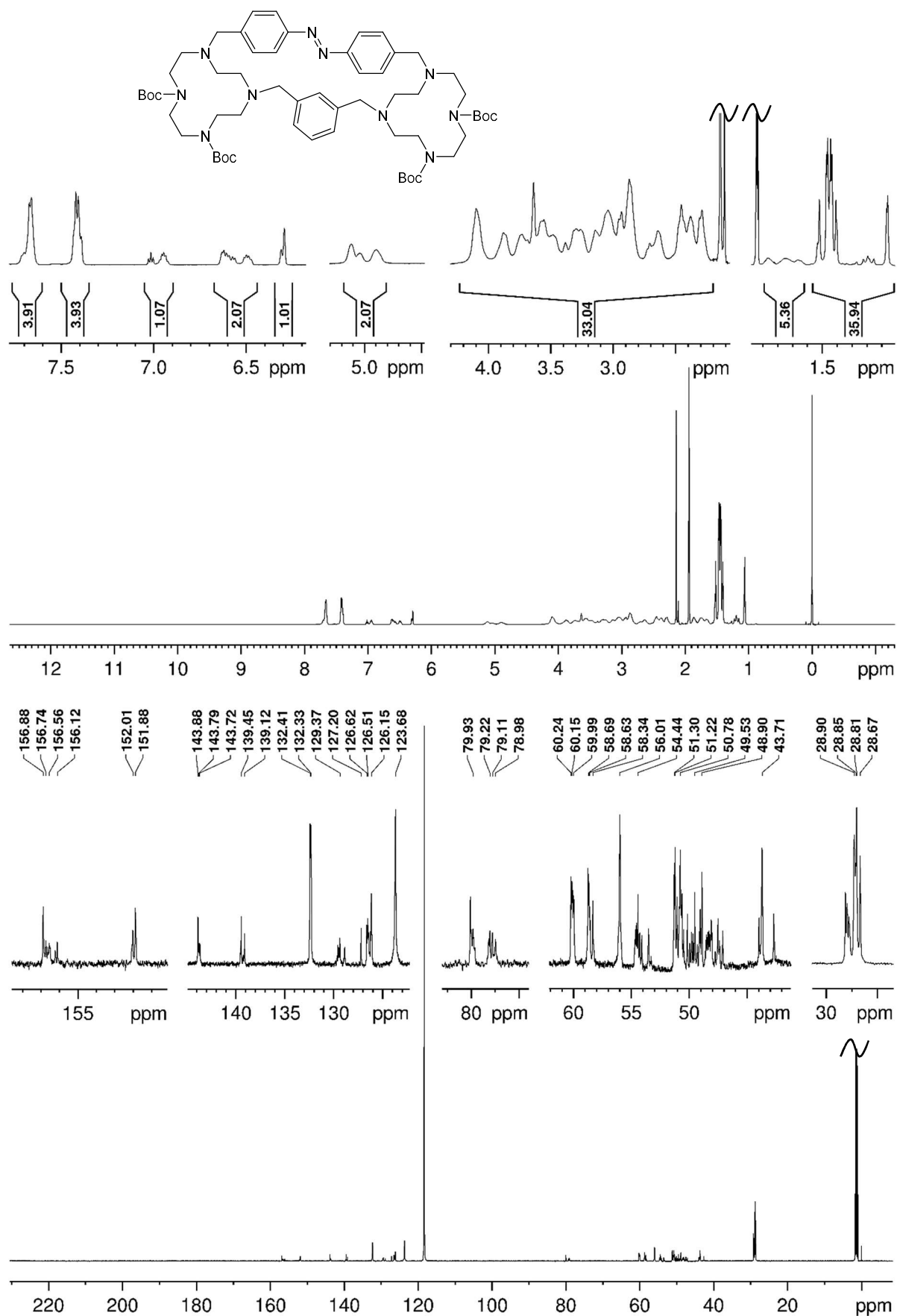


Abb. 10.33:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **57** bei 298 K in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

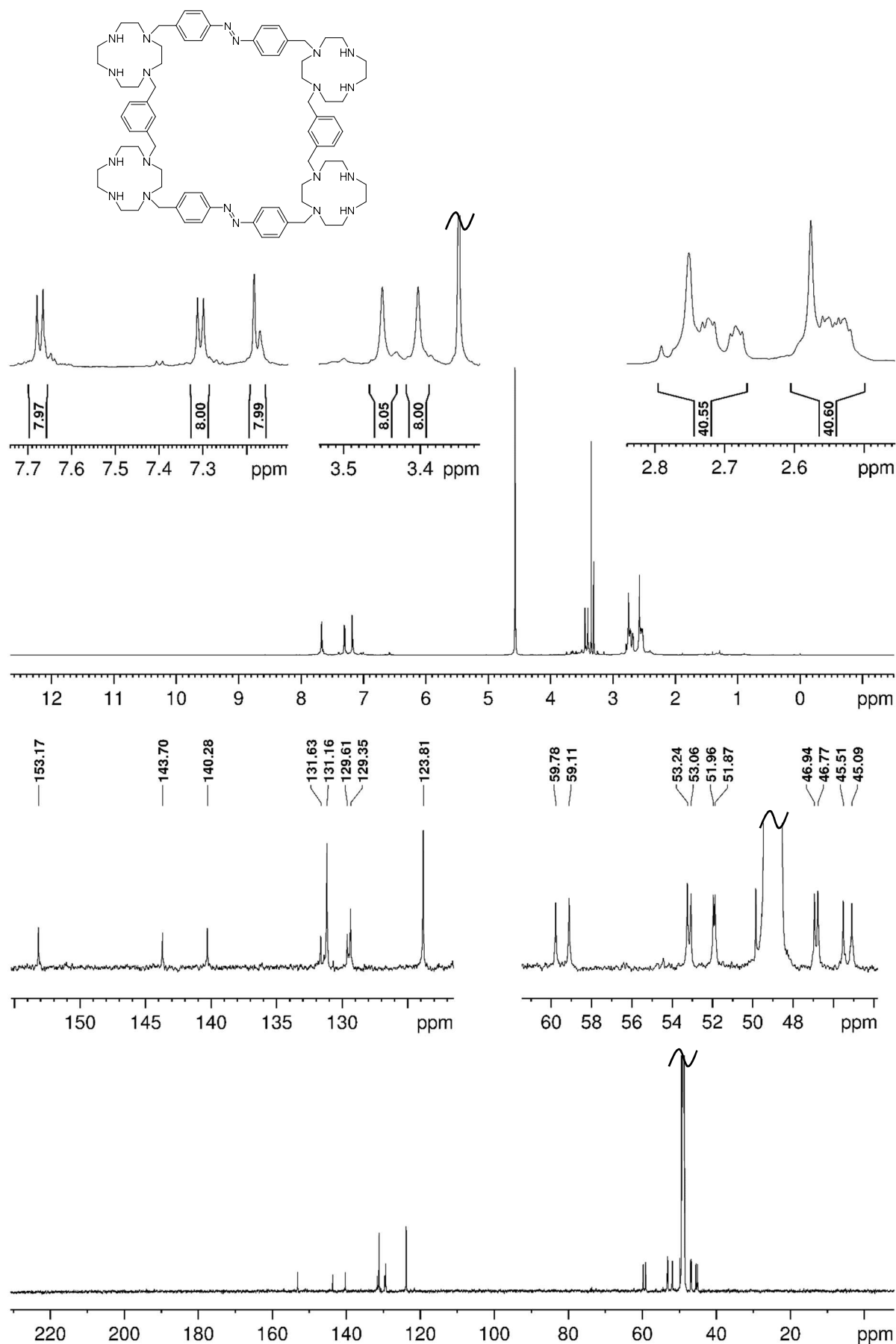


Abb. 10.34:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **54** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .



