

**Von Templat-gesteuerten metallorganischen
Rotaxansynthesen und Darstellung molekularer Shuttle
zu massenspektrometrischen Untersuchungen
supramolekularer Systeme in der hochverdünnten Gasphase**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Michael Kogej

aus

Troisdorf

Bonn 2006

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2003 bis Dezember 2006 am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *Christoph A. Schalley* erstellt.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Referent: *Prof. Dr. Christoph A. Schalley*

2. Referent: *Prof. Dr. Arne Lützen*

3. Referent: *Prof. Dr. Robert Glaum*

4. Referent: *Prof. Dr. Hans Mommsen*

Tag der Promotion: 02.03.2007

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Erscheinungsjahr: 2007

Ich möchte mich bei Herrn *Prof. Dr. Christoph A. Schalley* für das herausfordernde und faszinierende Promotionsthema auf einem spannenden Forschungsgebiet rechtherzlich bedanken. Neben seiner steten Unterstützung bot er mir die Möglichkeit, an nationalen und internationalen Kooperationen und wissenschaftlichen Konferenzen teilzunehmen.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn *Prof. Dr. Arne Lützen*, Herrn *Prof. Dr. Robert Glaum* und Herrn *Prof. Dr. Hans Mommsen*.

*Beobachte das Schwimmen der Fische im Wasser,
und du wirst den Flug der Vögel in der Luft begreifen.*

Leonardo da Vinci (1452-1519)

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. ZIEL DER ARBEIT	3
2.1 Rotaxansynthesen mit katalytischen metallorganischen Reaktionen	3
2.2 Synthese molekularer Funktionseinheiten	3
2.3 Massenspektrometrische Untersuchungen von supramolekularen Systemen	4
3. ALLGEMEINER THEORETISCHER TEIL	5
3.1 Einführung	5
3.2 Entwicklungen in der Catenan- und Rotaxanchemie	5
3.2.1 Metallionen-Template	8
3.2.2 π -Donor/ π -Akzeptor-Template	11
3.2.3 Templatsynthesen mit Cyclodextrinen auf Basis des hydrophoben Effekts	12
3.2.4 Wasserstoffbrücken-Template	15
3.2.5 Rotaxansynthesen mit katalytischen metallorganischen Reaktionen	20
3.3 Molekulare Funktionseinheiten	23
3.3.1 Steuerung durch Metallkomplexierung	23
3.3.2 Photochemische Steuerung	26
3.3.3 Elektrochemische Steuerung	28
3.3.4 Chemische Steuerung	30
3.4 Massenspektrometrische Untersuchungen supramolekularer Systeme	33
3.4.1 Einführung	33
3.4.2 Aufbau des FT-ICR-Massenspektrometers	33
3.4.3 Ionisierung supramolekularer Verbindungen mit Elektrospray	34
3.4.4 Ionencyclotronresonanz-Analysator (ICR)	36
4. SPEZIELLER THEORETISCHER TEIL	40
4.1 Rotaxansynthesen mit katalytischen metallorganischen Kupplungsreaktionen	40
4.1.1 Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen	40
4.1.2 Templateffekte für die metallorganische Rotaxansynthese	41
4.1.3 Verwendete Komponenten	42
4.1.4 Molekülberechnungen	46
4.1.5 Kupplungsreaktionen und Diskussion der Ergebnisse	49

4.1.6 Glaser-Kupplungen zur Rotaxansynthese	55
4.2 Synthese und Untersuchung von supramolekularen Funktionseinheiten	57
4.2.1 Steuerung der Translationsbewegung in [2]Rotaxanen durch elektrostatische Wechselwirkungen: ein Kation als Lösungsmittel-gesteuerte Bremse	57
4.2.2 Design und Synthese einer neuen Funktionseinheit auf Basis eines [2]Rotaxans	59
4.3 Massenspektrometrische Untersuchungen an supramolekularen Systemen	66
4.3.1 Fliegende Kapseln: Massenspektrometrische Detektion von Pyrogallaren- und Resorcinaren-Hexameren	68
4.3.2 Untersuchung von selbstorganisierten chiralen Rhomben in der Gasphase	76
4.3.3 Hierarchischer Aufbau von helikalen zweikernigen Titan(IV)-Komplexen	86
4.3.4 cis-Dioxodicatetecholmolybdän(VI)-Komplexe im Lithium-Ionen-vermittelten Monomer-Dimer-Gleichgewicht	98
4.3.5 Erkennung von Alkoholen durch einen Titan(IV)-Komplex in der hochverdünnten Gasphase	107
4.3.6 Stabilitäten dimerer Münzmetallkomplexe in der hochverdünnten Gasphase	112
5. ZUSAMMENFASSUNG	119
5.1 Rotaxansynthesen mit katalytischen metallorganischen Kupplungsreaktionen	119
5.2 Molekulare Funktionseinheiten	120
5.3 Massenspektrometrische Untersuchung von supramolekularen Systemen	122
6. AUSBLICK	126
6.1 Rotaxansynthesen	126
6.2 Molekulare Funktionseinheiten	127
6.3 Massenspektrometrie	129
7. EXPERIMENTELLER TEIL	130
7.1 Verwendete Geräte	130
7.2 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel	131
7.3 Chromatographiematerialien	131
7.4 Abkürzungen	131
7.5 Synthesevorschriften	133
7.5.1 Reifsynthesen	133
7.5.2 Stoppersynthesen	140

7.5.3 Synthesen von Achsenmittelstücken und Halbachsen	142
7.5.4 Synthese von Achsen und Rotaxanen	162
7.5.5 Synthesen zu massenspektrometrischen Untersuchungen und Kooperationen	175
8. LITERATUR	183
9. CURRICULUM VITAE	198
10. DANKSAGUNG	202

1. Einleitung

Was nicht paßt, wird passend gemacht.

Burcard Waldis (1490-1556)

Das angeführte Sprichwort findet in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens Verwendung. Es wird dann benutzt, wenn Dinge oder Gegenstände miteinander verbunden werden sollen, ihre Formen jedoch nicht komplementär sind und somit eine Verknüpfung verhindern. Durch Anpassen der Formen an die jeweiligen Gegenstücke kann eine Verbindung der Dinge oder Gegenstände erreicht werden.

Der Begriff der *Form* legt jedoch nicht nur die Gestalt eines Gegenstandes fest, sondern ist gleichfalls eng mit dem Begriff der *Funktion* verwachsen. Als Beispiel kann eine Schraube dienen, deren Form (das Gewinde) durch ihre Funktion (Gegenstände miteinander verbinden) vorgegeben ist (Abbildung 1.1).

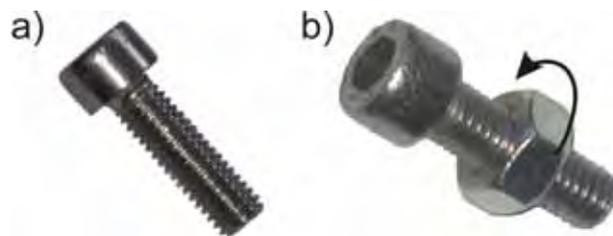


Abbildung 1.1. a) Form und b) Funktion einer Schraube.

Analog zur makroskopischen Welt existiert auch im Mikrokosmos - im Bereich der Atome und Moleküle - die enge Verknüpfung von *Form* und *Funktion*, wobei diese Zusammensetzung eine ganz entscheidende Rolle im Aufbau von Molekülen spielt. Die Strategie der modernen Templatsynthese¹ macht sich diese Kombination aus *Form* und *Funktion* zunutze.

Die Templatstrategie ist aber nicht erst durch die Wissenschaft kreiert worden. Die Natur nutzt sie schon seit langer Zeit, wie beispielsweise bei der DNS-Replikation² beobachtet werden kann. In der Chemie wird etwa seit den 60iger Jahren versucht, diese äußerst elegante und effiziente Synthesemethode bewusst nachzuahmen.³

Template werden eingesetzt, um chemische Reaktionen gezielt zu steuern. Dabei müssen sie verschiedene Eigenschaften besitzen: Zunächst müssen Template die Reaktanden einer Reaktion derart präorganisieren, daß eine Anordnung entsteht, aus der das gewünschte Produkt einfacher hervorgeht als ohne Templat. Um diese Präorganisation zu erreichen, muß das Templat die Reaktionspartner erkennen und anbinden können (molekulare Erkennung). Dies ist nur möglich, wenn das Templat die komplementäre Form (d.h. chemische Struktur) zu den Reaktanden besitzt. Durch die Anbindung und die räumliche Anordnung der

Reaktionspartner durch das Templat werden bestimmte Reaktionswege zur Produktbildung bevorzugt. Dies eröffnet die Möglichkeit, mit Templaten Reaktivitäten zu kontrollieren. Die Präorganisation sowie die Reaktivitätskontrolle sind allein durch die Form, d.h. der chemischen Struktur des Templats möglich.

Doch wie kann ein chemisches Templat nun definiert werden? Als einer der ersten Chemiker, die die Templatsynthese einsetzten, definierte *Busch* Template folgendermaßen:⁴

“A chemical template organizes an assembly of atoms, with respect to one or more geometric loci, in order to achieve a particular linking of atoms.”

Die genannten Eigenschaften eines Templats können jedoch leicht dazu führen, daß ein Templat mit einem Reaktand oder einem Katalysator verwechselt werden kann. Es gibt viele Beispiele, wo sich diese Begriffe miteinander vermischen. Streng genommen wird ein Templatmolekül nach einer erfolgreichen Synthese aus dem Produktmolekül entfernt. Dieser Fall ist jedoch nicht überall gegeben, da das Templat auch als Teil des Produktmoleküls fortbestehen kann. Im Bereich der Catenan- oder Rotaxanchemie wird dies häufig beobachtet, da die verwendeten Makrozyklen als Templat für den Aufbau des supramolekularen Systems eingesetzt werden können und nach erfolgter Reaktion ein Teil des Systems bleiben. Demgemäß ist die exakte Differenzierung zwischen einem Templat und einem Reaktanden nicht einfach möglich.

Ähnlich schwierig beläuft sich die Unterscheidung zwischen einem Templat und einem Katalysator. Auch wenn einige Beispiele existieren, in denen Template keine Katalysatorfunktion besitzen oder Katalysatoren keine Templatwirkung haben, verschwimmen die Begriffsdefinitionen und können in vielen Fällen nicht genau festgelegt werden.

Je nachdem, für welche Art von Reaktionen Template verwendet werden sollen, können sie verschiedene Formen besitzen. So ist es möglich, Template nach ihrer Topologie einzuteilen: konvex, konkav, linear oder planar.⁵ Durch die Anbindung von Reaktanden in einer Synthese über nicht-kovalente Wechselwirkungen kann die durch das Templat vorgegebene Form auf das Produktmolekül übertragen werden.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Templateffekte zur Erzeugung supramolekularer Strukturen angewendet. Die synthetisierten Verbindungen zeigen, wie wichtig die Rolle der Template in der supramolekularen Chemie ist. Sie eröffnen die Möglichkeit zur Darstellung von Molekülen, die ohne die Anwendung der Templatstrategie nicht denkbar gewesen wären.

2. Ziel der Arbeit

2.1 Rotaxansynthesen mit katalytischen metallorganischen Reaktionen

In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob katalytische metallorganische Reaktion in Kombination mit Templatsynthesen zur Darstellung von Rotaxanen eingesetzt werden können. Hierbei wird vor allem Wert auf Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen gelegt, die neben dem Aufbau von rigiden Strukturen eine sehr elegante Möglichkeit bieten, C-C-Verknüpfungen auszubilden. Die Templatwirkung soll hier über Wasserstoffbrücken-Bindungen erfolgen. Aufgrund einer Präorganisation der eingesetzten Reaktionspartner könnte dabei die Rotaxanbildung erleichtert und die Produktausbeute gesteigert werden. Abbildung 2.1 zeigt zwei mögliche Strategien, wie mit Metall-katalysierten Reaktionen Rotaxane aufgebaut werden könnten. Die reifförmige Komponente (die gleichzeitig als Templat fungieren soll) des Rotaxans wird dabei jeweils vorgegeben, die Achse wird in der Kupplungsreaktion gebildet. Durch die Wahl geeigneter Edukte ist die Möglichkeit gegeben, die Achse entweder in einem oder in zwei Kupplungsschritten zu bilden.⁶

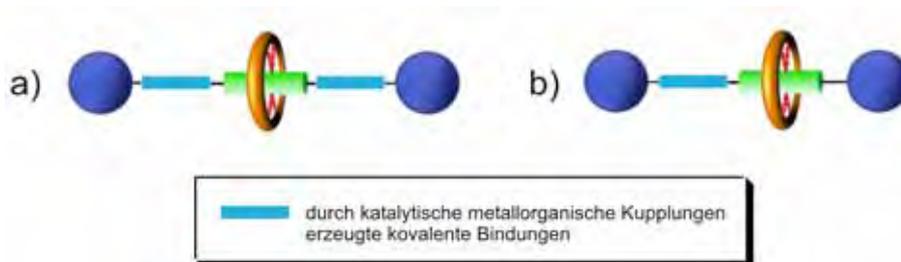


Abbildung 2.1. Mögliche Strategien einer Rotaxansynthese mit Metall-katalysierten Reaktionen in Kombination mit einer Templatsynthese. Die Bindung des Reifs an das Achsenmittelstück über Wasserstoffbrücken-Bindungen ist durch eine rote Markierung angedeutet.

2.2 Synthese molekularer Funktionseinheiten

Ein weiteres Thema dieser Arbeit ist die Synthese von molekularen Funktionseinheiten auf der Basis von [2]Rotaxanen. Dabei soll die Möglichkeit verschiedener Schaltungen untersucht werden, die zu einer kontrollierten Translationsbewegung des Reifs entlang der Achse des Rotaxans führen. Hierbei sollen nun wiederum Wasserstoffbrücken-Bindungen ausgenutzt werden, die den Reif an der Achse binden.

Mit der Entwicklung von schaltbaren Rotaxanen ist die Einführung von verschiedenen Bindungsstellen für den Reif auf der Achse eine notwendige Voraussetzung. Um eine gezielte

Steuerung der Translationsbewegung des Reifs zu einer genau definierten Position auf der Achse zu erreichen, ist daher die Entwicklung von Rotaxanen mit unsymmetrischen Achsen erforderlich. In Abbildung 2.2 ist die Schaltung eines [2]Rotaxans schematisch dargestellt.

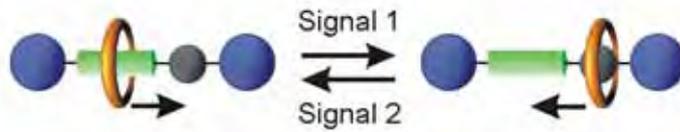


Abbildung 2.2. Schaltung der Reifposition in einem [2]Rotaxan. In der unsymmetrischen Achse sind zwei verschiedene Bindungsstellen für den Reif implementiert, die eine Schaltung des Systems durch unterschiedliche äußere Signale ermöglichen.

2.3 Massenspektrometrische Untersuchungen von supramolekularen Systemen

Neben der Synthese von supramolekularen Verbindungen soll in dieser Arbeit auch deren Untersuchung mit massenspektrometrischen Methoden durchgeführt werden. Dabei wird neben einer analytischen Charakterisierung die Reaktivität der untersuchten Spezies in der hochverdünnten Gasphase studiert. Die erhaltenen Daten können zur Bestätigung der Ergebnisse aus anderen Analysemethoden (z.B. NMR-Experimenten) herangezogen werden. Neben dem Vergleich ist der Erhalt von zusätzlichen Informationen möglich, die mit anderen Analysemethoden nicht zugänglich sind.

3. Allgemeiner theoretischer Teil

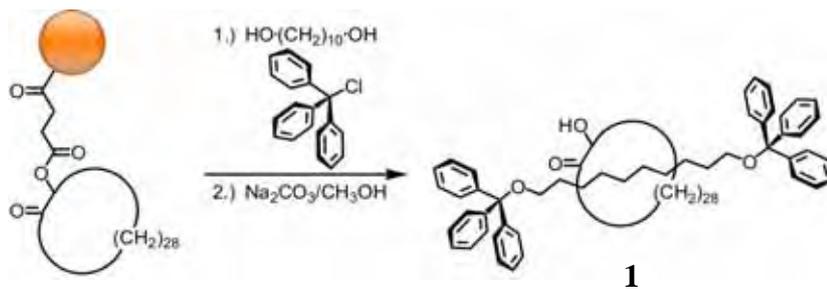
3.1 Einführung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie⁷ mit der Synthese von Rotaxanen und ihrer Ausbildung zu steuerbaren molekularen Funktionseinheiten. Zunächst soll hier ein kurzer geschichtlicher Streifzug durch die Entwicklung der Rotaxanchemie bis hin zu den modernen Synthesemethoden erfolgen.⁸ Im Anschluß werden wichtige Anstrengungen im Bereich der steuerbaren molekularen Funktionseinheiten näher betrachtet.

Neben dem Design und der Synthese supramolekularer Systeme wird in dieser Arbeit auch ein Schwerpunkt auf die massenspektrometrische Analyse dieser Verbindungen gelegt. Bevor die in in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen vorgestellt werden (siehe spezieller theoretischer Teil), wird in einer kurzen Einführung die Ionisierungs- und Analysemethode näher vorgestellt, mit deren Hilfe die Untersuchung der schwach gebundenen supramolekularen Systeme durchgeführt wurde: die Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie (ICR-MS).

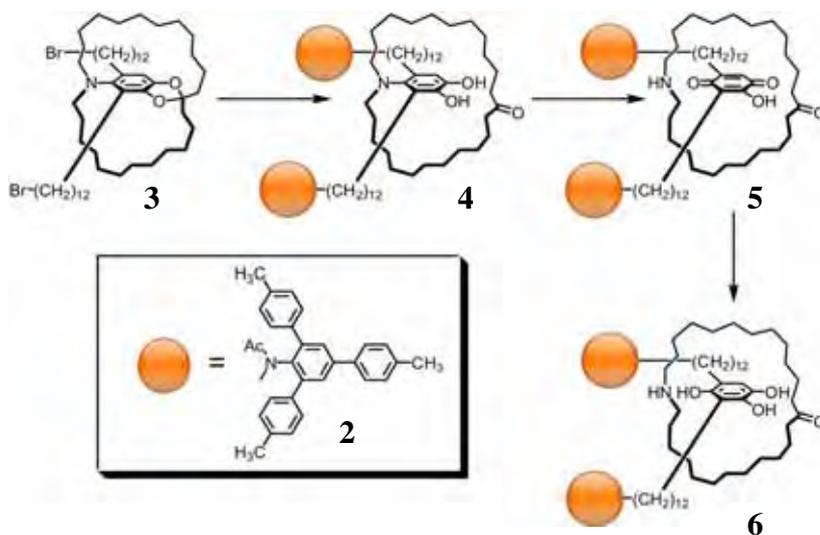
3.2 Entwicklungen in der Catenan- und Rotaxanchemie

Die Entdeckung von ineinander verschlungenen ringförmigen Molekülen bei Polysiloxanen durch *Frisch et al.*⁹ führte wenig später zur Einführung der mechanischen Bindung im Bereich der organischen Chemie in der ersten Catenan-Synthese durch *Wasserman*.¹⁰ Kurze Zeit später entdeckten *Frisch* und *Wasserman* neben den Catenanen weitere mechanisch verknüpfte Moleküle: die Rotaxane.¹¹ Wird ein Ring eines Catenans zerschnitten und beide Enden des entstandenen fadenförmigen Moleküls, welches durch den zweiten Ring hindurchragt, mit sperrigen Endgruppen versehen, so bildet sich ein Rotaxan aus. Die erste Rotaxan-Synthese wurde von *Harrison* und *Harrison* 1967 durchgeführt (Schema 3.1).¹² Dabei wurde ein Makrozyklus über eine Esterbindungen an ein Merrifield-Harz¹³ gebunden, und in dessen Kavität durch statistisches Einfädeln ein achsenförmiges Molekül aufgebaut. Die Abspaltung des entstandenen mechanisch-verknüpften Systems vom Harz ergab das Rotaxan **1** nach einer 70-fachen Wiederholung in einer Ausbeute von 6%.



Schema 3.1. Erste Rotaxan-Synthese nach Harrison und Harrison. = Merrifield-Polyester-Harz.

Da die Ausbeute in den Synthesen mechanisch verknüpfter Moleküle bis zu diesem Zeitpunkt rein statistischer Natur und somit sehr klein ist, wurde nach Wegen gesucht, die Produktausbeuten zu steigern. *Schill* und *Lüttringhaus* entwickelten dabei die erste gerichtete Rotaxan-Synthese (Schema 3.2).¹⁴ Durch eine kovalente Anbindung eines geeigneten achsenförmigen Moleküls im Inneren eines Makrozyklus wurde die passende Rotaxangeometrie erhalten. Nach der Anbringung von sperrigen Endgruppen **2** und Trennung der Achse und Reif verbindenden kovalenten Bindungen wurde das Rotaxan **6** erhalten.



Schema 3.2. Erste gerichtete Rotaxan-Synthese nach Schill und Zollenkopf.

Im Laufe der Zeit haben sich vier Methoden zur Rotaxan-Synthese herauskristallisiert, die schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt sind. In der Literatur wird zwischen der *Threading*- und der *Trapping*-Synthese unterschieden. Jedoch kann der entscheidende Schritt der *Trapping*-Synthese, das „Einfangen“ des Makrozyklus mit einer Rotaxan-Halbachse, auch im *Threading*-Prozess wiedergefunden werden, wenn die erste Stopper-Einheit an das im Reif gebundene Achsenmittelstück angebracht ist.^{5b,15}

1. *Threading*-Synthese:¹⁶ Ein fadenförmiges Molekül wird in den Hohlraum eines Reifs eingelagert und mit sperrigen Endgruppen versehen.
2. *Slipping*-Synthese:¹⁷ Die fertig ausgebildete Achse wird in den vollständig ausgebildeten Makrozyklus eingeführt.
3. *Trapping*-Synthese:¹⁸ Eine Halbachse wird in die Kavität des Reifs eingelagert und mit der fehlenden sperrigen Endgruppe versehen.
4. *Clipping*-Synthese:¹⁹ Die fertige Achse wird von einem fadenförmigen Molekül umspannt, dessen Enden zu einem Ring geschlossen werden.

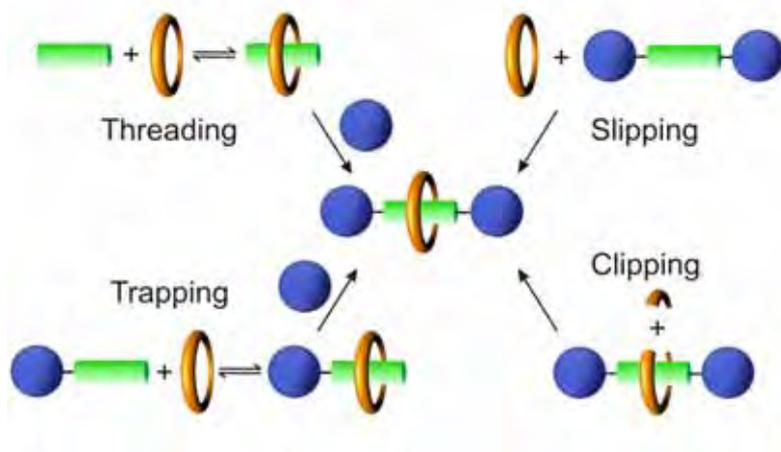


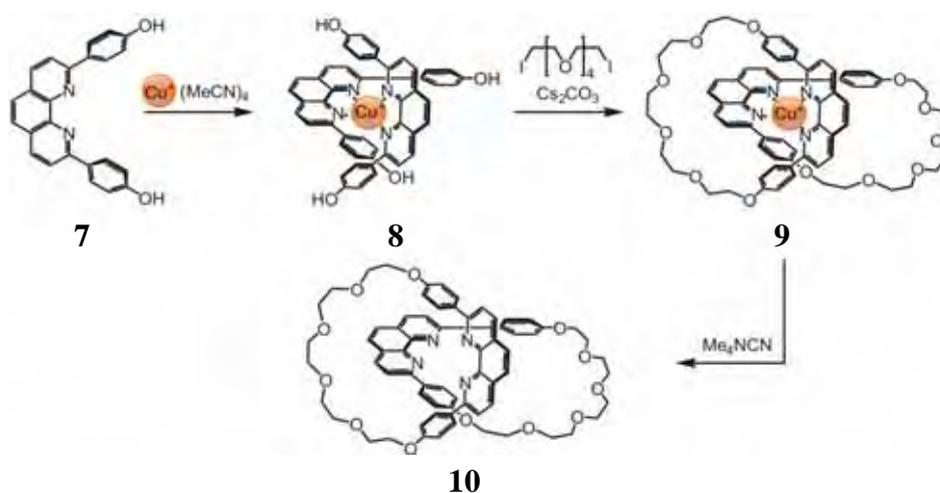
Abbildung 3.1. Schematische Darstellung der vier Möglichkeiten einer Rotaxan-Synthese.

Hierbei wurden auch die sogenannten Templatsynthesen²⁰ entwickelt, die statistische Rotaxan-Synthesen mit ihren geringen Ausbeuten abgelöst haben. Die in einem Templat vorgegebene chemische Struktur bzw. Form präorganisiert die eingesetzten Edukte durch kovalente oder nicht-kovalente Wechselwirkungen während der Synthese, weshalb die Struktur des Templats auf die Struktur des Produktmoleküls übertragen wird.⁴ Verschiedene Templateffekte sind bis heute in der Rotaxansynthese angewendet worden, die hier im Detail vorgestellt werden (hierbei finden sich natürlich die vier Methoden zur Rotaxansynthese wieder, die bereits vorgestellt wurden):²¹

- Metallionen-Templete
- π -Donor/ π -Akzeptor-Templete
- Templatsynthesen mit Cyclodextrinen auf Basis des hydrophoben Effekts
- Wasserstoffbrücken-Templete

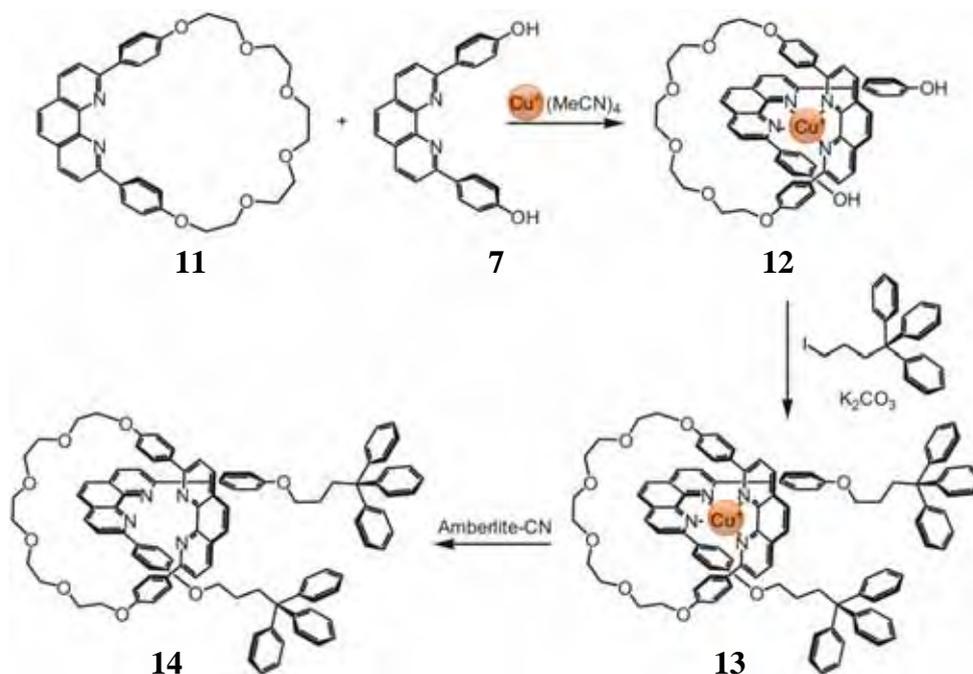
3.2.1 Metallionen-Templat

Die ersten in der Literatur erwähnten Templatsynthesen wurden mit Metallionen durchgeführt. Das Metallion ist dabei als eine konvexe Schablone⁵ genutzt worden, um die sich die in der Synthese verwendeten Reaktanden dreidimensional angelagert haben.²² Mit Hilfe dieses Templateffekts wurden zunächst makrozyklische Systeme hergestellt.^{20,23} Im Laufe der Zeit ist die Metallkoordination auch in die Synthese supramolekularer Verbindungen wie Catenane und Rotaxane eingeführt worden.^{22b,24} Die Strategie, die in der Synthese dieser Systeme angewendet wird, nutzt z.B. die Koordination von Phenanthrolin-Einheiten **7** um Metallionen, wie z.B. von Kupfer(I)-Ionen (Schema 3.3).²⁵



Schema 3.3. Erste Catenan-Synthese mit einem Cu^+ -Templat nach Sauvage.

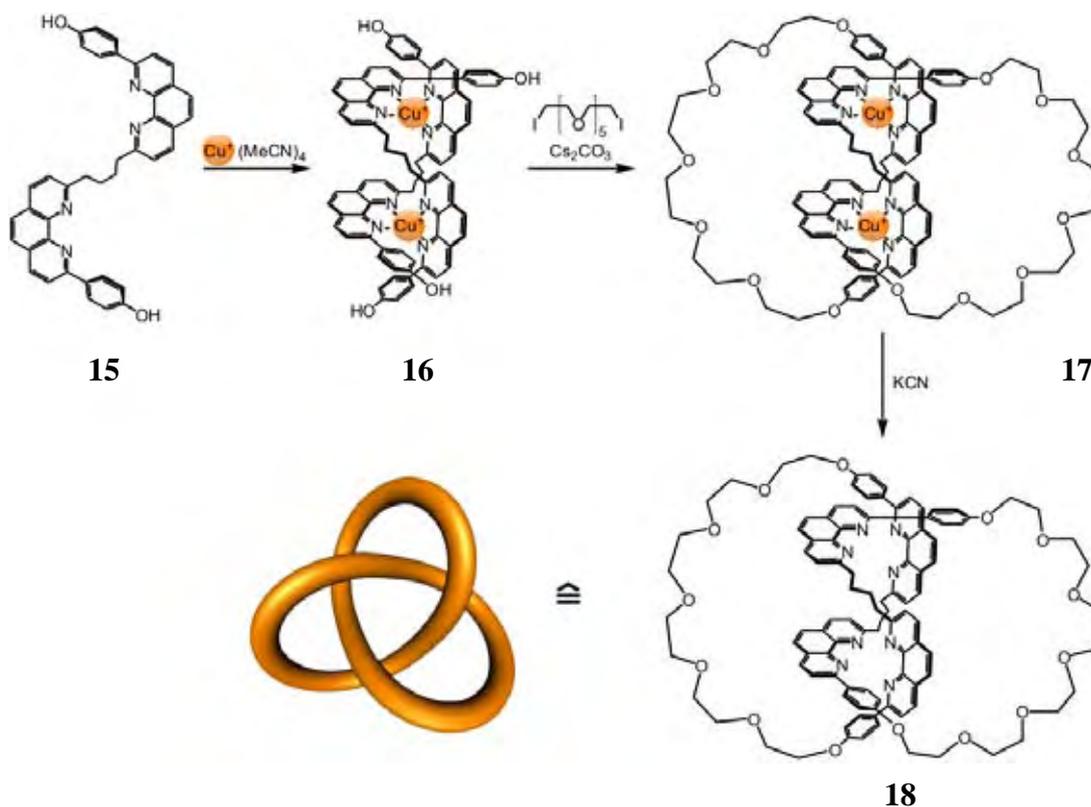
Nach Entfernung des Kupfer(I)-Templats wird das Catenan **10** erhalten. Dieses kann durch Zugabe von H^+ , Li^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , Zn^{2+} , Ag^+ oder Cd^{2+} das entsprechende [2]Catenat **9** zurückbilden.²⁶ Aufbauend auf diesem Syntheseweg wurde 1991 auch erstmals ein Rotaxan **14** mit dieser Methode durch *Gibson et al.* dargestellt (Schema 3.4).²⁷



Schema 3.4. Erste Rotaxan-Synthese mit einem Cu^+ -Templat nach Gibson.

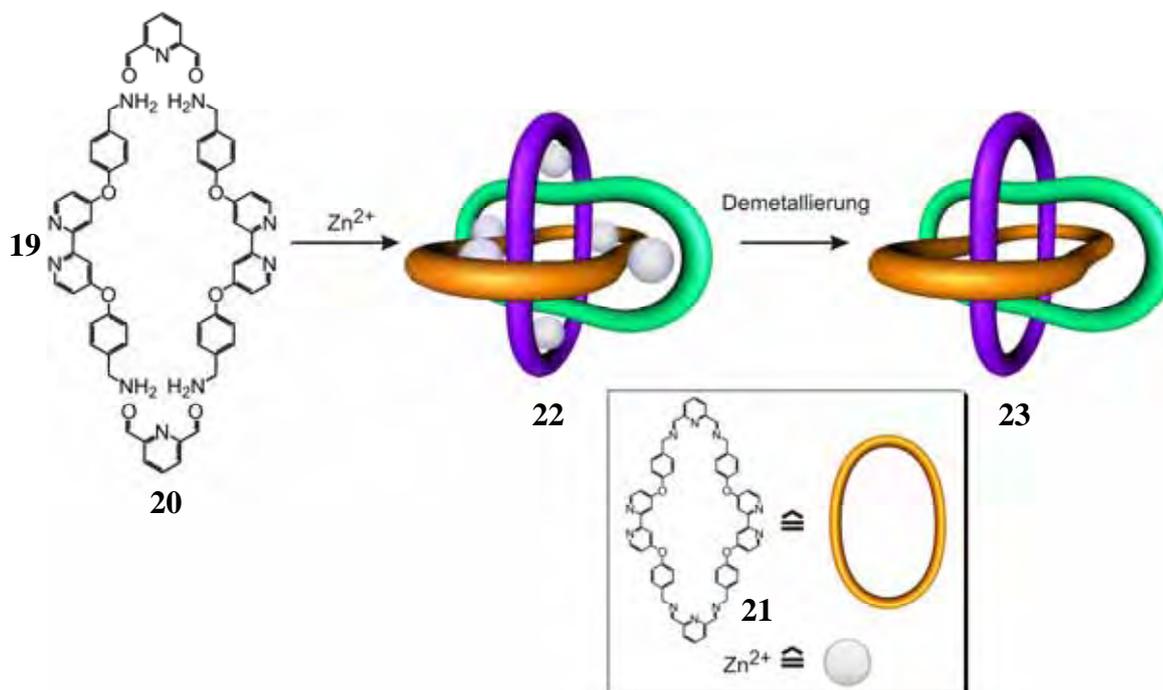
Mit Hilfe der Metallionen-Templete ist es auch möglich, weitere und kompliziertere supramolekulare Systeme aufzubauen, wovon zwei Beispiele exemplarisch aufgeführt werden: 1.) Darstellung des ersten molekularen Kleeblatt-Knotens (*Sauvage*, 1989)²⁸ und 2.) Synthese der Borromäischen Ringe (*Stoddart*, 2004).²⁹

Sauvage et al. ist es 1989 mit der Nutzung von Kupfer(I)-Ionen als Template gelungen, den ersten und einfachsten molekularen Knoten **18**, den sogenannten Kleeblatt-Knoten, zu synthetisieren (Schema 3.5).²⁸ Hierbei wurden zwei Molekülstränge **15**, in die jeweils zwei Phenanthrolin-Einheiten implementiert sind, helikal um die Metallionen angeordnet. Die Verbindung der Endstücke mit Polyether-Ketten lieferte das knotenförmige Molekül **17**, welches in einem letzten Syntheseschritt demetalliert wurde.



Schema 3.5. Synthese des ersten Kleeblatt-Knotens nach Sauvage et al.

Ein weiteres Highlight der supramolekularen Chemie, das ebenfalls über die Anwendung der Metallionen-Template erreicht worden ist, ist die Synthese der Borromäischen Ringe durch Stoddart et al. im Jahr 2004 (Schema 3.6).²⁹



Schema 3.6. Erste Synthese der Borromäischen Ringe 23 durch Stoddart et al.

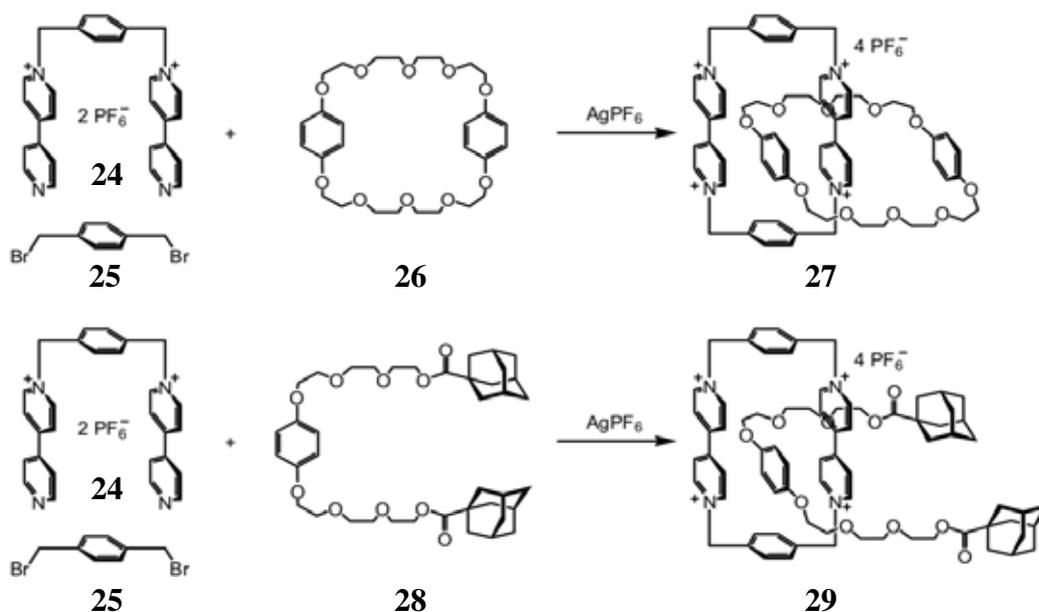
In Anwesenheit von Zink(II)-Ionen werden die Bipyridin-Edukte **19** des Makrozyklus **21** in der Art organisiert, daß bei der reversiblen Zyklisierungsreaktion ineinander verschachtelte Ringe entstehen. Mit der Bildung des letzten Makrozyklus **21** können die metallierten Borromäischen Ringe **22** in einer Ausbeute von 3% erhalten werden. Die anschließende Demetallierung wurde durch eine Reduktion mit Borhydrid durchgeführt, bei dem gleichzeitig auch die Imin-Einheiten der Makrozyklen **21** zu Aminfunktionen reduziert wurden.

Die aufgeführten Beispiele zeigen, daß die Verwendung von Metallionen-Templaten in der supramolekularen Chemie sehr vorteilhaft ist. Zum einen werden die Reaktionspartner in der Synthese so präorganisiert, daß bestimmte Strukturelemente durch die Koordinationssphäre des Metallions bereits vorgegeben werden. Andererseits ist die Entfernung des strukturgebenden Elements (d.h. des Metallions) nach einer erfolgten Synthese durch geeignete Reaktionen relativ einfach möglich. Diese Eigenschaften machen die Metallionen zu sehr guten Schablonen in der supramolekularen Chemie.

3.2.2 π -Donor/ π -Akzeptor-Template

Mit π -Donor/ π -Akzeptor-Wechselwirkungen in der Templatsynthese von supramolekularen Verbindungen wird die Wechselwirkung von elektronenreichen mit elektronenarmen π -Systemen betrachtet. Durch π -Donor/ π -Akzeptor-Wechselwirkungen organisieren sich die einzelnen Bausteine in der Art, daß die aromatischen Einheiten, die miteinander interagieren, parallel zueinander angeordnet werden (sogenannte π -Stapelwechselwirkungen). Diese Anordnung richtet die in der Wechselwirkung beteiligten Reaktionspartner dabei so aus, daß die supramolekularen Produktmoleküle relativ einfach ausgebildet werden können.

Stoddart konnte 1987 nachweisen, daß aromatische Einheiten mit unterschiedlichen Elektronendichten aufgrund von π - π -Wechselwirkungen aneinander gebunden werden können.³⁰ Die Erkenntnisse wurden zunächst für die Clipping-Synthese des [2]Catenans **27** genutzt, worauf sie später auch in der Clipping-Synthese des Rotaxans **29** angewendet wurden (Schema 3.7).³¹



Schema 3.7. Catenan- (oben) und Rotaxansynthese (unten) nach Stoddart.

Die Verwendung von größeren Ringstrukturen mit mehreren elektronenreichen aromatischen Einheiten, die π -Donor/ π -Akzeptor-Wechselwirkungen eingehen, führte zur Synthese eines [3]Catenans,³² eines [5]Catenans („Olympiadan“)³³ und sogar eines [7]Catenans.³⁴

Mit der Entwicklung größerer supramolekularer Strukturen stellte sich die Frage, ob diese Systeme schaltbar gemacht werden können, d.h. eine bestimmte molekulare Bewegung erzeugt werden kann.³⁵ Eine genaue Betrachtung molekularer Schalter wird in Abschnitt 3.3 durchgeführt.

Templatsynthesen können ebenfalls miteinander kombiniert werden, so daß eine stärkere Bindung zwischen dem Reif und der Achsenkomponente zu erwarten ist. Studien zu diesem Thema wurden u.a. von *Beer et al.* durchgeführt, der π -Donor/ π -Akzeptor-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken-Bindungen miteinander kombiniert hat.³⁶

Aufgrund der relativ einfachen Synthese mechanisch-verknüpfter Systeme mit diesem Templateffekt und guter Produktausbeuten ist diese Synthesestrategie sehr erfolgreich, weshalb sie auch in der Entwicklung von molekularen Schaltern eingesetzt wird (siehe Abschnitt 3.3).

3.2.3 Templatsynthesen mit Cyclodextrinen auf Basis des hydrophoben Effekts

Cyclodextrine als ringförmige Abbauprodukte der natürlich vorkommenden Stärke können als Reifverbindungen in der Darstellung von Rotaxanen eingesetzt werden. Aufgrund ihrer Struktur, die aus α -1,4-glykosidisch verknüpften Glucose-Einheiten besteht (Abbildung 3.2), sind sie in der Lage, in ihrem hydrophoben toroidalen Innenraum Moleküle oder Molekülteile wie Alkylketten oder Phenyl-Einheiten zu binden. Jedoch können sie nur in Verbindung mit

dem hydrophoben Effekt³⁷ als Templat angewendet werden, da ihr hydrophober Hohlraum alleine kein Templat für die Rotaxansynthese darstellt.

Aufgrund der Größe und der Anzahl an Glucose-Einheiten im Ring werden vor allem das α -, das β - und das γ -Cyclodextrin für die Rotaxansynthese eingesetzt.

