

# Inhaltsverzeichnis

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 1       | Kurzzusammenfassung.....  | 1  |
| 2       | Einleitung .....  | 3  |
| 2.1     | Supramolekulare Chemie und poröse Strukturen.....   | 3  |
| 2.1.1   | Metallorganische Gerüststrukturen (MOFs) .....  | 5  |
| 2.1.2   | Amorphe, kovalent gebundene Netzwerke .....   | 6  |
| 2.2     | Kristalline, kovalent gebundene Netzwerke (COFs).....   | 8  |
| 2.2.1   | Einfluss der Tektone auf die Struktur und Porosität .....   | 8  |
| 2.2.2   | Anwendungen .....   | 11 |
| 2.2.2.1 | Gasspeicherung .....  | 12 |
| 2.2.2.2 | Elektronische und optische Anwendungen .....  | 12 |
| 2.2.2.3 | Weitere Anwendungen.....  | 15 |
| 2.2.3   | Reaktionsmechanismen zum COF Aufbau sowie deren Einfluss auf die Kristallinität.....                              | 16 |
| 2.2.3.1 | Reaktionsmechanismen zum Aufbau von COFs.....   | 16 |
| 2.2.3.2 | Der Einfluss des Reaktionsmechanismus auf die Kristallinität: die große Herausforderung in der COF Synthese ..... | 19 |
| 2.3     | Nitroxid-Austausch-Reaktion.....  | 21 |
| 3       | Aufgabenstellung .....  | 23 |
| 4       | Hauptteil.....  | 25 |
| 4.1     | Bausteine für COFs .....  | 25 |
| 4.1.1   | Synthese von Alkoxyaminen.....  | 25 |
| 4.1.1.1 | Darstellung eines Monoalkoxyamins als Modellsystem.....   | 29 |
| 4.1.1.2 | Untersuchungen zur Synthese von linearen Dialkoxyaminen.....  | 29 |
| 4.1.1.3 | Synthese von Trialkoxyaminen.....   | 39 |
| 4.1.1.4 | Synthese eines Tetraalkoxyamins .....   | 45 |
| 4.1.1.5 | Enantioselektive Synthesen am Triphenylbenzolgrundgerüst .....  | 48 |
| 4.1.2   | Synthese von Nitroxiden .....   | 57 |
| 4.1.2.1 | Synthesen zu einem starren, linearen Dinitroxid .....   | 59 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 4.1.2.2 | Reagenzien für weitere lineare Dinitroxide .....   | 63  |
| 4.1.2.3 | Synthese von Isoindolinderivaten für mehrfachsubstituierte Nitroxide.....                                | 74  |
| 4.1.2.4 | Weitere Nitroxidreagenzien für mehrfachsubstituierte Nitroxide.....                                      | 79  |
| 4.1.2.5 | Synthese von mehrfachsubstituierten Nitroxiden .....   | 87  |
| 4.2     | EPR-Untersuchungen des vierfachen Nitroxid-Austausch-Prozesses an einem<br>Tetraphenylmethanderivat..... | 96  |
| 4.2.1   | Kurze Einführung in die Theorie der EPR-Spektroskopie.....   | 96  |
| 4.2.2   | EPR-spektroskopische Untersuchungen der Nitroxid-Austausch-Reaktion .....                                | 99  |
| 4.3     | ChiraNET .....   | 105 |
| 4.3.1   | Fluorierte Anästhetika .....   | 105 |
| 4.3.2   | Porphyrine in MOFs.....  | 107 |
| 4.3.3   | Vorarbeiten und Stand der Forschung.....   | 110 |
| 4.3.4   | Arbeiten zur enantioselektiven Syntheseroute für perfluoralkylierte Alkohole.                            | 113 |
| 4.3.5   | Arbeiten zu enantiomerenreinen, trifluormethylierten Alkoholen über<br>Diastereomerentrennung .....      | 118 |
| 5       | Zusammenfassung und Ausblick .....   | 121 |
| 5.1     | Synthese geeigneter Bausteine .....  | 121 |
| 5.1.1   | Alkoxyaminsynthese .....   | 121 |
| 5.1.2   | Nitroxidsynthesen.....   | 122 |
| 5.2     | Untersuchungen zur Nitroxid-Austausch-Reaktion und Ausblick auf die COF<br>Synthese .....                | 124 |
| 5.3     | ChiraNET .....   | 126 |
| 6       | Experimenteller Teil.....  | 127 |
| 6.1     | Allgemeines.....   | 127 |
| 6.1.1   | Analytik und Geräte .....  | 127 |
| 6.1.2   | Lösungsmittel und Reagenzien .....   | 132 |
| 6.1.3   | Präparatives Arbeiten .....  | 133 |
| 6.1.4   | Reaktionskontrolle .....   | 133 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 6.1.5  | Produktreinigung.....   | 134 |
| 6.2    | Synthesevorschriften .....  | 135 |
| 6.2.1  | Vorschriften und Analytik zu Kapitel 4.1.1.1: Monoalkoxyamin.....   | 135 |
| 6.2.2  | Vorschriften und Analytik zu Kapitel 4.1.1.2: Dialkoxyamine .....   | 136 |
| 6.2.3  | Vorschriften und Analytik zu Kapitel 4.1.1.3: Trialkoxyamine .....  | 144 |
| 6.2.4  | Vorschriften und Analytik zu Kapitel 4.1.1.4: Tetraalkoxyamin.....  | 151 |
| 6.2.5  | Vorschriften und Analytik zu Kapitel 4.1.1.5: Enantioselektive Synthesen an Triphenylbenzolderivaten..... | 156 |
| 6.2.6  | Vorschriften und Analytik zu Kapitel 4.1.2.1: Synthesen zu einem starren, linearen Dinitroxid .....       | 163 |
| 6.2.7  | Vorschriften und Analytik zu Kapitel 4.1.2.2: Reagenzien für lineare Dinitroxid-Derivate .....            | 163 |
| 6.2.8  | Vorschriften und Analytik zu Kapitel 4.1.2.3: Isoindolinderivate.....                                     | 171 |
| 6.2.9  | Vorschriften und Analytik zu Kapitel 4.1.2.4: weiterer Nitroxid-reagenzien....                            | 176 |
| 6.2.10 | Vorschriften und Analytik zu Kapitel 4.1.2.5: mehrfachsubstituierter Nitroxide....<br>.....               | 182 |
| 6.2.11 | EPR-spektroskopische Untersuchung des vierfachen Austauschs (zu Kapitel 4.2).<br>.....                    | 189 |
| 6.2.12 | ChiraNET: Vorschriften und Analytik zu Kapitel 4.3 .....  | 191 |
| 6.3    | Kristallografische Daten.....   | 198 |
| 7      | Abkürzungsverzeichnis .....   | 209 |
| 8      | Literaturverzeichnis.....   | 219 |
| 9      | Anhang .....  | 237 |
| 9.1    | Lebenslauf.....   | 237 |
| 9.2    | Publikationen, Poster und Konferenzbeiträge .....   | 238 |
| 9.3    | Danksagung.....   | 239 |