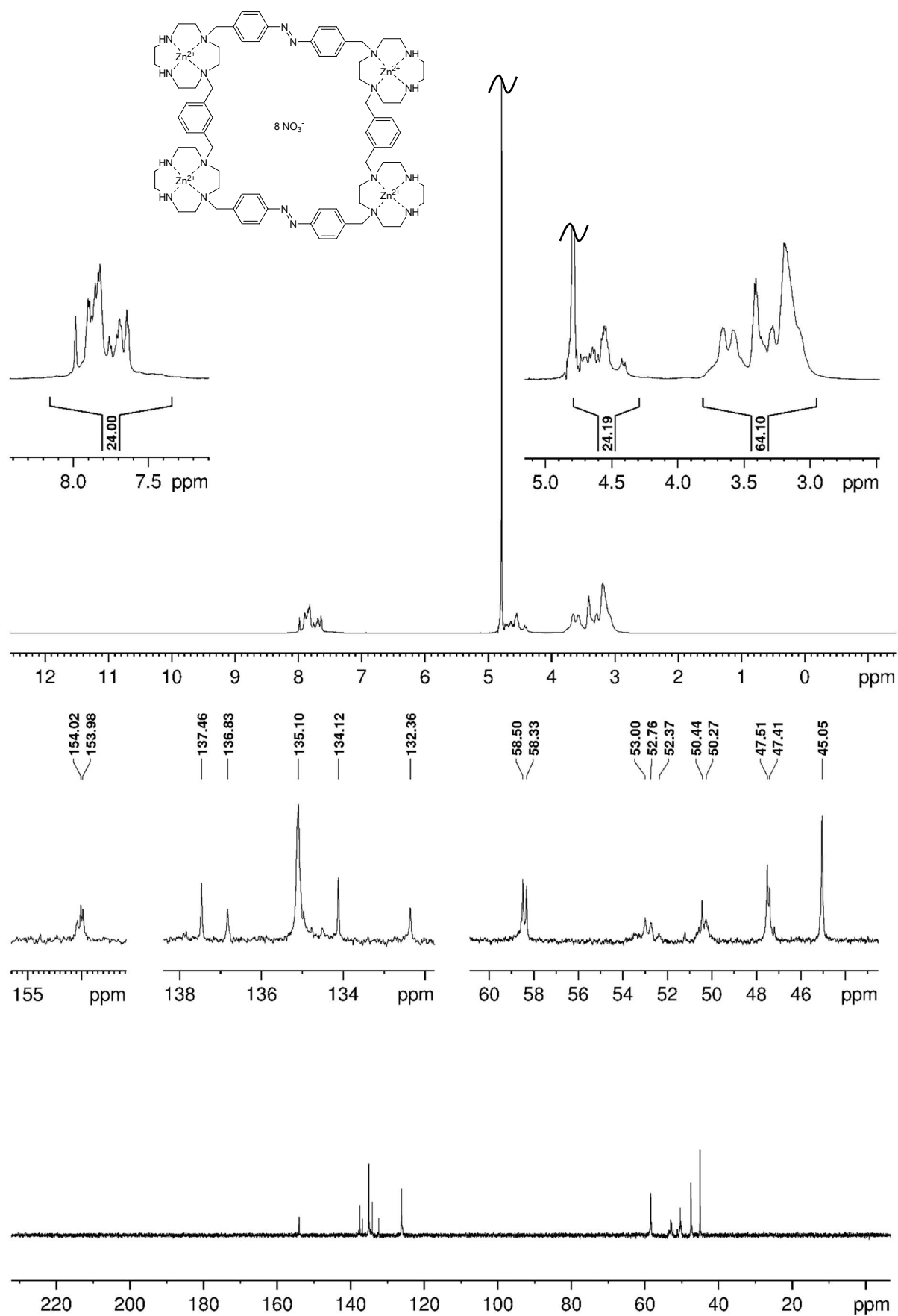
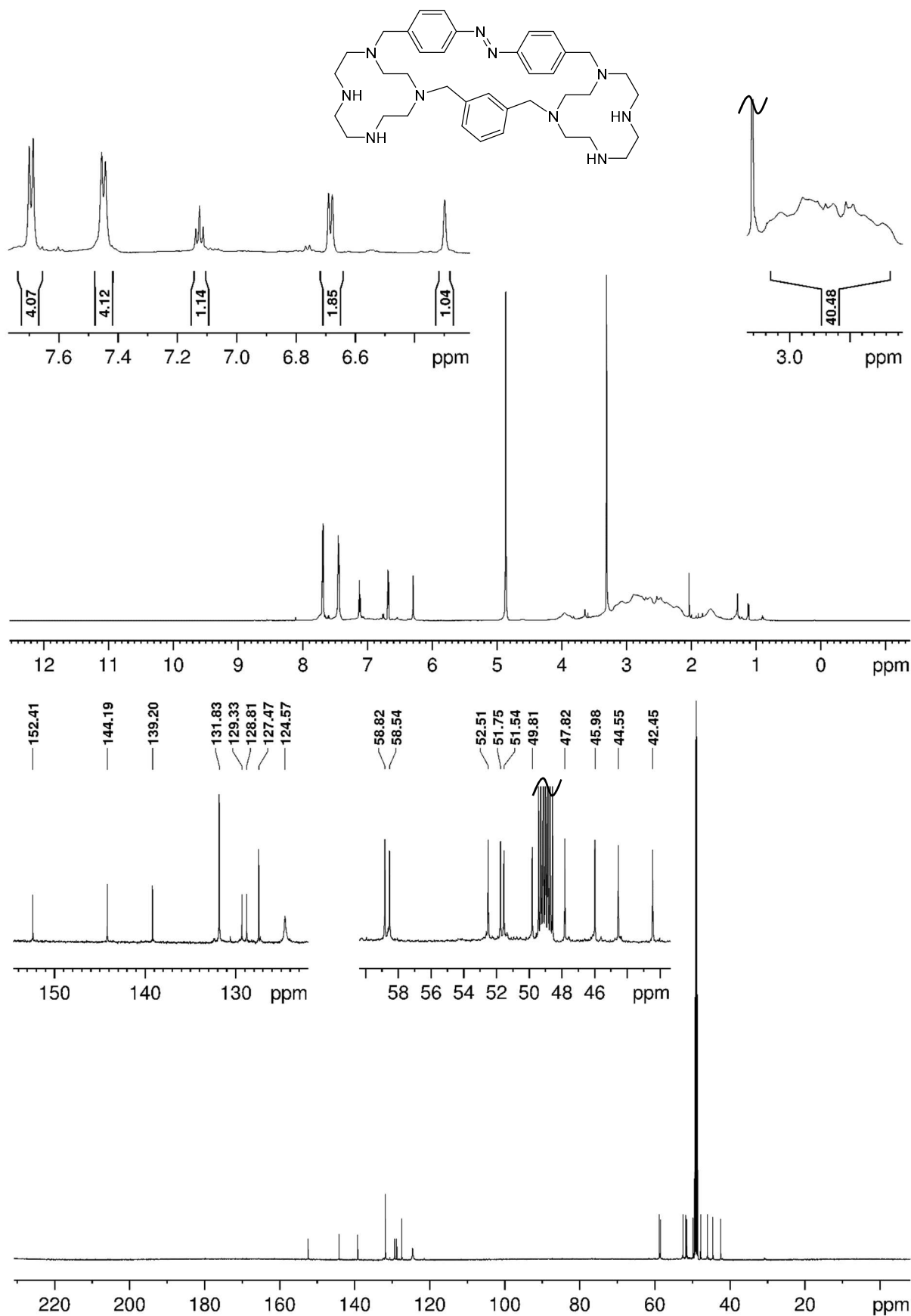
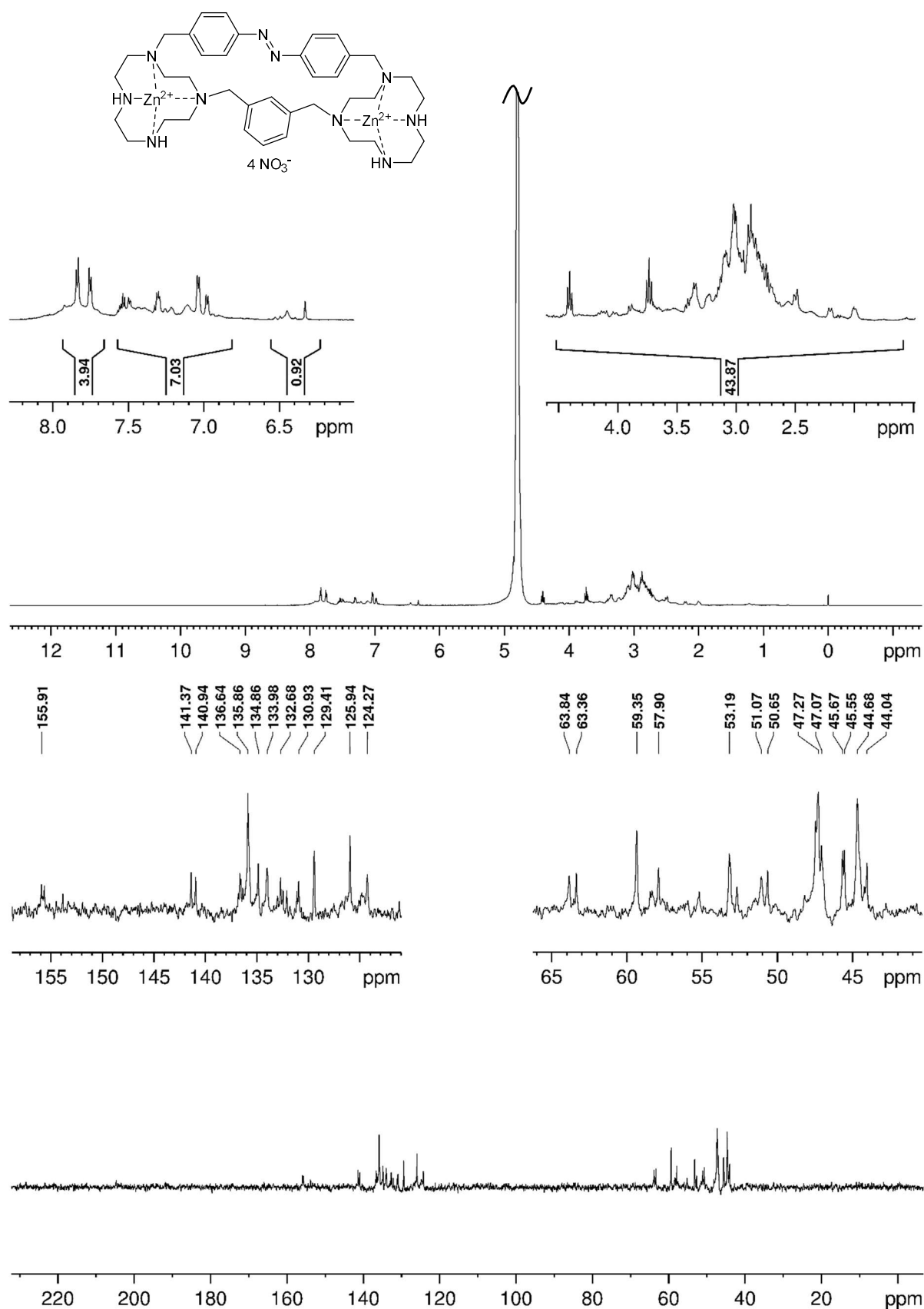


Abb. 10.35:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **7** bei 328 K in  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Abb. 10.36:**  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **58** bei 298 K in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .