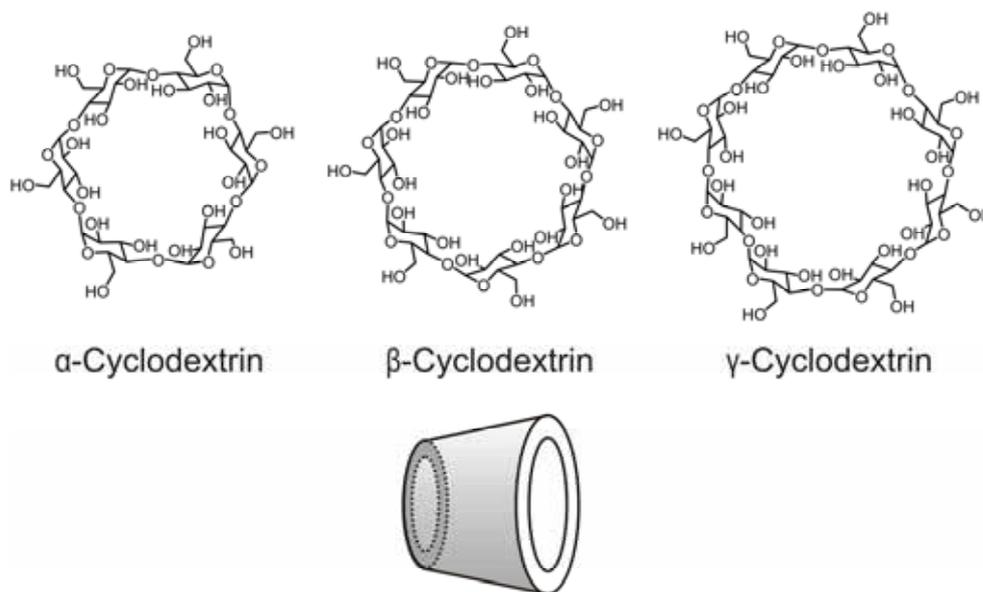
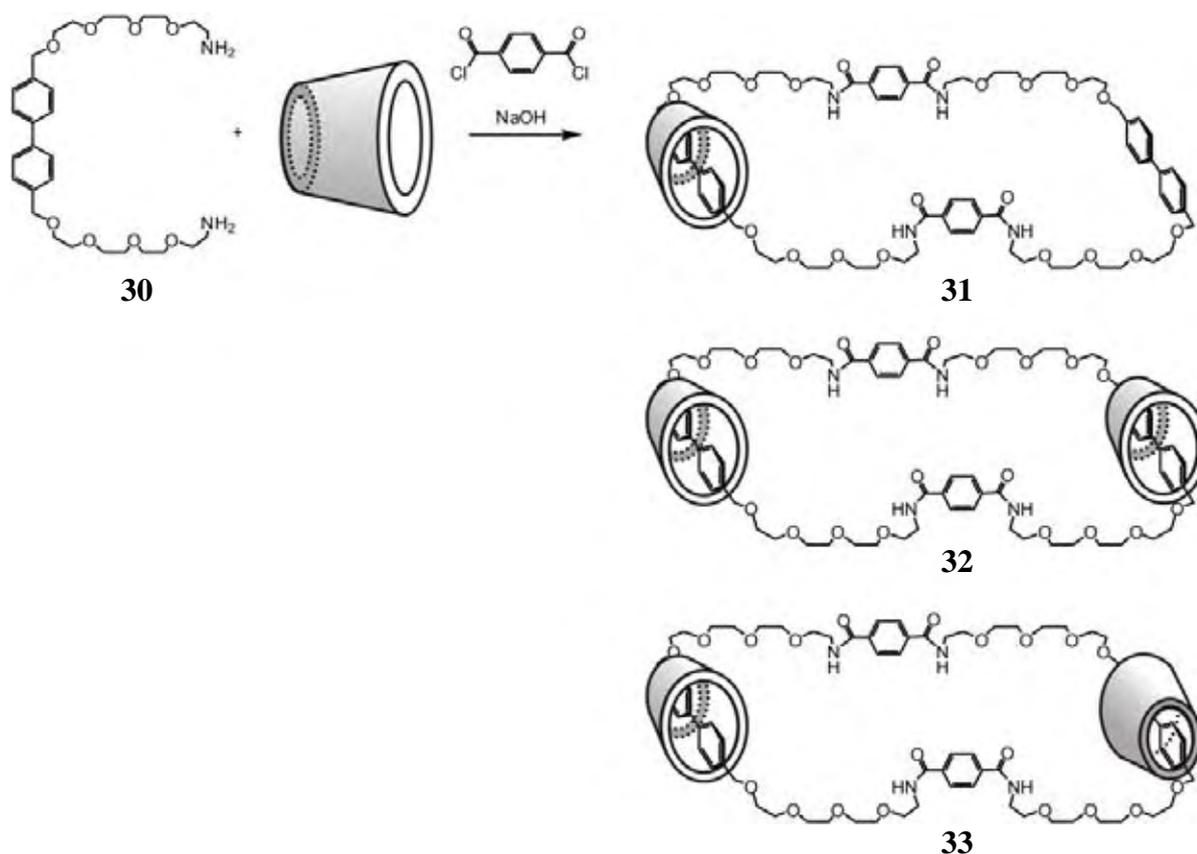


Abbildung 3.2. Strukturen der in Rotaxansynthesen eingesetzten Cyclodextrine (oben). Unten ist die schematische Darstellung einer toroidalen Cyclodextrin-Einheit gezeigt (verwendet in Reaktionsgleichungen).

Die Bindung von Gästen innerhalb von Cyclodextrinen erfolgt aus einer Kombination von schwachen Wechselwirkungen wie hydrophober Effekt, *van der Waals*-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken-Bindungen.^{38,39}

Der erste Versuch einer Catenansynthese mit Hilfe von Cyclodextrinen wurde bereits 1957 von *Lüttringhaus et al.* durchgeführt.⁴⁰ Jedoch konnte erst 35 Jahre später durch *Stoddart et al.* ein Erfolg dieser Synthese verzeichnet werden (Schema 3.8).⁴¹ Hierbei wurden neben dem [2]Catenan **31** auch die zwei [3]Catenanisomere **32** und **33** erhalten.



Schema 3.8. Erste Catenansynthesen mit Cyclodextrinen nach Stoddart.

Die ersten Rotaxane, die mit Cyclodextrinen als reifförmige Komponenten dargestellt worden sind, besitzen als Stopper-Einheiten Metallkomplexe.⁴² Jedoch bestand dabei die Problematik, daß bei den verwendeten Reaktionsbedingungen nur geringe Produktausbeuten erhalten werden konnten. Dies war auf die schlechte Löslichkeit der Reaktanden in der wässrigen Lösung zurückzuführen. Abhilfe konnte erst durch wasserlösliche Edukte geschaffen werden. *Harada et al.* verwendeten eine wäßrige Lösung von Polyethylenglycolen, die mit zugegebenen α -Cyclodextrinen Wirt/Gast-Verbindungen ausbildeten.⁴³ Wasserlösliche Stopper-Einheiten wurden anschließend für die Bildung der Rotaxane vom Typ **34** herangezogen. Durch die Länge der eingesetzten Polyethylenglycole war es sogar möglich, Polyrotaxane mit einer Anzahl von 20-23 α -Cyclodextrinen zu bilden (Abbildung 3.3).

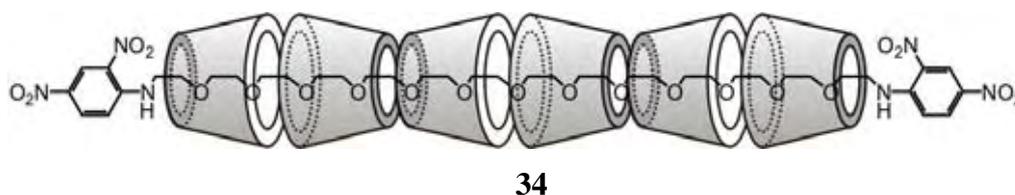


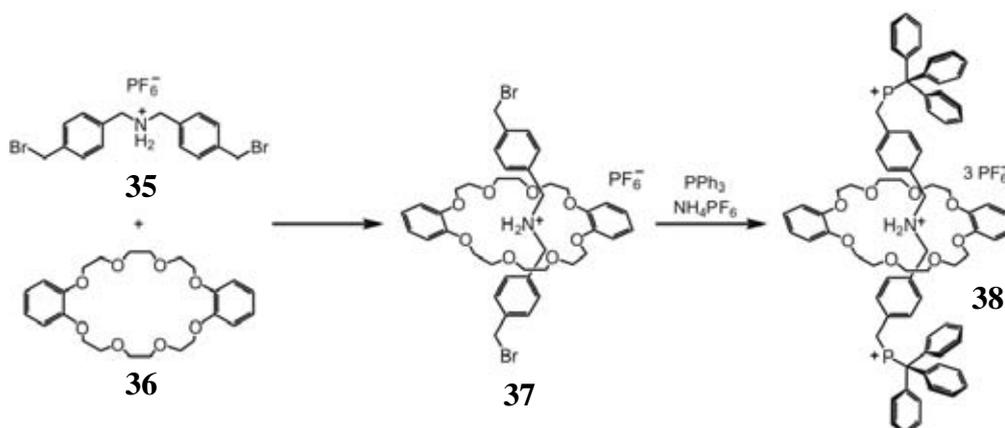
Abbildung 3.3. Beispiel eines Polyrotaxans, das durch die Methode von Harada et al. erhalten werden kann.

Diese Synthesestrategie ist im Anschluß für die Synthese von röhrenförmigen Polymeren genutzt worden. Hierzu wurden die α -Cyclodextrine des in Abbildung 3.3 gezeigten Polyrotaxans mit Hydroxyethylen-Einheiten verbunden. In einer anschließenden Hydrolyse wurden die endständigen Stopper-Gruppen entfernt und das in die Cyclodextrine eingebettete Polyethylenglycol ausgefädelt.⁴⁴

3.2.4 Wasserstoffbrücken-Template

Die Funktion der Wasserstoffbrücken-Template beruht auf der Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Reaktionspartnern in der supramolekularen Synthese. Typischerweise liegen die Bindungsenergien der Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen 1-15 kcal/mol und sind somit schwächer als koordinative Bindungen in einem Metallkomplex (~20-80 kcal/mol).⁴⁵ Um eine effektive Bindung über Wasserstoffbrücken zu gewährleisten, müssen die Bindungspartner in der Synthese perfekt präorganisiert werden. Diese Voraussetzung kann durch die Struktur der einzelnen Bauelemente vorgegeben werden. Normalerweise werden Makrozyklen verwendet, die multiple Wasserstoffbrücken-Donoren und/oder -Akzeptoren enthalten, um fadenförmige Moleküle mit den komplementären Bindungsstellen in den Reif einzulagern. Verschiedene funktionelle Gruppen können dabei verwendet werden: Hydroxygruppen, Amin-, Amid- oder Carbonylfunktionen, Ether/Polyether oder auch Anionen.^{16,18}

Ether/Polyether-Einheiten werden in der Catenan- und Rotaxanchemie in den Makrozyklen bzw. den Achsenkomponenten eingesetzt. Mit der Verknüpfung mehrerer Sauerstoffatome im Ethergerüst eines Makrozyklus lassen sich Hohlräume schaffen, die aufgrund der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome perfekt geeignet sind, durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken-Bindungen Gastmoleküle in den zyklischen Polyether einzulagern.⁴⁶ Dieser Effekt wurde ebenfalls erfolgreich in der Synthese von mechanisch verknüpften Systemen eingesetzt. Ein Beispiel dieses Templateffekts ist in der Threading-Synthese in Schema 3.9 dargestellt.⁴⁷

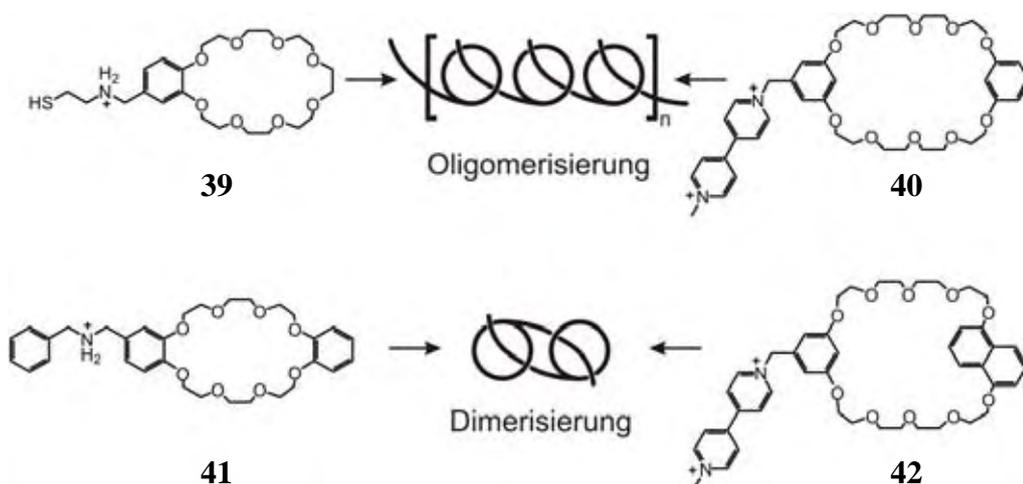


Schema 3.9. Rotaxansynthese mit Ammonium/Kronenether-Wechselwirkung nach Stoddart.

In der Darstellung von mechanisch verknüpften Molekülen wie Catenanen und Rotaxanen erfreut sich das Ammonium/Kronenether-Templat großer Beliebtheit, da auf diese Weise relativ einfach supramolekulare Strukturen aufgebaut werden können. Natürlich zeigt die Reaktion in Schema 3.9 nur ein Beispiel aus der Fülle von Anwendungen dieses Templats.⁴⁸ Nach einer Deprotonierung der Aminofunktion kann aus dem Ammoniumsalz des Rotaxans **38** das neutrale Rotaxan erhalten werden. Dieser Effekt wird auch in der Synthese von molekularen Schaltern verwendet, da durch die Sequenz aus Deprotonierung bzw. Protonierung eine Schaltung der molekularen Reifbewegung erreicht werden kann. Eine genauere Betrachtung dieses Vorgangs wird in Abschnitt 3.3 vorgenommen.

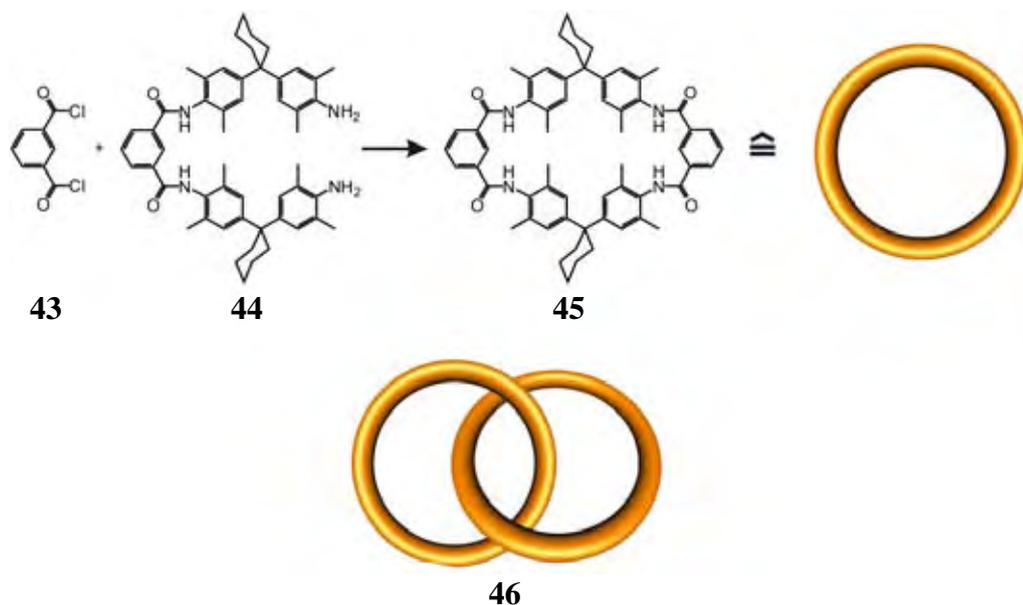
Als letztes Beispiel dieses Templateffekts soll an dieser Stelle die Bildung von Pseudopolyrotaxanen vorgestellt werden. Dabei wird ein Kronenether mit einem fadenförmigen Substituenten versehen, in den sekundäre Ammoniumionen bzw. Paraquat-Einheiten implementiert sind. Aufgrund dieser vorgegebenen Struktur sind die substituierten Kronenether **39-42** in der Lage, oligomere Einheiten aufzubauen (Schema 3.10).^{21,49} Mit Hilfe der Einlagerung von geladenen Gästen in Kronenether soll der Aufbau von supramolekularen Netzwerken durch das sogenannte „supramolekulare Weben“ gelingen.⁵⁰

Durch die Molekülstruktur kann hier die Form des ausgebildeten supramolekularen Komplexes vorgegeben werden. Dabei werden entweder dimere Einheiten erhalten, oder es bildet sich ein kettenförmiges Oligomer aus.



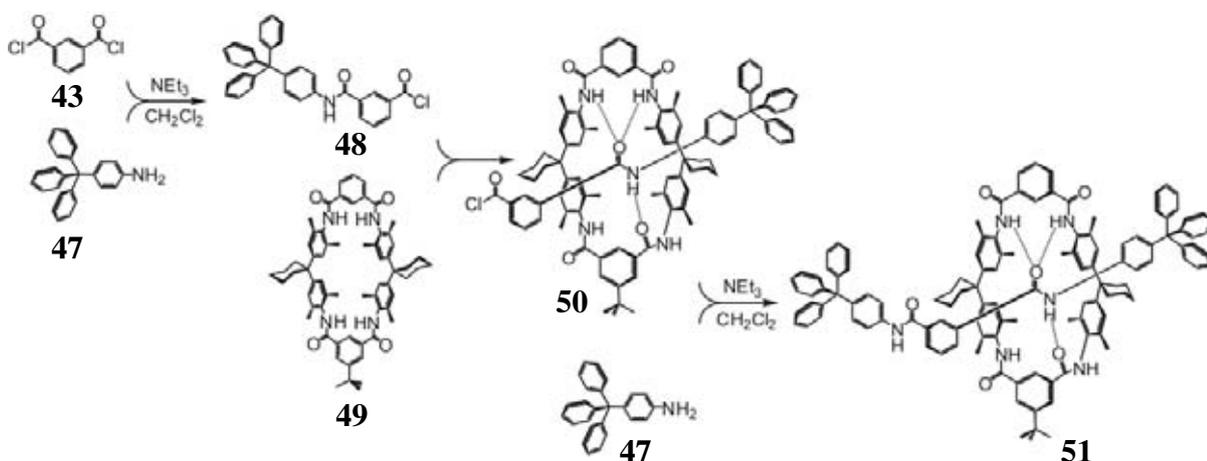
Schema 3.10. Di-/Oligomerisierung von substituierten Kronenethern.

Im Bereich der Wasserstoffbrücken-Templates spielen Wechselwirkungen zu Amidgruppen eine sehr bedeutende Rolle. Diese Beobachtung machte *Hunter* 1992 bei der Synthese des Makrozyklus **45**, als er neben dem gewünschten Produkt ebenfalls das entsprechende Catenan **46** isolieren konnte (Schema 3.11).⁵¹ Durch Wasserstoffbrücken-Bindungen wird die Bildung des Catenans **46** begünstigt, wobei nach Schließung des zweiten Makrozyklus im [2]Catenan **46** das Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster erhalten bleibt.



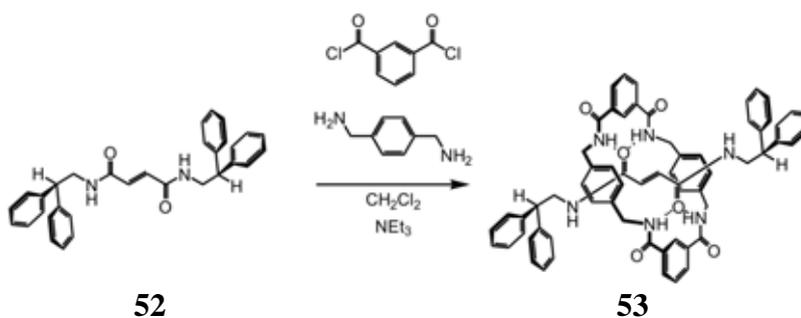
*Schema 3.11. Darstellung des Makrozyklus **45** durch Hunter. Als Nebenprodukt wird das entsprechende [2]Catenan **46** erhalten.*

Die Darstellung von mechanisch verknüpften supramolekularen Systemen konnte durch die Arbeiten von *Vögtle et al.* deutlich weiterentwickelt werden. Vorteilhaft dabei ist die Verwendung des *Hunter'schen* Tetralactam-Reifs **49**. Die Befähigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen resultiert in einer deutlichen Steigerung der Produktausbeuten und ließ eine Vielzahl von Rotaxanen mit verschiedenen Achsen darstellen.⁵² Weiterhin ist durch diesen Templateffekt die Synthese von anderen mechanisch verknüpften Molekülen wie dem Amid-Kleeblattknoten⁵³ möglich geworden. Ein Beispiel der Amid-Templatsynthese nach *Vögtle* ist in Schema 3.12 gezeigt.⁵⁴



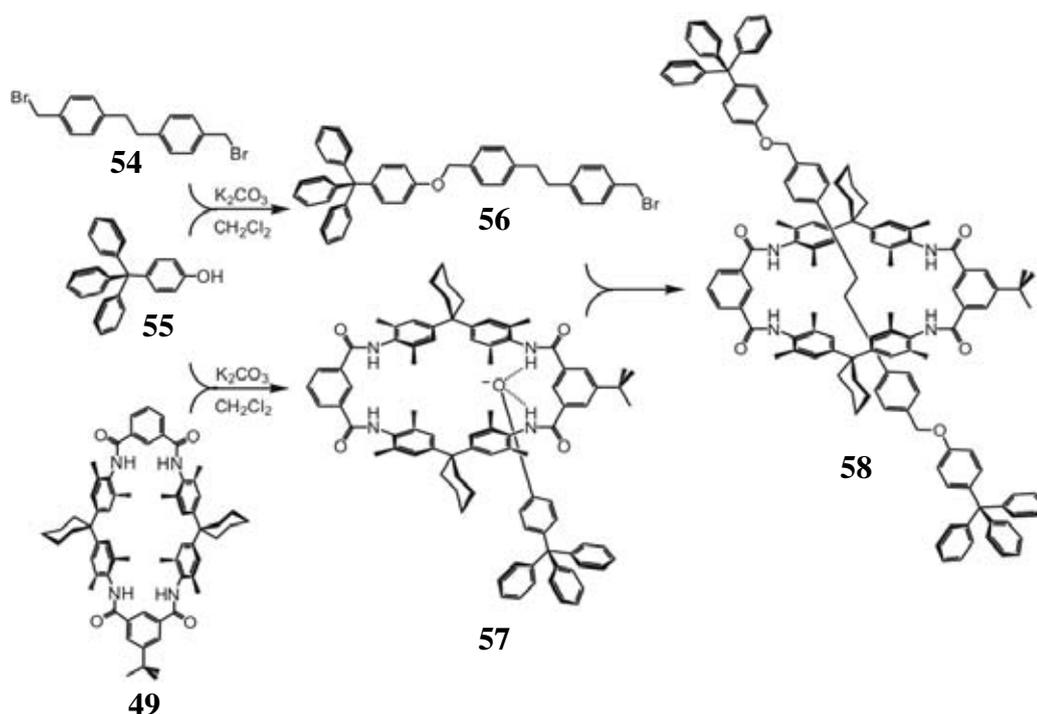
Schema 3.12. Erste Rotaxansynthese mit dem Amidtemplateffekt nach *Vögtle*.

Mit Hilfe des Amidtemplateffekts konnte *Leigh* die höchste Ausbeute in einer Rotaxansynthese erzielen, die bisher erreicht werden konnte: 97%.⁵⁵ Hierzu fertigte er die Rotaxanachse **52** an, in welche zwei Amidfunktionen implementiert waren. In einer Clipping-Synthese baute er anschließend durch Ausnutzung von Wasserstoffbrücken-Bindungen den Reif über Amidknüpfungen um die Achse **52** herum auf (Schema 3.13).



Schema 3.13. Clipping-Synthese durch Ausnutzung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen Amidfunktionen nach *Leigh et al.*

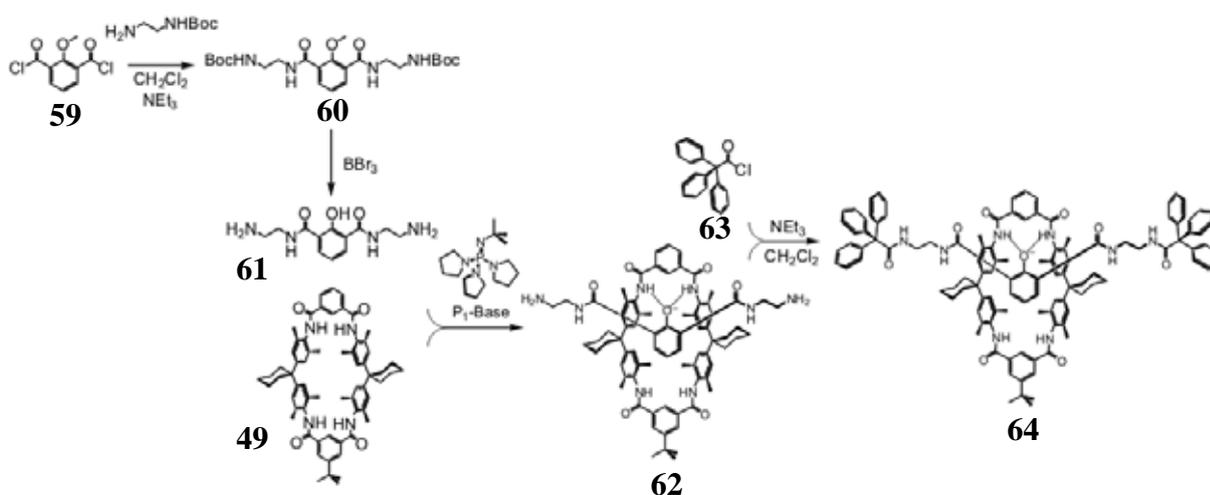
Neben dem Amidtemplateffekt kann mit dem Tetralactam-Reif **49** ein weiterer Templateffekt für die Rotaxansynthese nutzbar gemacht werden: der Phenolat-Templateffekt.^{16i,18a,56} Hierbei wird eine Phenolat-Einheit, z.B. deprotoniertes Tritylphenol **55**, über Wasserstoffbrücken-Bindungen an die Amidprotonen des Reifs **49** gebunden, so daß der anionische Teil des Gastmoleküls in die Reifkavität hineinragt. Im nächsten Schritt reagiert das „supramolekulare Nucleophil“ **57** mit der Halbachse **56** und bildet das Rotaxan **58** (Schema 3.14). Mit dieser Synthesemethode ist es möglich, Rotaxane in Ausbeuten von bis zu 95% herzustellen.



Schema 3.14. Phenolat-Templateffekt zur Rotaxansynthese nach Vögtle. Als Alternative kann die Phenolat-Einheit auch am Achsenmittelstück angebracht werden, so daß verschiedene Stopper-Gruppen genutzt werden können, um Rotaxane ausbilden zu können.

Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus dieser Anionen-vermittelten Rotaxansynthese⁵⁷ durch *Schalley et al.* resultierte in der Entwicklung einer weiteren Anionen-vermittelten Templatsynthese, die ähnlich wie die Phenolat-Templatsynthese verläuft (Schema 3.15).⁵⁸ Ein Achsenmittelstück, in das eine Phenolat-Einheit implementiert ist, wird über Wasserstoffbrücken-Bindungen in den Hohlraum des Tetralactam-Reifs eingelagert. Die Bindung des Anions zum Reif, die für die Pseudorotaxanbildung verantwortlich ist, bleibt auch nach der Anbringung der raumfüllenden Endgruppen an das Achsenmittelstück erhalten.

Die Einlagerung von anionischen Achsenmittelstücken über Wasserstoffbrücken-Bindungen besitzt den Vorteil, daß das Phenolat im Achsenmittelstück, das für die Verknüpfung mit dem Tetralactam-Reif **49** verantwortlich ist, nicht gleichzeitig auch die reaktive Stelle für die Anbindung der Stopper-Einheiten **63** darstellt. Die Trennung der Bindungsstelle zum Reif **49** von der Bindungsstelle der Stopper-Einheiten **63** macht es möglich, nach der Fertigstellung des Rotaxans **64** die Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen dem Phenolat der Achse und den Amidgruppen des Reifs aufrecht zu erhalten, was das dynamische Verhalten des [2]Rotaxans **64** deutlich beeinflusst (vgl. Abschnitt 4.2.1).



Schema 3.15. Abgewandelter Phenolat-Templateffekt nach Schalley. Das anionische Phenolat ist hierbei im Achsenmittelstück implementiert, so daß dieses sich über Wasserstoffbrücken-Bindungen in den Hohlraum des Tetralactam-Reifs **49** einlagern kann. Nach Anbringung der Stopper-Einheiten **63** und Fertigstellung des [2]Rotaxans **64** bleibt das Wasserstoffbrückenmuster zwischen Achse und Reif erhalten.

3.2.5 Rotaxansynthesen mit katalytischen metallorganischen Reaktionen

In den bisher beschriebenen Templatsynthesen wurden Reaktionsmechanismen ausgenutzt, die den Einsatz von stöchiometrischen Mengen der Reaktionspartner verlangen. Neben diesen „klassischen“ Synthesewegen sind auch moderne katalytische Reaktionen eingesetzt worden, die mit Hilfe von Übergangsmetallen die gewünschten supramolekularen Strukturen erzeugen. Besonders interessant ist die Verwendung von Palladium-katalysierten Reaktionen, da neben den klassischen Kupplungsbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.1) verschiedene Varianten⁵⁹ existieren, die unterschiedliche Reaktionsbedingungen für die Synthese supramolekularer Verbindungen zulassen.

Bislang konnte in der Rotaxansynthese nur die *Suzuki*-Kreuzkupplung⁶⁰ als einzige Palladium-katalysierte Reaktion erfolgreich eingesetzt werden. Dabei stellten *Anderson et al.*

Polyrotaxane vom Typ **65-67** her, die Cyclodextrine als Reifkomponenten tragen (Abbildung 3.4).⁶¹ Bei der Synthese wurde der hydrophobe Effekt³⁷ für die Einfädung des organischen „Polymerstrangs“ in die hydrophobe Kavität von α - und β -Cyclodextrinen (vgl. Abschnitt 3.2.3) ausgenutzt.

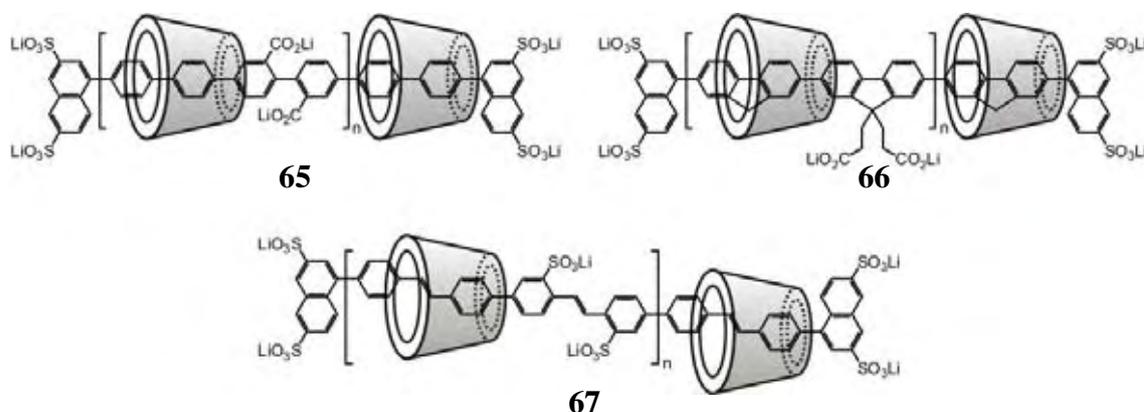
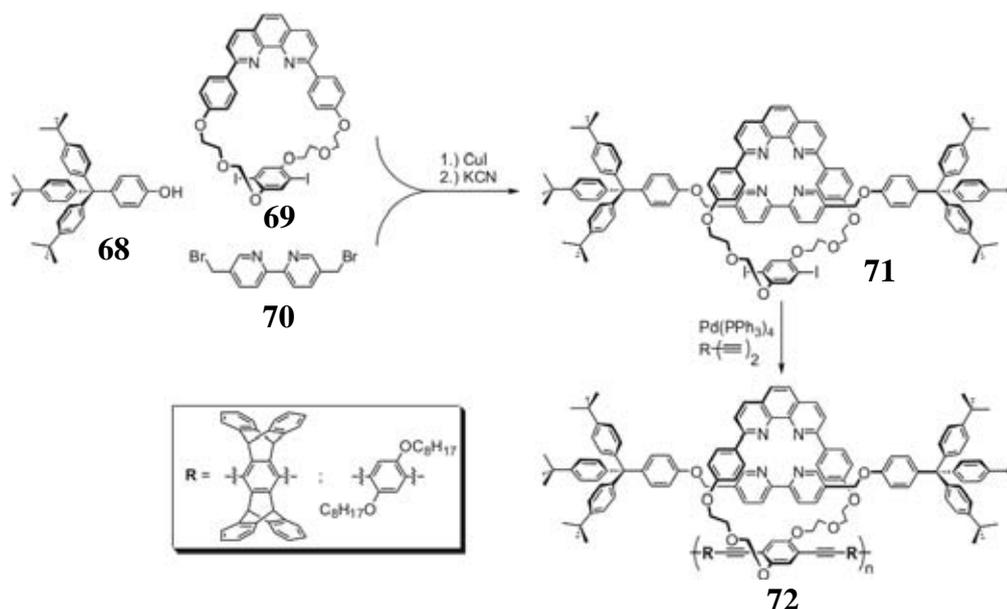


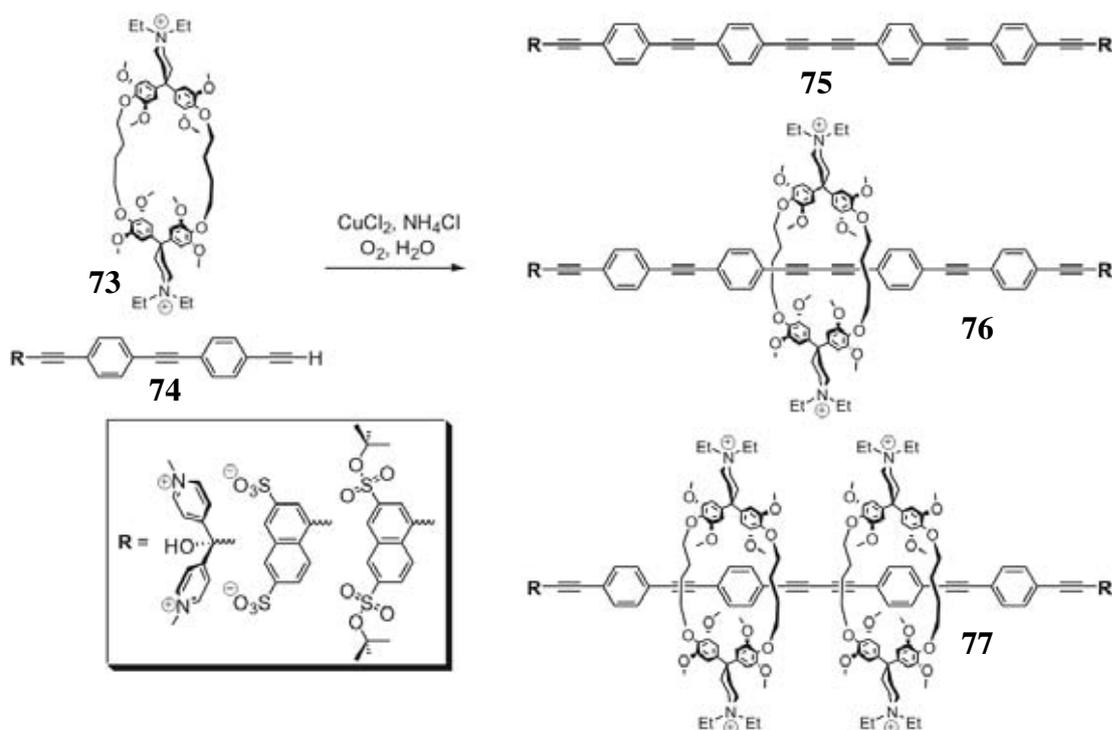
Abbildung 3.4. Strukturen der durch die Suzuki-Kreuzkupplung dargestellten Polyrotaxane, die in zweifacher Hinsicht polydispers sind: 1.) die Polyrotaxane besitzen unterschiedliche Achsenlängen und somit unterschiedliche Anzahlen an Verknüpfungseinheiten; 2.) durch die unterschiedlichen Achsenlängen sind auch unterschiedliche Anzahlen von Cyclodextrinen aufgefädelt. Die Anordnung der Cyclodextrine ist dabei zufällig (in den Strukturen ist eine gleiche Anordnung angenommen worden).

Mit der *Sonogashira-Hagihara-Kupplung*,⁶² einer anderen Palladium-katalysierten Kreuzkupplung, waren *Swager et al.* in der Lage, dihalogenierten Rotaxane vom Typ **71** zu polymerisieren (Schema 3.16).⁶³ Dabei wurde nicht das Rotaxansystem selbst aufgebaut, sondern bereits ausgebildete Rotaxane am Makrozyklus **69** über Alkin-Einheiten miteinander verknüpft.



Schema 3.16. Synthese von Polyrotaxanen mit der *Sonogashira-Hagihara-Kupplung* durch *Swager et al.*

Kupfer-katalysierte *Glaser*-Kupplungen konnte ebenfalls erfolgreich in der Rotaxansynthese eingesetzt werden. Die Arbeitsgruppe um *Anderson* nutzte hierzu den Hydrophoben Effekt zur Einfädung der achsenförmigen Komponente **74** in den Makrozyklus **73** aus. Dabei gelang die Synthese der wasserlöslichen [2]- und [3]Rotaxanen **76** und **77** mit symmetrischen Rotaxanachsen (Schema 3.17).⁶⁴



*Schema 3.17. Cu(I)-vermittelte Darstellung der wasserlöslichen [2]- und [3]Rotaxane **76** und **77** mit symmetrischen Rotaxanachsen nach Anderson et al.*

Weiterhin ist es der Gruppe um *Sauvage* gelungen, die *Glaser*-Kupplung erfolgreich in der Darstellung von [3]Catenaten⁶⁵ sowie von zusammengesetzten molekularen Knoten⁶⁶ einzusetzen. Kupfer(I)-Ionen wurden dabei nicht nur als Templat für die Bildung der supramolekularen Struktur eingesetzt, sondern auch als Katalysator für die Kupplungsreaktion.

Als letztes Beispiel der katalytischen Darstellung von Rotaxanen soll hier die reversible *Ring Closing Metathesis* (RCM)⁶⁷ mit einem Ruthenium-Komplex (*Grubbs*-Katalysator) Erwähnung finden. Mit dieser Reaktion ist es möglich, ein fadenförmiges Molekül mit zwei terminalen Alken-Gruppen zu einem Makrozyklus oder zu einer Achse zu schließen. Diese Reaktion kann in der Synthese von Catenanen und Rotaxanen eingesetzt werden.⁶⁸

3.3 Molekulare Funktionseinheiten

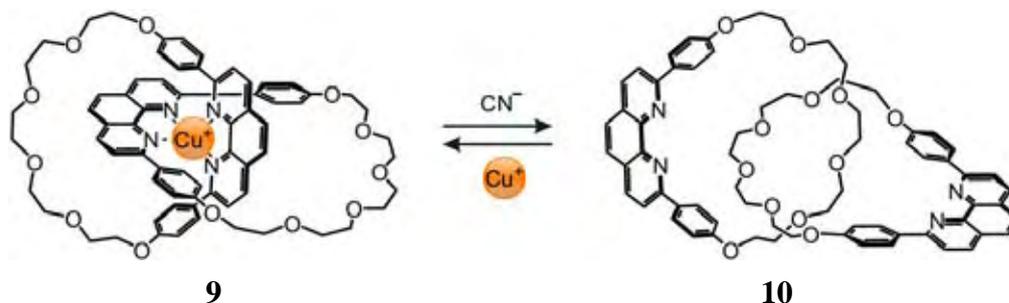
Der Begriff „molekulare Funktionseinheiten“ oder auch „molekulare Maschinen“ ist eng an makroskopische Maschinen mit definierten Funktionen angelehnt und umfaßt all die Moleküle, die durch ihren Aufbau in der Lage sind, eine oder mehrere bestimmte Funktionen auszuüben. Seit der berühmten Rede von *Feynman*⁶⁹ im Jahr 1959 ist die Erzeugung von nanometergroßen maschinenähnlichen Aufbauten eine große Herausforderung an Wissenschaft und Technik. Durch Miniaturisierung können makroskopische Funktionseinheiten heutzutage bis zu einer Größe von einigen Mikrometern verkleinert werden (sogenannter *top-down approach*). Aufgrund der maschinellen Realisierbarkeit kann diese Methode nicht zur Erzeugung von maschinenähnlichen Funktionseinheiten auf der Nanometerskala (d.h. auf atomarer oder molekularer Ebene) eingesetzt werden und wird durch den sogenannten *bottom-up approach* abgelöst. Dieser Ansatz nutzt naturwissenschaftliche Methoden zur Erzeugung nanometergroßer Funktionseinheiten auf der Basis von Molekülen.

Der Zweck dieser Funktionsmoleküle ist die Verrichtung von Arbeit. Daher ist es wichtig, die Funktion der Moleküle auf molekularer Ebene zu steuern und zu kontrollieren.⁷⁰ Um diese Aufgabe zu erfüllen, müssen im Molekül bestimmte Einheiten implementiert sein, die auf äußere physikalische oder chemische Signale reagieren können. Zweck dieser Anregung ist zum Beispiel die Erzeugung einer molekularen Bewegung. Besondere Beispiele hierzu werden im Folgenden vorgestellt.

3.3.1 Steuerung durch Metallkomplexierung

Neben der Templatwirkung in der Synthese kann die Ausbildung von Metallkomplexen auch zur Steuerung von molekularen Bewegungen eingesetzt werden. Die Metallkomplexierung wird dabei auf zwei Arten eingesetzt. Zum einen kann sie aufgrund der Ausbildung von koordinativen Bindungen eine molekulare Bewegung induzieren, zum anderen können Metallkomplexe als eine Art „Bremse“ fungieren, die bestimmte Anordnungen von Molekül-Untereinheiten festhalten. Ein Beispiel wurde 1984 von *Sauvage et al.* gegeben. Durch eine Metallkomplexierung mit Kupfer(I)-Ionen wurde die Rotation der Ringe in einem [2]Catenan gestoppt (Schema 3.18).⁷¹ Durch die Komplexierung an ein Kupfer(I)-Ion werden die in den jeweiligen Ringen implementierten Phenanthrolin-Einheiten gebunden. Nach einer Demetallierung drehen sich die einzelnen Ringe des Catenans so umeinander, daß diesmal die Phenanthrolin-Einheiten nach außen weisen und die Polyetherketten im „Zentrum“ des Moleküls lokalisiert sind. Durch die erneute Zugabe von Kupfer(I)-Ionen wird eine erneute

Drehung der Catenan-Ringe erzeugt, die den Ausgangszustand wiederherstellt. Die molekulare Bewegung kann neben der Komplexierung mit anderen Metallionen auch durch die Protonierung eines der Phenanthrolin-Stickstoffatome erfolgen.⁷²



Schema 3.18. Steuerung des [2]Catenans **10** nach Sauvage. Durch die Komplexierung an ein Kupfer(I)-Ion werden die Ringe im [2]Catenat **9** fixiert. Das erhaltene [2]Catenat **9** kann durch die Zugabe von Cyanid-Ionen wieder demetalliert werden.

Im vorgestellten [2]Catenan **10** (Schema 3.18) wird die molekulare Bewegung durch die Komplexierung eines Kupfer(I)-Ions eingeleitet. Die Blockierung von bestimmten Molekülbewegungen konnten *Otera et al.* 2004 im Bereich der Rotaxane anwenden (Abbildung 3.5).⁷³ Hierbei wurden [2]Rotaxane durch die Komplexierung mit Kupfer(I)-Ionen dimerisiert, wobei die Translationsbewegung der Makrozyklen entlang der Rotaxanachsen angehalten wurde. Die Dimerisierung der Rotaxane über das Metallion erfolgte mit 2,2'-Bipyridin-Einheiten, welche in die Rotaxanachsen eingebaut wurden. Der gebildete tetraedrische Kupfer(I)-Komplex blockiert den Weg der Makrozyklen entlang der Achse, so dass die Translationsbewegung angehalten wird. Nach einer Demetallierung und Freisetzung der [2]Rotaxane aus dem Metallkomplex setzt die molekulare Bewegung wieder ein.