**Abb. 10.37:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **59** bei 298 K in D<sub>2</sub>O.

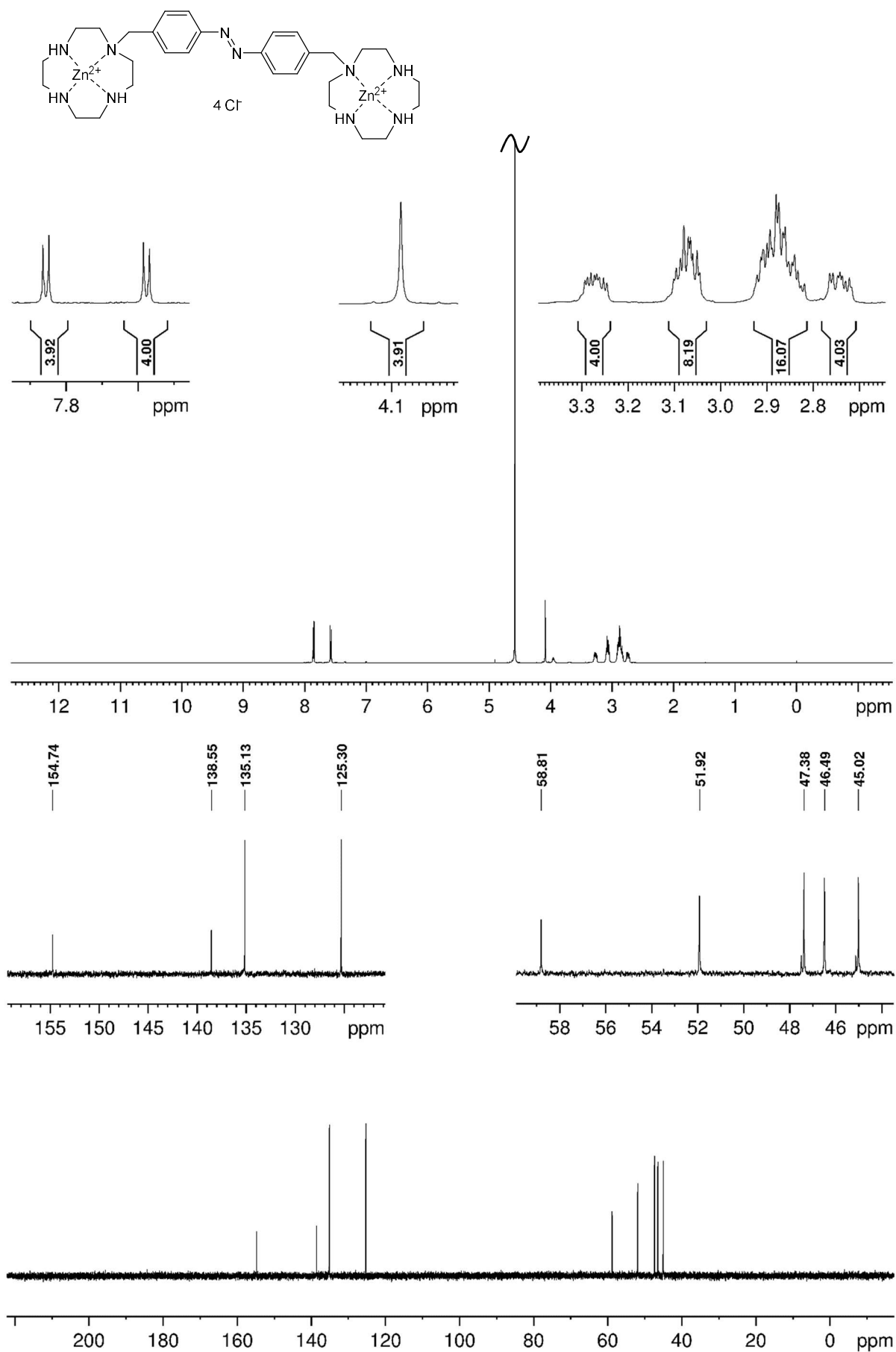


Abb. 10.38: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **64** bei 328 K in D<sub>2</sub>O.

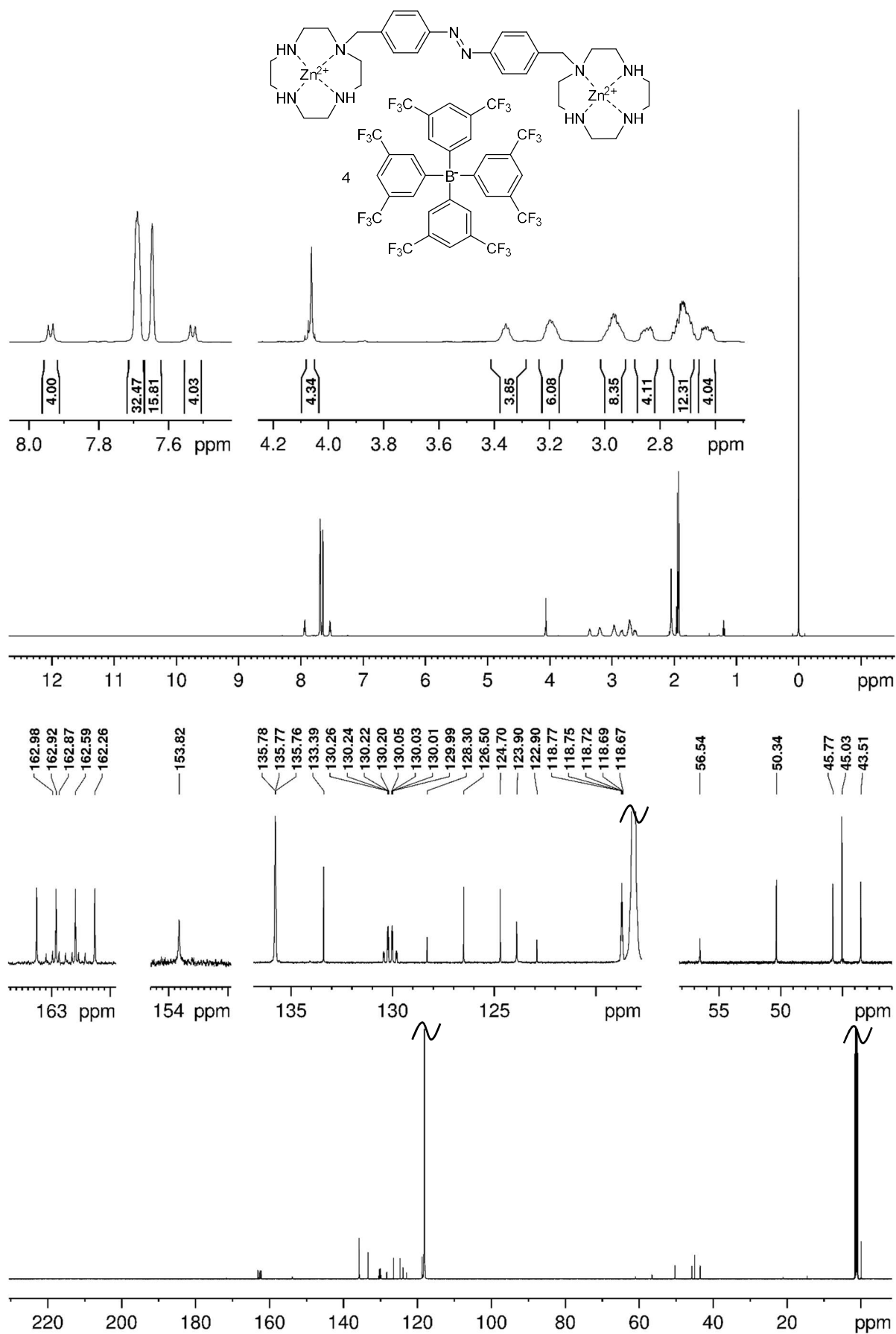
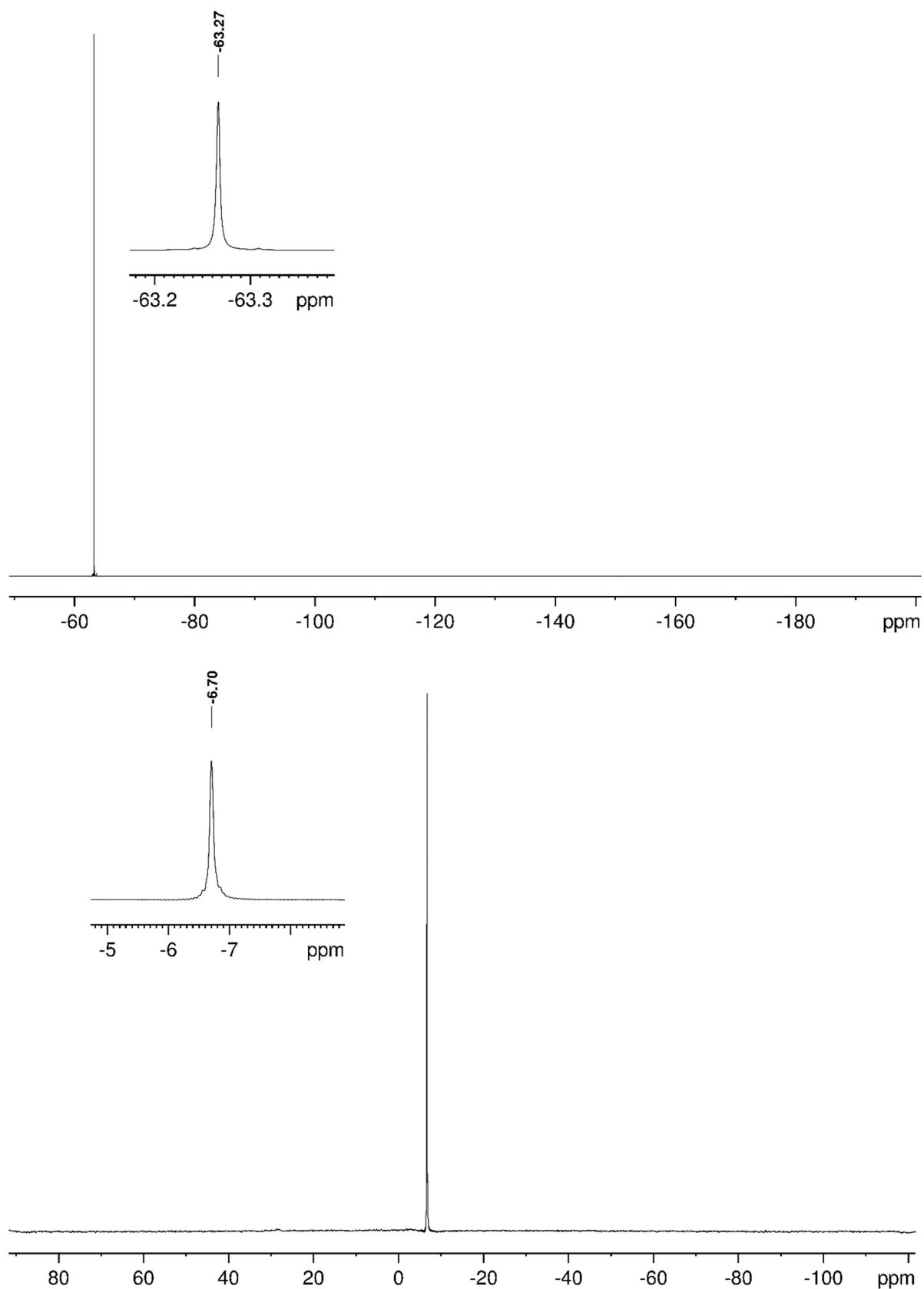