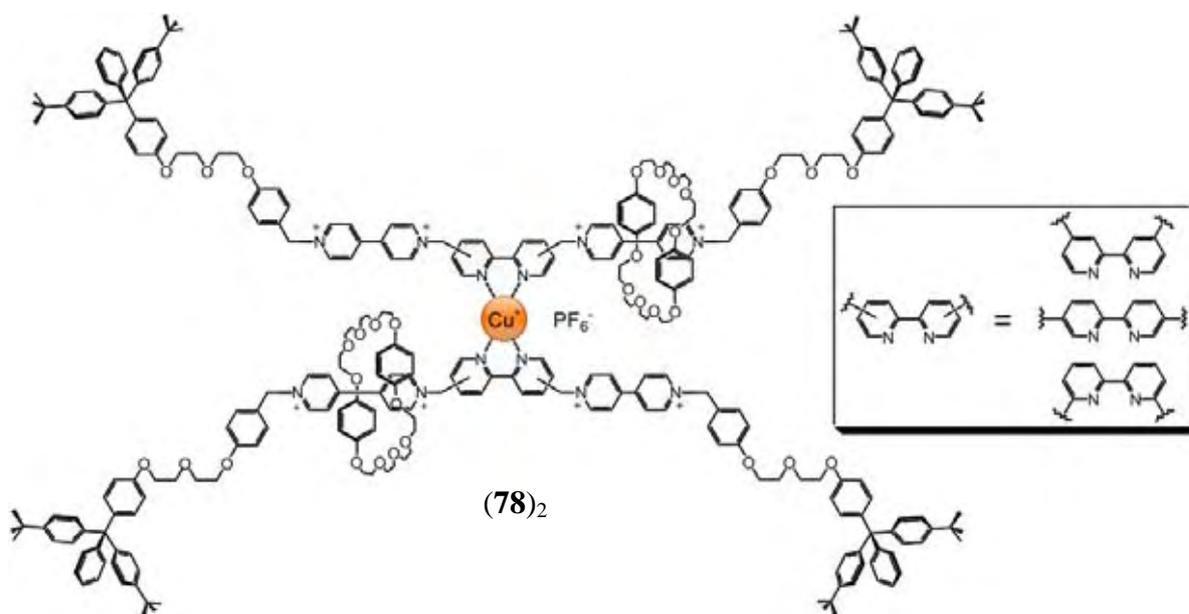
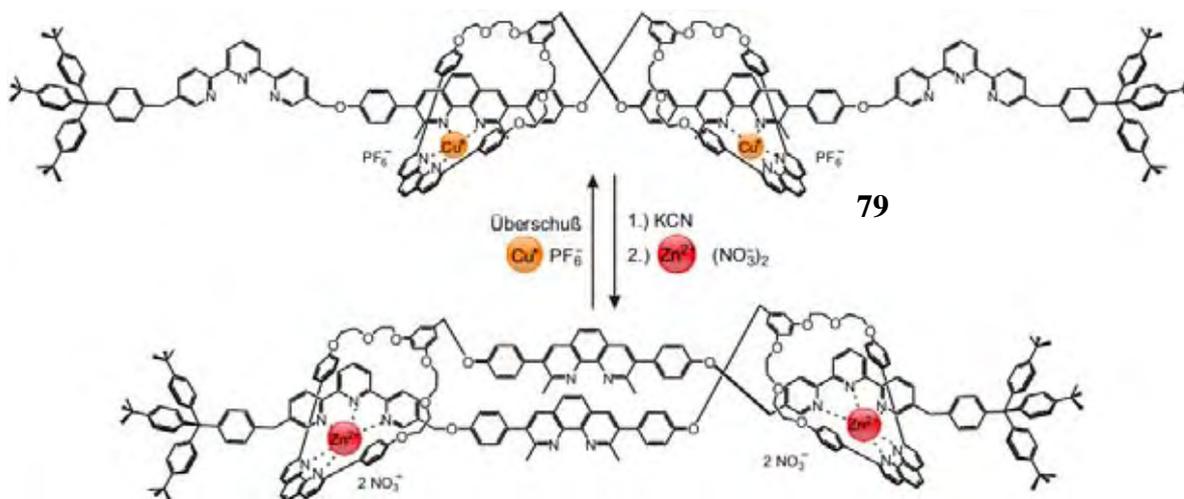


Abbildung 3.5. Verwendung von Metallkomplexen als Bremse von molekularen Bewegungen. Das von Otera et al. vorgestellte [2]Rotaxan **78** wird durch die Komplexbildung an ein Cu^+ -Ion dimerisiert, wobei zeitgleich die Translationsbewegung des Kronenethers anhält. Durch eine Demetallierung können die ursprünglichen [2]Rotaxane **78** zurückgehalten werden.

Ein Highlight in der Erzeugung von molekularen Funktionseinheiten konnte *Sauvage* im Jahr 2000 mit der Erzeugung eines molekularen Muskels erzielen (Schema 3.19).^{16h,74} Dazu nutzte er die Bildung eines Pseudorotaxan-Dimers aus, welches er ebenfalls durch die Komplexbildung mit Cu^+ -Ionen bilden konnte. In einem anschließenden Reaktionsschritt wurde das Pseudorotaxan-Dimer mit voluminösen Endgruppen versehen, die ein Ausfädeln und somit die Zerlegung der dimeren Einheit verhindert. Im entstandenen [2]Rotaxan **79** sind die Kupfer(I)-Ionen tetraedrisch von den Phenanthrolin-Stickstoffatomen koordiniert. Werden die Kupfer(I)-Ionen aus dem Rotaxan **79** entfernt und gegen Zink(II)-Ionen ausgetauscht, so bilden sich Zinkkomplexe mit den in den Makrozyklen implementierten Phenanthrolinen und den in den Achsen eingebauten Terpyridin-Einheiten aus, was zu einer Kontraktion des „molekularen Muskels“ führt. Der Metallaustausch ist reversibel und kann zu einer erneuten molekularen Bewegung herangezogen werden (Relaxation des „molekularen Muskels“). Nach Abschätzung an CPK-Modellen⁷⁵ kann durch den Austausch der Metallionen die Länge des supramolekularen Metallkomplexes von 83 Å (Kupfer(I)-Komplexbildung) auf 65 Å im Fall der Zink(II)-Komplexbildung verändert werden. Die Bewegung des „molekularen Muskels“ wurde mit Hilfe von NMR-Experimenten nachgewiesen. Neben einem Metallionenaustausch können auch Redoxprozesse zur Schaltung der molekularen Bewegung herangezogen werden.⁷⁶



Schema 3.19. Die Bewegung des supramolekularen Muskels nach Sauvage et al. ist reversibel und kann durch die Komplexbildung mit verschiedenen Metallionen gesteuert werden.

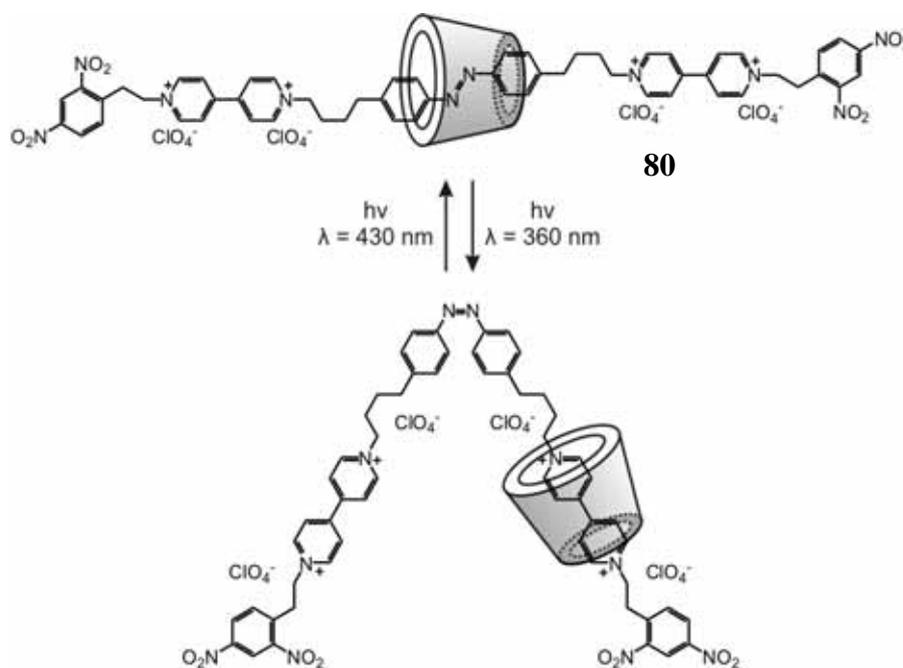
Die hier vorgestellten Beispiele der durch Metallkomplexierung steuerbaren molekularen Funktionseinheiten sind nur ein kleiner Teil der ständig wachsenden Anzahl neuer Systeme.⁷⁷ Die Steuerung der molekularen Bewegung durch Metallionen kann in Redoxreaktionen durch den Wechsel der Oxidationsstufe des Metallions erfolgen, sofern durch unterschiedliche Oxidationsstufen andere Koordinationsgeometrien in Metallkomplexen bevorzugt werden (siehe Abschnitt 3.3.3).

3.3.2 Photochemische Steuerung

Eine weitere Methode, bestimmte molekulare Bewegungen zu induzieren, ist die Anwendung von Strahlung. Um Strahlung zu absorbieren, müssen bestimmte Funktionalitäten in einem Molekül eingebaut sein. Damit ein photoaktives Molekül als Schalter verwendet werden kann, müssen mehrere Voraussetzungen erfüllt werden: 1.) die durch Lichtbestrahlung erhaltenen Isomere müssen thermisch stabil sein; 2.) die Schaltung muß reversibel sein und keinen Aktivitätsverlust bei den Schaltungen aufweisen; 3.) die geschalteten Isomere müssen einfach und schnell detektiert werden können.⁷⁸

Ein Beispiel für ein photoschaltbares Rotaxan wurde von *Nakashima et al.* beschrieben (Schema 3.20).⁷⁹ In dem untersuchten Molekül stellt Azobenzol die durch Photoisomerisierung zu schaltende Einheit dar. Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 360 \text{ nm}$ konnte so die Translationsbewegung des α -Cyclodextrin-Reifs im [2]Rotaxan **80** angehalten werden. Die Ursache für das Einfrieren der Translationsbewegung ist der Wechsel der Konfiguration der Doppelbindung von *E* nach *Z* der in der Achse implementierten

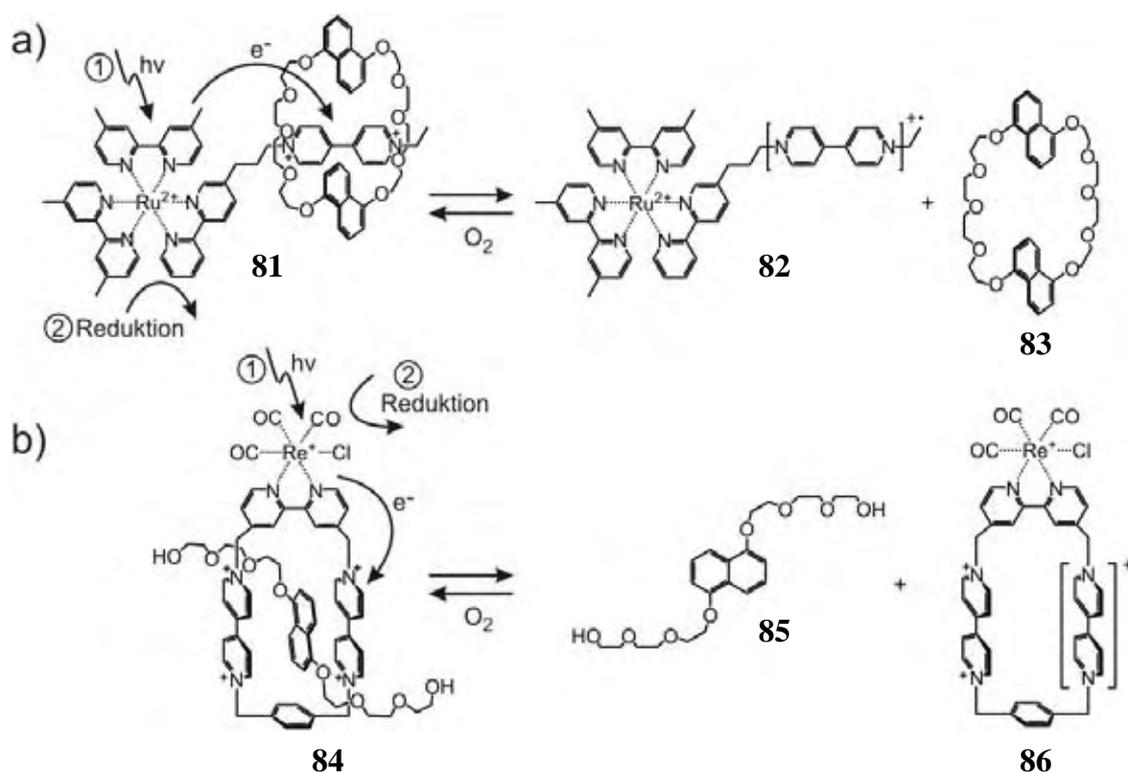
Azobenzol-Einheit. Die erneute Bestrahlung dieses Systems mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 430$ nm liefert das ursprüngliche *E*-konfigurierte Rotaxan-Isomer.



Schema 3.20. Photochemische Schaltung des [2]Rotaxans 80 nach Nakashima et al.

Mit Hilfe von Strahlung kann relativ einfach ein Signal vorgegeben werden, auf das ein photoaktives Molekül zerstörungsfrei reagieren kann. Durch die Strahlungsanregung der Moleküle können jedoch nicht nur konformative Änderungen im Molekül erzeugt werden, sondern auch Elektronen aus angeregten elektronischen Zuständen übertragen werden. Hierzu muß im Molekül ein Photosensibilisator (z.B. ein Metallkomplex⁸⁰) vorhanden sein. Neben einer effizienten Absorption von Strahlung muß der Photosensibilisator einen ausreichend langlebigen angeregten Zustand aufweisen, der durch die Abgabe eines Elektrons auf eine leicht zu reduzierende Einheit innerhalb des Moleküls eine molekulare Bewegung einleitet. Um einen schnellen Elektronenrücktransfer innerhalb des Moleküls zu verhindern, muß ebenfalls ein Reduktionsmittel vorhanden sein, welches den Photosensibilisator nach dem Elektronentransfer direkt wieder reduziert. 1998 konnten *Ballardini*, *Balzani* und *Stoddart* zwei Pseudorotaxane **81** und **84** vorstellen, die dieses Prinzip ausnutzen (Schema 3.21).⁸¹ Als Photosensibilisatoren sind dabei ein Ruthenium(II)-Komplex (als Stopper-Einheit der Pseudorotaxanachse **82**; Schema 3.21a) und ein Rhenium(II)-Komplex (als Baueinheit im Makrozyklus **86**; Schema 3.21b) eingesetzt worden. Nach der Absorption von Strahlung durch den Metallkomplex wurde das Metallion oxidiert, und das abgespaltene Elektron auf

eine Paraquat-Einheit der Pseudorotaxanachse **82** (Schema 3.21a) bzw. des Makrozyklus **86** (Schema 3.21b) übertragen. Dieser Prozess führte zum Ausfädeln der Pseudorotaxanachse **82** bzw. des Achsenmittelstücks **85** aus dem Makrozyklus **83** bzw. **86**. Durch ein zugegebenes Reduktionsmittel (Triethanolamin) wurde das oxidierte Metallion direkt nach dem Elektronentransfer auf die Paraquat-Einheit wieder reduziert. Eine erneute Einfädung der Achsenbausteine kann durch die Oxidation der radikal-kationischen Paraquat-Einheit durch molekularen Sauerstoff erfolgen.



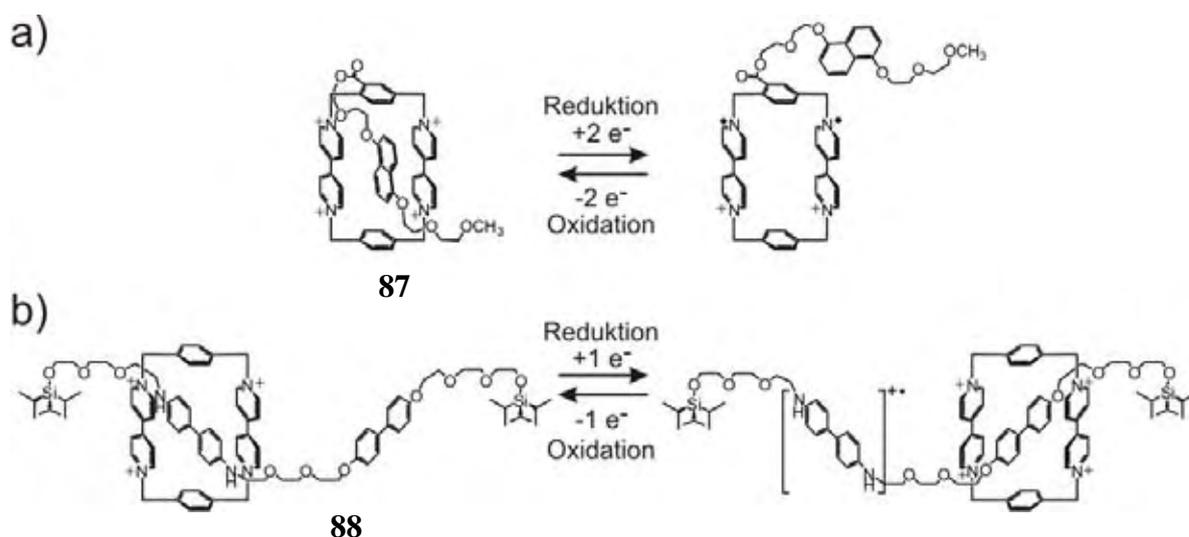
Schema 3.21. Photosteuerbare Pseudorotaxane **81** und **84**. a) der Photosensibilisator ist in den fadenförmigen Teil des Pseudorotaxans eingebaut, b) der Makrozyklus enthält den Photosensibilisator (hier Metallkomplex).
 Reaktionsschritte: 1. Photooxidation des Photosensibilisators und Elektronentransfer auf die Paraquat-Einheit;
 2. Reduktion des oxidierten Photosensibilisators durch Triethanolamin.

3.3.3 Elektrochemische Steuerung

Wie bereits in Schema 3.21 dargestellt, kann die Schaltung eines Moleküls (d.h. eine molekulare Bewegung) durch einen Elektronentransfer hervorgerufen werden. Nicht nur Absorption von Strahlung kann zu einem Elektronentransfer führen, sondern auch ein angelegtes Potential in elektrochemischen Experimenten. Im Molekül müssen funktionelle Gruppen enthalten sein, die Oxidations- und/oder Reduktionsreaktionen eingehen können und dennoch strukturell unverändert bleiben, d.h. das Molekül wird durch einen

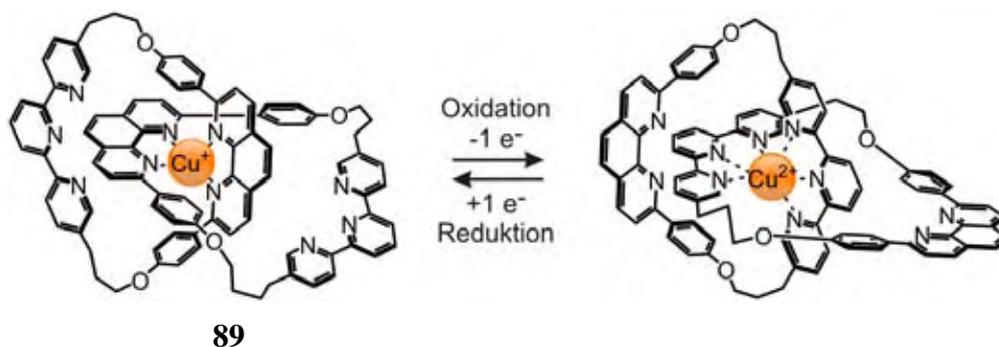
Elektronentransfer nicht zerstört. Zu diesem Zweck können z.B. Bipyridinium-Einheiten, substituierte Biphenyle oder auch Metallionen verwendet werden. Im Folgenden werden drei Beispiele vorgestellt, die eine elektrochemische Schaltung eines Moleküls aufzeigen.

Zwei Einelektronen-Reduktionen der Paraquat-Ionen konnte im [1]Pseudorotaxan **87** als Induktion der molekularen Bewegung verwendet werden (Schema 3.22a).⁸² Hierbei fädelt die Naphthalin-Einheit aus dem zweifach-radikalkationischen Reif aus. Da der Reduktionsschritt reversibel ist, kann das ursprüngliche durchgefädelte System **87** durch Oxidation wieder erhalten werden. Ähnlich wie im [1]Pseudorotaxan **87** kann die Reifbewegung im [2]Rotaxan **88** durch Oxidation/Reduktion der Benzidin-Einheit gesteuert werden (Schema 3.22b).⁸² Aufgrund der Reversibilität von Oxidation und Reduktion der Paraquat- bzw. Benzidin-Einheit kann in den supramolekularen Systemen **87** und **88** zwischen zwei Zuständen geschaltet werden.



Schema 3.22. a) Elektrochemisch gesteuertes Ein- und Ausfädeln im [1]Pseudorotaxan **87**. b) Diese Methode kann ebenfalls in der Schaltung der Translationsbewegung des Reifs entlang der Achse im [2]Rotaxan **88** angewendet werden.

Als letztes Beispiel wird hier die Schaltung des [2]Catenats **89** vorgestellt, dessen makrozyklische Ringe durch ein Kupfer-Ion verbrückt sind (Schema 3.23). In diesem System wird der Redoxprozess mit dem komplexierten Metallion durchgeführt.⁸³ Da verschiedene Oxidationsstufen eines Metallions unterschiedliche Koordinationsgeometrien bevorzugen, kann hier eine Schaltung erfolgen, d.h. eine Drehung der beiden Makrozyklen umeinander.

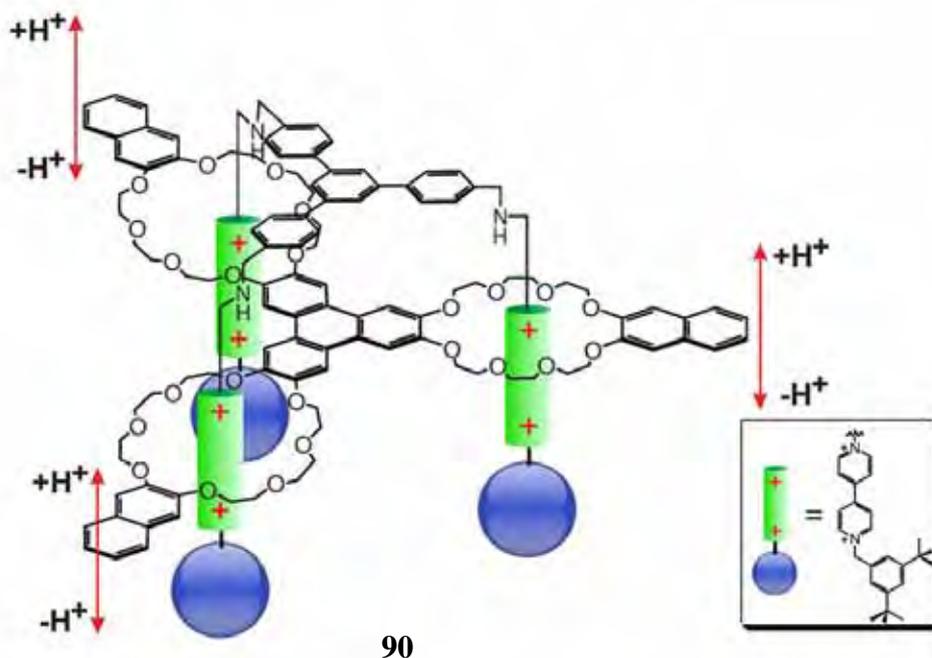


*Schema 3.23. Die Schaltung des [2]Catenats **89** durch Oxidation des Cu^+ -Ions bzw. Reduktion des Cu^{2+} -Ions. Durch die Bevorzugung unterschiedlicher Komplexgeometrien in den beiden Oxidationsstufen des Cu-Ions wird eine Drehung der Makrozyklen im [2]Catenat **89** erhalten.*

3.3.4 Chemische Steuerung

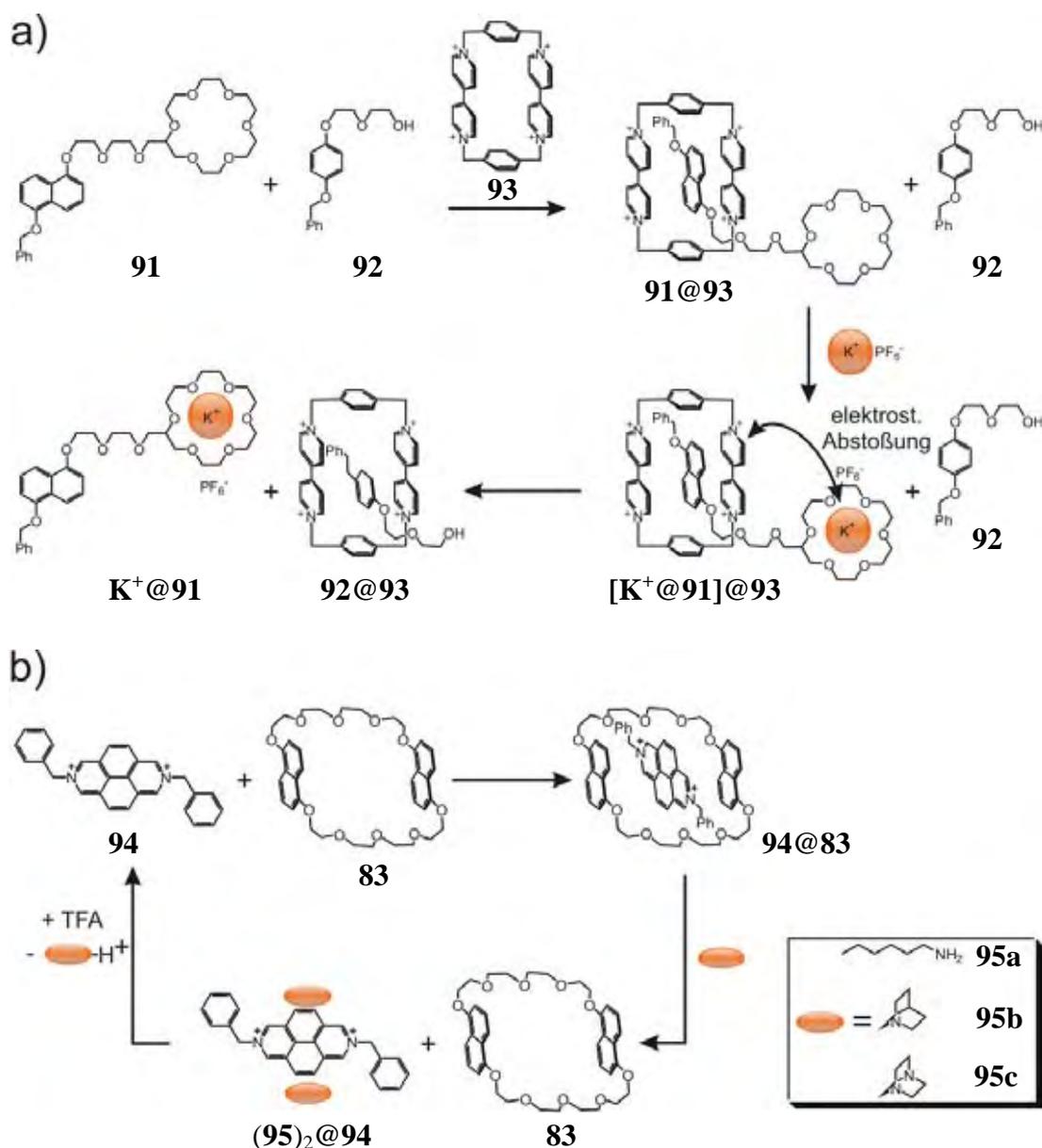
In diese Kategorie fällt auch die in Abschnitt 3.3.1 bereits beschriebene Metallkomplexierung. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten der Steuerung durch Metallionen ist dieser Abschnitt jedoch separat behandelt worden. Hier sollen nun alle anderen chemischen Prozesse betrachtet werden, die für eine Schaltung einer molekularen Bewegung verantwortlich sind. Eine relativ einfache Methode hierbei ist die Steuerung über den pH-Wert.⁸⁴

Das supramolekulare System **90**, das kürzlich von *Stoddart et al.* vorgestellt wurde, ist ein auf der Basis eines [2]Rotaxans aufgebauter molekularer Aufzug (Schema 3.24).⁸⁵ Der Aufbau dieses Systems wird durch Wasserstoffbrücken-Bindungen gesteuert, die zwischen sekundären Ammoniumionen und Kronenether-Reife ausgebildet werden. Die Ammoniumionen werden auch für eine Steuerung der molekularen Bewegung durch eine Deprotonierung herangezogen. Im Fall der protonierten sekundären Aminofunktionen sind die Kronenether-Reife über den Ammoniumionen lokalisiert. Werden diese durch eine Base deprotoniert, so brechen auch die vorhandenen Wasserstoffbrücken-Bindungen. Infolge dessen verschieben sich die Kronenether aufgrund von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zu den Paraquat-Einheiten. Die Zugabe einer Säure stellt den ursprünglichen Zustand wieder her.



*Schema 3.24. Steuerung des molekularen Aufzugs **90** auf Basis eines [2]Rotaxans durch Protonierung/Deprotonierung der Aminofunktionen. Die Kronenether sind durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen an den Paraquat-Einheiten lokalisiert und wechseln nach Protonierung der sekundären Aminofunktionen aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen die Position.*

Neben der vorgestellten Schaltung über den pH-Wert können z.B. auch elektrostatische Wechselwirkungen mit Metallionen⁸⁶ (Schema 3.25a) oder unterschiedlich starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen verwendet werden, um eine molekulare Bewegung einzuleiten (Schema 3.25b).⁸⁷ Im Fall der Rotaxane kann die molekulare Translationsbewegung des Reifs entlang der Achse durch die Zugabe von sterisch gehinderten Gruppen gestoppt werden, die an die Achse angebunden werden.⁸⁸



Schema 3.25. Schaltung von Pseudorotaxanen nach Stoddart durch a) elektrostatische Wechselwirkungen und b) unterschiedlich starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen.

Die vorgestellten möglichen Methoden zur Schaltung einer molekularen Funktionseinheit sind auch untereinander kombinierbar. So können supramolekulare Strukturen mit mehreren Schaltungszuständen erzeugt werden, die eine unidirektionale molekulare Bewegung aufweisen. Durch die Kombination von verschiedenen Reizen ist der große Vorteil gegeben, daß die unterschiedlichen Schaltungszustände des Moleküls einzeln angesteuert werden können. Obwohl diese Funktionseinheiten hinsichtlich der Analyse der molekularen Bewegung sehr komplex sind, gibt es bereits sehr interessante Beispiele, die verschiedene Schaltungsmethoden im Molekül vereinen.⁸⁹

3.4 Massenspektrometrische Untersuchungen supramolekularer Systeme

3.4.1 Einführung

Mit der Entwicklung von neuen supramolekularen Strukturen und Funktionseinheiten (vgl. Abschnitt 3.3) werden auch komplexere analytische Fragestellungen aufgeworfen. Die Anwendung von erweiterten Analysemethoden wie z.B. 2D-NMR-Experimenten im Gebiet der supramolekularen Chemie ist heutzutage schon standardisiert. NMR-Experimente können jedoch nicht alle Informationen zu einem System liefern, weshalb die Suche nach neuen analytischen Methoden ein fortlaufender Prozess ist.

Die Massenspektrometrie⁹⁰ kann auf dem Gebiet der schwach gebundenen Moleküle ebenfalls hervorragend eingesetzt werden.⁹¹ In Kombination mit anderen analytischen Methoden (z.B. der NMR-Spektroskopie) kann sie wertvolle Informationen über das zu untersuchende System liefern und sogar Einblicke erlauben, die durch andere Methoden nicht erhalten werden können. Neben einer analytischen Charakterisierung ist es sogar möglich, die Reaktivität der Supramoleküle in der hochverdünnten Gasphase zu studieren. Da keine Wechselwirkungen mit anderen Teilchen (wie z.B. Lösungsmittelmolekülen) stattfinden, werden im Hochvakuum des Massenspektrometers die intrinsischen Eigenschaften der Supramoleküle sichtbar. Werden die erhaltenen Informationen der untersuchten Spezies in der Gasphase mit den gemessenen Daten des Systems in Lösung verglichen, ist es möglich, den Einfluß des Lösungsmittels (Solvatationseffekte) auf das Supramolekül herauszuarbeiten und zu studieren.

3.4.2 Aufbau des FT-ICR-Massenspektrometers

Im Prinzip besteht ein Massenspektrometer aus zwei Einheiten: einer Ionenquelle und eines Massenanalysators. Ionenquellen werden für den Transfer und die Ionisierung einer Probe aus der kondensierten Phase in die hochverdünnte Gasphase benötigt. Da in dieser Arbeit supramolekulare Verbindungen mit dem ESI-FT-ICR-Massenspektrometer untersucht worden sind, beschränkt sich die detaillierte Beschreibung der einzelnen Ionisierungsmethoden nur auf die Elektrospray-Ionisierung. Anschließend wird die Funktionsweise des verwendeten ICR-Analysators näher betrachtet.

3.4.3 Ionisierung supramolekularer Verbindungen mit Elektrospray

Supramolekulare Verbindungen werden meist nur durch schwache Wechselwirkungen zusammengehalten (vgl. Abschnitt 3.2). Um nun Supramoleküle in der Gasphase untersuchen zu können, müssen diese ionisiert und intakt in die Gasphase überführt werden. Dies verlangt den Einsatz von sehr sanften Ionisierungsmethoden. In Tabelle 3.1 sind einige anwendbaren Methoden für die Ionisierung von Supramolekülen aufgeführt.

Ionisierungsmethode	Prinzip	Eigenschaften der Ionisierungsmethode
Electrospray Ionization (ESI) ⁹²	Bildung von geladenen Tröpfchen; Ionen werden durch eine Sequenz von Tröpfchenverkleinerungen und Coulomb-Explosionen in die Gasphase überführt	Ionisierung ist direkt aus der Probenlösung möglich; der Massenbereich ist praktisch nahezu unbegrenzt; durch diese Art der Ionisierung besitzen die Ionen nur eine geringe Energie, was zu keiner oder nur einer geringen Anzahl von Fragmentierungen führt
Matrix-Assisted Laser Desorption/ Ionization (MALDI) ⁹³	Probe in kristalliner Matrix, die durch Laser verdampft und durch Anlagerung von H ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , etc. ionisiert wird	größere Anzahl von Fragmentierungen als bei ESI; der Massenbereich ist praktisch nahezu unbegrenzt; photochemische Prozesse sind beim Verdampfen der Probe möglich, wenn der Analyt die Wellenlänge des Lasers absorbiert
Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionization (REMPI) ⁹⁴	Ultraschall-Expansion einer Probenlösung ins Vakuum; kalte, neutrale Komplexe werden durch Photoionisierung durch Laser nach Transfer in die Gasphase ionisiert	aufgrund der Abkühlung der Probe bei Expansion ins Vakuum besitzen die Ionen nur geringe Energie; Bildung von Radikalkationen bei der Ionisierung

Tabelle 3.1. Aufstellung und Eigenschaften einiger Ionisierungsmethoden, die für die Untersuchung von schwach gebundenen supramolekularen Verbindungen verwendet werden können.

Die Elektrospray-Ionisierung⁹² ist eine sanfte Ionisierungsmethode, die für den Transfer der Probe in die Gasphase angewendet wird. Obwohl verschiedene Arten dieser Methode wie Thermospray (TSP)⁹⁵ oder Electro-Hydrodynamic Ionization (EHI)⁹⁶ existieren, unterliegen all diesen Techniken dem von *Dole et al.* entwickelten ESI-Prinzip.⁹⁷ Der Analyt wird hierbei in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst und durch eine Kapillarnadel in ein elektrisches Feld gesprüht, wobei geladene Tröpfchen entstehen, die Größen von einigen Mikrometern aufweisen (Abbildung 3.6). Um die Verdampfung des Lösungsmittels zu unterstützen, wird die ESI-Nadel in einen Gasstrom (normalerweise Stickstoff), das sogenannte *nebulizing gas*, eingebettet.

Die Analysenlösung wird durch die ESI-Nadel geleitet, an deren Spitze sich aufgrund der angelegten Spannung der sogenannte Taylor-Kegel⁹⁸ bildet. An der Spitze dieses Kegels wird ein Strahl geladener Tröpfchen erzeugt, die im beheizten Gasstrom Lösungsmittelmoleküle durch Verdampfen verlieren und daher immer kleiner werden. Durch die Konzentration an

Ladungen im Tröpfchen werden Coulomb-Explosionen hervorgerufen, welche die isolierten Ionen in der Gasphase erzeugen. Zwei Mechanismen werden für die Bildung der desolvatisierten Ionen angeführt:

- 1.) Single-Ion-In-Droplet-Model (SIDT):^{97a,99} Der Sequenz aus Verkleinerung der Tröpfchen und Coulomb-Explosionen erzeugt schließlich einfach geladene Tröpfchen mit einem Radius $r \sim 1$ nm, die nur noch ein Analyt und wenige Lösungsmittelmoleküle enthalten. Nach deren Entfernung wird das isolierte Ion in der Gasphase erhalten.
- 2.) Ion-Evaporation-Model:¹⁰⁰ Nach diesem Modell können einfach geladene Ionen aus der Oberfläche eines Tröpfchens (bestehend aus Lösungsmittelmolekülen und ein paar Dutzend Elementarladungen) mit dem Radius $r \sim 10$ nm herausgeschossen werden, wenn die Coulomb-Abstoßung zu groß wird.

ESI kann vor allem in der Untersuchung von großen, nichtflüchtigen und ionisierbaren Molekülen wie Proteinen¹⁰¹ oder Nukleinsäuren¹⁰² eingesetzt werden. Diese Biopolymere können während des ESI-Prozesses auch mehrfach geladen werden, so daß hierbei auch Moleküle mit sehr großer molarer Masse für den verwendeten Massenanalysator zugänglich werden.

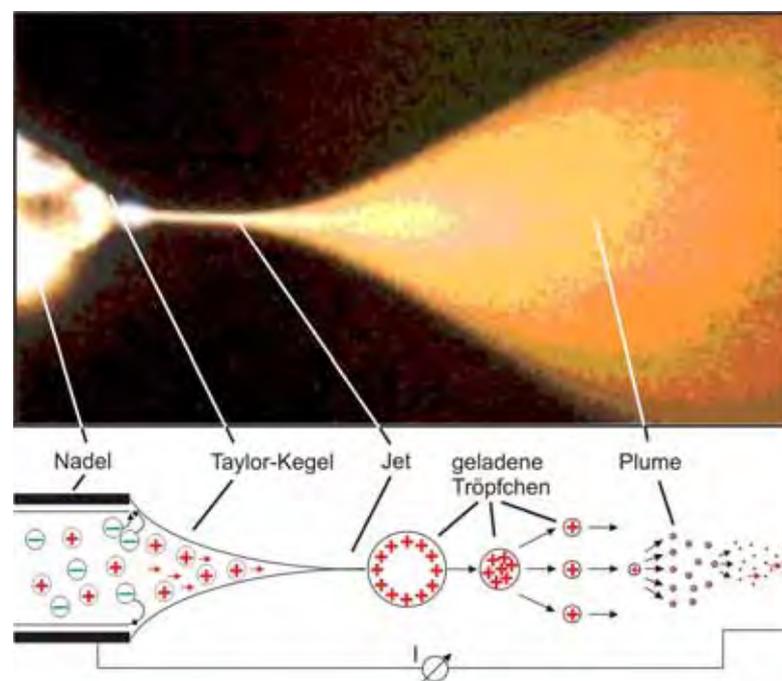


Abbildung 3.6. Spray, das während des ESI-Prozesses generiert wird (oben). Schema des ESI-Prozesses: aus dem sogenannten Taylor-Kegel wird ein Strahl feiner geladener mikrometer-großer Tröpfchen erzeugt (der sogenannte Jet), aus denen nachher die desolvatisierten isolierten Ionen entstehen (unten).

Das während des ESI-Prozesses zur Unterstützung der Desolvatisierung ebenfalls angewendete *desolvation gas* kann auch abgekühlt werden. Dieses Verfahren wird Coldspray Ionization (CSI)¹⁰³ genannt. Hierbei wird neben dem Gasstrom auch das Gehäuse der Ionenquelle abgekühlt, so daß Ionen erhalten werden, die aufgrund der Abkühlung nur eine kleine innere Energie besitzen. Der Zweck der Abkühlung ist die Unterdrückung von Fragmentierungsreaktionen, die die Ionen aufgrund ihrer Energie eingehen können. Dabei tritt jedoch der Nachteil auf, daß die Ionen nicht vollständig desolvatisiert werden.

Das Lösungsmittel, das zum Transfer supramolekularer Verbindungen in die Gasphase verwendet wird, spielt neben der Ionisierungsmethode ebenfalls eine wichtige Rolle. Supramolekulare Verbindungen werden häufig nur durch schwache Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken-Bindungen zusammengehalten. Wenn protische Lösungsmittel wie Methanol verwendet werden, so zersetzt sich die Probe oftmals schon in Lösung, weshalb die gewünschte Spezies in der Gasphase nicht detektiert werden kann. Jedoch besitzen protische Lösungsmittel den Vorteil, daß sie Protonen für die Ionisierung der Probe bereitstellen.

Werden aprotische Lösungsmittel wie z.B. Dichlormethan oder Chloroform genutzt, so treten keine Wechselwirkungen der Lösungsmittelmoleküle mit den Wasserstoffbrücken-Bindungen des Supramoleküls auf, so daß dessen Struktur erhalten bleibt. Andererseits kann das für die Ionisierung benötigte Proton nicht mehr vom Lösungsmittel geliefert werden.

Obwohl verschiedene andere Möglichkeiten für eine Ionisierung gefunden wurden,¹⁰⁴ gibt es keine generelle Ionisierungsmethode für alle Verbindungen. Die Bedingungen, die für die Ionisierung von supramolekularen Verbindungen angewendet werden, müssen speziell dem zu untersuchenden System angepaßt werden.

3.4.4 Ionencyclotronresonanz-Analysator (ICR)

Massenanalytoren benutzen physikalische Methoden zur Trennung der in der Ionenquelle erzeugten Ionen. Ein Ionencyclotronresonanz-Analysator (ICR)¹⁰⁵ nutzt das homogene Magnetfeld eines supraleitenden Magneten, um die erzeugten Ionen in einer Meßzelle auf eine Kreisbahn zu bringen (Abbildung 3.7). Die Anfänge dieser Analysetechnik wurden 1932 durch *Lawrence* und *Livingston* gelegt, die erstmals die Bewegung eines geladenen Teilchens in einem homogenen Magnetfeld beschrieben haben.¹⁰⁶ Wenn ein Ion mit einer Geschwindigkeit \vec{v} einem konstanten Magnetfeld \vec{B} ausgesetzt wird, so wirkt auf das Ion die *Lorentz-Kraft* \vec{F}_L (Gleichung 1).

$$\vec{F}_L = q\vec{v}\vec{B} \quad (\text{Gleichung 1})$$

q = Ladung des Ions

Diese Kraft lenkt das Ion so ab, daß es im Magnetfeld auf eine Kreisbahn in der xy -Ebene senkrecht zum Magnetfeldvektor \vec{B} gezwungen wird. Mit Hilfe der Trapping-Platten werden die Ionen in z -Richtung in der Meßzelle gefangen.

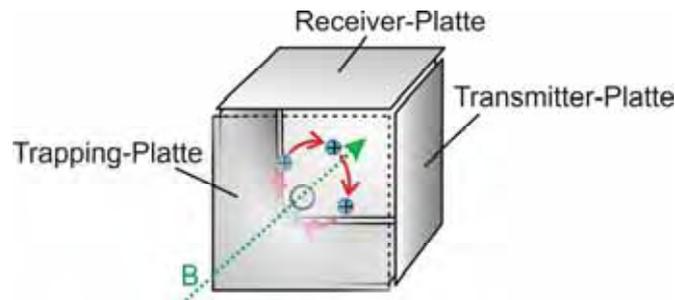


Abbildung 3.7. Schematischer Aufbau einer ICR-Meßzelle. Sie besteht aus einer Anordnung von drei Paaren von Elektroden-Platten, die jeweils gegenüberliegend angebracht sind. Die Ionen gelangen in z -Richtung auf der Magnetfeldachse B in die Zelle und werden durch die Lorentz-Kraft und die Elektroden-Platten (sogenannte Trapping-Platten) in der Zelle gefangen. Durch die Transmitter-Platten können Hochfrequenz-Pulse eingestrahlt werden, die Ionen auf ihrer Kreisbahn beeinflussen. Die Detektierung der Ionenmassen gelingt durch die Messung des Stroms, die die bewegten Ionen in die Elektroden-Platten induzieren.