Abb. 10.39: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **62** bei 328 K in CD<sub>3</sub>CN.



**Abb. 10.40:**  $^{19}\text{F}$ - (oben) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **62** bei 298 K in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

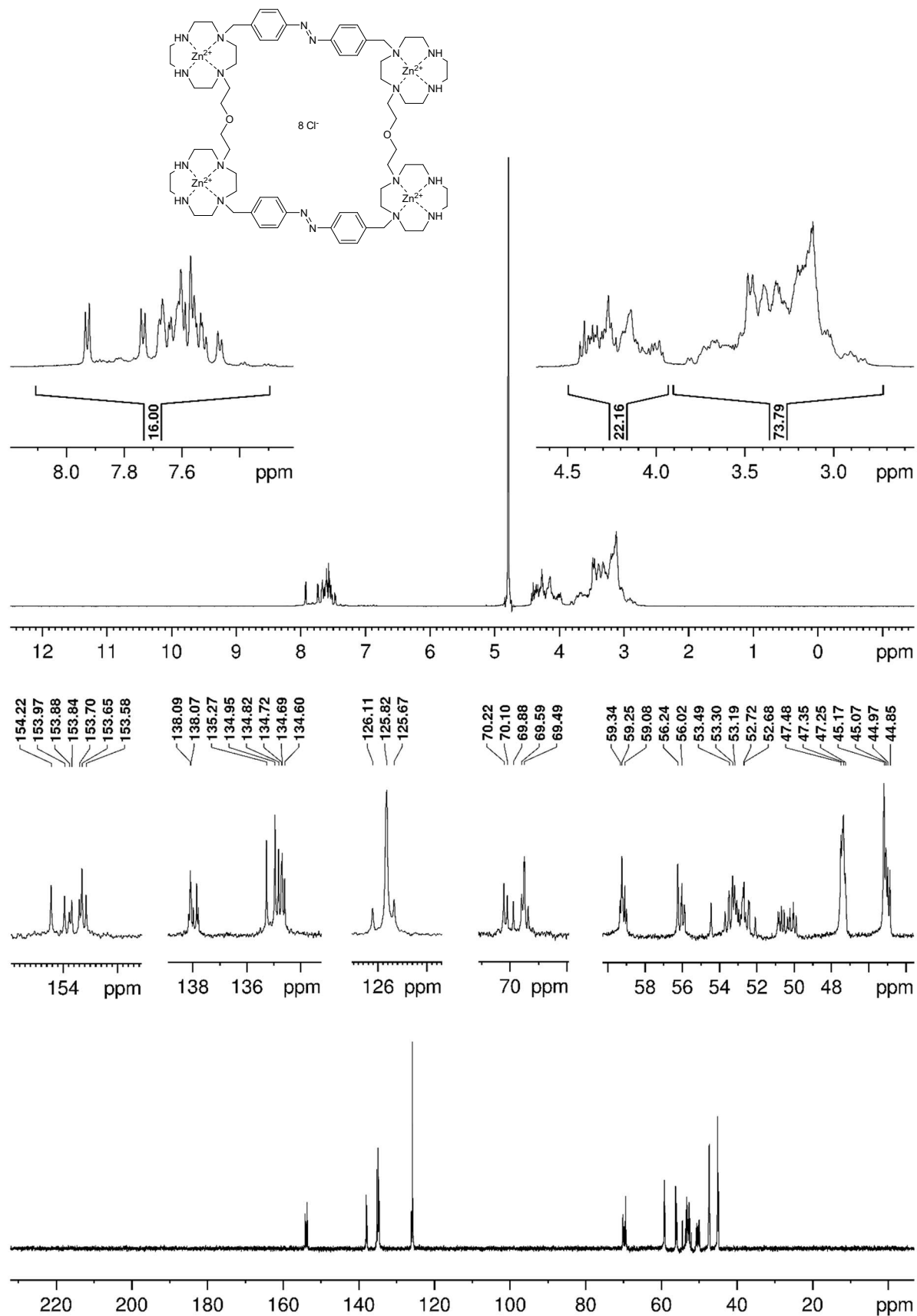


Abb. 10.41: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) der Verbindung 66 bei 328 K in D<sub>2</sub>O.