Die bewegte Ladung im Magnetfeld kann eine konstante Kreisbewegung durchführen, da sich während der Kreisbewegung die Lorentz-Kraft \vec{F}_L genau entgegengesetzt der Zentrifugalkraft \vec{F}_C verhält, die das Ion während der Kreisbewegung nach außen drückt (Gleichung 2).

$$\vec{F}_L = q\vec{v}\vec{B} = \frac{m\vec{v}^2}{r_m} = \vec{F}_C \quad (\text{Gleichung 2})$$

Durch Umstellen dieser Gleichung kann der Radius r_m der Kreisbahn der Ionen im Magnetfeld \vec{B} erhalten werden:

$$r_m = \frac{m\vec{v}}{q\vec{B}} = \frac{m\vec{v}}{ze\vec{B}} \quad (\text{Gleichung 3})$$

e = Elementarladung

z = Anzahl der Elementarladungen

Durch Einsetzen von $\vec{v} = r_m\omega$ kann die Winkelgeschwindigkeit ω des Ions auf der Kreisbahn berechnet werden.

$$\omega = \frac{ze\vec{B}}{m} \quad (\text{Gleichung 4})$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß die Winkelgeschwindigkeit der Ionen auf ihrer Kreisbahn einzig von der Ladung und der Masse des Ions sowie der Magnetfeldstärke von \vec{B} abhängt. Dies bedeutet auch, daß die Winkelgeschwindigkeit unabhängig von der Anfangsgeschwindigkeit der Ionen ist, mit der sie in die Meßzelle gelangen.

Wenn die Ionen entlang der Magnetfeldachse \vec{B} in die ICR-Meßzelle eingetreten sind und sich dort auf einer Kreisbahn befinden, werden sie über die Transmitter-Platten mit einem Hochfrequenz-Puls angeregt. Infolge dessen bewegen sich die Ionen spiralförmig auf eine Kreisbahn mit einem größeren Radius r_m (Abbildung 3.8 links). Durch den Hochfrequenz-Puls werden die Ionen gleichzeitig getrennt, da alle Ionen mit dem gleichen m/z -Wert zu kohärenten „Ionenpaketen“ zusammengefaßt werden, die sich mit einer charakteristischen Winkelgeschwindigkeit ω auf einer konstanten Kreisbahn bewegen (Abbildung 3.8 rechts).

Aufgrund der konstanten Kreisbewegung der Ionen in der Meßzelle wird ein Strom in den Receiver-Platten der Meßzelle induziert, der für alle Ionen mit unterschiedlichen m/z -Werten verschieden ist. Durch die Messung des Stroms wird der sogenannte *free induction decay* (FID; in Analogie zur NMR-Spektroskopie) erhalten, der durch eine *Fourier*-Transformation von einer Zeitabhängigkeit zu einer Frequenzabhängigkeit umgerechnet werden kann. Aus der erhaltenen Frequenz kann schließlich das m/z -Verhältnis der Ionen in der Meßzelle erhalten werden.

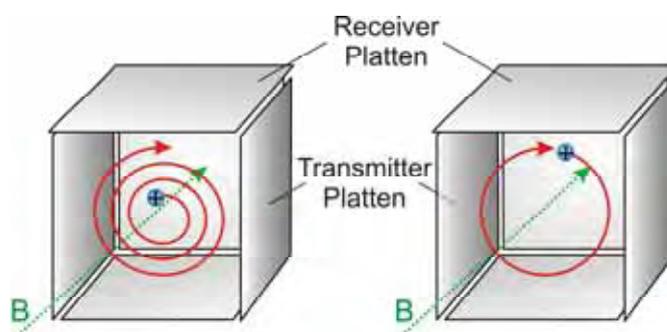


Abbildung 3.8. Spiralförmige Änderung der Kreisbahn der Ionen in der Meßzelle durch Anregung mit einem elektrischen Wechselfeld (links). Ionen auf einer stabilen Kreisbahn können detektiert werden (rechts), da sie einen Wechselstrom in die Receiver-Platten induzieren. Zur Vereinfachung ist jeweils nur die Anregung eines Ions gezeigt. Weiterhin ist in der Darstellung die vordere Trapping-Platte entfernt worden.

Die Vergrößerung des Radius der Kreisbahn kann hierbei für drei Zwecke ausgenutzt werden:
1.) Wenn eine Ansammlung von Ionen in der Meßzelle auf eine größere Kreisbahn angeregt wird, so kann die Messung der Frequenz des durch die Ionen in die Receiver-Platten induzierten Stroms gleichzeitig viele verschiedene Ionen mit unterschiedlichem m/z -Wert bestimmen. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit zu sehr schnellen Messungen. Gleichzeitig ist

die Messung der Frequenz mit so hoher Präzision durchführbar, daß FT-ICR-Massenspektrometer höchste Genauigkeit und höchste Auflösung bereitstellen.

2.) Durch die Anlegung eines elektrischen Wechselfelds ist es möglich, ein Ion mit einem bestimmten m/z -Wert in der Meßzelle zu isolieren. Hierbei werden alle anderen Ionen so weit angeregt, daß der Radius ihrer Kreisbahn den Durchmesser der Meßzelle übersteigt. Nach Kollision der angeregten Ionen mit der Zellwand werden diese neutralisiert und können somit nicht mehr detektiert werden. Die nun in der Zelle isolierten Ionen stehen beispielsweise für Tandem-MS-Experimente zur Verfügung. Bei FT-ICR-Massenspektrometern ist die Anzahl der durchführbaren MS^n -Experimente theoretisch unendlich, sofern die Signalintensität des zu untersuchenden Ions groß genug ist, diese Anzahl an Messungen zuzulassen.

3.) Nach der Isolierung eines Ions in der Meßzelle kann dessen Fragmentierungsverhalten durch Einleiten eines Kollisionsgases in einem sogenannten *Collision-Induced Decay-Experiment* (CID) untersucht werden. Neben der Fragmentierung durch Teilchenstöße ist es möglich, den Zerfall der Ionen durch die Bestrahlung mit einem Infrarotlaser in *Infrared Multiphoton Dissociation*-Experimenten (IRMPD) einzuleiten.

FT-ICR-Massenspektrometer verfügen über das Potential, die in der Meßzelle gefangenen Ionen theoretisch unendlich lange speichern zu können. Obwohl der Druck in der Meßzelle mit $p = 10^{-11}$ mbar schon sehr gering ist, sind dennoch geringe Spuren an Restgas in der Zelle vorhanden, die durch eine Kollision mit den isolierten Ionen Fragmentierungen bewirken können. Jedoch ist die Menge an Restgas so gering, daß genügend Zeit zwischen zwei Teilchenstößen mit dem Restgas vorhanden ist, um geplante Experimente störungsfrei durchführen zu können. Die Kollision mit Gasteilchen bietet aber auch die Möglichkeit, bimolekulare Reaktionen mit neutralen leichtflüchtigen Stoffen in der Gasphase untersuchen zu können.

Die massenspektrometrische Untersuchung supramolekularer Systeme ist schon bei vielen Beispielen erfolgreich gezeigt worden. So konnten neben einer analytischen Charakterisierung (d.h. exakte Masse, Isotopenmuster, Ladungszustand, Stöchiometrie), die zur Identifizierung der Probe dient, ebenfalls auch die Struktur aufgeklärt werden, wie z. B. von Wirt/Gast-Verbindungen in selbstorganisierten Kapseln¹⁰⁷ oder von Catenanen und Rotaxanen.^{24b,108} Ein Einblick in die Reaktivität der isolierten ionischen Spezies in der Gasphase ist dabei ebenfalls möglich.¹⁰⁹ Im Folgenden (Abschnitt 4.3) werden die massenspektrometrischen Experimente mit den in dieser Arbeit verwendeten supramolekularen Systemen im Detail betrachtet.

4. Spezieller theoretischer Teil

4.1 Rotaxansynthesen mit katalytischen metallorganischen Kupplungsreaktionen

4.1.1 Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen

Metallorganische Reaktionen sind aus der heutigen modernen Chemie nicht mehr wegzudenken.¹¹⁰ Die vielfältigen Möglichkeiten der Knüpfung von C-C- oder C-Heteroatom-Bindungen eröffnen ein breites Spektrum von Anwendungsgebieten. In der modernen Chemie haben sich dabei vor allem die katalytischen metallorganischen Reaktionen bewährt. Katalysereaktionen bieten im Vergleich zu unkatalysierten Reaktionen große Vorteile: 1.) durch den Einsatz von Katalysatoren wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht; 2.) die Aktivierungsenergie einer Reaktion wird durch Katalysatoren herabgesetzt; 3.) durch Katalysereaktionen werden Synthesen möglich, die ohne den Einsatz eines Katalysators nicht durchführbar wären (z.B. Ammoniak-Synthese¹¹¹ im Haber-Bosch-Verfahren).

Auf dem Gebiet der katalytisch metallorganischen Reaktionen haben auch Palladium-Kreuzkupplungen breite Anwendung gefunden.^{60,112} Neben den klassischen Reaktionsbedingungen der *Heck*-, *Sonogashira-Hagihara*-, *Suzuki*- und *Stille*-Kreuzkupplung (Abbildung 4.1) treten mittlerweile verschiedene Varianten dieser Reaktionen auf, so daß ein großes Angebot an möglichen Reaktionsführungen vorhanden ist, die auf viele Systeme angewendet werden können.⁵⁹

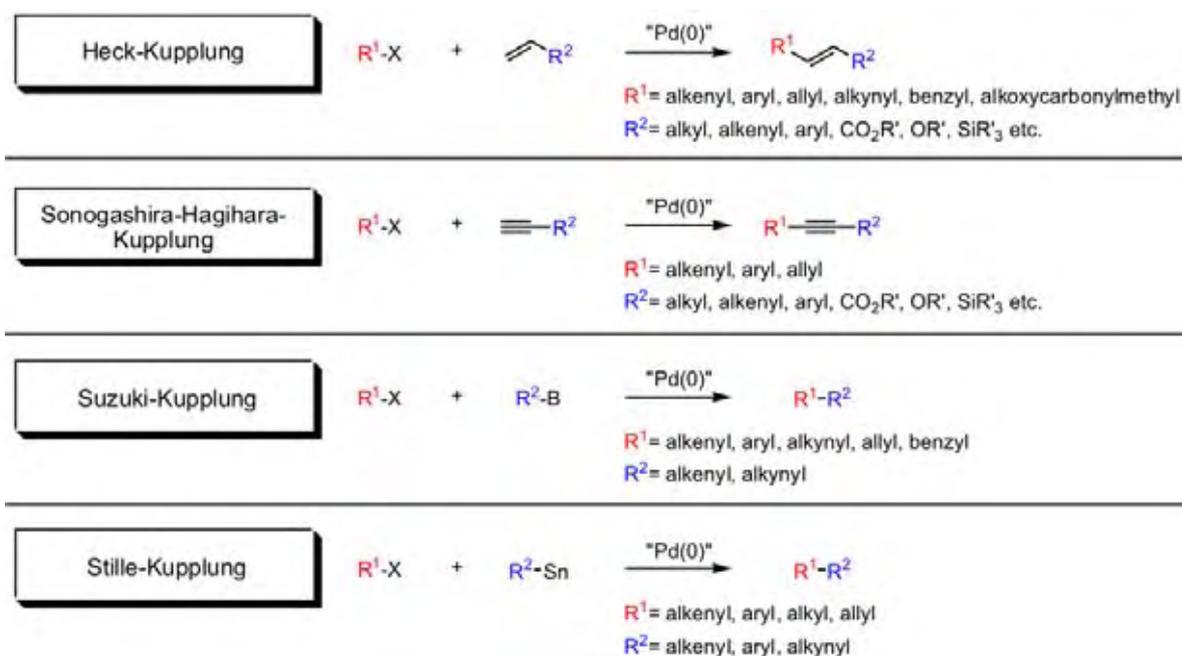


Abbildung 4.1. Die klassischen Varianten der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen. Als Katalysator wird während der Reaktion eine Pd(0)-Spezies gebildet, was im Schema mit "Pd(0)" angedeutet ist.

Bisher konnte einzig die *Suzuki*-Kreuzkupplung in der Rotaxansynthese (siehe Abschnitt 3.2.5) eingesetzt werden. Diese Reaktionen können bei den Rotaxanen zum Aufbau sehr rigider Strukturen führen, was im Hinblick auf die Darstellung von molekularen Funktionseinheiten (Shuttle) von Vorteil ist. Diese Eigenschaft sollte die Translationsbewegung der Reifkomponente entlang der Rotaxanachse erheblich vereinfachen, da keine für die Reifbewegung hinderlichen Achsenkonformationen überwunden werden müssen und somit die Reifbewegung entlang der Achse schneller ablaufen sollte. Um die Rotaxanachse zu versteifen, können Dreifachbindungen in die Achse eingebaut werden, die neben ihrer Rigidität eine perfekte Linearität aufweisen. Mit der Wahl von Dreifachbindungen in der Achse wäre dann ebenfalls eine Vorauswahl innerhalb der möglichen Palladium-Kreuzkupplungen getroffen worden: die *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung und die *Suzuki*-Kreuzkupplung.

4.1.2 Templateffekte für die metallorganische Rotaxansynthese

Bei der Synthese eines [2]Rotaxans mit Hilfe einer katalytischen Kreuzkupplung sollen ebenfalls Templateffekte ausgenutzt werden (vgl. Abschnitt 1 und 3.2). Ohne die Anwendung von Templateffekten sind die Ausbeuten bei einer Rotaxansynthese rein statistischer Natur, d.h. die Einfädung der Achsenkomponente(n) in die Reifkomponente geschieht während der Synthese rein zufällig. Eine Ausbeutesteigerung kann erhalten werden, wenn in den einzelnen Rotaxanbauteilen komplementäre Funktionen eingesetzt werden, die die eingesetzten Edukte während der Reaktion präorganisieren. Abbildung 4.2 stellt diesen Prozess anhand des in der Synthese verwendeten Tetralactamreifs **45** schematisch dar.

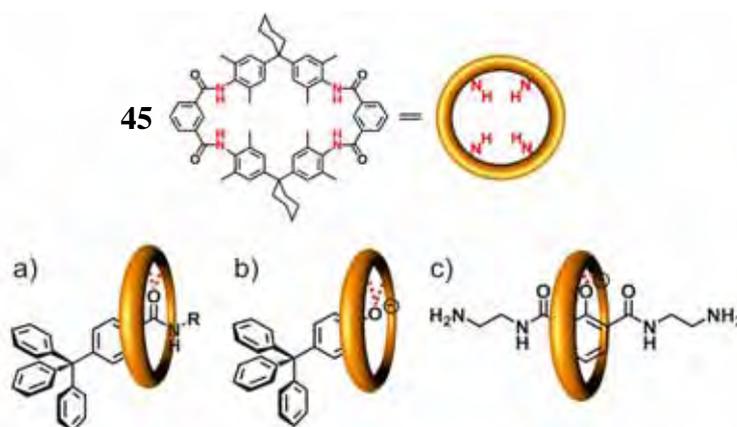


Abbildung 4.2. Ausnutzung von verschiedenen Templateffekten zur Rotaxansynthese (schematisch). a) Amid-Templateeffekt, b) Phenolat-Templateeffekt, c) Anionen-Templateeffekt. Hierbei werden die jeweiligen Achsenkomponenten über Wasserstoffbrücken-Bindungen mit den Amid-Protonen des Reifs in der Kavität gebunden. Der letzte Schritt ist die Anknüpfung der Stopper-Einheiten zur Fertigstellung des [2]Rotaxans.

Die Interaktion der Achsen-Komponenten mit einem Tetralactamreif während der Synthese geschieht dabei nicht über kovalente Bindungen, sondern über Wasserstoffbrücken-Bindungen. Hierbei werden Amid-Gruppen oder anionische Funktionen wie Phenolat-Einheiten in der Kavität des Makrozyklus verankert, so daß in einem letzten Schritt die Anbringung der Stopper-Einheiten zu Fertigstellung des Rotaxans erfolgen kann. Aufgrund der Anwendung von Templateffekten bei der Rotaxansynthese konnte die Ausbeute an diesen mechanisch verknüpften Molekülen bis auf 95% gesteigert werden (vgl. Abschnitt 3.2.4).^{56a}

Durch die Ausnutzung von Wasserstoffbrücken-Bindungen bei der Templatsynthese muß die *Suzuki*-Kreuzkupplung hier ausgeschlossen werden. Standardmäßig werden bei dieser Reaktion entweder Zwei-Phasen-Gemische aus organischem Lösungsmittel und Wasser eingesetzt, oder die Reaktion wird in einem Alkohol (Methanol oder Ethanol) durchgeführt.^{110h,113} Aufgrund der Verwendung polarer Lösungsmittel können keine Wasserstoffbrücken-Bindungen zur Präorganisation der einzelnen Rotaxan-Bausteine in der Synthese ausgenutzt werden. Somit steht von den klassischen Kreuzkupplungen nur noch die *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung als mögliche Reaktion für eine Rotaxansynthese aus.

4.1.3 Verwendete Komponenten

An dieser Stelle wird die Frage aufgeworfen, welche Struktur die Rotaxanachse bzw. die zur Rotaxansynthese eingesetzten Komponenten besitzen sollen. Da Wasserstoffbrücken-Bindungen während der Synthese ausgenutzt werden sollen, wird der von *Vögtle et al.* verwendete Tetralactam-Makrozyklus **49** (vgl. Abschnitt 3.2.4) eingesetzt. Die Struktur des makrozyklischen Hohlraums gibt die Struktur der Rotaxanachse vor, da diese eine komplementäre Struktur zur Kavität des Makrozyklus **49** aufweisen muß. Abbildung 4.3 zeigt vier Möglichkeiten der Rotaxansynthese, die mit der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung zugänglich sind.

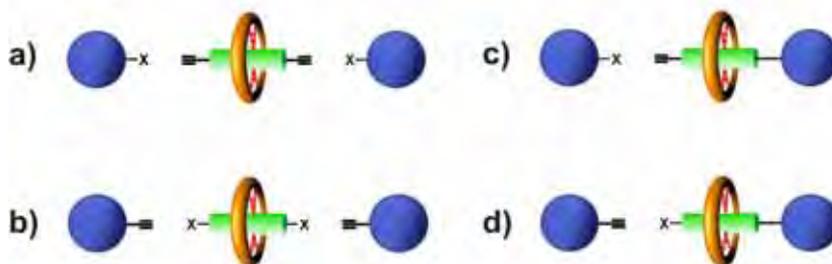


Abbildung 4.3. Schematische Darstellung der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung mit den einzelnen Rotaxan-Bausteinen. a) die endständigen Acetylen-Einheiten sind am Achsenmittelstück lokalisiert, die Arylhalogenide an den Stopper-Einheiten gebunden; b) umgekehrte Situation zu a); c) die endständige Acetylen-Einheit ist an der Halbachse gebunden, das Arylhalogenid ist in der Stopper-Einheit implementiert; d) umgekehrte Situation zu c). Das Achsenmittelstück ist jeweils über Templateffekte in der Kavität des Reifs gebunden.

Es gibt vier Möglichkeiten, eine Rotaxansynthese mit der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung durchzuführen. Sie unterscheiden sich in der Anzahl der Kreuzkupplungen, die pro Rotaxan durchgeführt werden müssen. Wenn das Achsenmittelstück, die beiden Stopper-Einheiten sowie der Makrozyklus als Rotaxan-Baueinheiten vorliegen, so müssen zwei Kupplungsschritte durchgeführt werden, um das Rotaxan zu bilden. Hierbei sind zwei Varianten möglich, die sich einzig in der Position der terminalen Acetylen-Gruppe und des Arylhalogenids unterscheiden (Abbildung 4.3a,b). Wenn eine Halbachse bereits vorgeformt ist, muß nur eine Kreuzkupplung durchgeführt werden, um ein Rotaxan auszubilden. Hier gibt es ebenfalls wieder zwei Möglichkeiten, wie die endständige Acetylen-Einheit und das Arylhalogenid angeordnet werden können (Abbildung 4.3c,d). In Abbildung 4.4 sind die eingesetzten Komponenten dargestellt.

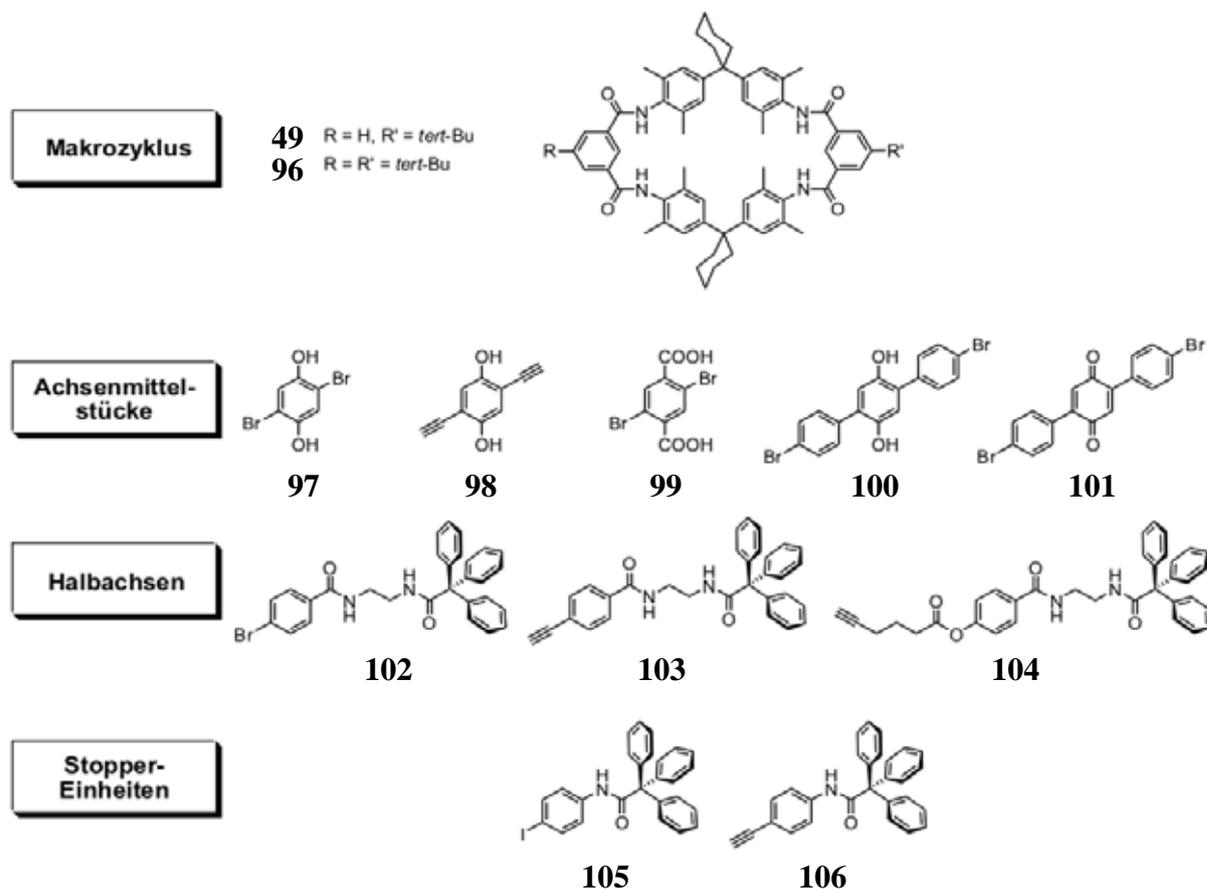
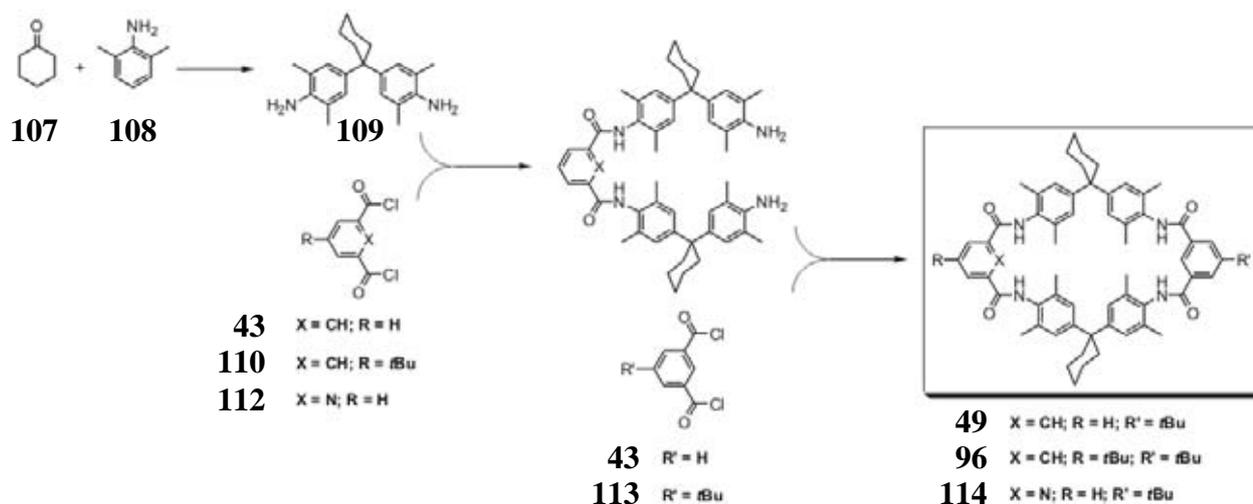


Abbildung 4.4. Verwendeten Komponenten in der metallorganischen Rotaxansynthese.

Der für die Rotaxansynthese eingesetzte Makrozyklus **49** ist literaturbekannt und wird nach bekannten Synthesevorschriften dargestellt (Schema 4.1).^{51a}

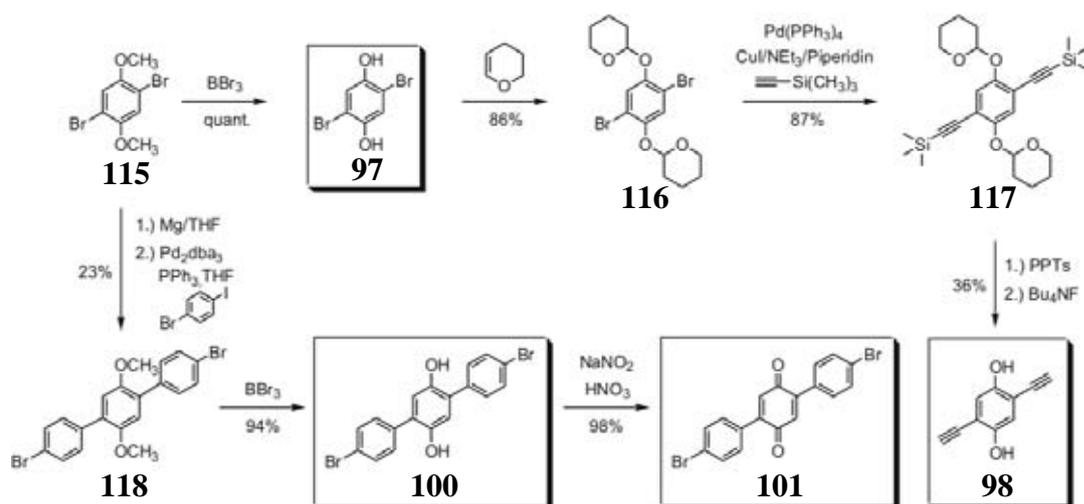


Schema 4.1. Darstellung der Tetralactam-Makrozyklen.

Die zur Einlagerung im Tetralactam-Reif **49** verwendeten Komponenten lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1. Achsenmittelstücke mit deprotonierbarer Hydrochinon- oder Terephthalsäure-Einheit.
2. Ethylendiamin-funktionalisierte Halbachsen.

Die verschiedenen Hydrochinon-Achsenmittelstücke gehen in der Synthese von 2,5-Dibrom-1,4-hydrochinon **115** aus. Schema 4.2 zeigt zusammenfassend, wie die Hydrochinon-funktionalisierten Moleküle erhalten werden können.

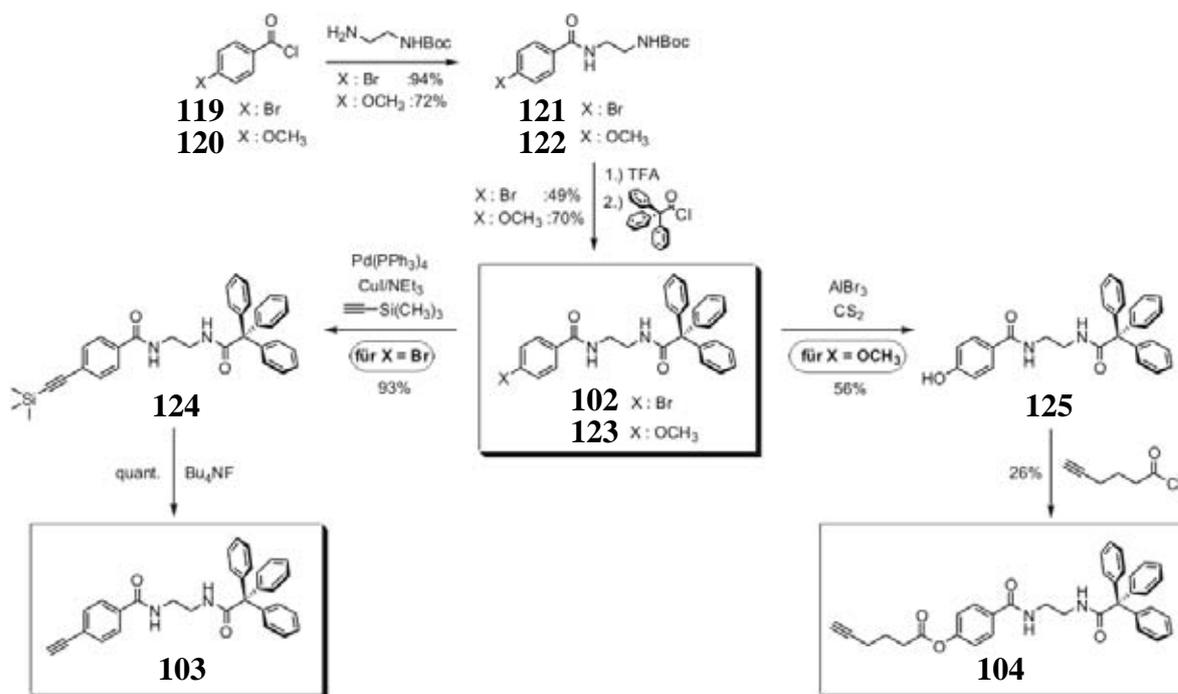


Schema 4.2. Darstellung der Hydrochinon-funktionalisierten Achsenmittelstücke.

In den vorgestellten Syntheseschritten ist es besonders wichtig, die richtige Schutzgruppen-Strategie zu wählen. Während der Schutz der Hydroxyfunktionen des Hydrochinons als Methoxygruppen bei der Synthese des Terphenyl-Mittelstücks **100** problemlos eingesetzt

werden kann, ist dies bei der Darstellung des Mittelstücks **98** nicht möglich. Deshalb wird hierbei die Schutzgruppen-Strategie mit THP-Ethern gewählt, welche die Synthese des 2,4-Diethinyl-1,4-hydrochinons **98** erlaubt.

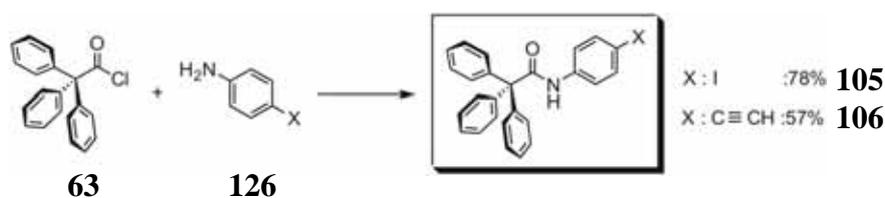
Die Darstellung der Ethylendiamin-funktionalisierten Halbachsen **102-104** ist zusammenfassend in Schema 4.3 dargestellt.



Schema 4.3. Darstellung der Ethylendiamin-funktionalisierten Halbachsen.

Die Darstellung der Ethylendiamin-funktionalisierten Halbachsen **102-104** geht von den Benzoesäurechlorid-Derivaten **119** und **120** aus. Bei der Sequenz aus Amid-Kupplungen wird auch hier auf die Schutzgruppen-Strategie zurückgegriffen, um nicht gewünschte Kupplungsprodukte auszuschließen. Nach der erfolgten Bildung der Halbachsen **102** und **123** können weitere Funktionalisierungen mit der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung oder durch Esterbildung durchgeführt werden, wobei die Halbachsen **103** und **104** erhalten werden.

Aufgrund der unterschiedlich funktionalisierten Halbachsen **103** und **104** werden zwei verschiedene Stopper-Einheiten benötigt (Schema 4.4), die zum einen ein aromatisches Iodid (bzgl. Abgangsgruppen bei der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung) trägt, zum anderen die für die *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplung komplementäre terminale Acetylen-Einheit. Die Darstellung kann ebenfalls über eine Amid-Knüpfung erfolgen.



Schema 4.4. Darstellung der funktionalisierten Stopper-Einheiten.

4.1.4 Molekülberechnungen

Bevor Syntheseexperimente durchgeführt werden, soll eine Kombination aus Kraftfeld- und semiempirischen Rechnungen zeigen, ob eine Einlagerung der sechs theoretisch möglichen Rotaxanachsen in den Hohlraum des Reifs enthalpisch möglich ist (Abbildung 4.5). Zu diesem Zweck werden die einzelnen Moleküle zunächst mit Kraftfeld-Rechnungen auf *MM2*-Niveau voroptimiert. Anschließend wird die Bildungsenthalpie ΔH_f der voroptimierten Moleküle mit semiempirischen Rechnungen auf *AM1*-Niveau bestimmt.

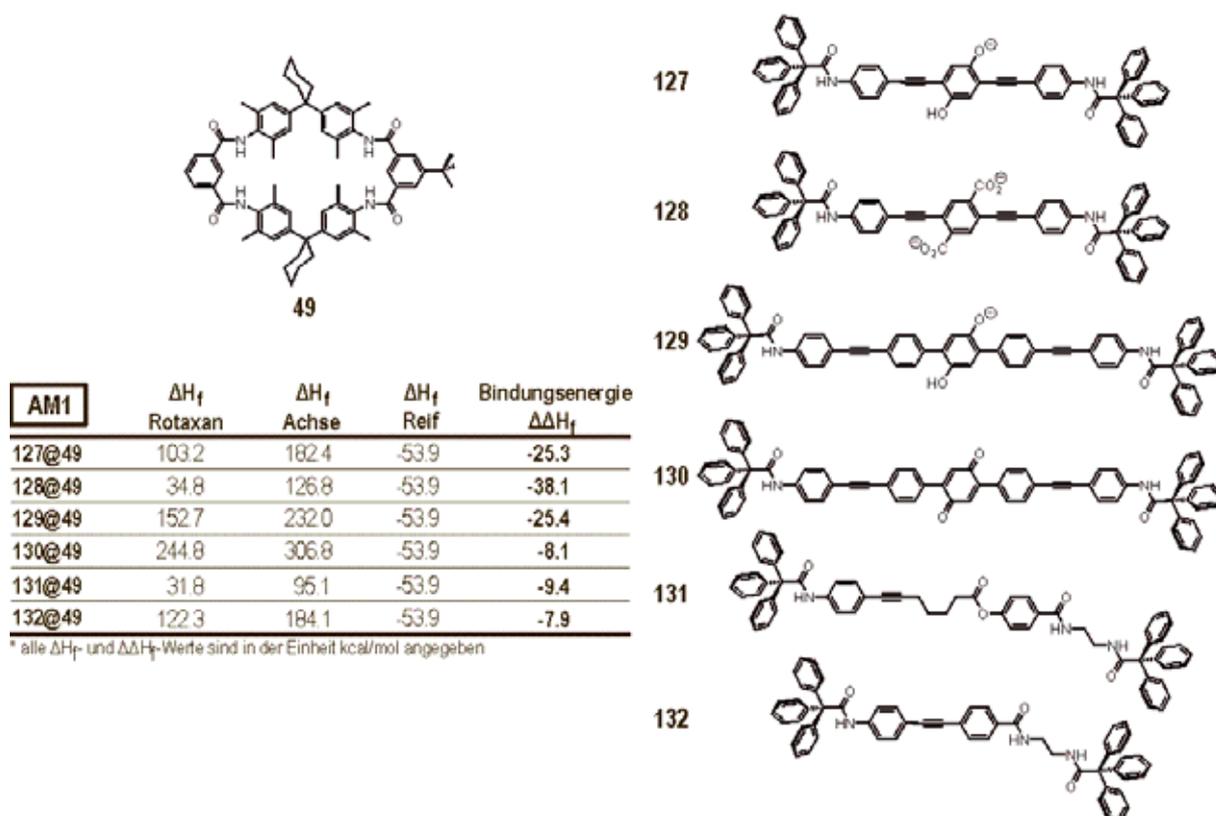


Abbildung 4.5. Darstellung der theoretisch möglichen Rotaxanachsen 127-132 und Berechnung der jeweiligen Bindungsenergie in der Kavität des Makrozyklus 49 über Wasserstoffbrücken-Bindungen (die Berechnung der einzelnen Moleküle erfolgte auf *AM1*-Niveau, nachdem *MM2*-Kraftfeldrechnungen für eine Voroptimierung durchgeführt wurden).

Die Tabelle in Abbildung 4.5 zeigt neben den berechneten Bildungsenthalpien ΔH_f die berechneten Bindungsenthalpien $\Delta\Delta H_f$ der jeweiligen Achsen in der Kavität des Makrozyklus **49**. Hierbei muß beachtet werden, daß die angegebenen Enthalpiewerte ΔH_f mit systematischen Fehlern aus den jeweiligen Rechenmethoden behaftet sind, daß aber die relative Energie $\Delta\Delta H_f$ recht gute Ergebnisse liefern.^{16d} Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß die durchgeführten Rechnungen Moleküle in der Gasphase betrachten, d.h. die exakte Energie der Moleküle in Lösung können durch die Rechnungen nicht erhalten werden. Sie können aber genutzt werden, um Bindungsenthalpien der Achsenmoleküle im Hohlraum des Reifs zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird die Differenz der berechneten Enthalpiewerte von Rotaxan, Achse und Reif gebildet. Ist der erhaltene Wert negativ ($\Delta\Delta H_f < 0$), dann ist die Bindung der Achse im Reif exotherm, d.h. energetisch bevorzugt. Ein positiver Wert ($\Delta\Delta H_f > 0$) zeigt an, daß die Bindung endotherm, d.h. energetisch ungünstig ist.

In diesen Rechnungen werden ebenfalls Bindungsabstände zwischen Donor- und Akzeptorheteroatom für die Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen Rotaxanachse **127-132** und Reif **49** erhalten, die im Bereich von 3.0 Å bis 3.4 Å liegen. Mit Hilfe der Molekülberechnungen kann gezeigt werden, daß eine Einlagerung der Rotaxanachsen **127-132** im Makrozyklus **49** energetisch günstig ist und daß die entstehenden Wasserstoffbrücken-Bindungen geeignete Bindungslängen aufweisen, um die Achse im Hohlraum des Reifs zu binden. Die Unterschiede in den berechneten Werten kommen durch die Art der ausgebildeten Wasserstoffbrücken-Bindungen zustande. In den Molekülen **127@49**, **128@49** und **129@49** binden jeweils Anionen im Reif, die starke Wasserstoffbrücken-Bindungen ausbilden können. Die Achsen der Rotaxane **130@49**, **131@49** und **132@49** sind jeweils über zwei Carbonylfunktionen im Hohlraum des Reifs **49** gebunden, was einen deutlichen Unterschied in der Bindungsenergie zu den anionischen Achsen ausmacht (Abbildung 4.6).

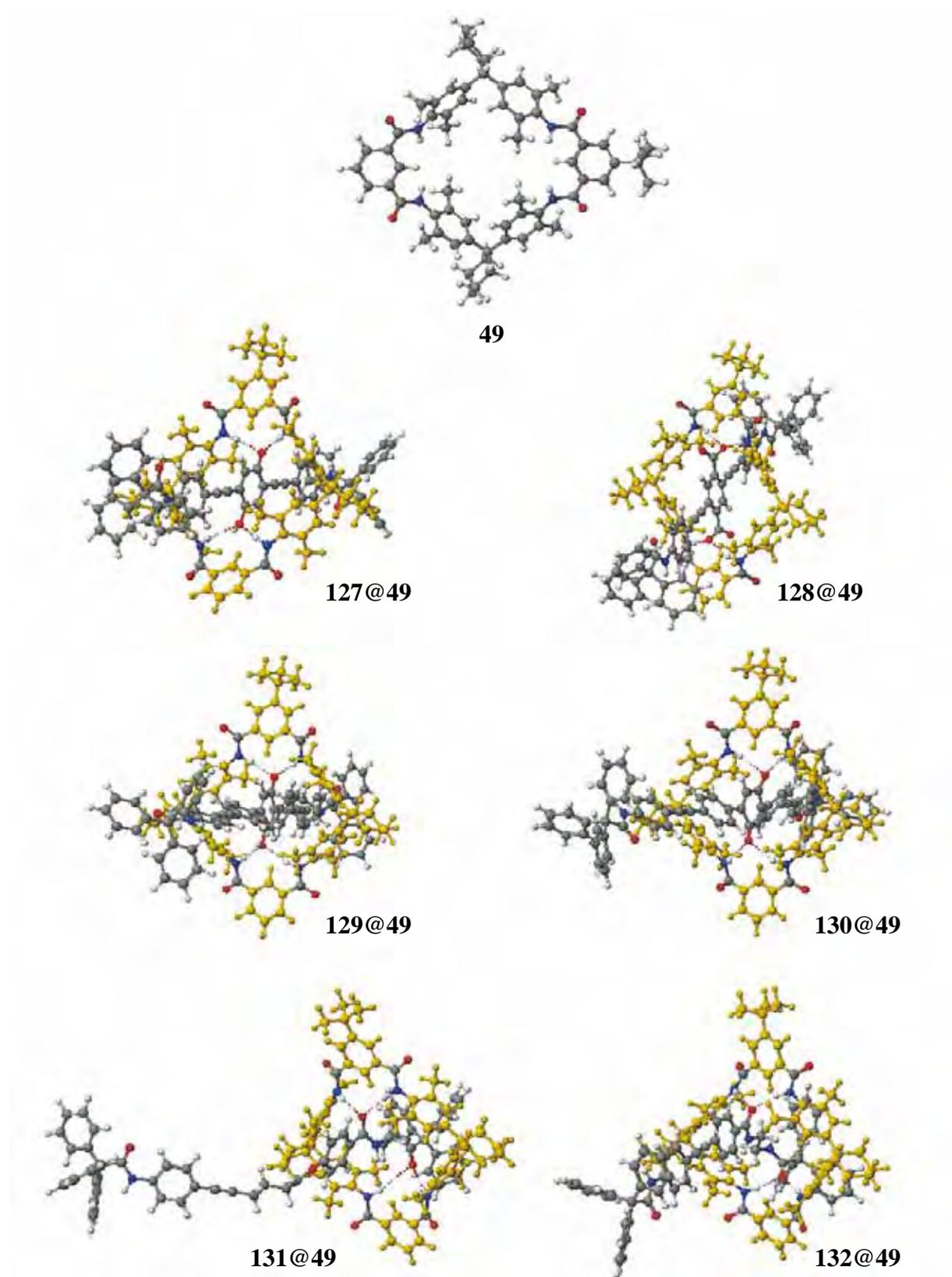


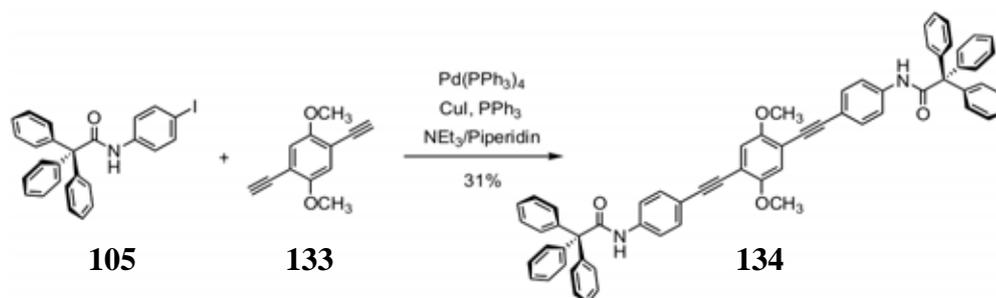
Abbildung 4.6. Auf AM1-Niveau berechnete Strukturen des Makrozyklus **49** und der Rotaxane **127@49-132@49**.

Zur Vereinfachung ist der Makrozyklus **49** in den Rotaxanstrukturen gelb gefärbt. Einzig die vier Amidfunktionen, die an der Ausbildung der Wasserstoffbrücken-Bindungen beteiligt sind, sind im Makrozyklus hervorgehoben.

4.1.5 Kupplungsreaktionen und Diskussion der Ergebnisse

Die Experimente zur Rotaxansynthese mit der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung gliedern sich in zwei Abschnitte: - Einlagerung von anionischen Achsenmittelstücken **127-129** in den Hohlraum des Reifs **49** (Ausnutzung des Anionentemplateffekts)⁵⁸
 - Einlagerung der Ethylendiamin-funktionalisierten Halbachsen **130-132** in den Reif **49** (Ausnutzung des Amidtemplateffekts)^{16d}

Bevor die Syntheseexperimente zur Rotaxandarstellung mit der die *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplung durchgeführt werden konnten, stand die Suche nach einem passenden Katalysatorsystem an. Hierbei wurde ein Standard-Katalysatorsystem für *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplungen erfolgreich eingesetzt (Schema 4.5), das die Methoxy-geschützte Achse **134** aus dem geschützten Hydrochinon **133** mit dem Halogenid-funktionalisierten Stopper **105** erzeugte.



Schema 4.5. Test eines Standard-Katalysatorsystems zur Synthese der Methoxy-geschützten Achse 132.

Da mit dem Katalysatorsystem aus Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Kupfer(I)-iodid und Triethylamin die Achse **134** erfolgreich gebildet werden kann, wird es in den Syntheseexperimenten für die Rotaxane eingesetzt.

Bislang konnte gezeigt werden, daß sich Achsenmittelstücke vom Hydrochinon-Typ im Tetralactam-Makrozyklus **49** einlagern.¹¹⁴ In einem ¹H-NMR-Experiment wurde ebenfalls geprüft, ob sich Ethylendiamin-funktionalisierte Halbachsen in den Makrozyklus **49** einlagern. Dazu wurde ein ¹H-NMR-Experiment mit der Halbachse **102** und dem Reif **49** durchgeführt (Abbildung 4.7). Als Lösungsmittel ist die Mischung Benzol/Chloroform 5:1 verwendet worden. Der Zusatz von Chloroform war hierbei nötig, da der Reif **49** in Benzol unlöslich ist. Im Vergleich zu den Spektren der reinen Substanzen ist im ¹H-NMR-Spektrum der 1:1-Mischung aus Reif **49** und Halbachse **102** bei den gekennzeichneten Protonen eine deutliche Hochfeldverschiebung zu erkennen (Abbildung 4.6, unteres Spektrum). Diese Verschiebung wird durch die Einfädung der Halbachse **102** in den Makrozyklus **49** verursacht, da die Protonen der Ethylendiamin-Einheit durch den Reif abgeschirmt werden.

Dieses Experiment zeigt, daß Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen dem Tetralactam-Reif **49** und der Ethylendiamin-funktionalisierten Halbachsen ausgebildet werden, die für die Einfädung der Halbachsen in die Kavität des Makrozyklus **49** sorgen.

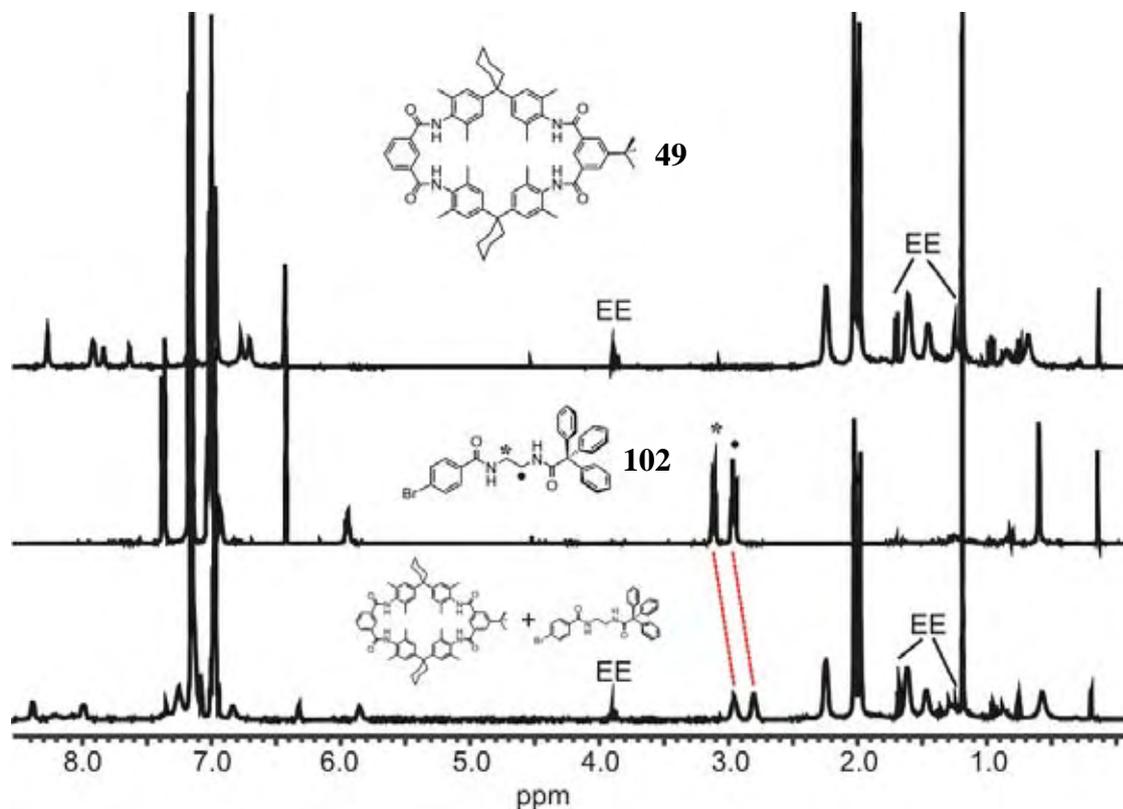


Abbildung 4.7. NMR-Experimente zum Nachweis der Auffädung des Reifs **49** auf die Halbachse **102**. Die gekennzeichneten Protonen (* und •) zeigen in der 1:1-Mischung zwischen Reif **49** und Halbachse **102** (unteres Spektrum) eine deutliche Hochfeldverschiebung von 0.16 ppm (EE = Essigsäureethylester).

Die Einlagerung von anionischen Achsenmittelstücken auf Basis eines Hydrochinons wurde mit dem von *Schalley et al.* entwickelten Anionentemplateffekt durchgeführt.⁵⁸ Die Deprotonierung der Hydrochinon-Derivate **97**, **98** und **100** mit *Schwesingers* P₁-Base¹¹⁵ lieferte ein Anion, das sich über Wasserstoffbrücken-Bindungen in den Hohlraum des Makrozyklus **49** einlagerte.¹¹⁴ Aufgrund der Einlagerung sollte der Makrozyklus **49** die Funktion einer Schutzgruppe für das Anion übernehmen, um Nebenreaktionen mit dem Anion zu unterbinden (zum Vergleich siehe Abbildung 4.2c).⁵⁸

In Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 sind die durchgeführten Experimente zusammenfassend dargestellt.

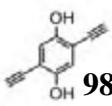
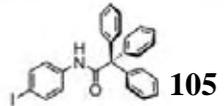
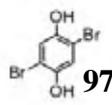
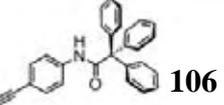
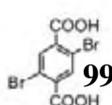
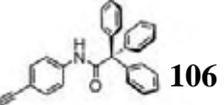
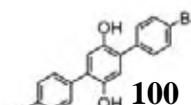
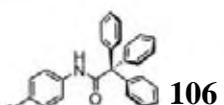
Mittelstück	Stopper	Reaktionsbedingungen	Achse	Rotaxan
 98	 105	a	—	—
		b	✓	—
		c	—	—
 97	 106	c	—	—
 99	 106	c	—	—
 100	 106	d	—	—
		e	—	—
		f	—	—
		g	✓	—
		h	—	—

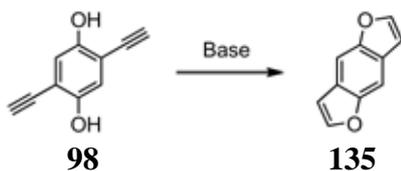
Tabelle 4.1. Syntheseeperimente mit den anionischen Achsenmittelstücken.

Reaktionsbedingungen	Katalysatorsystem	Ligand	Additiv	Base/Lösungsmittel	Reaktionszeit Temperatur
a	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	PPh ₃	—	NEt ₃ /Piperidin/CH ₂ Cl ₂	2 Std./80°C
b	Pd ₂ dba ₃ /CuI	PMes ₃	Bu ₄ NI	DMF/NEt ₃	1 Std./-10°C
					5 Std./50°C
c	Pd ₂ dba ₃ /CuI	PMes ₃	Bu ₄ NI	DMF/NEt ₃ /CH ₂ Cl ₂	1 Std./-10°C
					12 Std./80°C
d	Pd ₂ dba ₃ /CuI	PPh ₃	Bu ₄ NI	iPr ₂ NEt/CH ₂ Cl ₂	30 Min./-10°C
					12 Std./RT
e	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /CuI	PPh ₃	—	iPr ₂ NEt/NEt ₃ /CH ₂ Cl ₂	24 Std./RT
					18 Std./45°C
					6 Std./50°C
f	Pd ₂ dba ₃ /CuI	PFu ₃	—	DMF/NEt ₃ /CH ₂ Cl ₂	16 Std./80°C
g	Pd ₂ dba ₃ /CuI	PFu ₃	Bu ₄ NI	NEt ₃ /Et ₂ O	20 Std./45°C
					18 Std./70°C
h	Pd ₂ dba ₃ /CuI	PFu ₃	—	NEt ₃ /THF	18 Std./70°C

Tabelle 4.2. Reaktionsbedingungen zu den Syntheseeperimenten mit den anionischen Achsenmittelstücken.

Nur mit zwei Experimenten (Reaktionsbedingungen **b** und **g**) konnten Kreuzkupplungsprodukte erhalten werden. Hierbei wurden jedoch nur die Rotaxanachsen geformt, die massenspektrometrisch nachgewiesen wurden; ein Hinweis auf entstandene Rotaxane konnte nicht gefunden werden.

Im Fall des 2,5-Diethinyl-1,4-hydrochinons **98** liegt die Erklärung für das beobachtete Verhalten höchstwahrscheinlich an einer intramolekularen Nebenreaktion, bei welcher Benzofuran-Derivate vom Typ **135** gebildet werden (Schema 4.6).¹¹⁶



*Schema 4.6. Intramolekulare Nebenreaktion des 2,5-Diethinyl-1,4-hydrochinons **98**.*

Aufgrund der intramolekularen Zyklisierungsreaktion kann das Achsenmittelstück keine Wasserstoffbrücken-Bindungen mehr zu den Amidprotonen des Reifs ausbilden, weshalb eine Einlagerung demnach nur noch zufällig erfolgen würde. Da eine Einlagerung des Achsenmittelstücks in den Reif aus entropischen Gründen jedoch ungünstig ist und keine Bindungsenergie durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen gewonnen werden kann, ist es nicht verwunderlich, daß kein Rotaxane in den Kupplungsreaktionen gebildet worden ist.

Da auch die Rotaxanachse mit dem Terphenyl-Achsenmittelstück **100** massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte, stellt sich die Frage, warum kein Rotaxan aufgefunden worden ist. Eine Nebenreaktion analog der Reaktion aus Schema 4.6 kann hier ausgeschlossen werden. Eine mögliche Antwort kann jedoch die Koordination der anionischen Achse **129** an einen während des Kupplungsprozesses gebildeten kationischen Palladium-Komplex sein. Da ionische Wechselwirkungen stärker sind als Wasserstoffbrücken-Bindungen, würde diese Koordination eine Einlagerung des Achsenmittelstücks in den Reif unterbinden.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wird ein Wechsel der Kupplungskomponenten vorgenommen. Ausgehend von den Ethylendiamin-funktionalisierten Halbachsen **102-104**, die unter Ausnutzung des Amidtemplateffekts eine Einlagerung des Achsenmittelstücks in den Makrozyklus **49** garantieren, wurden verschiedene Kupplungsreaktionen durchgeführt. Die Experimente sind in den Tabellen 4.3 und 4.4 zusammenfassend dargestellt.

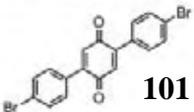
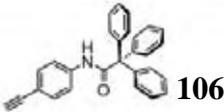
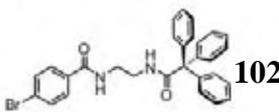
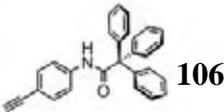
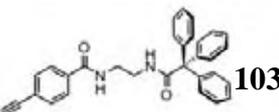
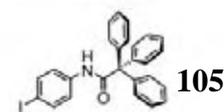
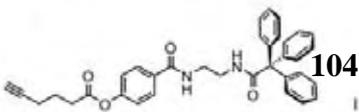
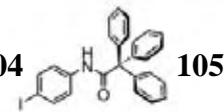
Mittelstück	Stopper	Reaktionsbedingungen	Achse	Rotaxan
 101	 106	i	—	—
 102	 106	j k	✓ ✓	— —
 103	 105	l	✓	—
 104	 105	m	—	—

Tabelle 4.3. Syntheseeperimente mit dem Chinon-Mittelstück **101** und den Ethylendiamin-funktionalisierten Halbachsen **102-104**.

Reaktionsbedingungen	Katalysatorsystem	Ligand	Additiv	Base/Lösungsmittel	Reaktionszeit Temperatur
i	Pd ₂ dba ₃ /CuI	PPh ₃	—	<i>i</i> Pr ₂ NEt/NEt ₃	2.5 Tage/70°C
j	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	PPh ₃	—	NEt ₃ /Toluol	66 Std./Reflux
k	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	PPh ₃	—	NEt ₃ /THF	66 Std./Reflux
l	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	PPh ₃	—	NEt ₃ /Toluol	15 Std./Reflux
m	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /CuI	PPh ₃	—	NEt ₃ /Toluol/CH ₂ Cl ₂	46 Std./Reflux

Tabelle 4.4. Reaktionsbedingungen zu den Syntheseeperimenten mit dem Chinon-Mittelstück **101** und den Ethylendiamin-funktionalisierten Halbachsen **102-104**.

Bei den erhaltenen Ergebnissen fällt auf, daß ausschließlich die Halbachsen **102** und **103** mit der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung erfolgreich umgesetzt werden können. Die Halbachse **104** lieferte bei den Kupplungsreaktionen weder die Rotaxanachse noch das entsprechende Rotaxan. Dies wird auf eine Zersetzung der Halbachse **104** während der Reaktion zurückzuführen sein, die durch den im Molekül enthaltenen Aktivester ausgelöst wird.

Bei den durchgeführten Kupplungsreaktionen war es jedoch nur möglich, die Rotaxanachsen **129** und **132** zu synthetisieren, d.h. der ebenfalls zu der Kupplungsreaktion zugegebene Makrozyklus **49** konnte nicht auf die Halbachsen **102** und **103** aufgefädelt werden.

Doch worin liegt der Grund, daß mit den Halbachsen **102** und **103** kein Rotaxan gebildet werden konnte? Ein genauerer Blick auf die Reaktionsbedingungen zeigt, daß Lösungsmittelgemische aus Triethylamin und Toluol bzw. Triethylamin und Tetrahydrofuran bei der Bildung der Rotaxanachse **132** Verwendung fand. Problematisch bei diesen Lösungsmitteln ist jedoch folgendes:

- in Toluol ist der verwendete Makrozyklus **49** nahezu unlöslich (auch bei erhöhten Temperaturen)
- Tetrahydrofuran ist ein zu kompetitives Lösungsmittel für Wasserstoffbrücken-Bindungen und verhindert somit die Einlagerung der Halbachsen **102** und **103** in den Reif **49**

Obwohl in Tetrahydrofuran die Kreuzkupplung zur gewünschten Rotaxanachse stattfand, konnte in diesem Lösungsmittel kein Rotaxan gebildet werden. Die Eigenschaft des Tetrahydrofuran als Wasserstoffbrücken-Akzeptor verhinderte hier die Rotaxanbildung, da die Bindung der Halbachse **102** zum Makrozyklus **49** durch Wasserstoffbrücken-Bindungen unterbunden wird. In Toluol war die Bildung der Rotaxanachse ebenfalls möglich, hat jedoch den Nachteil, daß der Makrozyklus **49** in diesem Lösungsmittel nahezu unlöslich ist. Selbst der disubstituierte Makrozyklus **96**, der eine höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzt, kann in Toluol nicht gelöst werden. Aufgrund von Nebenreaktionen des Palladium-Katalysators mit halogenierten Lösungsmitteln (oxidative Additionen) oder der ausgeprägten Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen bei DMF führte auch die Zugabe von weiteren Lösungsmitteln zum Reaktionsgemisch nicht zum Ziel.

Um sterische Gründe als mögliche Ursache für das Scheitern der Rotaxanbildung mit der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung auszuschließen, ist bei den verwendeten Halbachsen darauf geachtet worden, daß eine möglichst große räumliche Trennung der Stellen im Molekül vorlag, die zum einen an der Kupplungsreaktion teilnehmen und zum anderen die Bindung des Reifs **49** mit der Halbachse **102** bzw. **103** gewährleisten. Darum werden die verwendeten Lösungsmittel als Hauptgrund für das Scheitern der Rotaxanbildung ausgemacht.

Zur Lösung dieses Problems müßte eine Lösungsmittelmischung mit folgenden Eigenschaften verwendet werden: 1.) die in der Reaktion eingesetzten Edukte müssen vollständig gelöst werden; 2.) die Lösungsmittelmoleküle dürfen selbst keine Wasserstoffbrücken-Bindungen ausbilden. Bisher ist es nicht gelungen, ein Lösungsmittelgemisch mit diesen Eigenschaften zu finden. Darum konnte mit der Kombination aus *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung und Templatsynthese über Wasserstoffbrücken-Bindungen bislang kein Rotaxan erhalten werden.

4.1.6 Glaser-Kupplungen zur Rotaxansynthese

Zur Erhöhung der Löslichkeit des Tetralactam-Reifs **49** in den *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktionen wurde Chlorbenzol zum Reaktionsgemisch aus Toluol und Triethylamin hinzugegeben. Obwohl sich der Makrozyklus **49** in diesem Lösungsmittel besser löst, konnten keine Rotaxane mit der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung erhalten werden.

Dennoch wurden in diesem Reaktionsgemisch Rotaxane nachgewiesen, die sich mit einer Nebenreaktion der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung erklären lassen: der *Glaser*-Kupplung.¹¹⁷ Hierbei reagieren zwei terminale Acetylen-Einheiten zu einem 1,3-Butadiin-Derivat (Abbildung 4.8). Der Grund für die Bildung eines Rotaxans mit der *Glaser*-Kupplung liegt vermutlich in der Zugabe des halogenierten Lösungsmittels Chlorbenzol. Aufgrund einer oxidativen Addition des Palladium(0)-Komplexes in die C-Cl-Bindung des Chlorbenzols wird der Palladium-Katalysator deaktiviert, wodurch die *Glaser*-Kupplung zur dominanten Reaktion werden kann.

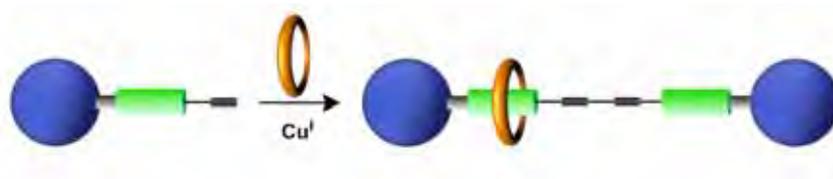
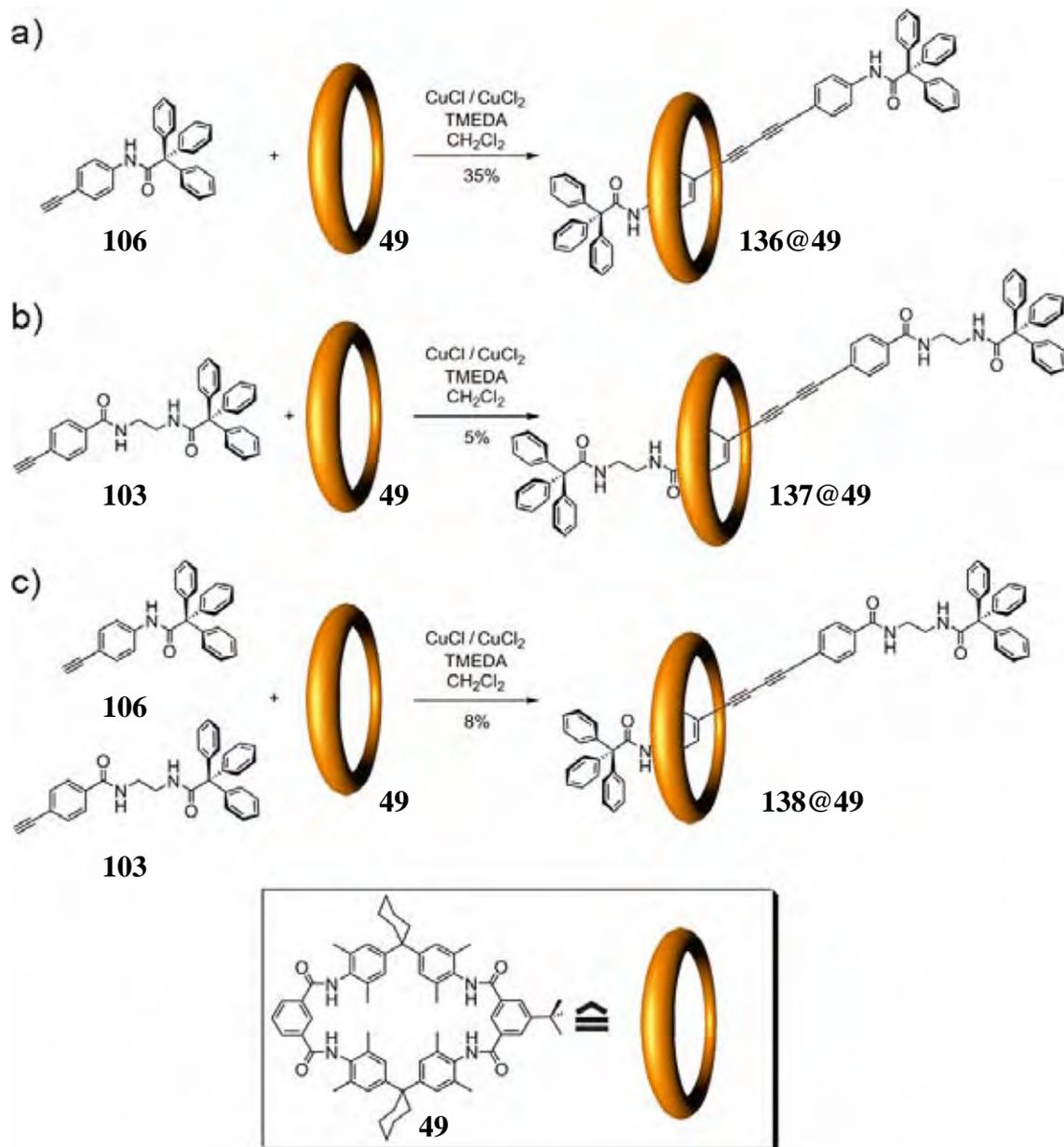


Abbildung 4.8. Schematische Darstellung der *Glaser*-Kupplung zu einem [2]Rotaxan.

Mit der *Glaser*-Kupplung konnte in dieser Arbeit drei verschiedene Rotaxane hergestellt werden. Neben zwei Rotaxanen mit symmetrischen Achsen (**136@49** und **137@49**) ist es mit dieser Kupplungsmethode erstmals gelungen, ein Rotaxan mit einer unsymmetrischen Achse (**138@49**) zu synthetisieren (Schema 4.7).¹¹⁸ Im Vergleich zu den Arbeiten von *Anderson et al.*⁶⁴ wurden die Syntheseschritte in einem organischen Lösungsmittel (Dichlormethan) durchgeführt. Obwohl in den Synthesen der Amidtemplateffekt⁵⁴ genutzt wurde, ist die Rotaxanausbeute in den letzten beiden Reaktionen (Schema 4.7b,c) nur sehr gering. Im Fall des Rotaxans **137@49** ist die Stabilität der Rotaxanachse die Ursache für die geringe Ausbeute. Unter der Spaltung der in der *Glaser*-Kupplung geknüpften Bindung wurden die eingesetzten Edukte zurückgebildet. Ein Nachweis des Rotaxans **137@49** konnte demnach nur massenspektrometrisch erfolgen. Im Fall des Rotaxans **138@49** liegt die Ursache für die geringe Ausbeute in der gleichzeitigen Bildung der Rotaxane **136@49** und **137@49** sowie den entsprechenden Rotaxanachsen **136**, **137** und **138**. Obwohl das Rotaxan **137@49** relativ einfach wieder in die Edukte **103** und **49** zerfällt, wird durch die Bildung des Rotaxans

136@49 und der entsprechenden Achse **136** eine Kupplungskomponente (die Acetylenfunktionalisierte Stopper-Einheit **106**) stetig aus der Reaktion entfernt, was die geringe Ausbeute an Rotaxan **138@49** erklärt.



Schema 4.7. Durch Glaser-Kupplungen synthetisierte Rotaxane.

Die durchgeführten Reaktionen zeigen, daß metallorganische Rotaxansynthesen möglich sind. Obwohl die Rotaxanbildung mit der *Glaser*-Kupplung relativ einfach durchzuführen ist, kann dieses Resultat nicht auf alle Katalysereaktionen übertragen werden. Wie bei den Experimenten mit der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung festgestellt werden konnte, reicht der Einfluß eines Faktors (das verwendete Lösungsmittel) aus, die Kupplungsreaktion zur Rotaxandarstellung zu unterbinden.

4.2 Synthese und Untersuchung von supramolekularen Funktionseinheiten

4.2.1 Steuerung der Translationsbewegung in [2]Rotaxanen durch elektrostatische Wechselwirkungen: ein Kation als Lösungsmittel-gesteuerte Bremse¹

Catenane und Rotaxane besitzen mit ihrer mechanischen Bindung eine Eigenschaft, die sie für den Aufbau von molekularen Funktionseinheiten sehr interessant machen. Die Steuerung der molekularen Bewegung durch äußere Signale ist dabei das vornehmliche Ziel (vgl. Abschnitt 3.3).

Ein neuartiges molekulares Shuttle **64**, dessen kontrollierte molekulare Bewegung durch den pH-Wert steuerbar ist, konnte von *Schalley et al.* präsentiert werden (Abbildung 4.9).^{1,58}

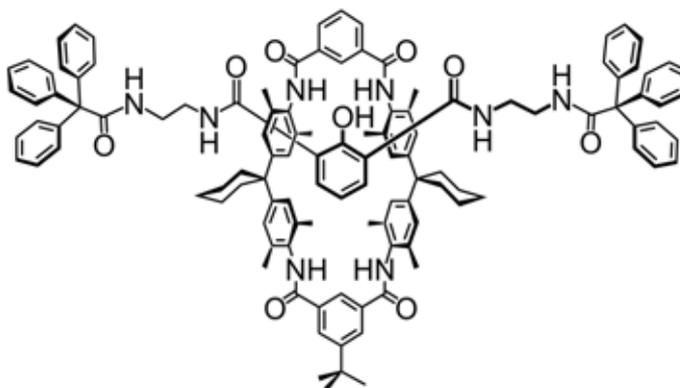


Abbildung 4.9. [2]Rotaxan **64** mit Phenol-funktionalisierter Achse nach *Schalley et al.*

Durch NMR-Experimente ist die exakte Position des Tetralactam-Reifs **49** auf der Achse bestimmt worden. Als Achsenmittelstück ist eine Phenol-Einheit implementiert, die durch Zugabe von Base in ein Anion umgewandelt bzw. durch Säure zu der neutralen Hydroxy-Funktion zurückgebildet werden kann. Die Schaltung zwischen den Zuständen Neutralteilchen und Anion hat dabei Auswirkungen auf die Position des Reifs auf der Achse, was dieses supramolekulare System zu einem molekularen Schalter macht. Die durch NMR-Experimente erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 schematisch dargestellt.

Im protonierten (d.h. die neutrale Hydroxy-Funktion) sowie im deprotonierten Zustand (Anion) der Phenol-Einheit ist die Eigenrotation des Reifs um die Achse schnell. Der Unterschied zwischen den beiden Zuständen liegt jedoch in der Geschwindigkeit der Translationsbewegung (Shuttling) des Reifs **49** entlang der Achse. Im protonierten Zustand ist diese Bewegung schnell, wohingegen im anionischen Zustand eine deutliche Verlangsamung

¹ Die Ergebnisse sind bereits veröffentlicht in: P. Ghosh, G. Federwisch, M. Kogej, C. A. Schalley, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, R. M. Gschwind, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 2691-2700.

auftritt. Diese Verlangsamung ist zurückzuführen auf die Bildung eines Kontaktionspaars zwischen dem Phenolat-Ion und der protonierten Base aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen. Wenn der Makrozyklus **49** bei seiner Translation entlang der Rotaxanachse diese Stelle passiert, muß die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Phenolat und der protonierten Base aufgehoben werden, d.h. die protonierte Base muß sich so weit von ihrem Gegenion entfernen, daß der Reif problemlos an dieser Stelle vorbeischieben kann. Nachdem der Reif erfolgreich über das anionische Achsenmittelstück gegliedert ist, bildet sich das Kontaktionspaar aus dem Phenolat-Ion und der protonierten Base aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zurück. Dieser Vorgang ist die Ursache für die beobachtete Verlangsamung der Shuttling-Bewegung.

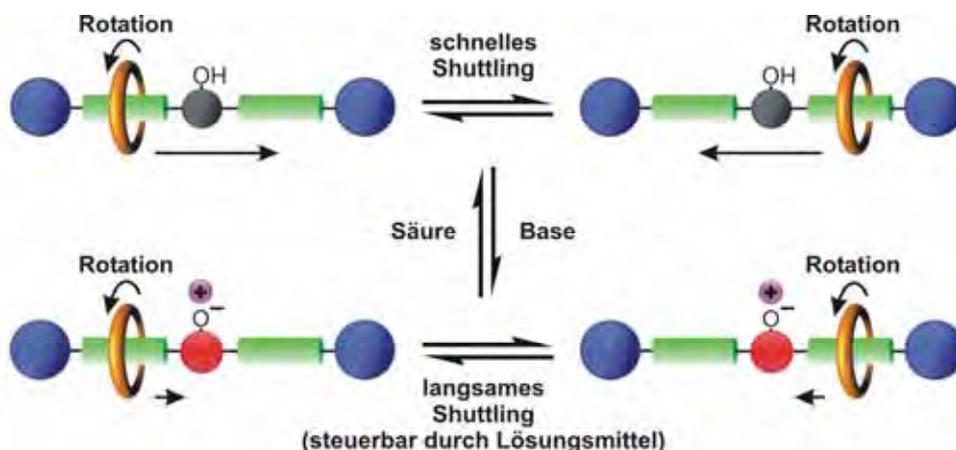


Abbildung 4.10. Zusammenfassung der Ergebnisse aus den NMR-Experimenten für das Phenol-funktionalisierte [2]Rotaxan **64**.

Durch die Zugabe verschiedener kompetitiver Lösungsmittel wie DMF oder DMSO kann die Abstreifung des Kations vom Phenolat aufgrund der besseren Solvataion beschleunigt werden, so daß hierdurch eine Steuerung der Translationsgeschwindigkeit möglich ist. Somit stellt dieses [2]Rotaxan ein Beispiel für eine molekulare Bremse dar.

4.2.2 Design und Synthese einer neuen Funktionseinheit auf Basis eines [2]Rotaxans

Die aus diesen Experimenten erhaltenen Ergebnisse sind für die Synthese eines [2]Rotaxans verwendet worden, das in der Lage sein soll, durch ein ausgeführtes Signal eine gezielte Positionsänderung des Reifs entlang der Rotaxanachse zu erreichen und ihn an einer bestimmten Stelle der Achse zu fixieren. Die Anwendung eines zweiten Signals soll anschließend die Ursprungssituation wiederherstellen.

In der Struktur des [2]Rotaxans müssen demnach zwei verschiedene Stationen in der Achse implementiert sein. Die erste Station muß in der Lage sein, den Reif an der Achse zu binden. In der zweiten Station wird eine funktionelle Gruppe benötigt, die auf das angewendete Signal reagieren und dadurch die Translationsbewegung des Reifs entlang der Achse zu der zweiten Station einleiten soll.

Analog zum [2]Rotaxan **64** (Abbildung 4.9) soll hier ebenfalls eine Steuerung der molekularen Bewegung über die Zugabe von Säure bzw. Base erfolgen. Dementsprechend sollen verschiedene funktionelle Gruppen in die Rotaxanachse und den Makrozyklus implementiert werden, die eine Steuerung unter diesen Bedingungen ermöglichen (Abbildung 4.11).

Um eine Bindung des Tetralactam-Reifs über Wasserstoffbrücken-Bindungen an die Rotaxanachse zu gewährleisten, hat sich vor allem die Ethylendiamin-Einheit bewährt.¹ Über Amid-Bindungen wird diese Einheit in die Rotaxanachse **139** eingebaut. Als funktionelle Gruppe zur Anbindung von Protonen soll eine Pyridin-Einheit verwendet werden, die neben der Rotaxanachse **139** ebenfalls in den Tetralactam-Reif **114** implementiert ist, um mit einem zugegebenen Proton eine molekulare Bewegung einzuleiten.

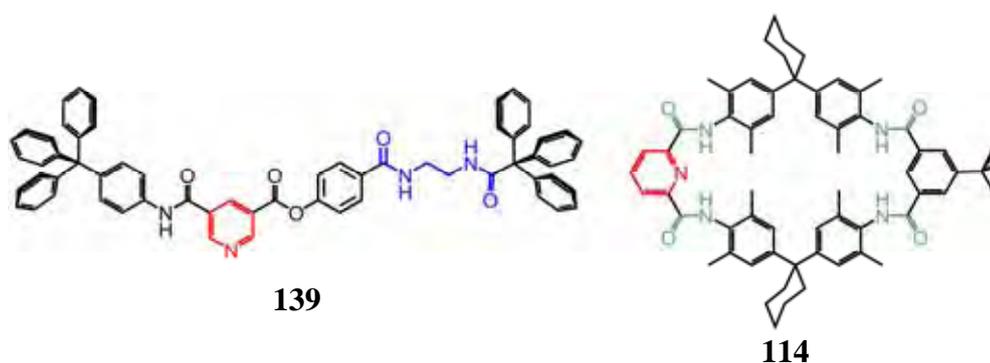
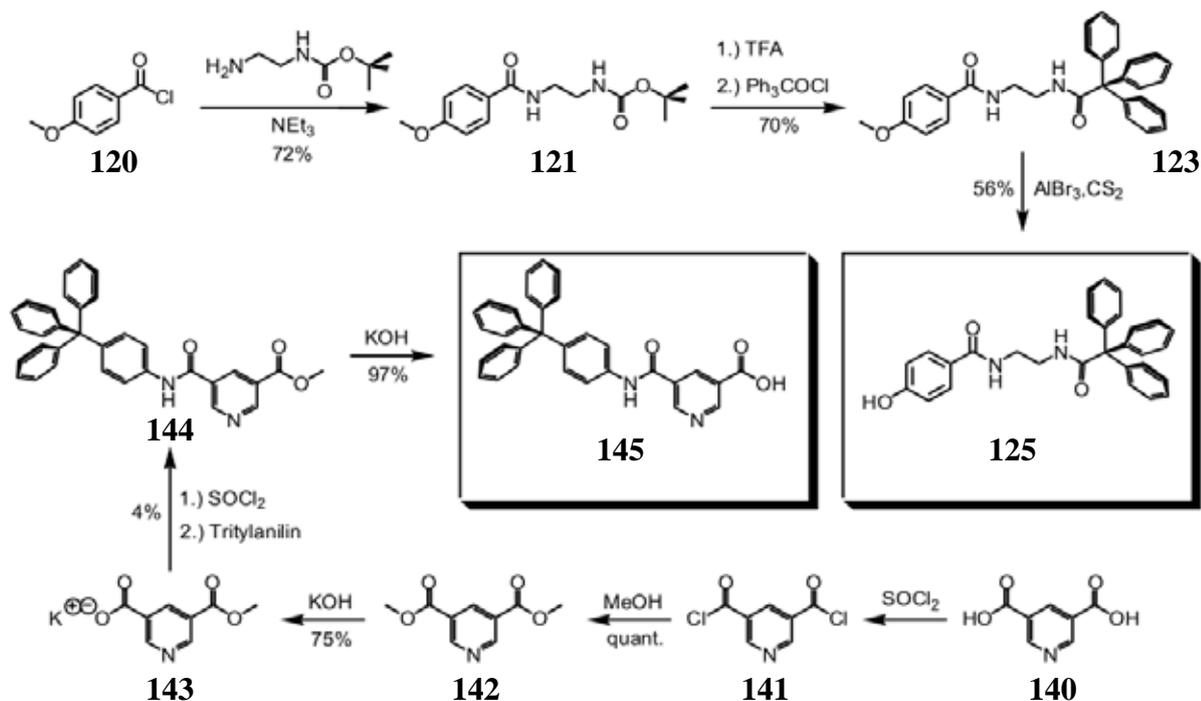


Abbildung 4.11. Geplante Strukturen der Rotaxanachse und des Reifs im [2]Rotaxan **139@114**. Hervorgehoben sind die Ethylendiamin-Einheit (blau), die Pyridin-Einheiten in Reif und Achse (rot) sowie die Amidgruppen im Reif (grün), die für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen mit der Ethylendiamin-Einheit verantwortlich sind.

In der Synthese der einzelnen Bausteine für die unsymmetrische Rotaxanachse muß eine Schutzgruppen-Strategie verwendet werden, um unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern und gute Ausbeuten in den Reaktionsschritten zu gewährleisten. Die einzelnen Syntheseschritte sind in Schema 4.8 dargestellt.

Nach dem Aufbau der Ethylendiamin-funktionalisierten Halbachse **123** über eine Sequenz aus Amidknüpfungen kann im nächsten Schritt die Entschützung der Hydroxygruppe durch Spaltung der Methylether-Bindung erfolgen, wobei die Hydroxy-Halbachse **125** in relativ guter Ausbeute von 56% erhalten wird. Die Pyridin-funktionalisierte Halbachse **145** wird durch eine Reihe von Carbonsäure-Derivatisierungen gebildet, bis schließlich die Amid- und Ester-funktionalisierte Pyridin-Halbachse **145** erhalten wird.

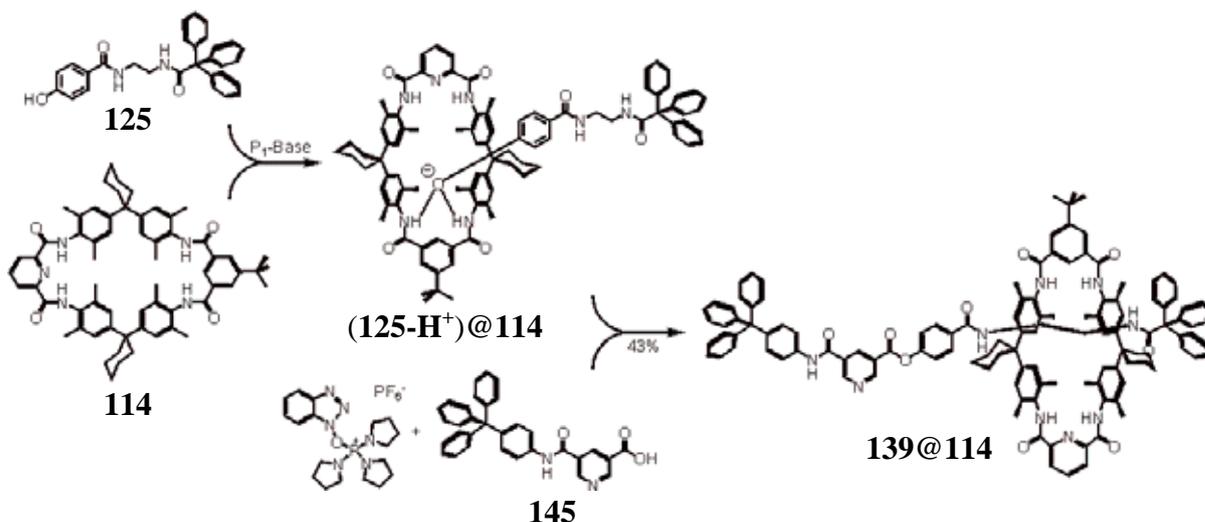
Der ebenfalls Pyridin-funktionalisierte Tetralactam-Reif **114** wird nach Standardvorschriften (vgl. Abschnitt 4.1.3) hergestellt.^{52b}



Schema 4.8. Synthese der Achsenbausteine **145** und **125**.

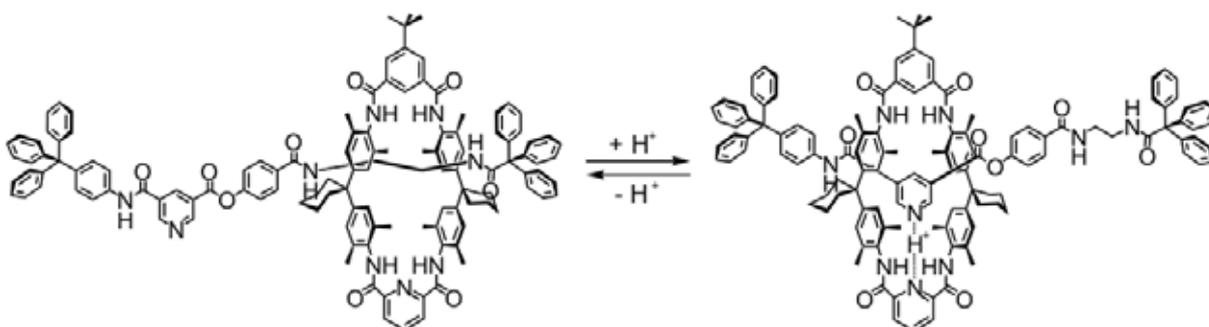
Die anschließende Rotaxansynthese ist in Schema 4.9 abgebildet. Hierzu wird die Hydroxy-Halbachse **125** mit Schwesingers P₁-Base¹¹⁵ deprotoniert und anschließend über eine Kombination aus Amidtemplateffekt und Phenoltemplateffekt in den Pyridin-funktionalisierten Tetralactam-Reif **114** eingelagert (vgl. Abschnitt 3.2.4). Die Bildung des [2]Rotaxans **139@114** wird durch die Ausbildung einer Ester-Bindung erreicht, die unter Verwendung von Aktivestern (hier: PyBOP[®])¹¹⁹ geknüpft wird. Der synthetisch einfachere Weg der Esterbildung über Carbonsäurechloride kann in diesem System nicht ausgenutzt

werden, da sich die Pyridin-Halbachse **145** unter den Bedingungen der Säurechlorid-Bildung mit Thionylchlorid oder Oxalylchlorid zersetzt.



*Schema 4.9. Darstellung des Pyridin-funktionalisierten [2]Rotaxans **139@114**.*

Das [2]Rotaxan **139@114** kann in NMR-Experimenten eindeutig charakterisiert werden. Hierbei zeigt sich, daß der Reif genau über der Ethylendiamin-Einheit lokalisiert ist. Eine detaillierte Untersuchung der Dynamik des [2]Rotaxans **139@114** nach der Zugabe von Säure bzw. Base wird momentan mit 2D-NMR-Experimenten durchgeführt. Der geplante Schaltungsvorgang ist in Schema 4.10 gezeigt.