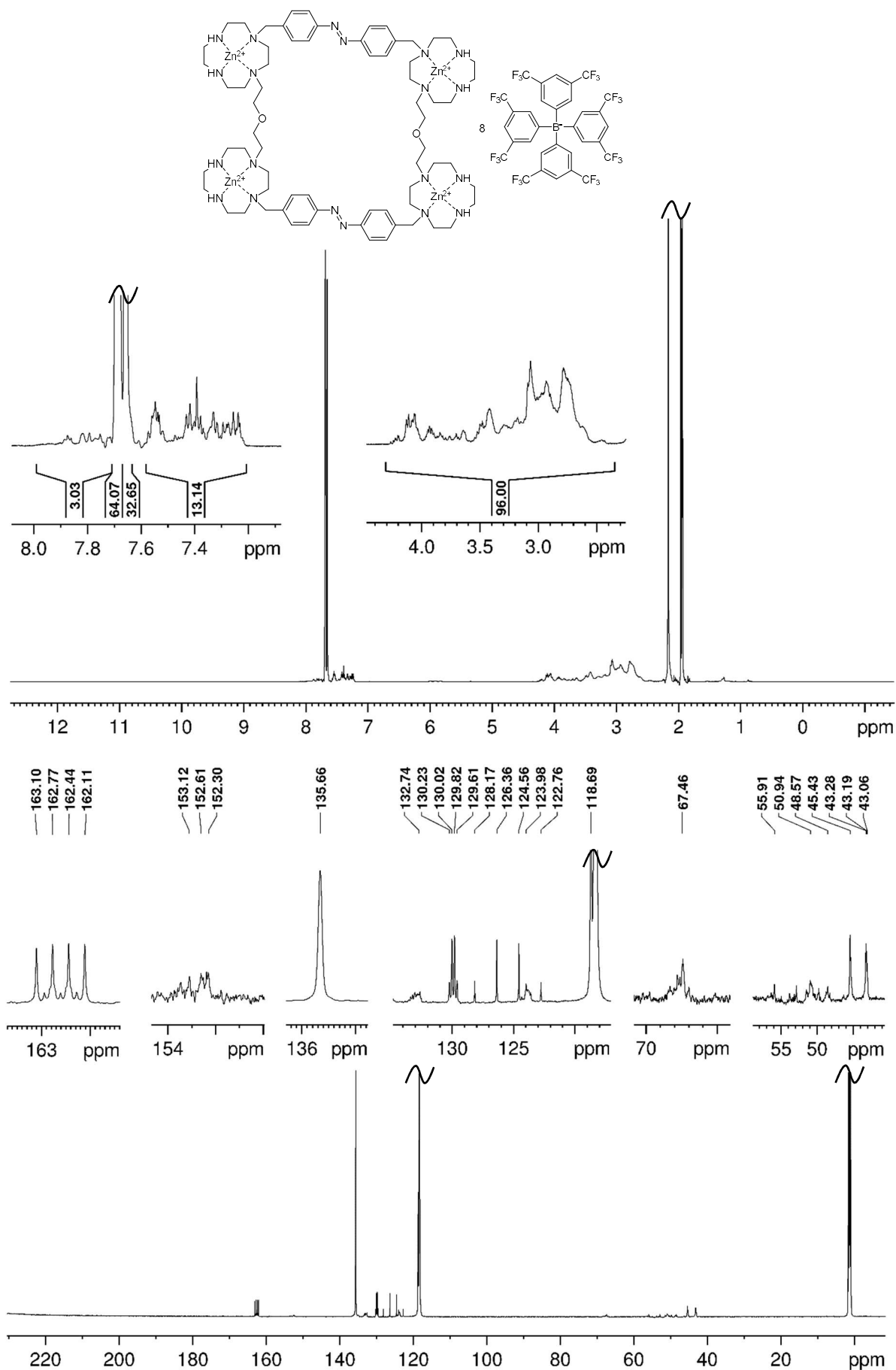
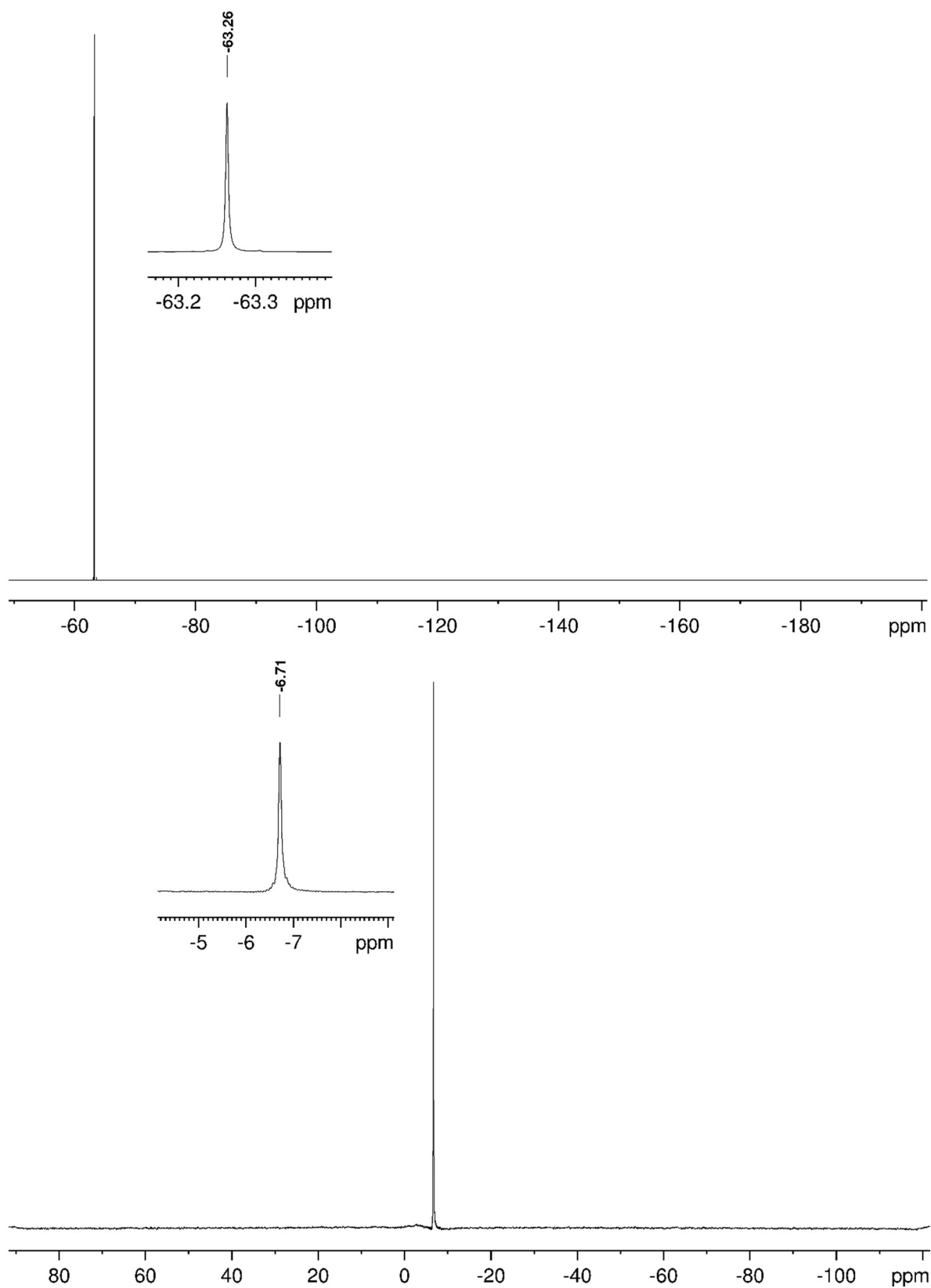
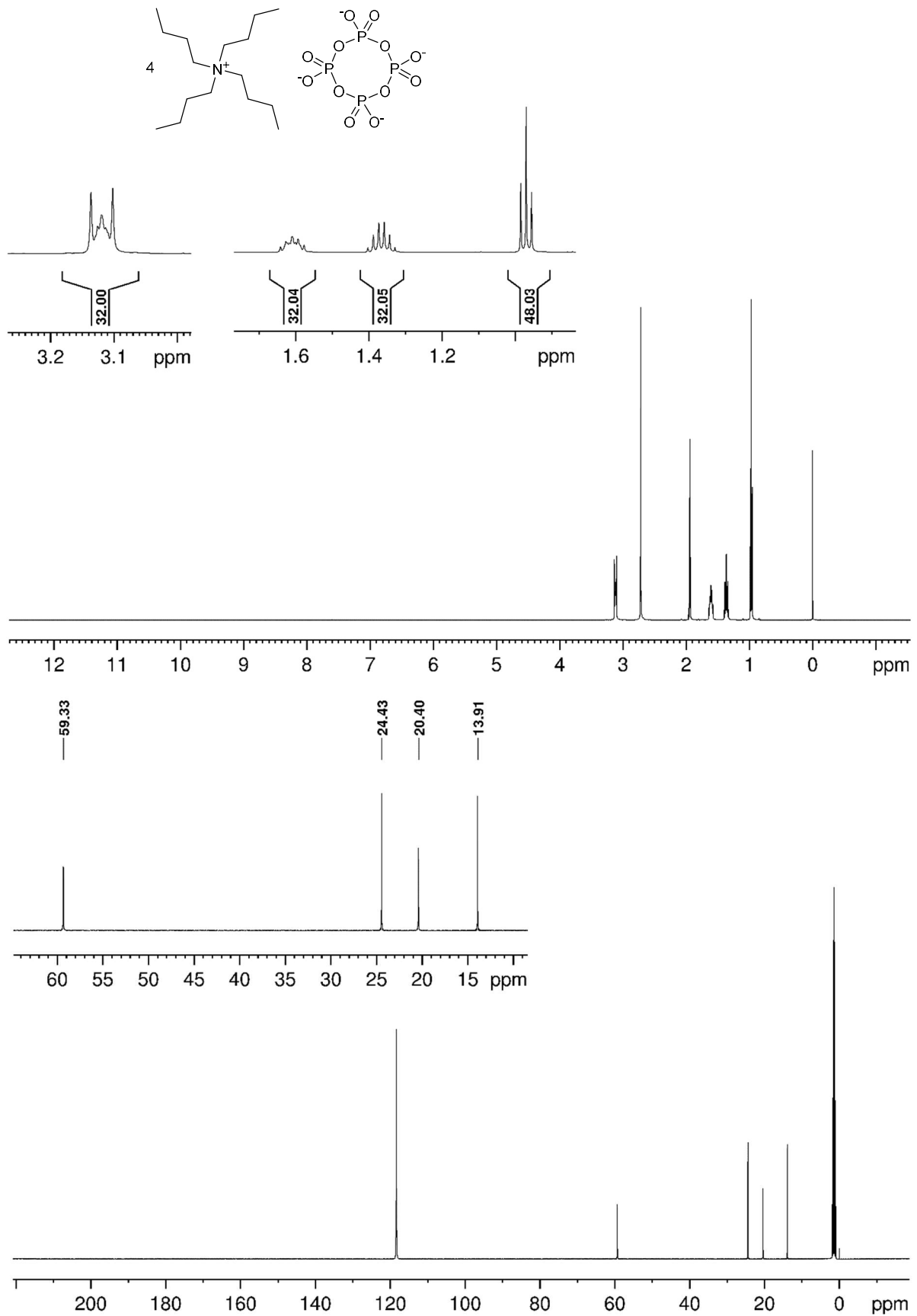


Abb. 10.42: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **67** bei 298 K in CD<sub>3</sub>CN.