*Schema 4.10. Geplante Steuerung der molekularen Bewegung des Makrozyklus **114** entlang der Achse des [2]Rotaxans **139@114** durch Zugabe von Säure bzw. Base.*

Zur Dynamik-Untersuchung des [2]Rotaxans **139@114** sind ebenfalls Kraftfeldrechnungen auf MM2-Niveau und semiempirische Rechnungen auf AM1-Niveau durchgeführt worden. Ausgehend von den Informationen aus den NMR-Experimenten und der Kristallstruktur des Rotaxans **64**¹ ist für die Berechnungen des Rotaxans **139@114** als günstigste Konformation

angenommen worden, daß der Makrozyklus **114** über vier Wasserstoffbrücken-Bindungen mit der Ethylendiamin-Einheit verbunden ist. Wird in den Rechnungen nun die Position des Reifs im [2]Rotaxan verändert, hat dies Auswirkungen auf die Bindungsenthalpie der Rotaxanachse im Reif. Die ausgebildeten Wasserstoffbrücken-Bindungen können nun auch zu der Ester-Funktion aufgebaut werden, was im Vergleich zu den Wasserstoffbrücken-Bindungen zu den Amidgruppen in einer schwächeren Bindung der Achse zum Reif **114** resultiert. Weiterhin spielen sterische Effekte eine große Rolle, die bestimmte Positionen des Reifs auf der Achse ungünstig machen, da sich z.B. die *tert*-Butyl-Gruppe des Reifs **114** mit den Phenyl-Ringen der Stopper-Einheiten räumlich sehr einander nähern. Aufgrund dieser Effekte zeigt sich, daß die Startgeometrie des [2]Rotaxans **139@114** in den Rechnungen einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht (Abbildung 4.12). Die abgebildete Struktur des [2]Rotaxans **139@114** stellt eine energieminierte Konformation auf der Grundlage einer semiempirischen Rechnung auf AM1-Niveau dar, in der das Rotaxan die größte Bindungsenergie (berechnete Bindungsenergie: $\Delta\Delta H_f = -38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) zwischen Rotaxanachse und Reif **114** aufweist. Wird die Position des Reifs **114** auf der Achse **139** verändert, so verschlechtert sich ebenfalls die Bindungsenergie zwischen beiden Rotaxan-Komponenten.

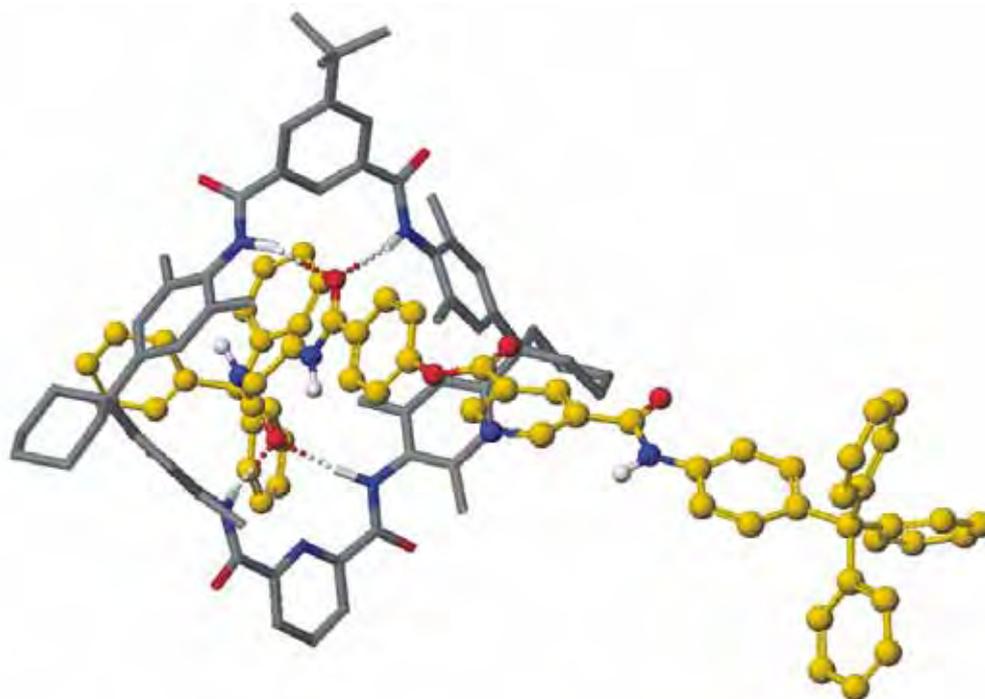
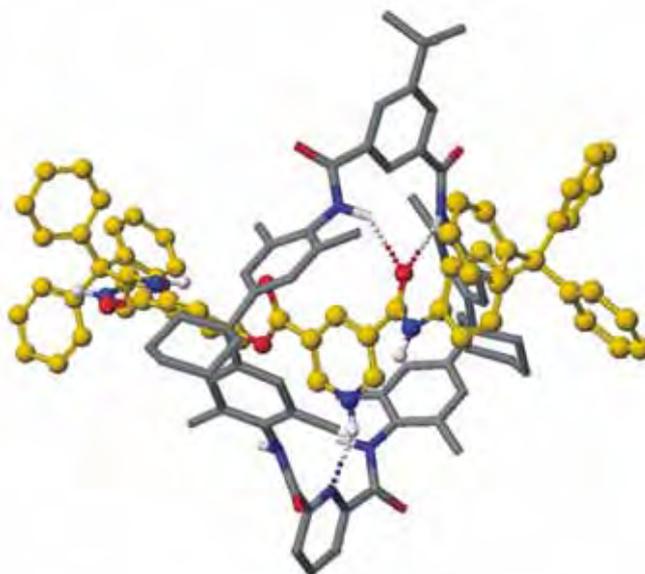


Abbildung 4.12. *Energieminimierte Struktur des Rotaxans **139@114** auf Basis einer semiempirischen AM1-Rechnung. Dargestellt ist die Konformation des [2]Rotaxans mit der größten Bindungsenergie zwischen Rotaxanachse **139** und Reif **114** (berechnete Bindungsenergie: $\Delta\Delta H_f = -38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)*

Wenn nun die Pyridin-Einheit der Achse protoniert wird und der Makrozyklus **114** aufgrund dessen einen Positionswechsel auf der Achse vollführt, kann die in Abbildung 4.13 dargestellte Konformation des Rotaxans **139@114** erhalten werden.

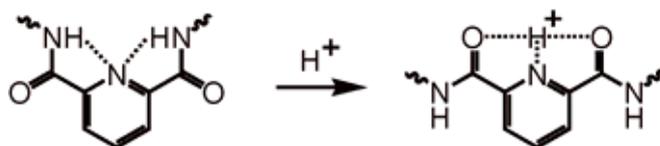
Eine deutliche Einschränkung der Berechnungen ist durch die Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen gegeben. Mit den durchgeführten Rechnungen werden Moleküle in der Gasphase betrachtet, worin keine Wechselwirkung mit der Umgebung beobachtet werden kann. Dementsprechend sind die erhaltenen Werte wie z.B. Bindungslängen, Bindungsenergien usw. mit Vorsicht zu betrachten, da in den Rechnungen keine Einflüsse vorhanden sind, die störend auf die Struktur oder die Art der ausgebildeten Bindungen einwirken können. Auch wenn in den NMR-Experimenten zur Strukturaufklärung ein nicht-kompetitives Lösungsmittel wie Dichlormethan verwendet wird, hat dies trotzdem einen Einfluß auf das [2]Rotaxan, der nicht vernachlässigt werden kann (vgl. [2]Rotaxan **64** in Abbildung 4.10). Die Rechnungen sind ausgeführt worden, um die Möglichkeit der Reaktion (hier: Protonierung) zu überprüfen.



*Abbildung 4.13. Energieminimierte Struktur des auf AM1-Niveau berechneten protonierten [2]Rotaxans **139@114**.*

NMR-Experimente in Dichlormethan konnten bislang nicht den Nachweis erbringen, daß eine Protonierung des Rotaxans **139@114** eine molekulare Bewegung einleitet. Eine Erklärung für diese Beobachtung könnte eine Konformationsänderung des Reifs **114** nach der Protonierung sein. Das zugegebene Proton wird höchstwahrscheinlich von der basischeren Pyridin-Einheit der Rotaxanachse gebunden. Da der Reif ebenfalls eine Pyridin-Einheit enthält, die das Proton binden kann, verschiebt sich der Makrozyklus **114** auf der Achse in Richtung der Pyridinium-Einheit. Eine für die Bindung des Protons günstigere Konformation des Reifs **114** würde die

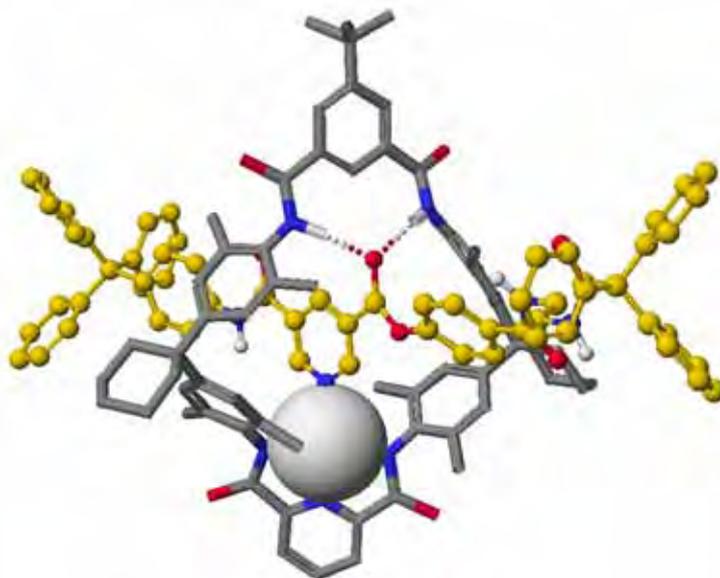
Drehung der zwei an das Pyridin gebundenen Amidfunktionen erfordern, so daß anstelle einer *in*-Konformation (d.h. die Protonen der Amidfunktionen zeigen in Richtung der Reifkavität) die *out*-Konformation (d.h. die Protonen der Amidfunktionen zeigen außen vom Reif weg) beider Amid-Gruppen erhalten werden (Schema 4.11).^{16d}



Schema 4.11. Mögliche Konformationsänderung des Makrozyklus 114 durch Drehung zweier Amidfunktionen bei einer Anbindung eines Protons.

Aufgrund dieser Drehung der Amidfunktionen würde auf der einen Seite die Wechselwirkung mit dem Proton zwar begünstigt werden, auf der anderen Seite jedoch die Größe der Reifkavität entscheidend verkleinert werden, so daß die im Reif eingefädelt Achse stark eingengt würde. Demnach kann durch eine Protonierung keine günstigere Bindungsstelle für den Reif **114** auf der Achse erzeugt werden, als durch die beiden Amidfunktionen des Ethylendiamins bereits vorgegeben ist.

Eine mögliche Lösung könnte die Koordination eines Metallions wie Palladium(II) sein. Analog der von *Leigh et al.* erhaltenen Ergebnisse^{24d} könnte ein Palladium(II)-Ion, welches eine quadratisch planare Koordinationssphäre bevorzugt, in den Reif **114** eingelagert werden. Durch die im Reif **114** enthaltenen Stickstoffatome können am Palladium(II)-Ion drei Koordinationsstellen besetzt werden, wobei die vierte Koordinationsstelle für die Pyridin-Einheit der Achse zugänglich ist. Abbildung 4.14 zeigt die berechnete Struktur des [2]Rotaxans **139@114** nach der Zugabe eines Palladium(II)-Ions.



*Abbildung 4.14. Energieminimierte Struktur des [2]Rotaxans **139@114** (Kugel-Stab-Modell), dessen Pyridin-Einheiten sowie zwei Amidstickstoffe an ein Palladium(II)-Ion (dargestellt im Kalottenmodell) koordiniert sind.*

Bei einem molekularen Shuttle müssen Hin- und Rückreaktion anwendbar sein, d.h. das Signal, das die molekulare Bewegung einleitet, muß umkehrbar sein. Dementsprechend muß nach einer Deprotonierung des protonierten [2]Rotaxans **139@114** der Reif **114** auf die Ethylendiamin-Einheit zurückwandern (vgl. Schema 4.10). Analog hierzu muß der gleiche Prozess nach der Entfernung des Palladium(II)-Ions eintreten.

Momentan werden weitere NMR-Untersuchungen durchgeführt, um das Verhalten des [2]Rotaxans **139@114** nach einer Protonierung bzw. Koordinierung an ein Palladium(II)-Ion zu studieren.

4.3 Massenspektrometrische Untersuchungen an supramolekularen Systemen

Im Bereich der Supramolekularen Chemie ist die Selbstorganisation ein relativ einfacher Weg, um komplexe Strukturen synthetisch zu generieren.¹²⁰ Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß während des reversiblen Selbstorganisationsprozesses durch die molekulare Erkennung von komplementären Baueinheiten eine automatische Fehlerkorrektur stattfindet.^{7,121} Die Struktur des selbstorganisierten Aggregats kann durch die Struktur der Einzelbausteine beeinflusst werden, indem z.B. an festgelegten Positionen bestimmte Bindungsstellen im Einzelbaustein implementiert werden. Deshalb sind vor allem metallocsupramolekulare Systeme¹²² zum Aufbau selbstorganisierter Strukturen geeignet, da Übergangsmetalle eine große Auswahl von verschiedenen Koordinationsgeometrien bieten, die in bestimmten Fällen durch den Wechsel der Oxidationsstufe des Metallions geändert werden können.^{16h,123}

Ein besonderes Ziel der Supramolekularen Chemie, das auch mit den metallocsupramolekularen Systemen verfolgt wird, ist die Implementierung von bestimmten Funktionen. So können selbstorganisierte Polygone z.B. als Wirtverbindungen¹²⁴ für die Einlagerung von Gastmolekülen verwendet werden, eine stereochemische Kontrolle von photochemischen [2+2]-Cycloadditionen¹²⁵ gewährleisten oder Reaktionen in ihrem Hohlraum katalysieren.¹²⁶

Mit der Massenspektrometrie ist hier nun die Möglichkeit gegeben, supramolekulare Systeme in der hochverdünnten Gasphase zu untersuchen. Obwohl die Verknüpfung der supramolekularen Verbindungen durch nicht-kovalente Bindungen normalerweise in der massenspektrometrischen Analyse problematisch ist (da schwache bindende Wechselwirkungen relativ leicht gebrochen werden), sind dennoch Methoden entwickelt worden, die eine Untersuchung ermöglichen (z.B. ESI-FT-ICR-Massenspektrometrie; siehe Abschnitt 3.4).

Das Verhalten von nicht-kovalente Wechselwirkungen ändert sich dramatisch beim Übergang von der Lösung in die Gasphase. Wird ein supramolekulares System betrachtet, welches z.B. über Wasserstoffbrücken-Bindungen zusammengehalten wird, so können diese Bindungen in Lösung je nach Wahl des Lösungsmittels unterschiedlich stark ausgeprägt sein. In Anwesenheit eines polar protischen Lösungsmittels wie Methanol werden die Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den einzelnen Bausteinen eines supramolekularen Systems geschwächt, da ebenfalls Wasserstoffbrücken-Bindungen zu den Lösungsmittelmolekülen ausgebildet werden. Bei der Wahl eines unpolaren aprotischen Lösungsmittels wie Dichlormethan werden diese Bindungen verstärkt, da die Wechselwirkungen mit den

Lösungsmittelmolekülen nicht auftreten. Beim Übergang in die Gasphase werden die im Supramolekül ausgebildeten Wasserstoffbrücken-Bindungen ebenfalls verstärkt, da das Lösungsmittel normalerweise vollständig verdampft wird. Durch den Wegfall des Lösungsmittels in der Gasphase treten jedoch nicht nur stabilisierende Effekte auf. Eine Destabilisierung kann vor allem dann beobachtet werden, wenn im supramolekularen System Ladungen implementiert sind (z.B. in metallo-supramolekularen Systemen). In Lösung werden diese Ladungen durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel (Solvatation) und der räumlichen Nähe eines Gegenions (welches ebenfalls solvatisiert ist) stabilisiert. Beim Transfer in die Gasphase werden aber isolierte Teilchen erhalten, die nach Entfernung von Gegenionen (wenn von Systemen ausgegangen wird, die bereits Ladungen tragen) einfach oder mehrfach geladen sind. Bei mehrfach geladenen Systemen kann durch die Coulomb-Abstoßung der Ladungen eine Destabilisierung des isolierten Ions auftreten, die zu einer Fragmentierung des Analyten führen kann.

Ein weiterer wichtiger Aspekt im Unterschied zwischen der Lösungs- und der Gasphase ist die Nichtexistenz von Gleichgewichtsreaktionen. Da viele schwach gebundene Spezies (z.B. bei Wirt/Gast-Verbindungen) ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten zeigen, spielen Gleichgewichte eine große Rolle im Bereich der supramolekularen Chemie. In Lösung liegt normalerweise ein schneller Austausch des Gastmoleküls vor, so daß sich Wirt/Gast-Komplexe laufend bilden bzw. dissoziieren. Die Bildung bzw. die Dissoziation spiegelt die thermodynamische Stabilität der gebildeten Spezies in Lösung wider. In der Gasphase existieren jedoch keine Gleichgewichtsreaktionen. Wenn ein Komplex, z.B. ein Wirt/Gast-Komplex, in der Gasphase fragmentiert, so ist diese Trennung irreversibel. Somit wird in der Gasphase anstelle der thermodynamischen Stabilität die kinetische Stabilität des isolierten Ions beobachtet.

Zu guter Letzt soll hier noch ein Effekt angesprochen werden, der bei der Ionisierung von Molekülen mit der Elektrospray-Ionisierung beobachtet wird: die unspezifische Aggregation. Bei diesem Phänomen lagern sich einzelne Moleküle zusammen, die durch Ladungsträger wie Protonen oder Natrium-Ionen verbrückt sind. Die Unterscheidung zwischen einer spezifischen und einer unspezifischen Bindung ist oftmals schwierig und kann zu Fehlinterpretation der erhaltenen Ergebnisse führen. Deshalb sind geeignete Ionisierungsbedingungen, die eine unspezifische Aggregation weitestgehend unterdrücken, und/oder geeignete Experimente zur Strukturaufklärung des isolierten Ions notwendig.

4.3.1 Fliegende Kapseln: Massenspektrometrische Detektion von Pyrogallaren- und Resorcinaren-Hexameren^{II}

Der Einschluß von Gastmolekülen in reversibel gebildete, selbstorganisierte Kapseln¹²⁷ macht die erhaltenen Aggregate aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften zu sehr interessanten Forschungsobjekten. Pyrogallarene und Resorcinarene wie **146-148** (Abbildung 4.15) lagern sich im Festkörper¹²⁸ und in Lösung¹²⁹ unter Ausbildung eines komplexen Wasserstoffbrücken-Netzwerks zu hexameren Kapseln zusammen. Hierbei werden diese Netzwerke bei den Resorcinarenkapseln oft durch Wassermoleküle vervollständigt,¹³⁰ während Pyrogallarenkapseln kein Wasser einschließen. Die Größe des Hohlraums der gebildeten hexameren Kapseln beträgt etwa 1200 Å³ und kann zum Einschluß verschiedener Gastspezies dienen, wie z.B. Lösungsmittelmolekülen,¹³¹ quartärer Ammoniumionen¹³² oder Cobaltocenium-Kationen.¹³³

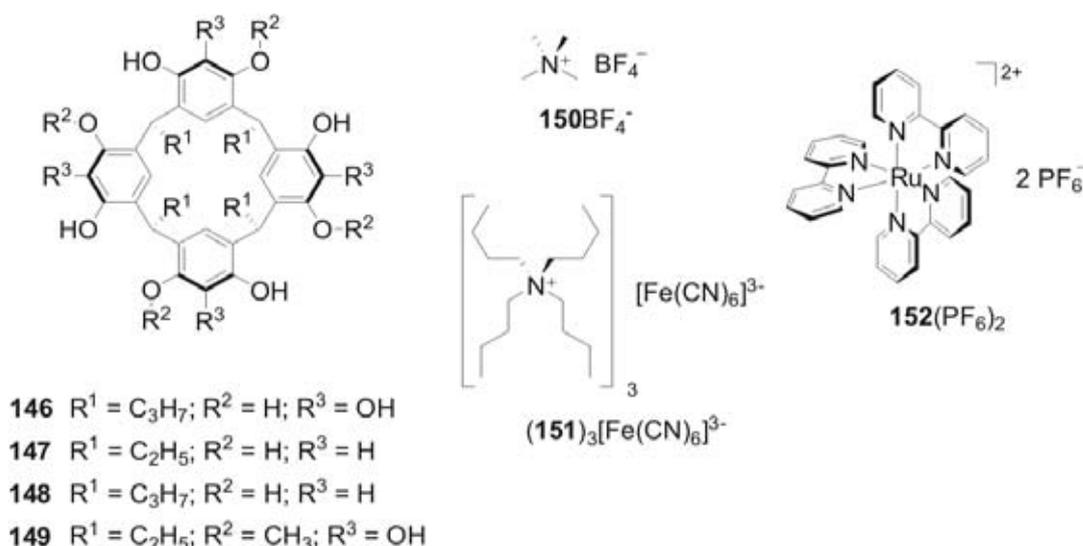


Abbildung 4.15: Wirtverbindungen **146-149** und Gastkationen **150⁺-152²⁺**.

Bislang konnte trotz einiger Versuche durch Mattay et al.^{128b} eine Charakterisierung der hexameren Kapseln mit massenspektrometrischen Methoden nicht erfolgreich durchgeführt werden.^{91i,k} Hierfür mögen drei Schwierigkeiten verantwortlich sein: 1.) Eine massenspektrometrische Detektion der hexameren Kapseln ist nur möglich, wenn eine Ladung am oder im supramolekularen Aggregat bereitgestellt wird. Dabei ist es nicht immer einfach, diese notwendige Ladung zu erhalten, ohne erheblich in die Selbstorganisation der

^{II} Die Ergebnisse sind bereits veröffentlicht in: N. K. Beyeh, M. Kogej, A. Åhman, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5339-5342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5214-5218.

Kapsel einzugreifen. Dieses Problem kann leicht dadurch gelöst werden, daß bereits geladene Moleküle im Kapselinneren eingeschlossen werden. 2.) Erst durch die Entwicklung der Elektrospray-Ionisierung ist es möglich geworden, diese Art von Ionen unzersetzt in die Gasphase zu transferieren. 3.) Schließlich stellt sich die Frage nach der Stabilität der Kapseln in der Gasphase. Da Wasserstoffbrückenbindungen beim Übergang in die Gasphase begünstigt werden, da die Konkurrenz mit dem Lösungsmittel (hier Aceton) sowie den Gegenionen entfällt, ist zu erwarten, daß die Kapseln beim Transfer in das Hochvakuum des Massenspektrometers an Stabilität gewinnen. Getreu der für dimere und tetramere Kapseln entwickelten Strategie^{104k,107e} wurde der Plan gefaßt, die massenspektrometrische Charakterisierung der Pyrogallaren- und Resorcinaren-Hexamere unter Verwendung eines Kations zu versuchen, das groß genug ist und eine hinreichende Templatwirkung ausübt. Ein solches Gastkation stellt zugleich die für die massenspektrometrische Analyse benötigte Ladung zur Verfügung.

Wenn Pyrogallaren **146** (Abbildung 4.15) oder die Resorcinarene **147** und **148** ohne Gastkation durch ESI-Massenspektrometrie untersucht werden, so werden Spektren wie in Abbildung 4.16a erhalten. Obwohl die Signalintensitäten vom ionisierenden Kation (z.B. H^+ oder Na^+) und von der Art des Monomers abhängen (Pyrogallarene zeigen eine höhere Tendenz, Dimere zu bilden), ergibt sich für alle diese Verbindungen ein ähnliches Bild: Die Signalintensitäten nehmen mit steigender Clustergröße stark ab, und hexamere Cluster werden nicht spezifisch gebildet.

Wenn nun kationische Gäste zu der Monomer-Lösung zugegeben werden, können diese als Templat für eine Kapselbildung wirken: Abbildung 4.16b zeigt das Massenspektrum einer 200 μM Lösung von **146** in $CHCl_3$ /Aceton (2:1), zu der Tetramethylammoniumtetrafluoroborat (**150BF₄**) gegeben wurde. Hierbei finden sich im Massenspektrum fast ausschließlich Signale für Dimere mit **150⁺** als Kation, welches die für die Detektion benötigte Ladung bereitstellt. Im Einklang mit bereits erhaltenen Resultaten¹³⁴ werden alle Cluster in dimere Kapseln **150⁺@147₂** umgewandelt. Hieraus kann die Folgerung geschlossen werden, daß bei der Verwendung von größeren Kationen als Template für die Pyrogallaren- und Resorcinarenkapseln größere Aggregate erhalten werden könnten. Diese Vermutung wird durch die Verwendung von Tetrabutylammonium (**151⁺**) als Gastkation bestätigt (Abbildung 4.16c). Hierbei ist zu erkennen, daß sich die Verteilung der Clusterionen zu größeren Massen verschiebt; das Hexamer **151⁺@147₆** erscheint dabei als eines der intensivsten Signale. Die Beobachtung von kleineren und größeren Clustern läßt hier schließen, daß der Templateffekt des zugesetzten Kations nicht stark genug ist – vermutlich, weil die Raumfüllung des

4. Spezieller theoretischer Teil

Gastkationen im Hohlraum der hexameren Kapsel nicht groß genug ist.^{107e} Darüber hinaus ist ein sehr intensives Signal für das Kation **151**⁺ zu beobachten, obwohl die Probe Wirtmonomer und Gastkation im Verhältnis 6:1 enthielt. Obwohl hier die Bildung größerer Cluster beobachtet wird, ist jedoch aus dem Spektrum keine Information darüber zu entnehmen, welche Strukturen die beobachteten Spezies aufweisen.

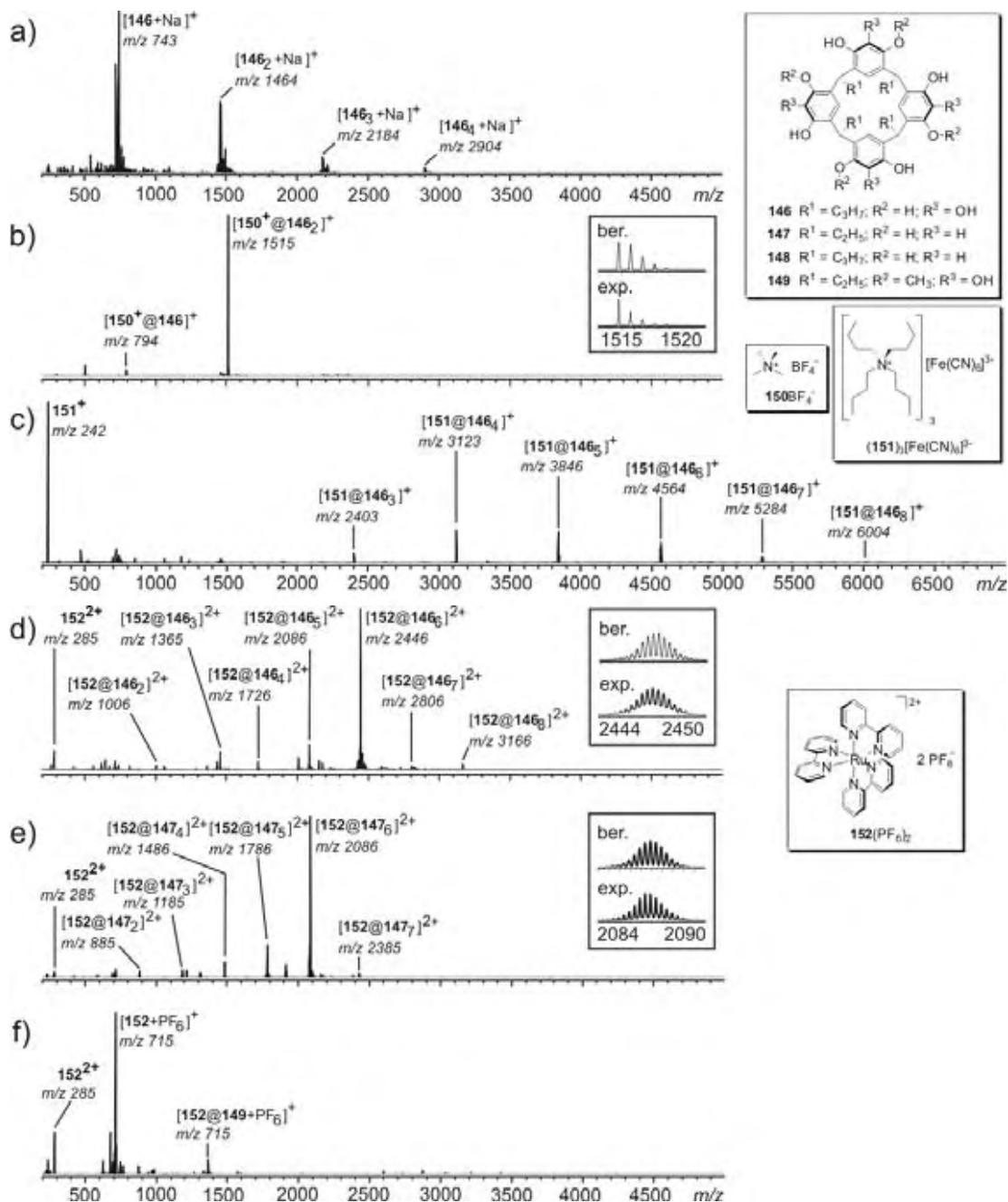


Abbildung 4.16. ESI-FTICR-Massenspektren a) einer 200 μM Lösung von **1** in $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ (2:1), b) nach Zugabe von **150BF**₄ oder c) $(\text{151})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. d, e) ESI-FTICR-Massenspektren der gleichen Lösung von **146** bzw. **147** mit $152(\text{PF}_6)_2$ jeweils auf die Hexamer-Intensität optimiert. f) Kontrollversuch mit Tetramethylresorcinaren **149**. Die berechneten und gemessenen Isotopenmuster des Dimerions $150^+\text{@}146_2$ sowie der Hexamerionen $152^+\text{@}146_6$ und $152^+\text{@}147_6$ sind jeweils in den Spektren dargestellt.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurde $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**152**²⁺) als Templat verwendet. Dieses Kation hat aufgrund seiner pseudo-oktaedrischen Struktur eine zum Kapselinneren kongruente Gestalt und bietet wegen seiner größeren Struktur eine bessere Raumfüllung innerhalb der Kapsel.^{107e} Weiterhin liefert es wegen seines dikationischen Charakters den Vorteil, daß nur ein kleinerer Massenbereich betrachtet werden muß.

Die ESI-Massenspektren von **146** (Abbildung 4.16d) oder **147** (Abbildung 4.16e) mit **152**(PF₆)₂ zeigen tatsächlich die hexameren Cluster als die bei weitem intensivsten Signale. Wenn sanftere Ionisierungsbedingungen gewählt wurden, sind durch unspezifische Anlagerungen von Pyrogallaren- und Resorcinarenmolekülen auch größere Cluster gebildet worden; Pentamere und Tetramere sind unter diesen Bedingungen hingegen kaum zu sehen. Bei härteren Ionisierungsbedingungen sind die größeren Cluster hingegen nicht mehr zu beobachten, wohingegen die Signale der kleineren Cluster, die durch Abspaltung von einzelnen Pyrogallaren- oder Resorcinarenmonomeren entstehen, geringfügig an Intensität gewinnen. Unter optimierten Bedingungen (wie in den Spektren der Abbildungen 4.16d und 4.16e) kann die unspezifische Bindung weiterer monomerer Einheiten fast vollständig vermieden werden, während die Fragmentierungen nur minimal ausfallen. Diese Experimente zeigen eindeutig, daß die Bildung der Hexamere von der Größe sowie der Gestalt der Gastkationen abhängt. Der Rutheniumkomplex **152**²⁺ übt einen stärkeren Templateffekt aus als Tetrabutylammonium **151**⁺, und die Bildung der Hexamere ist mit Sicherheit nicht nur auf eine unspezifische Clusterbildung zurückzuführen, die für ESI typisch ist. Aufgrund der bisher erhaltenen Ergebnisse kann angenommen werden, daß eine Kapselstruktur der hexameren Cluster möglich ist, in deren Hohlraum **152**²⁺ als Gast eingeschlossen ist.

Zum Nachweis dieser Kapselstruktur und zur Widerlegung der Aussage, daß eine unspezifische Bindung zur Bildung der Hexamere geführt hat, wurden weitere Experimente durchgeführt. Ein Kontrollexperiment mit Tetramethylresorcinaren **149** zeigt, daß keine hexameren Cluster ausgebildet werden, wenn vier OH-Gruppen eines Resorcinarens als OMe-Gruppen blockiert sind und somit nicht an der Bildung des Wasserstoffbrücken-Netzwerks teilnehmen können (Abbildung 4.16f). Das intensivste Signal des Spektrums stammt von einfach geladenem $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{PF}_6\}^+$ bei $m/z = 715$. Dies bedeutet, daß der größte Teil der Gastverbindung frei in Lösung vorliegt, obwohl ein sechsfacher Überschuß an Resorcinarenen in Lösung vorhanden ist.

Mischexperimente von 1:1-Mischungen aus Pyrogallaren **146** oder Resorcinaren **147** mit Resorcinaren **148** belegen die Bildung von Heterohexameren (Abbildung 4.17). Für beide Mischungsexperimente entsprechen die Intensitäten annähernd der statistisch erwarteten

Verteilung. Wenn nun angenommen wird, daß sich die hexameren Einheiten nur in der Gasphase ausbilden, ist diese Beobachtung keineswegs ungewöhnlich. Während des Transfers der Probe in die Gasphase bleibt nur sehr wenig Zeit, hexamere Cluster auszubilden. Dabei werden alle schalenförmigen Einheiten (d.h. Resorcinarene und Pyrogallarene) benötigt und in die Struktur eingebaut, die in der Umgebung des zu formierenden hexameren Ions aufzufinden sind. Es besteht jedoch noch eine zweite Möglichkeit der Hexamer-Bildung: die hexameren Einheiten könnten sich in Lösung gebildet haben, zerstörungsfrei in die Gasphase transferiert und anschließend in der massenspektrometrischen Untersuchung beobachtet worden sein. Diese Annahme kann jedoch widerlegt werden, da *Cohen et al.* mit NMR-Methoden herausgefunden haben, daß sich aus einer Mischung aus Resorcinarenen und Pyrogallarenen bevorzugt die Homohexamere ausbilden, die auch als einzige Spezies in Lösung detektiert werden konnten.^{132b} Demnach gibt dieses Mischungsexperiment einen Hinweis darauf, daß die hexameren Spezies erst bei der Ionisierung bzw. dem Transfer der Probe in die Gasphase gebildet werden.

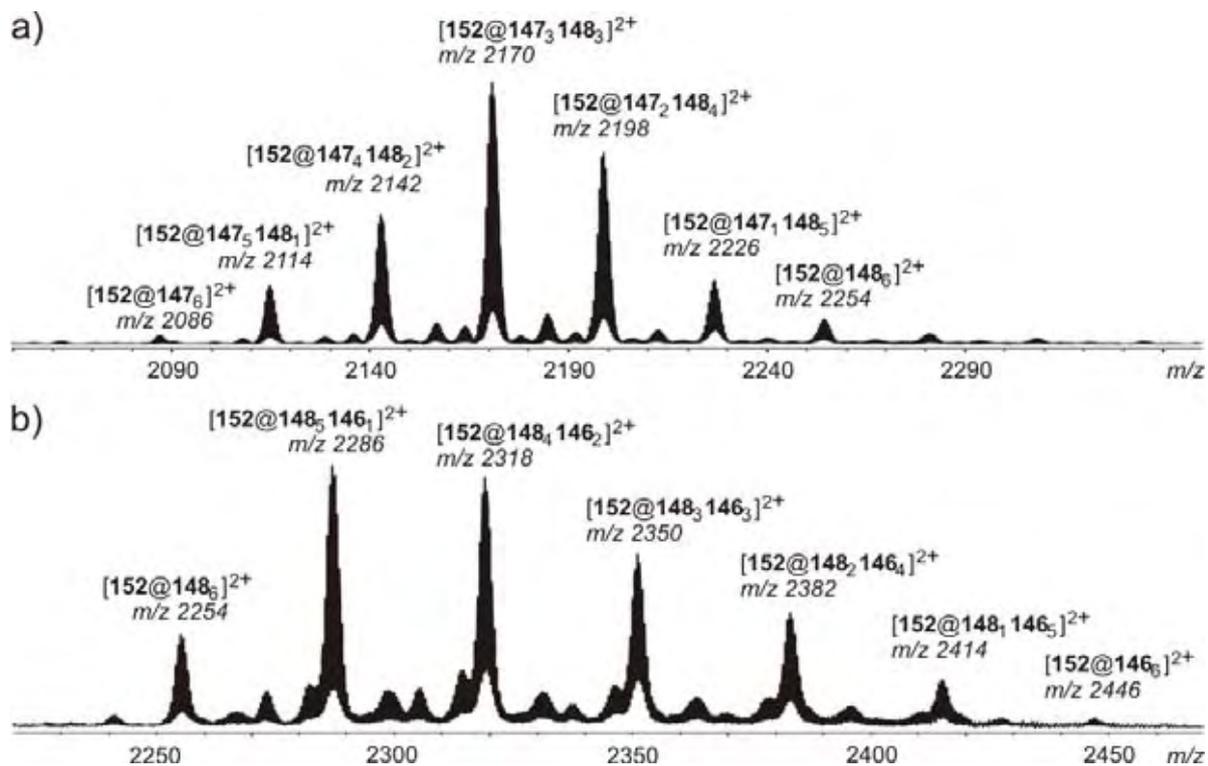


Abbildung 4.17. Bildung von Heterohexameren aus 1:1-Mischungen von 147 und 148 (oben) sowie 146 und 148 (unten) mit 152²⁺ als Gastkation.

Die durchgeführten Experimente haben bisher gezeigt, daß Pyrogallaren- und Resorcinaren-Hexamere ausgebildet werden. Ob diese Hexamere in der Gasphase eine kapselförmige

Struktur aufweisen, soll durch Tandem-MS-Experimente mit massenselektierten $[152@146_6]$ -Ionen geklärt werden. Hierzu wurden alle Isotope des Ions in der Meßzelle eines FT-ICR-Massenspektrometers isoliert und anschließend mit einem IR-Laser in einem Infrarot-Multiphotonendissoziations-Experiment (IRMPD) unterschiedlich lange bestrahlt (Abbildung 4.18). Nach einer kurzen Induktionsperiode war die innere Energie der Ionen so groß, daß eine Fragmentierung stattfand. Diese Fragmentierung setzt mit dem stufenweisen Verlust von drei Pyrogallaren-Monomeren ein. Nach 0.02 s bilden sich bereits $[152@146_5]^{2+}$ und $[152@146_4]^{2+}$, das Signal für $[152@146_3]^{2+}$ wird nach 0.03 s Bestrahlungsdauer sichtbar. Bei Laserpulsdauern unter 0.03 s kann im Spektrum kein Signal für das freie $[Ru(bpy)_3]$ -Dikation 152^{2+} beobachtet werden, während aus dem Hexamer bereits bis zu drei Monomere abgespalten wurden. Ab einer Bestrahlungsdauer von 0.05 s ist das Signal für 152^{2+} zu erkennen, welches neben den Signalen für $[152@146_2]^{2+}$ und $[152@146]^{2+}$ auftritt.

Genau dieses Verhalten wird für ein kapselförmiges Hexamer erwartet, in dessen Hohlraum das Kation 152^{2+} gebunden ist. Bevor dieses Kation aus dem Kapselinneren herausschlüpfen kann, müssen erst Wasserstoffbrücken gebrochen werden, die mitverantwortlich dafür sind, daß die Pyrogallarene im Hexamer die kapselförmige Struktur aufweisen können. Für das Hexamer, das Pentamer und das Tetramer ist die Bindung des Gastkations offensichtlich noch stark genug, so daß der Verlust von Pyrogallaren-Einheiten die einzigen Zerfallsreaktionen sind. Wenn nun aber die Kapsel ausreichend viele Monomere verloren hat und somit das Gastkation nicht mehr genügend stark gebunden ist, konkurriert seine Dissoziation vom Komplex mit weiteren Monomerverlusten.

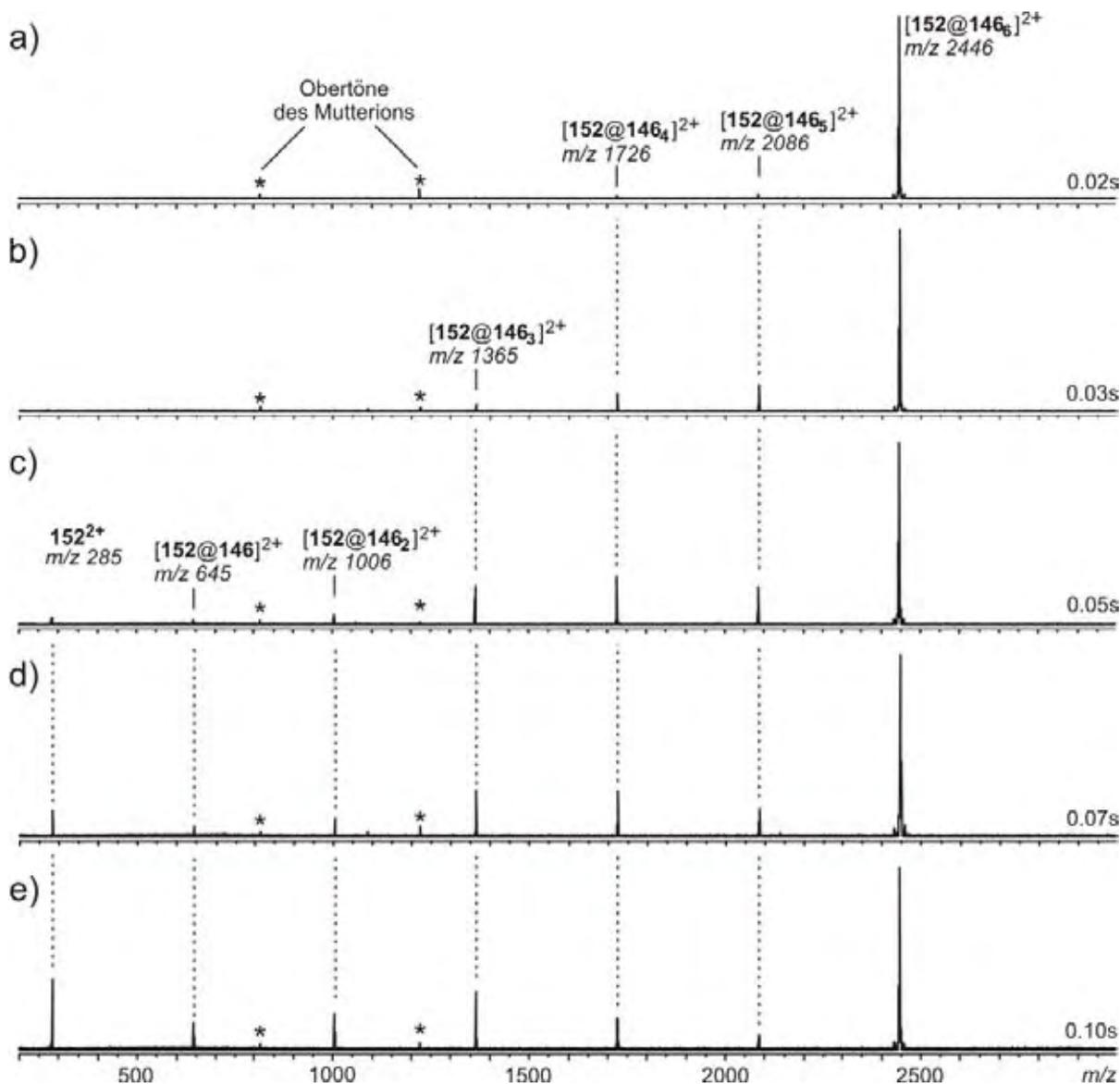


Abbildung 4.18. IRMPD-Experiment mit massenselektiertem $[152@146_6]^{2+}$: Steigende Bestrahlungsdauern führen zu stufenweisen Monomerverlusten. Die Bildung von freiem 152^{2+} konkurriert erst dann mit Monomerverlusten, wenn das Trimer $[152@146_3]^{2+}$ weiter zerfällt. Zum Vergleich siehe in Abbildung 4 die berechnete Struktur der hexameren Kapsel mit dem eingeschlossenen Gastkation 152^{2+} .

Wenn bedacht wird, daß für die Abspaltung des ersten Monomers mehr Wasserstoffbrücken gebrochen werden müssen als für das zweite und dritte Monomer und somit die Barriere für den Verlust des ersten Monomers der Kapsel am höchsten ist, kann das beobachtete Ergebnis nur ein weiteres Argument dafür sein, daß das Kation 152^{2+} im Inneren der Kapsel gefangen ist. Denn wenn das Kation im umgekehrten Fall an die Außenseite des Hexamers gebunden ist (über eine verhältnismäßig kleine Wechselwirkungsfläche), wäre zu erwarten, daß zumindest eine Konkurrenz von Monomerverlust und Hexamerverlust zu beobachten wäre – dies ist hier aber nicht der Fall.

Die dargestellten Experimente geben einen sehr guten Hinweis darauf, daß die kapselförmige Struktur der Pyrogallaren- und Resorcinaren-Hexamere ebenfalls in der Gasphase erhalten bleibt, mit einem mechanisch im Kapselinneren gefangenen 152^{2+} -Dikation. Das von *Schalley* durchgeführte *Molecular Modeling*¹³⁵ auf der Grundlage der Kristallstrukturdaten des Pyrogallaren-Hexamers^{128b} zeigt die Struktur des Wirt/Gast-Komplexes in der Gasphase sowie die Kongruenz des Kations mit dem Hohlraum hinsichtlich Größe, Gestalt und Symmetrie (Abbildung 4.19). Je ein Pyridinring des Gastkations taucht mit seiner Peripherie in eines der sechs Pyrogallaren-Monomere ein. Obwohl das eingeschlossene Kation nicht perfekt oktaedrisch ist, ist die Raumfüllung innerhalb der Kapsel dennoch groß genug, damit 152^{2+} als Templat für die Kapselbildung verwendet werden kann.

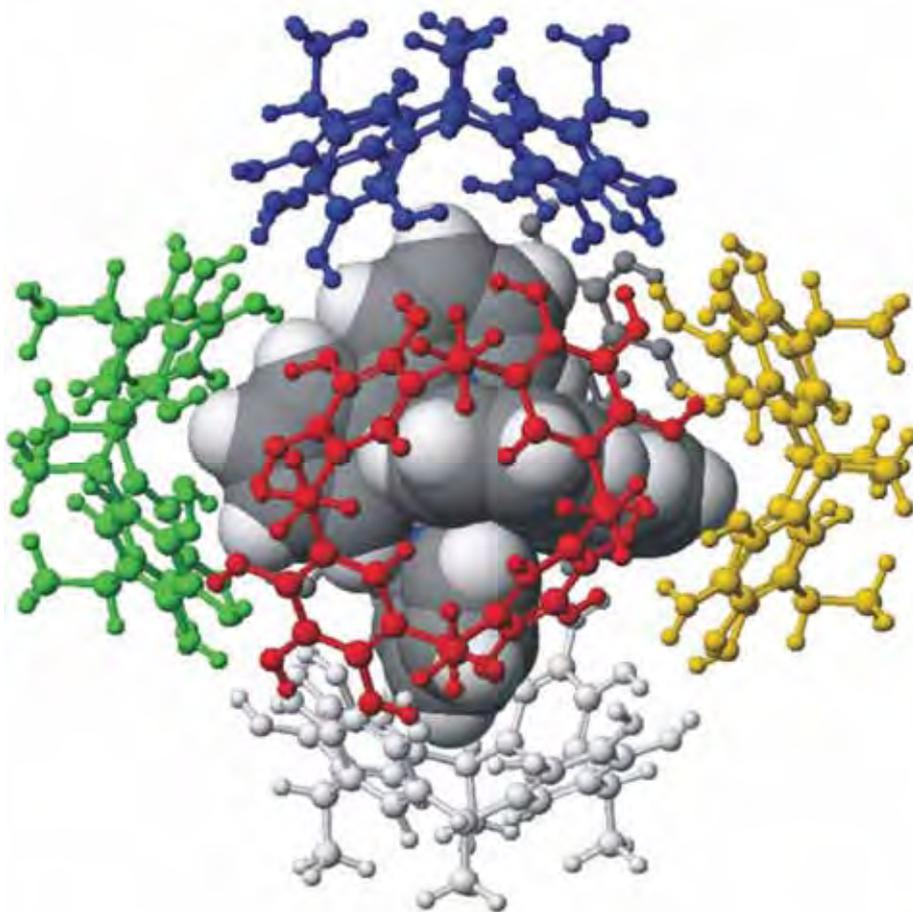


Abbildung 4.19. Das Pyrogallaren-Hexamer $[152@146_6]^{2+}$ (Kugel-Stab-Modell; Monomere in unterschiedlichen Farben) mit 152^{2+} als Gastkation (Kalottenmodell). Die Alkylketten der Pyrogallarene wurden vereinfachend auf Methylgruppen reduziert.

4.3.2 Untersuchung von selbstorganisierten chiralen Rhomben in der Gasphase^{III}

Die in dieser Arbeit massenspektrometrisch untersuchten selbstorganisierten chiralen metallosupramolekularen Komplexe (Abbildung 4.20) sind von *Jeong et al.* synthetisiert und mit Hilfe von NMR-Experimenten charakterisiert worden. Aufgrund der Einfachheit der NMR-Spektren ist der Hinweis auf eine hochsymmetrische Verbindung erbracht worden, die Oligo- bzw. Polymerisationsreaktionen in der Synthese ausschließen. Neben deutlichen Hinweisen für den Rhombus (2:2-Komplex) liegt jedoch eine Verunreinigung vor (<10%), die nach der Lage der ¹H-NMR-Signale auf ein höhermolekulares Gebilde schließen lassen, das größer als der 2:2-Komplex ist. Genauere Informationen darüber konnten aus den NMR-Spektren nicht entnommen werden.

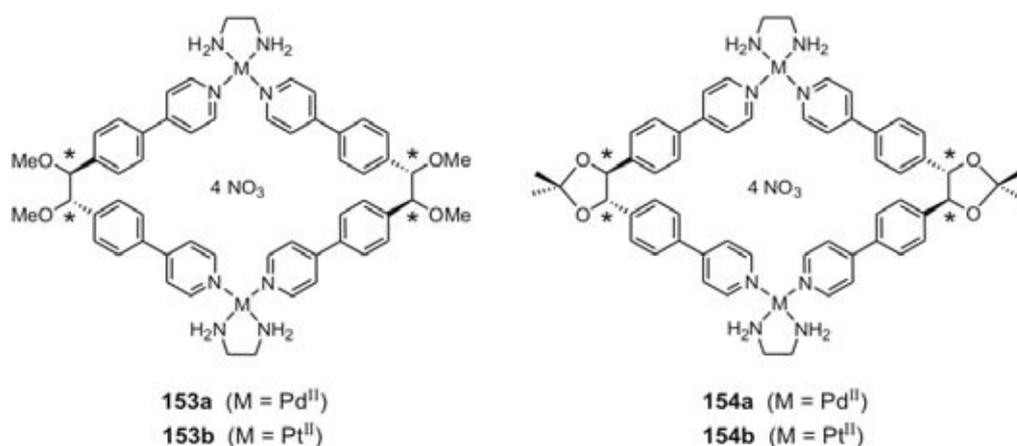


Abbildung 4.20. Chirale metallosupramolekulare Palladium- und Platin-Rhomben nach *Jeong et al.*

Bei einer weiteren Untersuchung der chiralen supramolekularen Metallkomplexe in der Lösungsphase sind Circular dichroismus-Experimente an den Liganden (*R,R*)-**155** und (*S,S*)-**155** sowie den Pd-Rhomben (*R,R,R,R*)-**153a** und (*S,S,S,S*)-**153a** durchgeführt worden (Abbildung 4.21).

^{III} Die Ergebnisse sind bereits veröffentlicht in: K. S. Jeong, S. Y. Kim, U.-S. Shin, M. Kogej, N. T. M. Hay, P. Broekmann, N. Jeong, B. Kirchner, M. Reiher, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17672-17685.

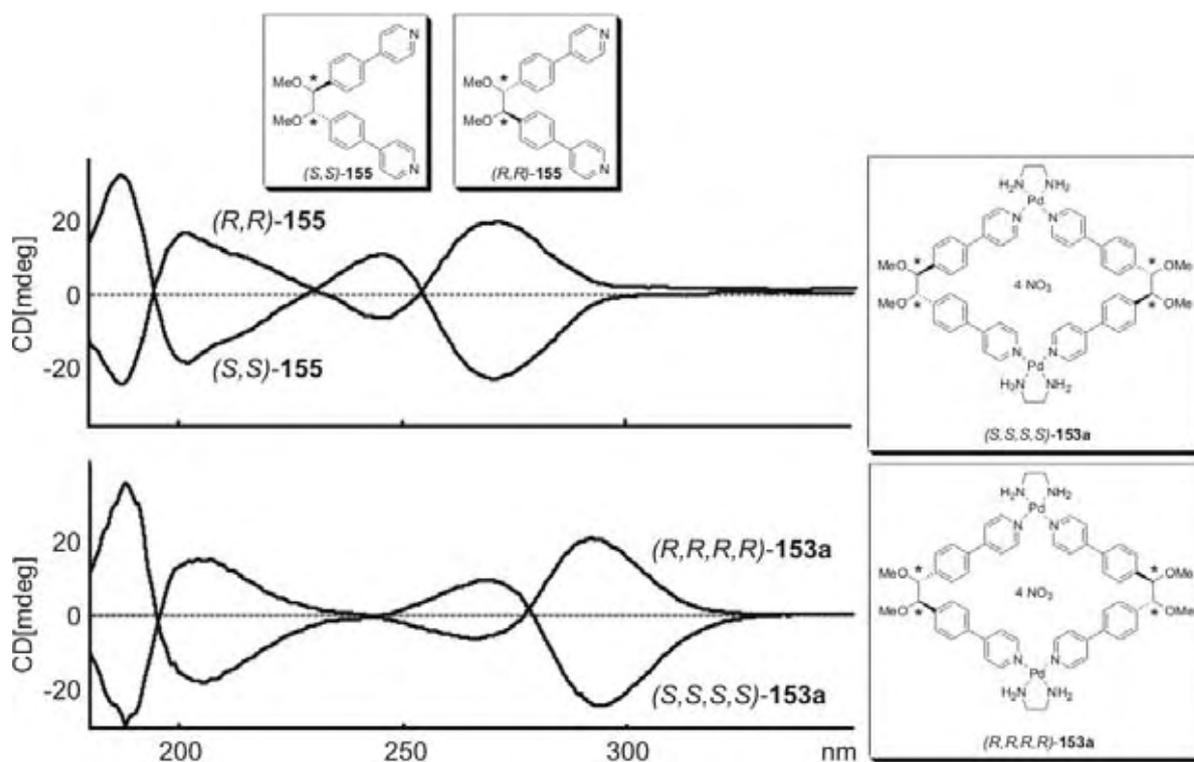


Abbildung 4.21. CD-Spektren der freien Liganden (R,R) -155 und (S,S) -155 (oben) sowie der Pd-Rhomben (R,R,R,R) -153a und (S,S,S,S) -153a (unten).

Hierbei kann bei den aufgenommenen Spektren der spiegelsymmetrische Verlauf der CD-Kurven der eingesetzten Enantiomere beobachtet werden. Dies zeigt, daß die eingesetzten Edukte bzw. die aus der Synthese erhaltenen Metall-Rhomben enantiomerenrein sind. Die Position der CD-Bande des Pyridin-Chromophors¹³⁶ verschiebt sich im Metallkomplex zu größeren Wellenlängen, was darauf hinweist, daß die Pyridin-Einheit im Komplex am Metallzentrum koordiniert ist.

Die Massenspektrometrie liefert komplementäre Daten zur NMR-Spektroskopie und kann deshalb dazu herangezogen werden, Informationen über die Art und Größe der entstandenen Metallkomplexe zu liefern.⁹¹ Die Ionisierung sowie der Transfer der intakten selbstorganisierten metallosupramolekularen Komplexe in die Gasphase wurde dabei durch die Anwendung der *Electrospray Ionization* (ESI)¹³⁷ erreicht. Die anschließende Untersuchung fand mit einem ICR-Massenanalysator statt. Als Beispiel ist in Abbildung 4.22 das Massenspektrum des Komplexes (S,S,S,S) -154b dargestellt.

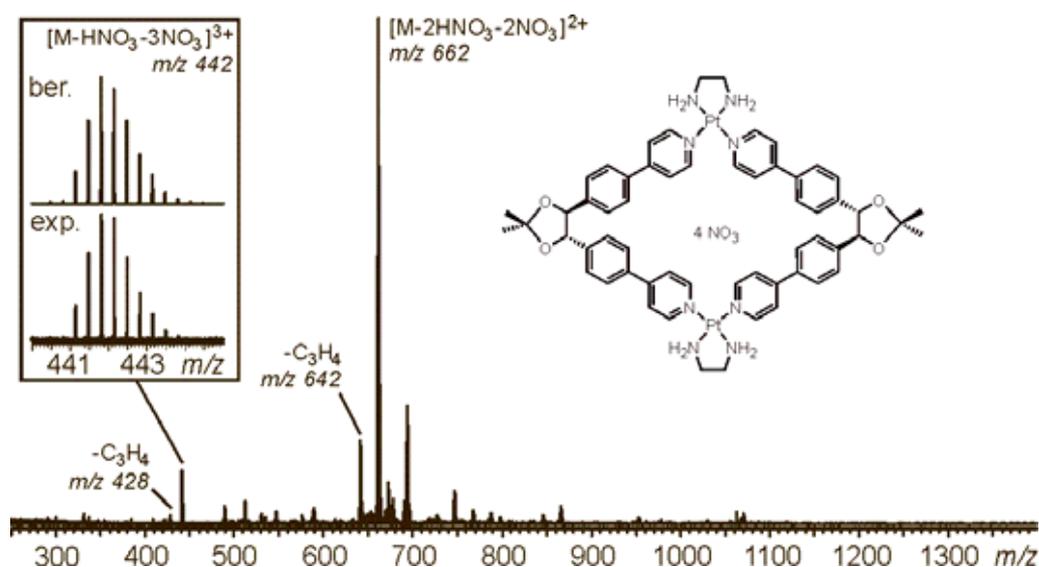


Abbildung 4.22. ESI-FT-ICR-Massenspektrum einer 100 μM Lösung des metallosupramolekularen Rhombus (*S,S,S,S*)-**154b** in Methanol. Der Einschub zeigt das berechnete (oben) sowie das gemessene Isotopenmuster (unten) des dreifach geladenen Ions $[\mathbf{154b-HNO}_3-3\text{NO}_3]^{3+}$.

Die Bindungsstärke einer Pt-N-Bindung ist größer als die einer Pd-N-Bindung.¹³⁸ Dieser Effekt ist ebenfalls in den Spektren zu sehen, da bei den Pd-Rhomben ein weit größerer Anteil an Fragmentierungen zu beobachten ist als bei den Pt-Rhomben. Obwohl die Bindungsstärke der Pt-N-Bindungen größer ist, kann eine Fragmentierung jedoch nicht ganz unterbunden werden. Das Massenspektrum zeigt als intensivstes Signal des Spektrums das doppelt geladene Ion $[\mathbf{154b-2HNO}_3-2\text{NO}_3]^{2+}$ bei $m/z = 662$. Diese Ionen entstehen unter Verlust zweier Gegenionen, während zwei andere Nitrat-Ionen unter Abspaltung jeweils eines Protons, die höchstwahrscheinlich aus den Aminofunktionen des Ethylendiamin-Liganden des Metallions stammen, als HNO_3 -Neutralteilchen abgespalten werden. Das entsprechende dreifach geladene Ion $[\mathbf{154b-HNO}_3-3\text{NO}_3]^{3+}$ wird bei $m/z = 442$ detektiert. Das gemessene Isotopenmuster dieses Ions ist nicht durch das eines anderen Ions überlagert und stimmt mit dem berechneten Isotopenmuster auf Basis natürlicher Isotopenvorkommen gut überein. Das Isotopenmuster des zweifach geladenen Ions $[\mathbf{154b-2HNO}_3-2\text{NO}_3]^{2+}$ jedoch ist überlagert durch einige kleine Signale, deren Massenabstände $\Delta m = 0.33$ Da betragen (Abbildung 4.23). Dies deutet auf ein dreifach geladenes Ion hin, welches drei Liganden und drei Metallecken besitzt (3:3-Komplex). Einen Hinweis darauf haben *Jeong et al.* bereits in den NMR-Experimenten erhalten,¹³⁹ und die massenspektrometrische Untersuchung unterstützt diesen Befund.

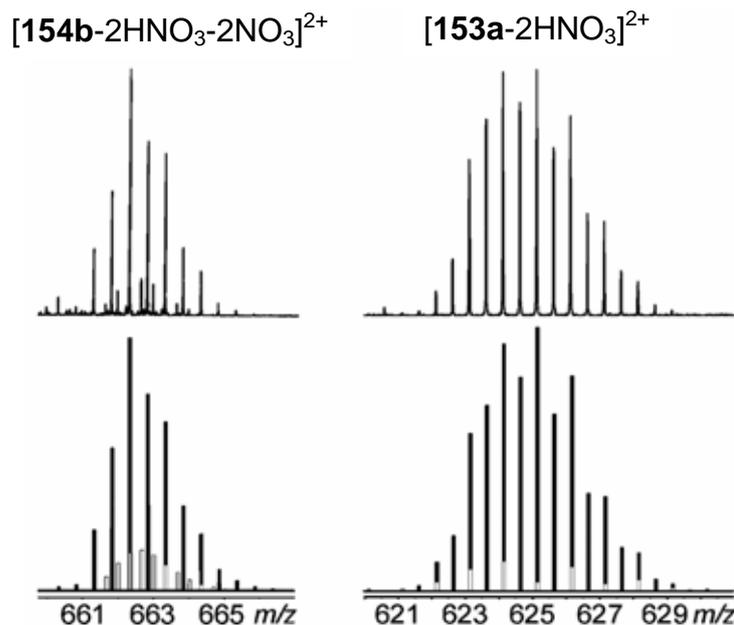


Abbildung 4.23. Oben: Experimentell ermittelte Isotopenmuster für den zweifach geladenen Pt-Rhombus $[154b-2HNO_3-2NO_3]^{2+}$ (links) und den zweifach geladenen Pd-Rhombus $[153a-2NO_3]^{2+}$ (rechts). Unten links: Berechnetes Isotopenmuster mit der Annahme, daß eine Überlagerung der Signale (schwarze Linien) mit denen eines dreifach geladenen Pt-Rhombus (helle Linien) vorliegt (Anteil ca. 10%). Beide Ionen haben die gleichen m/z -Werte, können jedoch durch den Massenabstand $\Delta m = 0.5$ Da bzw. $\Delta m = 0.33$ Da unterschieden werden. Unten rechts: Berechnetes Isotopenmuster mit der Annahme, daß die Signale des Ions $[153a-2NO_3]^{2+}$ (schwarze Linien) mit den Signale des einfach geladenen Halbrhombus überlagert sind (Anteil ca. 12%).

Wegen der schwächeren Pd-N-Bindung ist in den Massenspektren der entsprechenden Pd-Rhomben eine größere Fragmentierungstendenz zu beobachten, obwohl milde Ionisierungsbedingungen verwendet worden sind. Die Ionisierung der Pd-Komplexe geschieht unter dem Verlust der Gegenionen (d.h. Nitrat-Verlust), wobei nicht alle Nitrat-Ionen entfernt werden. Daher wird bei $m/z = 625$ ein intensives Signal für das Ion $[153a-2NO_3]^{2+}$ beobachtet. Das Isotopenmuster dieses Ions (siehe Abbildung 4.23) ist mit ca. 12% mit den Signalen eines einfach geladenen Fragmentierungsprodukts überlagert, was wiederum für eine erhöhte Fragmentierungstendenz der Pd-Komplexe aufgrund der schwächeren Pd-N-Bindung spricht.

Die Beobachtung, daß sich die anderen Pd- und Pt-Rhomben analog verhalten, läßt schließen, daß mit Hilfe der ESI-FT-ICR-Massenspektrometrie verlässliche Informationen über die Größe und – zusammen mit der NMR-Spektroskopie – die Struktur der selbstorganisierten Rhomben erhalten werden können. Werden die Resultate aus beiden Untersuchungen (NMR und MS) betrachtet, ist es sogar möglich, Nebenprodukte, die nur in einem sehr geringen Maß vorkommen, zu identifizieren.

Neben der analytischen Charakterisierung ist es mit dem verwendeten FT-ICR-Massenspektrometer möglich, die Reaktivität der Rhomben in der hochverdünnten Gasphase, d.h. unter umgebungsfreien Bedingungen, zu studieren. Hierzu sind die interessanten Ionen innerhalb der FT-ICR-Meßzelle isoliert und einem Collision-Induced-Decay-Experiment (CID; stoßinduzierter Zerfall) mit Argon als Stoßgas unterzogen worden. Als Beispiel wird hier die MS/MS-Untersuchung des Platin-Rhombus **154b** gezeigt, dessen Dikation $[\mathbf{154b}\text{-}2\text{HNO}_3\text{-}2\text{NO}_3]^{2+}$ bei $m/z = 662$ isoliert wurde. Während des Experiments tauchen zwei Probleme auf: 1.) Das Isotopenmuster dieses Ions ist mit dem Isotopenmuster des dreifach geladenen Ions des 3:3-Komplexes überlagert. Daher kann nur jedes zweite Signal der zweifach geladenen Spezies zur Isolierung ausgenutzt werden. 2.) Eine Fragmentierung des 2:2-Komplexes kann durch die Spaltung des Komplexes in zwei gleiche Hälften erfolgen, d.h. die zwei gleichen Hälften hätten exakt das gleiche m/z -Verhältnis. Daher würde im MS-Spektrum keine Reaktion beobachtet werden können, wenn ein ganzzahliges m/z -Verhältnis isoliert werden würde. Abbildung 4.24a,b zeigt die Lösung für beide Problemstellungen: durch die Wahl des Isotopomers bei $m/z = 661.7$ können die Beiträge des dreifach geladenen 3:3-Komplexes ausgeschlossen werden. Dieses Ion kann gleichzeitig entweder genau ein Isotop ^{194}Pt und ^{195}Pt und sonst nur ^{12}C enthalten, oder das Ion enthält zwei ^{194}Pt und nur genau ein ^{13}C . Hieraus folgt, daß sich die m/z -Werte der beiden Rhombenhälften um $\Delta m = 1$ voneinander unterscheiden und eine Massendifferenz zum Mutterion von $\Delta m = 0.5$ Da aufweisen. Nach der Isolierung des Isotopomers bei $m/z = 661.7$ wird Argon als Stoßgas in die Meßzelle gepulst eingeleitet. Die Spektren in der Abbildung 4.24c-e zeigen die Ergebnisse des CID-Experiments bei steigenden Kollisionsenergien. Das Mutterion verschwindet auf Kosten der zwei entstehenden Primärfragmente, d.h. der zwei Hälften des Rhombus, die im 1:1-Verhältnis zueinander entstehen (Abbildung 4.24f). Dieses Ergebnis zeigt, daß die im Spektrum beobachteten 1:1-Komplexe durch Fragmentierung der Rhomben entstanden sind und nicht schon in Lösung präsent sind.

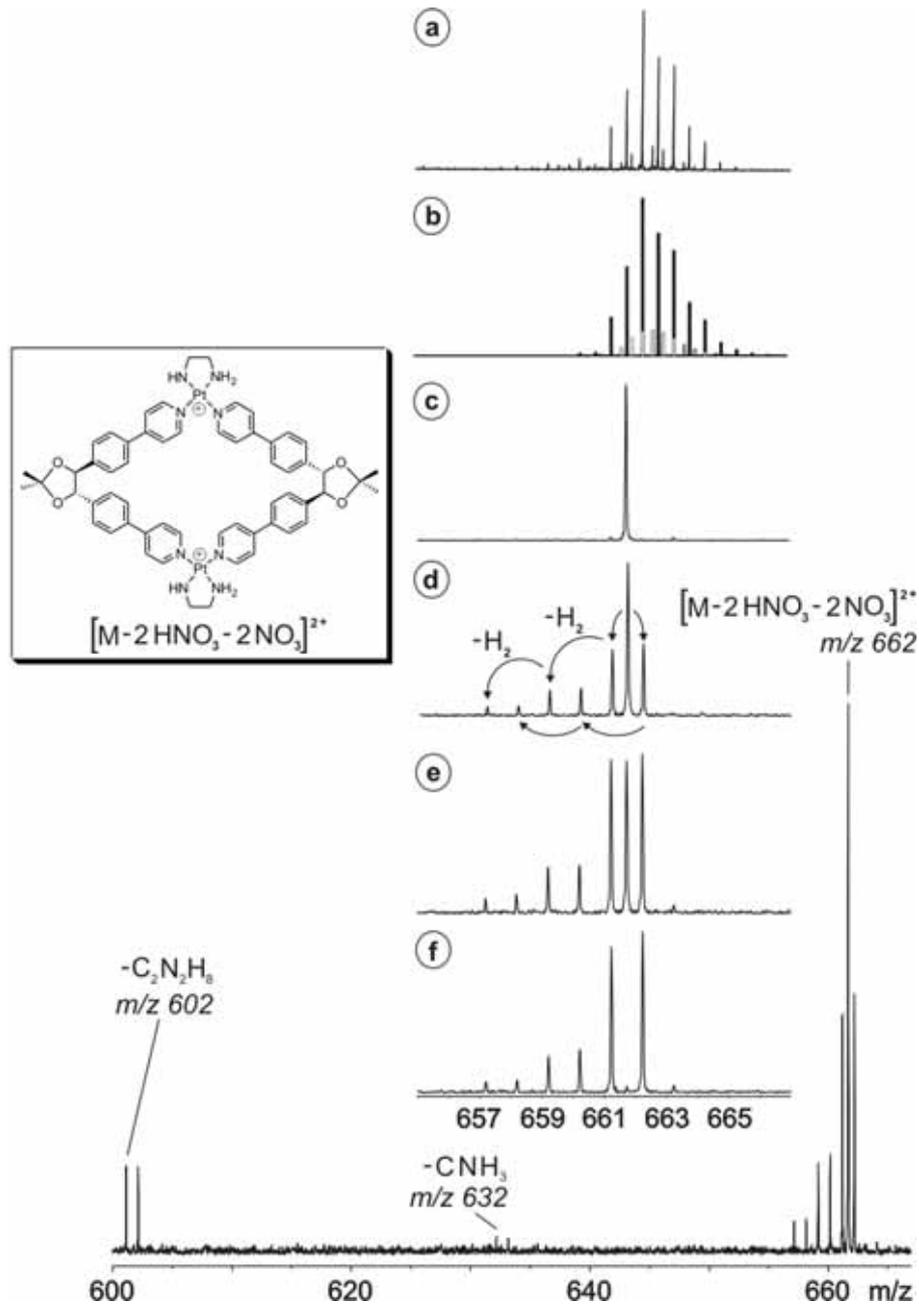
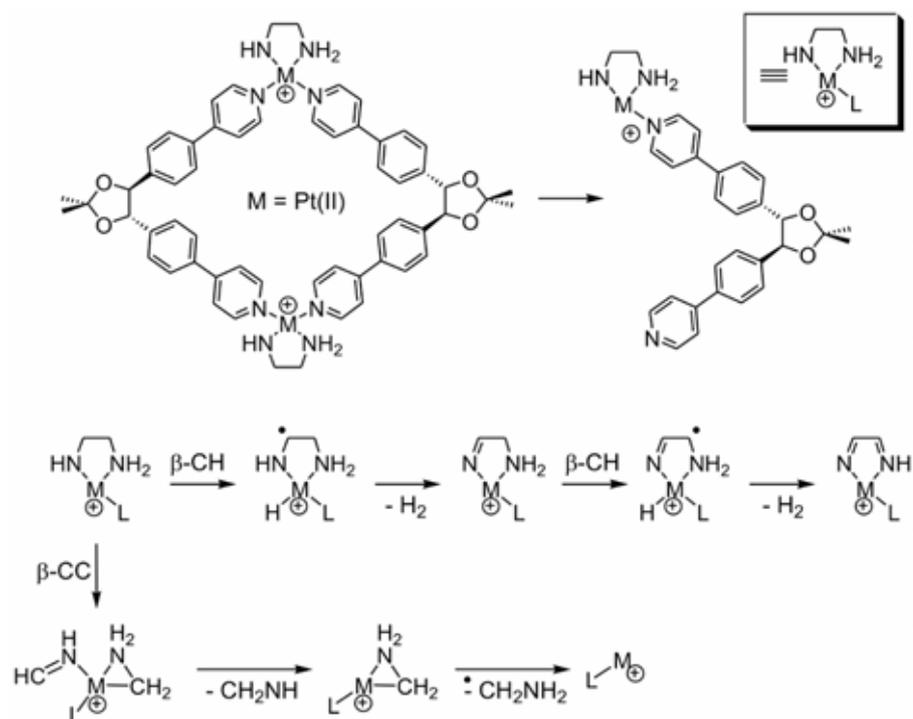


Abbildung 4.24. a) Experimentell ermitteltes Isotopenmuster des doppelt geladenen Ions $[154b-2HNO_3-2NO_3]^{2+}$. b) Isolierung des Ions bei $m/z = 661.7$, das nicht mit Beiträgen des dreifach geladenen Ions des 3:3-Komplexes überlagert ist. c-e) Fragmentierung im CID-Experiment mit Argon als Stoßgas bei steigender Kollisionsenergie (jeweils nur der Bereich, in welchem der H₂-Verlust beobachtbar ist). Das Übersichtsspektrum (unten) zeigt das CID-Spektrum c). Hier sind ebenfalls die Fragmente bei geringerem m/z -Verhältnis zu beobachten.

Aufgrund des koordinativ ungesättigten Metallions, das in jeweils jedem 1:1-Fragment enthalten ist, finden weitere Fragmentierungen, die sich an Primärfragmentierung anschließen, statt. Zunächst spaltet sich aus den Fragmenten molekularer Wasserstoff ab. Ein Mechanismus hierzu ist in Schema 4.12 dargestellt.



Schema 4.12. Fragmentierung des doppelt geladenen Ions $[154b-2HNO_3-2NO_3]^{2+}$. Nach der Fragmentierung des Rhombus in zwei einfach geladene Hälften werden C-H- und C-C-Bindungen durch das koordinativ ungesättigte Metallion für Reaktionen aktiviert.

Eine typische Beobachtung bei Übergangsmetallen in der Gasphase¹⁴⁰ und bei Palladium-katalysierten Reaktionen in Lösung (z.B. Heck-Reaktion¹⁴¹) ist die energetisch begünstigte Wanderung eines in β -Stellung gebundenen Wasserstoffatoms zum Metallzentrum. In einem nächsten Schritt wird molekularer Wasserstoff mit dem an der Aminofunktion gebundenen Wasserstoff abgespalten. Eine Wiederholung dieser C-H-Bindungsaktivierung führt zu einer Diazametallacyclopentadien-Struktur.

Anstelle der Wanderung des β -Wasserstoffatoms kann ebenfalls die C-C-Bindung aktiviert werden. Diese Aktivierung leitet den Verlust von CH_2NH ein (Schema 4.12), das wahrscheinlich die Struktur des Imins $H_2C=NH$ aufweist. Anschließend folgt die Abspaltung des neutralen Fragments CH_2NH_2 , was nun zu dem Ethylendiamin-freien Metallkomplex führt. Diese Experimente zeigen, welche Reaktionen durch ein koordinativ-ungesättigtes Metallzentrum eingeleitet werden können, sobald der metallosupramolekulare Rhombus zerstört ist. Während dieser Experimente bleibt der Pyridin-Ligand die ganze Zeit an das Metallzentrum gebunden und es gibt keine Hinweise darauf, daß dieser Ligand in den Mechanismus der Fragmentierungsreaktionen eingreift. Aufgrund dieser Beobachtung kann geschlossen werden, daß die Energie, die zur Aktivierung der C-H- bzw. der C-C-Bindung benötigt wird, kleiner sein muß als die Bindungsenergie der Pt-N-Bindung.

Wenn mit diesen metallosupramolekularen Verbindungen makroskopische Effekte erzielt werden sollen, so muß eine höhere Ordnung des Systems erreicht werden. Ein Weg, dieses Ziel zu erreichen, ist die geordnete Abscheidung der selbstorganisierten Spezies auf Oberflächen,¹⁴² wo sie mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie¹⁴³ untersucht werden können. Kürzlich veröffentlichten *Schalley et al.* eine Methode, wie kationische metallosupramolekulare Quadrate und Rechtecke flach auf einer Oberfläche abgeschieden werden können.¹⁴⁴ Hierzu wird von der Arbeitsgruppe *Broekmann* auf eine Cu(100)-Oberfläche ein tetragonales Gitter von Chlorid-Ionen abgeschieden (Templateffekt 1. Ordnung; Abbildung 4.25). Die kationischen metallosupramolekularen Aggregate lagern sich nun so auf das tetragonale anionische Chlorid-Gitter auf (Templateffekt 2. Ordnung), daß ihre Kavität in Richtung der Lösungsphase zeigt (Abbildung 4.26).

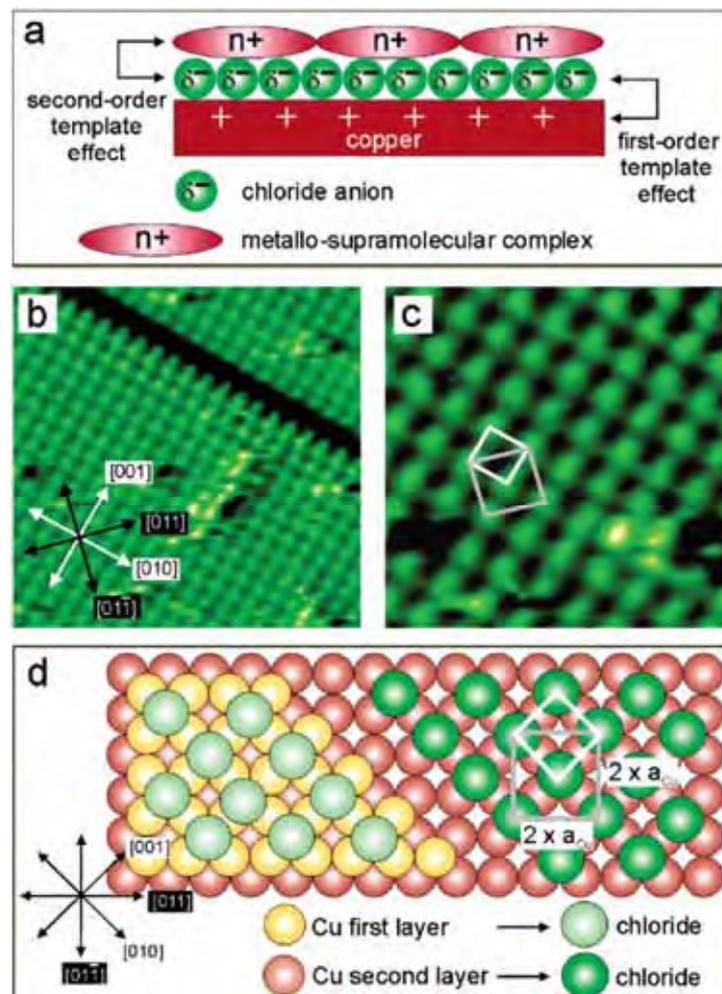


Abbildung 4.25. a) Schematische Darstellung der Hierarchie der Templateffekte. b) Stufe auf der Cu-Oberfläche, stabilisiert durch Adsorption von Chlorid-Ionen; $6.4 \text{ nm} \times 6.4 \text{ nm}$, $I_t = 5 \text{ nA}$, $U_{\text{bias}} = 18 \text{ mV}$, $E_{\text{work}} = -400 \text{ mV vs Ag/AgCl}$. c) Atomare Struktur der adsorbierten $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Cl-Schicht auf Cu(100); $2.9 \text{ nm} \times 2.9 \text{ nm}$, $I_t = 5 \text{ nA}$, $U_{\text{bias}} = 18 \text{ mV}$, $E_{\text{work}} = -400 \text{ mV vs Ag/AgCl}$. d) Hartschalenmodell der Chlorid-Schicht auf Cu(100).

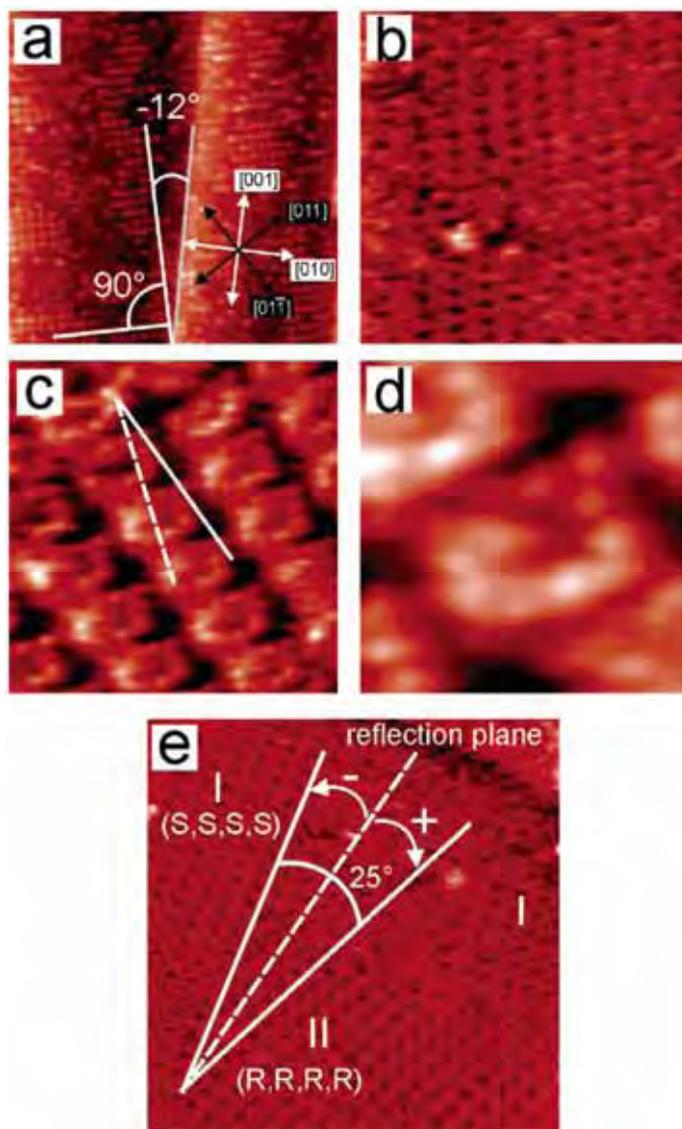


Abbildung 4.26. a) Geordnete Domänen des supramolekularen Metallkomplexes (S,S,S,S)-**153b** auf der Chlorid-Schicht; 60 nm x 60 nm, $I_t = 0.1$ nA, $U_{bias} = 208$ mV, $E_{work} = -400$ mV vs Ag/AgCl. b) 33.5 nm x 33.5 nm, $I_t = 0.1$ nA, $U_{bias} = 150$ mV, $E_{work} = -408$ mV vs Ag/AgCl. c) Dichte Packung innerhalb einer Domäne; 11.8 nm x 11.8 nm, $I_t = 0.1$ nA, $U_{bias} = 150$ mV, $E_{work} = -408$ mV vs Ag/AgCl. d) Submolekulare Auflösung eines supramolekularen Metallkomplexes; 4.1 nm x 4.1 nm, $I_t = 0.1$ nA, $U_{bias} = 145$ mV, $E_{work} = -408$ mV vs Ag/AgCl. e) Bildung einer Spiegeldomäne nach Auftragung eines racemischen Gemischs der Rhomben; 35 nm x 35 nm, $I_t = 0.1$ nA, $U_{bias} = 295$ mV, $E_{work} = -400$ mV vs Ag/AgCl.

Wenn nun eine Lösung des racemischen Gemischs aus (S,S,S,S)-**153b** und (R,R,R,R)-**153b** auf die Chlorid-Schicht aufgetragen wird, so bilden sich zwei getrennte Domänen aus enantiomerenreinen supramolekularen Rhomben (Abbildung 4.26e). Der Gittervektor dieser zwei Domänen ist um $12^\circ \pm 1^\circ$ zur Stufe auf der Cu(100)-Oberfläche versetzt. In Bezug auf den Richtungsvektor des Chlorid-Gitters sind die zwei Domänen jeweils um 11.3° verschoben.

Die Bildung von enantiomerenreinen Domänen auf einer Oberfläche soll nun darauf untersucht werden, ob eine chirale Erkennung von supramolekularen Metallkomplexen mit chiralen Gästen möglich ist. Hierzu sind drei Enantiomerenpaare von chiralen Aminosäuresalzen synthetisiert worden (Abbildung 4.27).

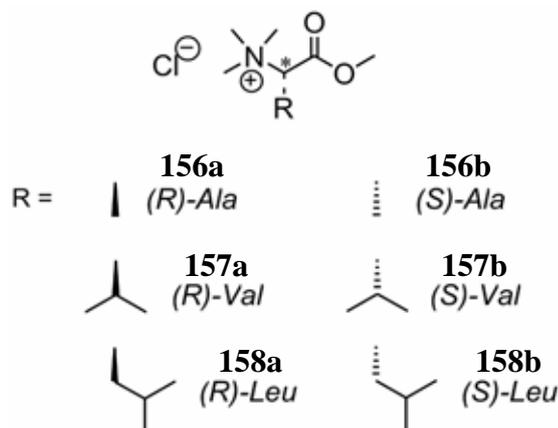


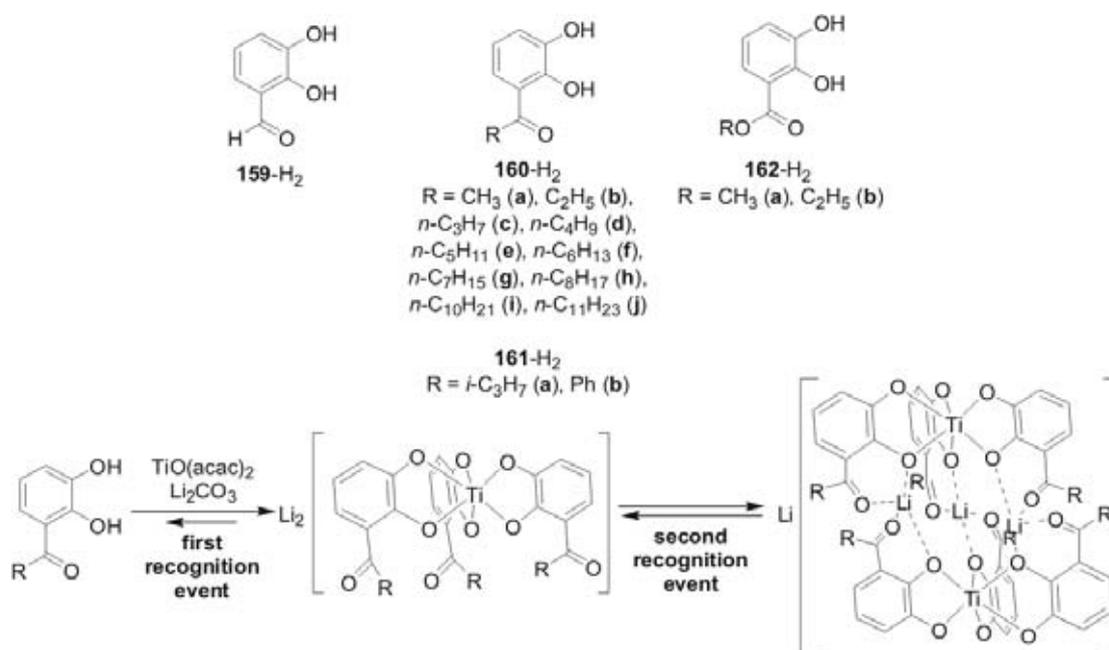
Abbildung 4.27. Chirale Aminosäuresalze, die für die Untersuchung der chiralen Erkennung von supramolekularer Metallkomplexe auf Oberflächen verwendet werden.

Die Ammoniumsalze der Aminosäuren sollen in den Hohlraum der Rhomben eingelagert werden. Da mit dem supramolekularen Komplex höchstwahrscheinlich keine Wechselwirkungen dazu führen können, diese Salze in die Kavität einzulagern, soll die Coulomb-Wechselwirkung des Aminosäurekations mit der Chlorid-Schicht dazu ausgenutzt werden. Der Rhombus fungiert demnach nur als eine Art Schablone, welche die der Hohlraumgröße angepaßten Aminosäuresalze aufgrund ihrer Größe selektiert. Die STM-Untersuchungen an diesem System sind momentan in Durchführung.