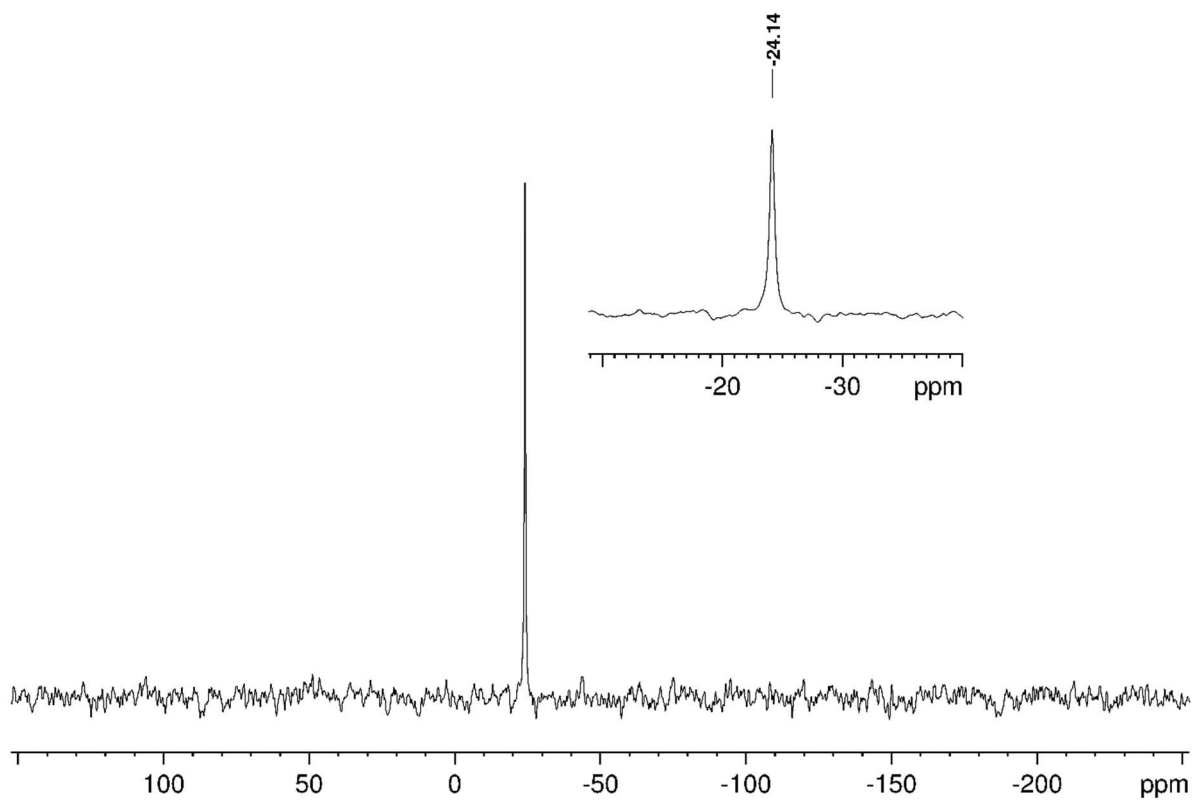




**Abb. 10.43:**  $^{19}\text{F}$ - (oben) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **67** bei 298 K in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Abb. 10.44:**  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **69** bei 298 K in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Abb. 10.45:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **69** bei 298 K in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

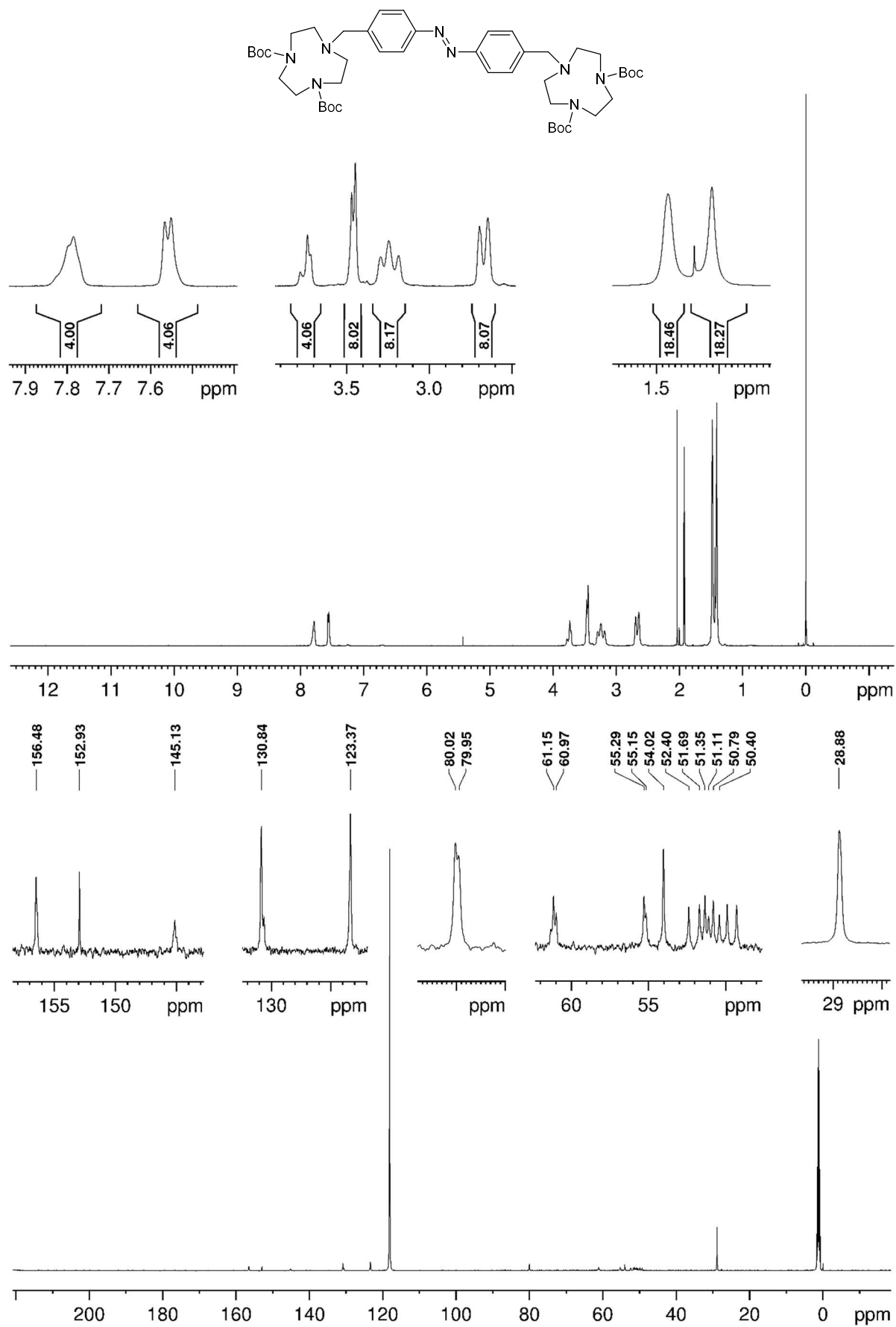


Abb. 10.46:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **72** bei 328 K in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

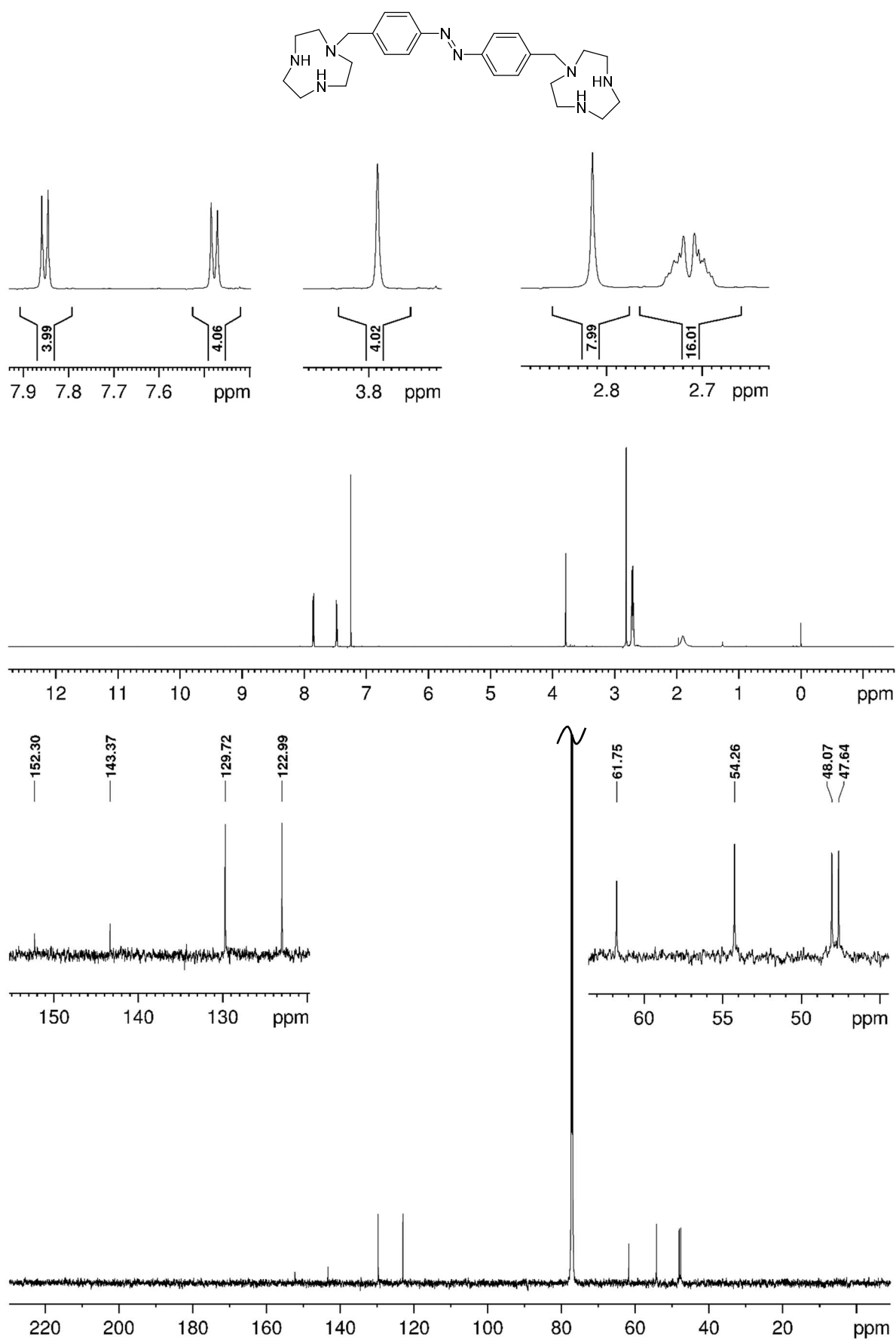


Abb. 10.47:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **70** bei 328 K in  $\text{CDCl}_3$ .

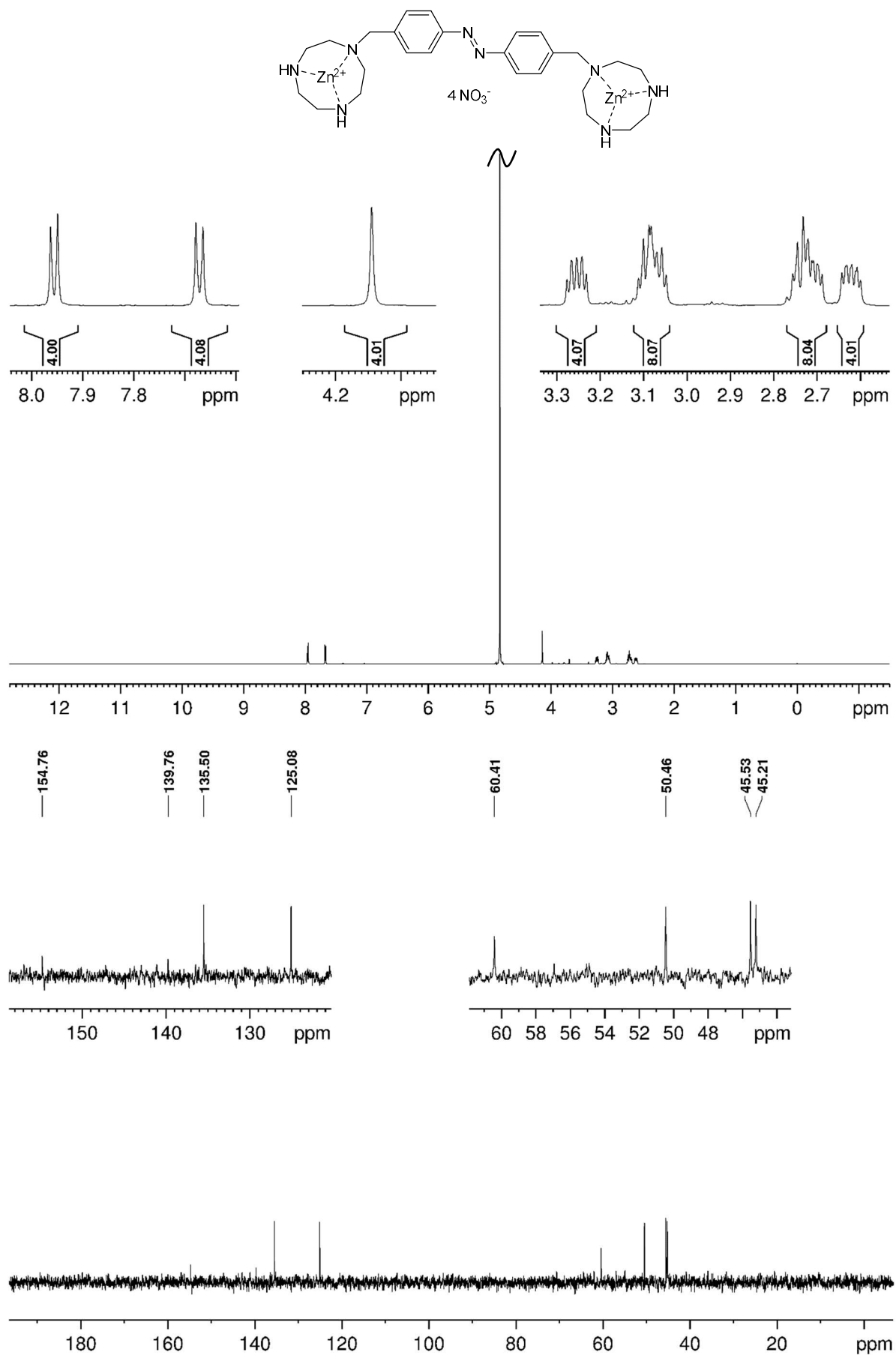


Abb. 10.48:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der Verbindung **8** bei 298 K in  $\text{D}_2\text{O}$ .

## Literaturverzeichnis

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52-66.
- [2] N. Armaroli, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 32-57.
- [3] A. M. Bradshaw, T. Hamacher, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 550-562.
- [4] R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 209-222.
- [5] H. Kinzel, *Biol. unserer Zeit* **1981**, *11*, 48-57.
- [6] R. Harrer, *Chem. unserer Zeit* **2003**, *37*, 234-241.
- [7] F. Meurer, H. T. Do, G. Sadowski, C. Held, *Biophys. Chem.* **2017**, *223*, 30-38.
- [8] O. Pänke, B. Rumberg, *Biochim. Biophys. Acta* **1997**, *1322*, 183-194.
- [9] J. Rosing, E. C. Slater, *Biochim. Biophys. Acta* **1972**, *267*, 275-290.
- [10] S. Steigmiller, P. Turina, P. Gräber, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 3745-3750.
- [11] P. Turina, J. Petersen, P. Gräber, *Biochim. Biophys. Acta* **2016**, *1857*, 653-664.
- [12] R. A. Capaldi, R. Aggeler, *Trends Biochem. Sci.* **2002**, *27*, 154-160.
- [13] Y. Kagawa, N. Sone, H. Hirata, M. Yoshida, *J. Bioenerg. Biomemb.* **1979**, *11*, 39-78.
- [14] G. M. Cook, K. Hards, C. Vilchèze, T. Hartman, M. Berney, *Microbiol. Spect.* **2014**, *2*, 1-20.
- [15] W. Junge, N. Nelson, *Annu. Rev. Biochem.* **2015**, *84*, 631-657.
- [16] N. Nelson, W. Junge, *Annu. Rev. Biochem.* **2015**, *84*, 659-683.
- [17] M. Saraste, *Science* **1999**, *283*, 1488-1493.
- [18] M. Nakanishi-Matsui, M. Sekiya, M. Futai, *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2016**, *1857*, 129-140.
- [19] H. Seelert, A. Poetsch, N. A. Dencher, A. Engel, H. Stahlberg, D. J. Müller, *Nature* **2000**, *405*, 418-419.
- [20] I. N. Watt, M. G. Montgomery, M. J. Runswick, A. G. W. Leslie, J. E. Walker, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*, 16823-16827.
- [21] D. Hugenbusch, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2020**.

- [22] P. D. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2296-2307.
- [23] J. C. Skou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2320-2328.
- [24] J. E. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2308-2319.
- [25] P. D. Boyer, *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **1993**, *1140*, 215-250.
- [26] D. J. Blum, Y. H. Ko, P. L. Pedersen, *Biochemistry* **2012**, *51*, 1532-1546.
- [27] M. Dittrich, S. Hayashi, K. Schulten, *Biophys. J.* **2004**, *87*, 2954-2967.
- [28] Y. H. Ko, S. Hong, P. L. Pedersen, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 28853-28856.
- [29] S. Nadanaciva, J. Weber, S. Wilke-Mounts, A. E. Senior, *Biochemistry* **1999**, *38*, 15493-15499.
- [30] P. D. Boyer, R. L. Cross, W. Momsen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1973**, *70*, 2837-2839.
- [31] G. Karp, *Molekulare Zellbiologie*, 1. Aufl., Springer, Berlin **2005**.
- [32] L. Grinius, R. Slušnyté, B. Griniuvienė, *FEBS Lett.* **1975**, *57*, 290-293.
- [33] K. E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books, New York **1986**.
- [34] R. Herges, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9048-9055.
- [35] R. E. Smalley, *Sci. Amer.* **2001**, *285*, 76-77.
- [36] R. Herges, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2019**.
- [37] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, M. P. Mertes, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2454-2466.
- [38] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1155-1157.
- [39] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 397-399.
- [40] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 451-453.
- [41] M. W. Hosseini, J. M. Lehn, K. C. Jones, K. E. Plute, K. B. Mertes, M. P. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6330-6335.
- [42] M. W. Hosseini, J. M. Lehn, L. Maggiora, K. B. Mertes, M. P. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 537-544.
- [43] A. A. Baykov, A. M. Malinen, H. H. Luoto, R. Lahti, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2013**, *77*, 267-276.



- [44] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin **2007**.
- [45] H. E. Street, *Science Progress (1933- )* **1950**, 38, 43-66.
- [46] D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 849-902.
- [47] N. Dennis Chasteen, *The Biochemistry of Vanadium*, Springer, Berlin, Heidelberg **1983**.
- [48] D. C. Crans, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 1497-1527.
- [49] W. P. Griffith, P. J. B. Lesniak, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1066-1071.
- [50] A. S. Tracey, J. S. Jaswal, S. J. Angus-Dunne, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5680-5685.
- [51] L. Pettersson, I. Andersson, B. Hedman, *Chemica Scripta* **1985**, 25, 309-317.
- [52] L. Pettersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chemica Scripta* **1983**, 22, 254-264.
- [53] H. Sell, A. Gehl, D. Plaul, F. D. Sönnichsen, C. Schütt, F. Köhler, K. Steinborn, R. Herges, *Commun. Chem.* **2019**, 2, 62.
- [54] O. W. Howarth, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1990**, 22, 453-485.
- [55] D. Rehder, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2209-2223.
- [56] O. W. Howarth, R. E. Richards, *J. Chem. Soc.* **1965**, 864-870.
- [57] E. Heath, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1105-1110.
- [58] D. Rehder, *J. Inorg. Biochem.* **2015**, 147, 25-31.
- [59] X.-A. Zhang, W.-D. Woggon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14138-14139.
- [60] X.-A. Zhang, M. Meuwly, W.-D. Woggon, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 1967-1970.
- [61] Y. Zhou, J. Y. Jung, H. R. Jeon, Y. Kim, S.-J. Kim, J. Yoon, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2742-2745.
- [62] B. Buchheim-Stehn, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2008**.
- [63] A. Gehl, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.
- [64] H. Sell, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2013**.
- [65] S. Aoki, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4542-4548.
- [66] E. Kimura, S. Aoki, T. Koike, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3068-3076.

- [67] T. Koike, S. Kajitani, I. Nakamura, E. Kimura, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1210-1219.
- [68] T. Koike, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8935-8941.
- [69] H. Sell, A. Gehl, F. D. Sönnichsen, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 81-89.
- [70] E. Fischer, M. Frankel, R. Wolovsky, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1367.
- [71] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481-493.
- [72] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633-642.
- [73] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [74] G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3528-3531.
- [75] Q.-X. Xiang, J. Zhang, P.-Y. Liu, C.-Q. Xia, Z.-Y. Zhou, R.-G. Xie, X.-Q. Yu, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1661-1669.
- [76] K. C. Steinborn, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2020**.
- [77] C. Schütt, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2015**.
- [78] F. Kruse, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2016**.
- [79] F. H. Fry, P. Jensen, C. M. Kepert, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5637-5644.
- [80] F. Groß, A. Müller-Hartmann, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 2363-2370.
- [81] M. Kodama, E. Kimura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2269.
- [82] M. Kodama, E. Kimura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1081.
- [83] R. Yang, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1499-1502.
- [84] F. Bellouard, F. Chuburu, N. Kervarec, L. Toupet, S. Triki, Y. Le Mest, H. Handel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 3499-3505.
- [85] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey **2007**.
- [86] S. Haberkorn, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2015**.
- [87] M. Le Baccon, F. Chuburu, L. Toupet, H. Handel, M. Soibinet, I. Déchamps-Olivier, J.-P. Barbier, M. Aplincourt, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1168-1174.

- [88] G. R. Weisman, S. C. H. Ho, V. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 335-338.
- [89] R. A. Kolinski, F. G. Riddell, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2217-2220.
- [90] J. Rohovec, R. Gyepes, I. Císařová, J. Rudovský, I. Lukeš, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1249-1253.
- [91] W. C. Baker, M. J. Choi, D. C. Hill, J. L. Thompson, P. A. Petillo, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2683-2689.
- [92] G. Hervé, H. Bernard, N. Le Bris, M. Le Baccon, J.-J. Yaouanc, H. Handel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2517-2520.
- [93] R. W. Sandnes, M. Gacek, K. Undheim, J. Stawinski, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 1402-1404.
- [94] A. Rodríguez-Rodríguez, M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gómez, T. Rodríguez-Blas, V. Patinec, R. Tripier, G. Tircsó, F. Carniato, M. Botta, C. Platas-Iglesias, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1110-1117.
- [95] B. Joussetme, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, E. Levillain, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5297-5306.
- [96] J. Huuskonen, J. Schulz, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2267-2272.
- [97] Y. Shimizu, M. Noshita, Y. Mukai, H. Morimoto, T. Ohshima, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12623-12625.
- [98] T.-K. Yang, C.-Y. Shen, *1,4-Benzoquinone*, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd., New York **2001**.
- [99] S. Brandès, C. Gros, F. Denat, P. Pullumbi, R. Guillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 65-73.
- [100] L. M. de León-Rodríguez, Z. Kovacs, A. C. Esqueda-Oliva, A. D. Miranda-Olvera, *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 6937-6940.
- [101] M. Yasuda, Y. Saga, T. Tokunaga, S. Itoh, S. Aoki, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 757-777.
- [102] W. Yang, C. M. Giandomenico, M. Sartori, D. A. Moore, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2481-2483.

- [103] A. Volkov, F. Tinnis, T. Slagbrand, P. Trillo, H. Adolfsson, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6685-6697.
- [104] R. Kuwano, M. Takahashi, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1017-1020.
- [105] S. Das, D. Addis, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1770-1771.
- [106] C. Li, W.-T. Wong, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3217-3220.
- [107] E. Boros, P. Caravan, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2403-2410.
- [108] W. H. Hartung, R. Simonoff, *Hydrogenolysis of Benzyl Groups Attached to Oxygen, Nitrogen, or Sulfur. Org. Reactions*, John Wiley and Sons, Inc. **2011**.
- [109] K.-N. Truong, K. Rissanen, *unveröffentlichte Ergebnisse*, University of Jyväskylä **2020**.
- [110] S. Itoh, T. Tokunaga, S. Sonoike, M. Kitamura, A. Yamano, S. Aoki, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2125-2135.
- [111] G. Ambrosi, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, A. Guerri, S. Lucarini, M. Micheloni, P. Paoli, P. Rossi, G. Zappia, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3249-3260.
- [112] K. Jobe, C. H. Brennan, M. Motevalli, S. M. Goldup, M. Watkinson, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6036-6038.
- [113] K. Maie, M. Nakamura, K. Yamana, *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids* **2006**, *25*, 453-462.
- [114] J. Fuchs, S. Mahjour, R. Palm, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31*, 544-548.
- [115] M. A. Habayeb, O. E. Hileman Jr, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2255-2261.
- [116] G. Süß-Fink, S. Stanislas, G. B. Shul'pin, G. V. Nizova, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, C. Bobillier, S. Claude, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3169-3175.
- [117] B. Zhang, S. Zhang, K. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3257-3263.
- [118] C. Slebodnick, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *283*, 37-43.
- [119] E. E. Hamilton, P. E. Fanwick, J. J. Wilker, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 78-82.
- [120] E. E. Hamilton, P. E. Fanwick, J. J. Wilker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3388-3395.
- [121] I. Andersson, L. Pettersson, J. J. Hastings, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3357-3361.

- [122] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4518-4519.
- [123] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600-2604.
- [124] G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, P. Raff, *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, *563*, 110-126.
- [125] D. H. Geske, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1062-1070.
- [126] J. N. Cooper, R. E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1590-1592.
- [127] J. L. R. Williams, J. C. Doty, P. J. Grisdale, R. Searle, T. H. Regan, G. P. Happ, D. P. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5153-5157.
- [128] J. J. Eisch, R. J. Wilcsek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, C21-C24.
- [129] O. Shyshov, R.-C. Brachvogel, T. Bachmann, R. Srikantharajah, D. Segets, F. Hampel, R. Puchta, M. von Delius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 776-781.
- [130] Y. Hayashi, J. J. Rohde, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5502-5503.
- [131] J. H. Golden, P. F. Mutolo, E. B. Lobkovsky, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5374-5375.
- [132] J. G. Park, I.-R. Jeon, T. D. Harris, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 359-369.
- [133] C. M. Manna, M. Y. Nassar, D. Tofan, K. Chakarawet, C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 1509-1518.
- [134] R. N. Bell, L. F. Audrieth, O. F. Hill, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44*, 568-572.
- [135] J. Beukenkamp, W. Rieman, S. Lindenbaum, *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 505-512.
- [136] L. Leben, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2019**.
- [137] M. M. Crutchfield, C. V. Callis, R. R. Irani, G. C. Roth, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 813-817.
- [138] S. Kimura, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6025-6039.
- [139] M. Itoh, D. Hagiwara, T. Kamiya, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4393-4394.
- [140] Z. Kovacs, A. D. Sherry, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9269-9272.
- [141] H. Sell, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1-7.
- [142] F. Röhricht, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2019**.

- [143] M. J. McDonough, A. J. Reynolds, W. Y. G. Lee, K. A. Jolliffe, *Chem. Commun.* **2006**, 2971-2973.
- [144] H. N. Lee, Z. Xu, S. K. Kim, K. M. K. Swamy, Y. Kim, S.-J. Kim, J. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3828-3829.
- [145] S. K. Kim, D. H. Lee, J.-I. Hong, J. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 23-31.
- [146] Y. J. Jang, E. J. Jun, Y. J. Lee, Y. S. Kim, J. S. Kim, J. Yoon, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9603-9606.
- [147] J. H. Lee, J. Park, M. S. Lah, J. Chin, J.-I. Hong, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3729-3731.