4.3.3 Hierarchischer Aufbau von helikalen zweikernigen Titan(IV)-Komplexen^{IV}

Helicate¹⁴⁵ sind vereinfachte metallosupramolekulare Systeme, die eine Untersuchung der grundlegenden Aspekte der Supramolekularen Chemie¹⁴⁶ wie Stereochemie¹⁴⁷ oder dem Mechanismus der Selbstorganisation¹⁴⁸ erlauben. Jedoch gibt es nur wenige Beispiele, bei denen eine hierarchische Selbstorganisation beobachtet werden kann.^{149,150} Hierbei werden durch Iminkondensation und Anwesenheit von geeigneten Metallionen in einem reversiblen thermodynamischen Prozess zweikernige Helicate ausgebildet.

Helicatartige Strukturen wurden auch von *Albrecht et al.* synthetisiert. Dazu wurden verschiedene Catecholate als Liganden in Titan-Komplexen verwendet (Schema 4.13).



Schema 4.13. Titan(IV)-Helicate nach Albrecht et al.

Kristallstrukturuntersuchungen der dargestellten Komplexe zeigen, dass im Festkörper ausschließlich dimere helikale Titan(IV)-Komplexe vorliegen (Abbildung 4.28).

^{IV} Die Ergebnisse sind bereits veröffentlicht in: M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C. A. Schalley, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10371-10387.

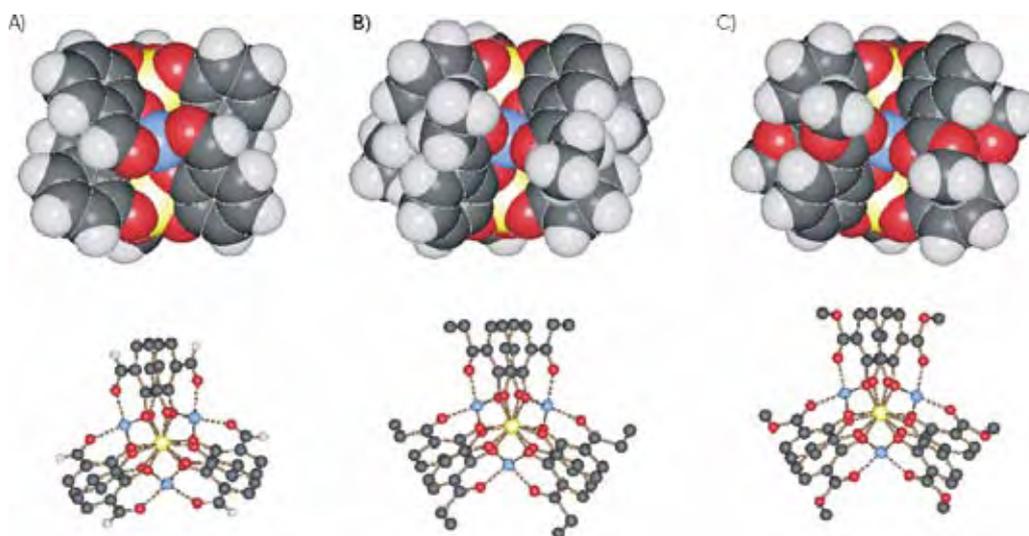


Abbildung 4.28. Kristallstrukturen der monoanionischen Komplexe $[\text{Li}_3(\mathbf{159})_6\text{Ti}_2]^-$ (A), $[\text{Li}_3(\mathbf{160b})_6\text{Ti}_2]^-$ (B) und $[\text{Li}_3(\mathbf{162a})_6\text{Ti}_2]^-$ (C). Es sind jeweils die Seitenansichten (oben) sowie die Aufsichten entlang der Ti-Ti-Achse (unten) dargestellt.

Die Untersuchung der Komplexe mit NMR-Experimenten in Lösung hat ergeben, daß ein Gleichgewicht zwischen dem monomeren und dimeren Ti-Komplex besteht, welches durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden kann. Eine Dimerisierung wird nur beobachtet, wenn das vermittelnde Kation (hier Li^+) die geeignete Größe besitzt. Mit Natrium- bzw. Kalium-Ionen ist eine Dimerisierung nicht möglich. Weiterhin ist die Tendenz zur Dimerisierung bevorzugt, wenn die verbrückenden Lithium-Ionen fest im Helicat gebunden sind. Dies kann durch verschiedene Möglichkeiten erreicht werden: 1.) der monomere Titan-Komplex trägt eine hohe negative Ladung; 2.) es werden nur Lösungsmittel verwendet, die Lithium-Ionen nur schwach oder gar nicht solvatisieren (z.B. Aceton); 3.) die Carbonylfunktion ist ein guter Elektronendonator und kann Li^+ -Ionen dementsprechend gut koordinieren; 4.) der organische Rest an der Carbonylfunktion (bei Keton- bzw. Ester-Catecholaten) besitzt nur einen kleinen sterischen Anspruch. Einige dieser Effekte wirken zu einem gewissen Anteil auch gegeneinander. Beispielsweise besitzt der Aldehyd-Ligand **159** eine geringere Donor-Stärke an der Carbonylfunktion als bei den Keton-Liganden **160a-j**, was die Dimerisierungstendenz abschwächt. Jedoch ist der an der Carbonylfunktion angebundene Rest erheblich kleiner als bei Ketonen, so daß eine Dimerisierung auf diesem Weg bevorzugt ist. Eine detaillierte Untersuchung dieser Effekte kann daher die Möglichkeit zur Steuerung des Dimerisierungsgleichgewichts bieten.

Neben den NMR-Experimenten in Lösung sind die Metallhelicate ebenfalls mit der ESI-FT-ICR-Massenspektrometrie untersucht worden. Geeignete Ionisierungsbedingungen können

dabei ausgenutzt werden, die Situation in Lösung widerzuspiegeln. Analog zu den NMR-Experimenten zeigt sich, daß in Lösung monomere neben dimeren Einheiten vorliegen (Abbildung 4.29).¹⁵¹

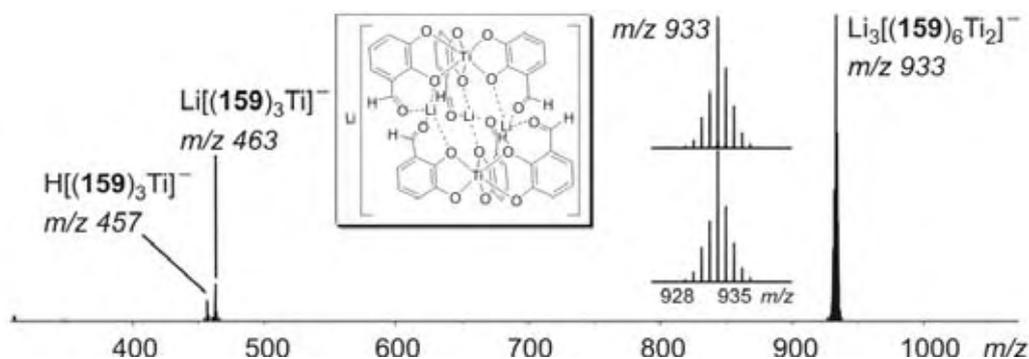


Abbildung 4.29. ESI-FT-ICR-Massenspektrum einer 100 μM Lösung von $\text{Li}_4[(159)_6\text{Ti}_2]^-$ in THF. Neben dem Signal für das Dimer bei $m/z = 933$ sind auch Signale für die monomere Einheit bei $m/z = 457$ sowie $m/z = 463$ zu erkennen.

Als Lösungsmittel für die Helicate wurde THF sowie eine Mischung THF/Methanol = 1:1 verwendet, aus welchen jeweils Massenspektren erhalten worden sind. Zusätzlich zum Signal des Monomers sind Signale mit geringerer Intensität zu beobachten, bei denen das Li^+ -Ion gegen ein Proton ausgetauscht worden ist (vgl. Abbildung 4.29). Die beobachteten Signalintensitäten spiegeln die Konzentrationen der einzelnen Ionen in Lösung semiquantitativ wider, die auch schon mit NMR-Experimenten ermittelt werden konnten. Jedoch kann durch diese Ergebnisse keine quantitative Aussage zu den realen Konzentrationen in Lösung gemacht werden, da die sogenannten ESI *response factors*¹⁵² nicht bekannt sind. Bei härteren Ionisierungsbedingungen steigt die Signalintensität des Monomers erheblich auf Kosten der Signalintensität des Dimers. Dies ist auf die Fragmentierung des Dimers während der Ionisierung zurückzuführen, welche die monomeren Komplexe entstehen läßt.

Neben diesen Experimenten ist es möglich, kinetische Untersuchungen der Prozesse in Lösung durchzuführen, wenn die Geschwindigkeit dieser Prozesse in der Zeitskala des Experiments liegt.¹⁵³ Hierzu ist eine 100 μM Lösung des kristallinen dimeren Komplexes in THF/Methanol = 1:1 untersucht worden, wobei eine relativ langsame Dissoziation des Dimers in das entsprechende Monomer beobachtet werden konnte (Abbildung 4.30). Der Zerfall in die monomeren Einheiten erfolgt durch Anlagerung von Methanolat-Ionen an die Titan(IV)-Ionen der dimeren Komplexe, wobei gleichzeitig Catechol-Liganden verdrängt

werden. Der genaue Mechanismus könnte eventuell durch Doppelresonanz-Experimente erhalten werden, die hier aber nicht durchgeführt wurden.

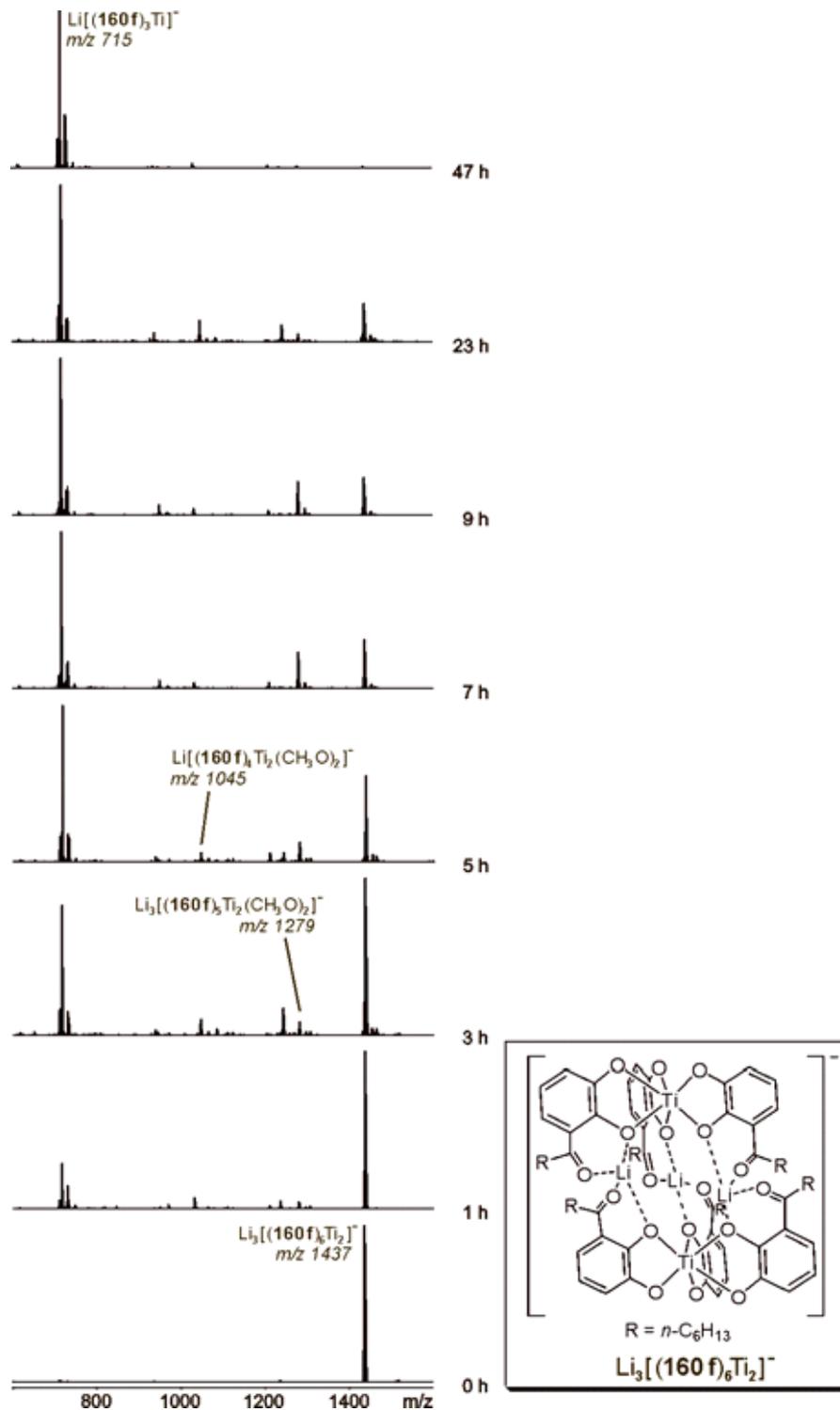


Abbildung 4.30. ESI-FT-ICR-Massenspektren einer $100 \mu\text{M}$ Lösung von $\text{Li}_4[(160\text{f})_6\text{Ti}_2]$ in THF/Methanol = 1:1 im Negativ-Modus nach verschiedenen Zeitintervallen. Anmerkung: die Konzentration der Lösung ist weit unterhalb der Konzentrationen eines NMR-Experiments. Deshalb zerfällt das Dimer letztendlich komplett in zwei monomere Einheiten.

Da die Lösung in THF/Methanol = 1:1 aus dem kristallinen dimeren Komplex $\text{Li}_4[(\mathbf{160f})_6\text{Ti}_2]$ hergestellt wurde, ist im Spektrum anfangs nur das Signal des einfach negativ geladenen dimeren Komplexes zu beobachten. Wenn diese Lösung zwei Tage bei Raumtemperatur gelagert wird, ist das Dimer vollständig in die monomere Einheiten zerfallen. Dieses Ergebnis scheint im Widerspruch mit den von *Albrecht et al.* durchgeführten NMR-Experimenten zu stehen, da dort in diesem Lösungsmittelgemisch ein Gleichgewicht zwischen Monomeren und Dimeren gefunden worden ist. Da jedoch die Konzentration der bei der massenspektrometrischen Untersuchung verwendeten Lösung weit unterhalb der Konzentration bei NMR-Experimenten ist, so ist die Gleichgewichtseinstellung in der sehr verdünnten Lösung nur sehr langsam. Deshalb kann im Massenspektrum nach 47 Stunden ausschließlich die monomere Einheit beobachtet werden.

In einem zweiten Experiment ist die Bildung von heterodimeren Komplexen in einer Mischung aus zwei verschiedenen Homodimeren untersucht worden (Abbildung 4.31). Zu diesem Zweck sind zwei 0.4 mM Lösungen der Komplexe $\text{Li}_2[(\mathbf{160f})_3\text{Ti}]$ und $\text{Li}_2[(\mathbf{160g})_3\text{Ti}]$ in THF/Methanol = 1:1 gemischt und über die Zeit beobachtet worden (Abbildung 4.31a). Zum Vergleich ist das gleiche Experiment in reinem THF als Lösungsmittel durchgeführt worden (Abbildung 4.31b). Aufgrund der ähnlichen Kettenlängen der Alkylreste an der Ketofunktion können gleiche Eigenschaften (insbesondere nahezu gleiche *ESI response factors*) erwartet werden.

Die ESI-Massenspektren, die direkt nach Mischung der beiden Lösungen aufgenommen worden sind, zeigen Signale für die heterodimeren Komplexe, deren Intensitäten jedoch nur knapp über dem Signal-Rausch-Verhältnis liegen (Abbildung 4.31; Spektren bei 0 Minuten). Dies zeigt, daß der Austausch der monomeren Einheiten im Dimer sehr langsam ist, unabhängig von der Art des Lösungsmittels. Interessanterweise zeigt sich im Massenspektrum der THF/Methanol-Mischung ein kompletter Austausch der Catechol-Liganden bei den Monomeren, wo eine statistische 1:3:3:1-Verteilung (A_3 , A_2B , AB_2 , B_3) beobachtet werden kann (Einschub im Spektrum bei 0 Minuten).

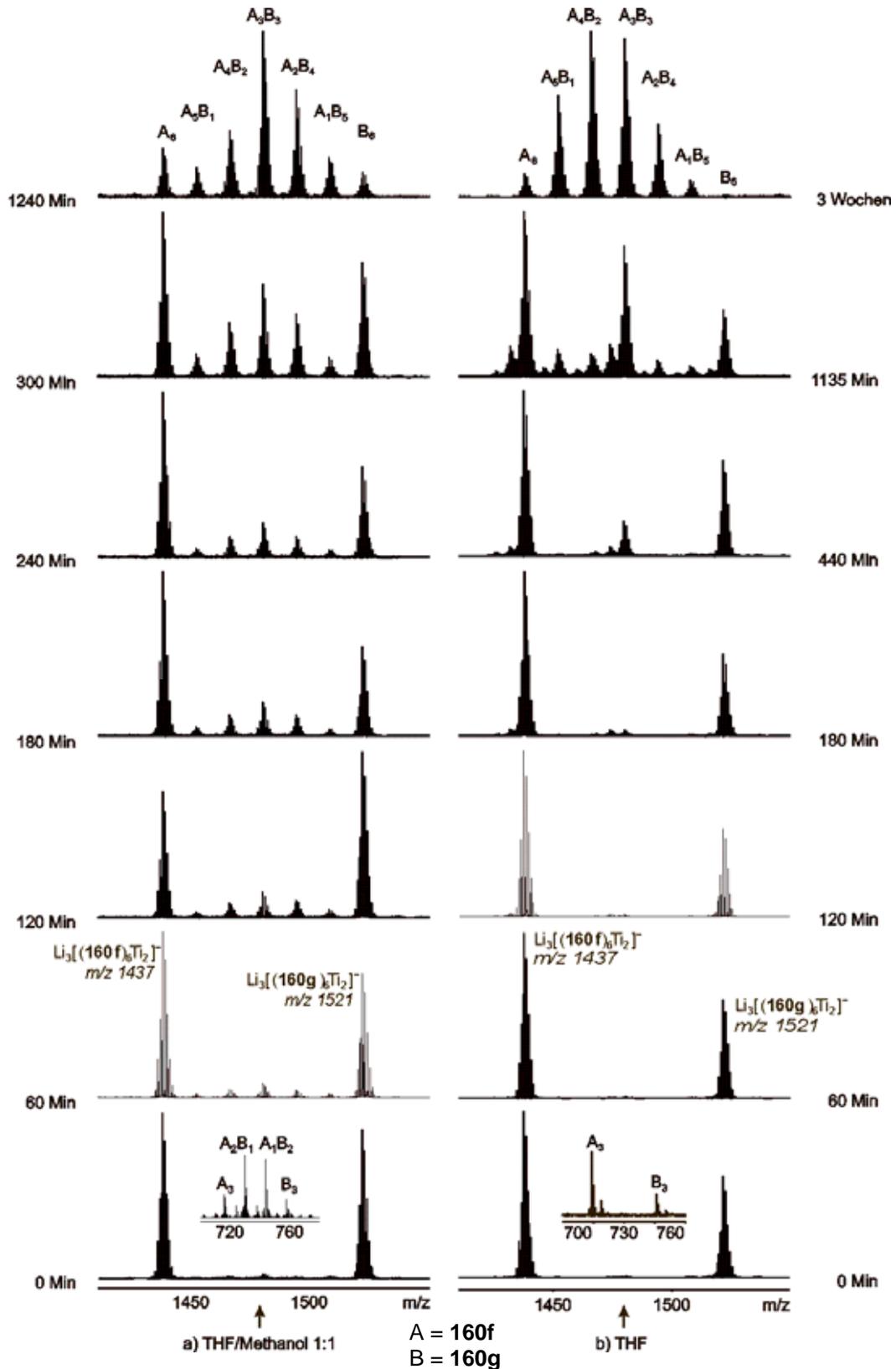


Abbildung 4.31. Darstellung der ESI-FT-ICR-Spektren von 1:1-Mischungen aus $Li_2[(160f)_3Ti]$ und $Li_2[(160g)_3Ti]$ in a) THF/Methanol = 1:1 und b) reinem THF bei Raumtemperatur nach verschiedenen Zeitintervallen. Die Einschübe in den unteren Spektren zeigen den Monomerbereich direkt nach dem Mischen der homodimeren Komplexe. Die Catecholate der Monomere tauschen sich in THF/Methanol = 1:1 schnell aus, wohingegen der Austausch in reinem THF nur sehr langsam ist. Strukturen der Komplexe: vgl. Schema 4.13.

Die Tatsache, daß der Ligandenaustausch in den Monomeren schnell ist, bei den Dimeren jedoch nur die homodimeren Komplexe beobachtet werden können, zeigt, daß die gemessenen Massenspektren die Situation in Lösung widerspiegeln. Dieses Resultat ist nicht auf die Ionisierungsbedingungen zurückzuführen, da eine statistische Verteilung der Monomersignale beobachtet wird. Wären die Ionisierungsbedingungen für das Auftreten der Monomere im Spektrum verantwortlich, d.h. die Monomere würden während der Ionisierung entstehen, so müßten die Signalintensitäten für die Komplexe A_3 und B_3 intensiver sein. Wenn umgekehrt die homodimeren Einheiten aus den monomeren Komplexen während der Ionisierung aufgrund von unspezifischer Aggregation entstehen würden, so müßte eine statistische Verteilung von allen möglichen dimeren Komplexen zu sehen sein. Beides ist hier nicht der Fall. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die beobachteten Monomere und Dimere bereits in Lösung vorliegen.

In reinem THF sind die monomeren Komplexe A_2B und AB_2 kaum zu sehen. Daher muß der Austausch der Catechol-Liganden in diesem Lösungsmittel langsam sein. Aufgrund des Vergleichs mit der Messung in THF/Methanol = 1:1 ist dieser Effekt durch die Zugabe von Methanol zu erklären. Aufgrund der protischen Natur dieses Lösungsmittels wird der Ligandenaustausch beschleunigt, wohingegen in Abwesenheit von Methanol eine deutliche Verlangsamung dieses Prozesses eintritt.

In THF können die erwarteten Heterodimere trotz der langsamen Austauschkinetiken tatsächlich beobachtet werden. Anfangs sind nur die Signale der eingesetzten Homodimere $Li_3[(160f)_6Ti_2]$ bei $m/z = 1437$ und $Li_3[(160g)_6Ti_2]$ bei $m/z = 1521$ zu sehen. Nur eine winzige Spur des Heterodimers $Li_3[(160f)_3(160g)_3Ti_2]$ ist bei $m/z = 1480$ sichtbar. Mit der Zeit gewinnt dieses Signal jedoch an Intensität. Nach 1135 Minuten treten im Spektrum drei sehr intensive Signale für die homodimeren und den heterodimeren Komplex auf. Diese Beobachtung ist mit der Annahme konform, daß der Austausch der Catechol-Liganden sowohl im Dimer als auch im Monomer langsamer ist als der Austausch von kompletten Monomereinheiten. Daher muß das Signal des Heterodimers $Li_3[(160f)_3(160g)_3Ti_2]$ bei $m/z = 1480$ aus zwei homoleptischen Komplexen aufgebaut sein. Nichtsdestotrotz tritt ebenfalls der Austausch der Catecholate ein. Das Spektrum, das nach drei Wochen von der Mischung der Homodimere in THF aufgenommen worden ist, zeigt die statistische Verteilung aller möglichen dimerer Einheiten A_6 , A_5B , A_4B_2 , A_3B_3 , A_2B_4 , AB_5 und B_6 ($A =$ Catechol **160f**, $B =$ Catechol **160g**).

Das gleiche Experiment in THF/Methanol = 1:1 zeigt, daß sowohl der Austausch von monomeren Einheiten als auch von Catechol-Liganden in diesem Lösungsmittelgemisch

schnell ist. Zu anfangs sind die homodimeren Komplexe als dominante Spezies zu beobachten. Mit der Zeit ist jedoch nicht nur das heterodimere Ion $\text{Li}_3[(\mathbf{160f})_3(\mathbf{160g})_3\text{Ti}_2]^-$ bei $m/z = 1480$ zu erkennen, sondern ebenfalls Signale einer statistischen Mischung aller möglichen Dimere zwischen den Signalen der Homodimere. Dieses Verhalten kann nur erklärt werden, wenn angenommen wird, daß die Homodimere in Lösung in die entsprechenden monomeren Einheiten zerfallen, dann einen schnellen Catechol-Austausch eingehen und sich anschließend wieder zu den dimeren Komplexen zusammenlagern. Ein Ligandenaustausch innerhalb der homodimeren Komplexe kann nicht beobachtet werden, was darauf zurückzuführen ist, daß die Catecholate innerhalb des dimeren Komplexes durch die Koordination an die Li^+ -Ionen stark gebunden sind. Wenn jedoch ein Austausch der Catechol-Liganden in den Dimeren möglich wäre, so müßte das Spektrum im Dimerbereich anfangs eine U-förmige Struktur aufweisen, die sich nach und nach zu der Form entwickeln würde, die der statistischen Verteilung entspräche.

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, daß ein tiefer Einblick in den Mechanismus des Austausches im Monomer/Dimer-Gleichgewicht in Lösung mit Hilfe der Massenspektrometrie möglich ist. Die in den kinetischen Experimenten untersuchten Dimere unterscheiden sich bei der Länge der Alkylkette nur um eine Methylengruppe, was NMR-Untersuchungen an diesen System schwierig macht, da sich die Signale im Spektrum überlagern würden. Werden jedoch beide Analysemethoden zu Rate gezogen, werden komplementäre Daten erhalten, die einen tiefen Einblick in das System erlauben.

Neben der Reaktivität in Lösung kann mit Hilfe der Massenspektrometrie ebenfalls die Reaktivität in der Gasphase durch Tandem-MS-Experimente untersucht werden. Hierzu sind neben den homodimeren Ti-Komplexen $\text{Li}_3[(\mathbf{159-162})_6\text{Ti}_2]^-$ auch die entsprechenden Ga-Komplexe $\text{Li}_4[(\mathbf{159})_6\text{Ga}_2]^{2-}$ ($m/z = 491$) und $\text{Li}_3[(\mathbf{159})_6\text{Ga}_2]^{3-}$ ($m/z = 326$) in MS/MS-Experimenten mit Ar als Stoßgas gemessen worden.^{9i,k} Die drei Stufen dieses Experiments sind in Abbildung 5 zu erkennen. Im oberen Spektrum (Abbildung 4.32a) ist das typische Massenspektrum des Komplexes $\text{Li}_4[(\mathbf{159})_6\text{Ti}_2]$ dargestellt. Die Hauptspezies ist das einfach negativ geladene Ion $\text{Li}_3[(\mathbf{159})_6\text{Ti}_2]^-$ bei $m/z = 933$. In der weiteren Untersuchung wird dieses Ion massenselektiert (Abbildung 4.32b), um danach in einem CID-Experiment Kollisionen mit Ar als Stoßgas einzugehen (Abbildung 4.32c). Hierbei zerfällt der homodimere Komplex in die entsprechenden Monomere, wobei ein Monomer die negative Ladung des ehemaligen Dimers übernimmt und das andere Monomer durch Anlagerung eines Li^+ -Ions als nunmehr neutraler Komplex nicht mehr detektiert werden kann. In den MS/MS-Experimenten verhalten sich alle Ti-Komplexe $\text{Li}_3[(\mathbf{159-162})_6\text{Ti}_2]^-$ gleich.

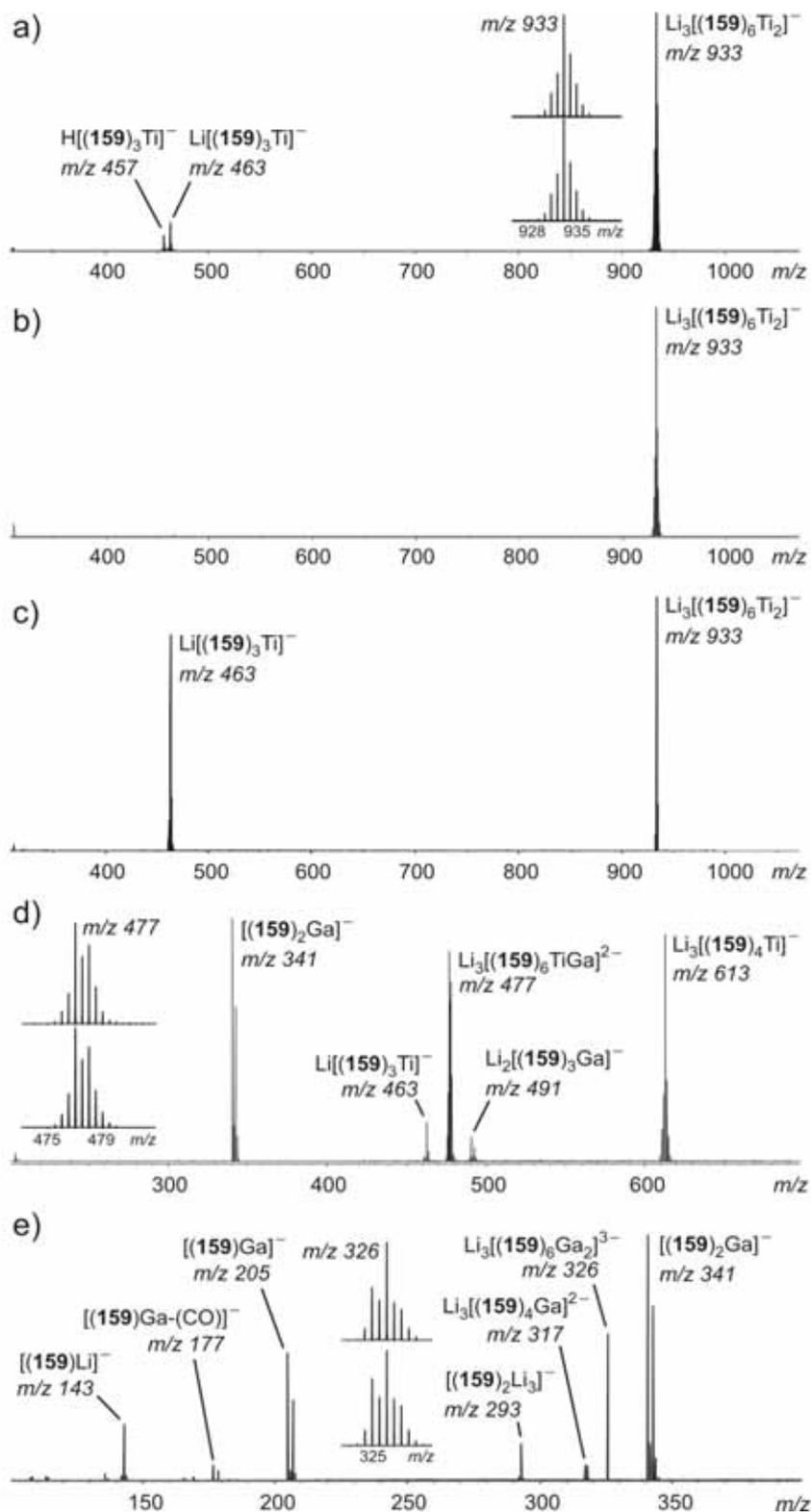
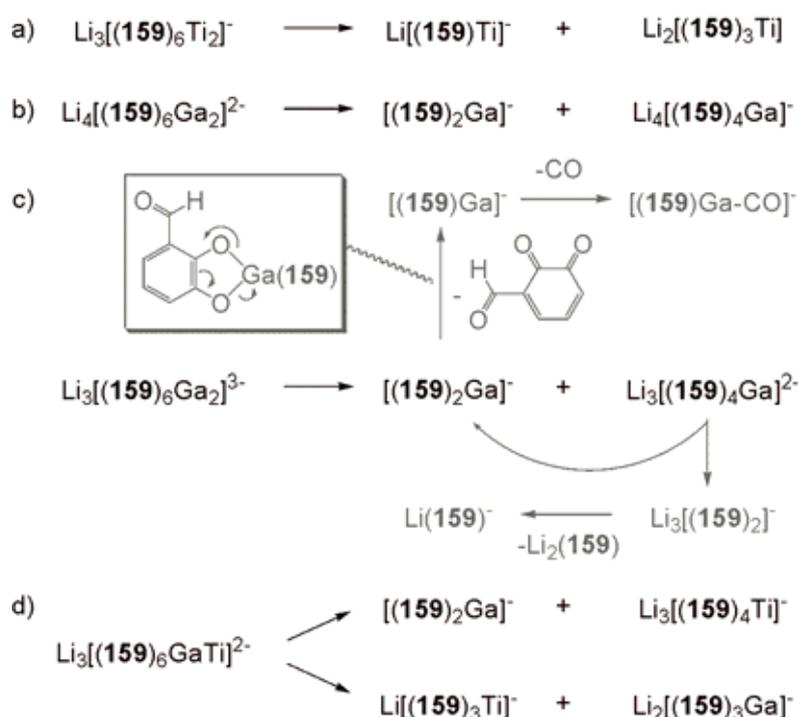


Abbildung 4.32. Die Spektren a-c zeigen die drei Stufen eines MS/MS-Experiments: a) ESI-FT-ICR-Massenspektrum einer Lösung von $\text{Li}_3[(159)_6\text{Ti}_2]^-$ in THF im Negativ-Modus. b) Gleiches Spektrum nach Massenselektion des Dimers $\text{Li}_3[(159)_6\text{Ti}_2]^-$. c) CID-Spektrum des isolierten Ions $\text{Li}_3[(159)_6\text{Ti}_2]^-$ mit Ar als Stoßgas. d) CID-Spektrum des doppelt geladenen heterodimeren Ions $\text{Li}_3[(159)_6\text{GaTi}]^{2-}$. e) CID-Spektrum des dreifach geladenen Ions $\text{Li}_3[(159)_6\text{Ga}_2]^{3-}$. Die Einschübe in den Spektren zeigen jeweils die berechneten (jeweils oben) und die gemessenen Isotopenmuster (jeweils unten). Strukturen der Komplexe: vgl. Schema 4.13.

Abbildung 4.31 gibt ebenfalls die massenspektrometrischen Untersuchungen an dem gemischten Komplex $\text{Li}_3[(\mathbf{159})_6\text{GaTi}]^{2-}$ (Abbildung 4.32d) und dem dreifach geladenen Homodimer $\text{Li}_3[(\mathbf{159})_6\text{Ga}_2]^{3-}$ (Abbildung 4.32e) wieder.

Interessanterweise sind die doppelt und dreifach geladenen Ga-Komplexe $\text{Li}_4[(\mathbf{159})_6\text{Ga}_2]^{2-}$ und $\text{Li}_3[(\mathbf{159})_6\text{Ga}_2]^{3-}$ labiler als die Ti-Komplexe und zerfallen schon bei geringerer Stoßaktivierung. Der Zerfall erfolgt asymmetrisch und erzeugt aus dem Ion $\text{Li}_4[(\mathbf{159})_6\text{Ga}_2]^{2-}$ die Fragmente $\text{Li}_4[(\mathbf{159})_4\text{Ga}]^-$ bei $m/z = 635$ und $[(\mathbf{159})_2\text{Ga}]^-$ bei $m/z = 341$, wobei die beiden Ladungen auf die jeweiligen Fragmente aufgeteilt werden (Schema 4.14). Ähnliche Resultate werden auch bei dem dreifach geladenen Ion $\text{Li}_3[(\mathbf{159})_6\text{Ga}_2]^{3-}$ beobachtet. Hierbei werden die Fragmente $\text{Li}_3[(\mathbf{159})_4\text{Ga}]^{2-}$ bei $m/z = 317$ und $[(\mathbf{159})_2\text{Ga}]^-$ bei $m/z = 341$ gebildet. Die Instabilität des Ions $\text{Li}_3[(\mathbf{159})_6\text{Ga}_2]^{3-}$ ist auf die hohe negative Ladung zurückzuführen, die den Komplex durch Coulomb-Abstoßung destabilisiert und somit einem schnellen Zerfall unterwirft. Dieses Verhalten ist in einem deutlichen Gegensatz zur Stabilität des Ga-Komplexes in Lösung, wo die Ga-Komplexe stabiler als die analogen Ti-Komplexe sind. Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, daß die hohe negative Ladung in Lösung durch Gegenionen sowie Lösungsmittelmoleküle stabilisiert und zusätzliche Bindungsenergie aufgrund von elektro-statischen Wechselwirkungen bereitgestellt wird. In der Gasphase fehlen diese stabilisierenden Effekte, weshalb die Ladungsabstoßung die mehrfach geladenen Komplexe destabilisiert.



Schema 4.14. Fragmentierungen in der Gasphase: a) Einfach geladener homodimerer Titan(IV)-Komplex, b) doppelt und c) dreifach geladener Gallium(III)-Komplex. d) Fragmentierung des doppelt geladenen heterodimeren Gallium(III)/Titan(IV)-Komplexes. Je höher die Ladung des Komplexes ist, desto komplexer wird die Fragmentierung aufgrund Ladungsabstoßung. Die in grau dargestellten Reaktionen zeigen die anschließende Fragmentierung der Primärfragmente. Hervorgehoben ist ein möglicher Mechanismus für den Verlust eines Catechol-Liganden aus dem Ion $[(159)_2\text{Ga}]^-$ (Kasten).

Nun ist es interessant, wie die Fragmentierung des heterodimeren Komplexes $\text{Li}_5[(159)_6\text{GaTi}]$ verläuft. Dazu wurde eine 1:1-Mischung der beiden Homodimere in THF vorbereitet, bis im Gleichgewicht eine statistische Mischung aus $\text{Li}_6[(159)_6\text{Ga}_2]$, $\text{Li}_4[(159)_6\text{Ti}_2]$ und $\text{Li}_5[(159)_6\text{GaTi}]$ vorliegt. Die Ionen des Heterodimers $\text{Li}_3[(159)_6\text{GaTi}]^{2-}$ bei $m/z = 477$ sind isoliert und einem CID-Experiment mit Ar als Stoßgas unterzogen worden. Hierbei zeigt sich, daß dieses gemischte Dimer genau nach den beiden Fragmentierungsmustern verläuft, die für die beiden Homodimere gefunden worden sind.¹⁵⁴ Die unsymmetrische Spaltung in die Ionen $[(159)_2\text{Ga}]^-$ und $\text{Li}_4[(159)_4\text{Ti}]^-$ konkurriert mit der Spaltung in die zwei Monomere $\text{Li}[(159)_3\text{Ti}]^-$ und $\text{Li}_2[(159)_3\text{Ga}]^-$ (Abbildung 4.32d). Beide Monomere sind dort aufgrund Ladungsabstoßung als einfach negativ geladene Ionen zu erkennen. Im Spektrum ist nur eine der beiden möglichen Fragmentierungen des Heterodimers zu beobachten. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß mit der thermodynamisch begünstigten Bildung des Ions $[(159)_2\text{Ga}]^-$ bei $m/z = 341$ eine Spezies mit einer vollständig gefüllten Elektronenhülle entstanden ist. Die Komplexität der Fragmentierungsmuster und die anschließenden Zerfälle der Primärfragmente steigen mit der Anzahl der Ladungen innerhalb

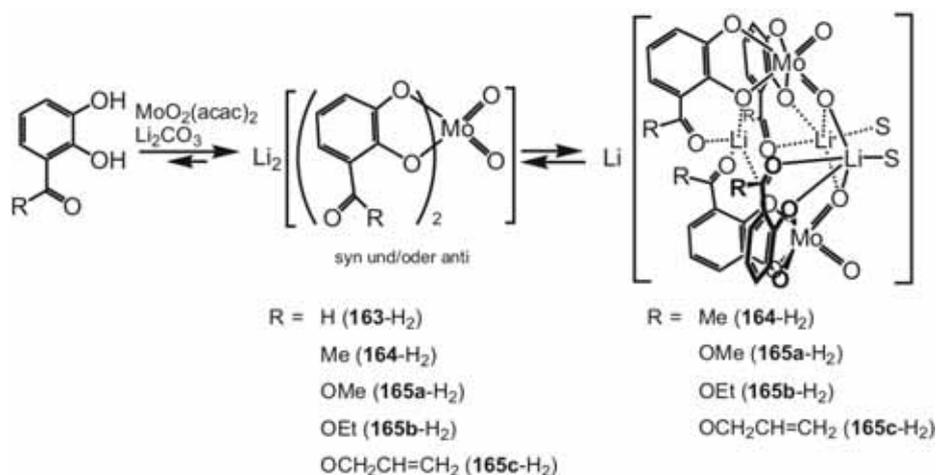
des Komplexes. Daher ist der Fragmentierungsweg der dimeren Komplexe durch die Ladungstrennung bestimmt.

Diese Gasphasen-Experimente zeigen einen deutlichen Unterschied in der Reaktivität von Titan- und Gallium-Komplexen. Stabilitätsunterschiede von mehrfach geladenen Ionen in Lösung und in der Gasphase können durch die Abwesenheit der Gegenionen erklärt werden. Daher zeigen die Gasphasen-Experimente deutlich, daß die Umgebung der zu untersuchenden Ionen nicht einfach vernachlässigt werden darf und signifikant in die Eigenschaften der zu untersuchenden Spezies eingreift.

4.3.4 *cis*-Dioxodicatecholmolybdän(VI)-Komplexe im Lithium-Ionen-vermittelten Monomer-Dimer-Gleichgewicht^V

Dimerisierungen und Oligomerisierungen von kleinen oder großen Bausteinen spielen in der supramolekularen Chemie eine wichtige Rolle. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Bausteinen sind groß, wenn sowohl die geometrische als auch die elektronische Struktur der Einheiten komplementär zueinander sind. In vielen Fällen findet eine Dimerisierung statt, wenn die zwei komplementären monomeren Einheiten homochiral sind.^{155,156}

Albrecht et al. haben bei der Untersuchung des hierarchischen Aufbaus¹⁵⁷ dinuklearer Helicate¹⁵⁸ durch Lithium-Ionen festgestellt, daß das Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Spezies von verschiedenen Faktoren wie Lösungsmittel, Ladung des Komplexes oder der Donorstärke der Carbonylgruppe beeinflusst werden kann.¹⁵⁹ Dieses Prinzip des hierarchischen Aufbaus von helicatartigen Komplexen wurde von *Albrecht et al.* auf die Bildung dinuklearer Molybdän(VI)-Komplex angewendet. Hierbei konnte festgestellt werden, daß zwei Catechol-Liganden in einer monomeren Einheit ausreichend sind, um Helicate auszubilden. Dabei nehmen die Dioxo-Einheiten am Metallion aktiv im Dimerisierungsprozess teil (Schema 4.15).



Schema 4.15. Hierarchischer Aufbau dinuklearer Molybdän(VI)-Helicate $\text{Li}[(163-165)_4\text{Li}_3(\text{MoO}_2)_2] \cdot 2 S$ ($S =$ Lösungsmittelmolekül; *acac* = acetylacetonat).

Eine Dimerisierung von Mo(VI)-Komplexen mit Aldehyd-funktionalisierten Catechol-Liganden ist nicht beobachtet worden. Werden allerdings Ester- oder Keton-funktionalisierte Catecholate als Liganden verwendet, kann die Dimerbildung sowohl im Festkörper

^V Die Ergebnisse sind bereits veröffentlicht in: M. Albrecht, M. Baumert, J. Klankermayer, M. Kogej, C. A. Schalley, R. Fröhlich, *Dalton Trans.* **2006**, 4395-4400.

(Kristallstrukturuntersuchung) als auch in Lösung (NMR-Experimente) nachgewiesen werden. *Albrecht et al.* konnten die Dimerisierungstendenz der Catechol-Liganden durch NMR-Experimente in der Reihenfolge Ester > Keton > Aldehyd festlegen. Im Dimer besitzen beide monomeren Einheiten die gleiche Konfiguration. Wenn sich diese Einheiten zum Dimer zusammenfinden, erinnert der Dimerisierungsprozess an die Bildung eines Apfels aus zwei Teilen des *Coupe du Roi*.¹⁵⁵ Im Unterschied zum Apfel ist das gebildete Dimer jedoch chiral.

In Abbildung 4.33a ist das ESI-FT-ICR-Massenspektrum des Aldehyd-funktionalisierten Mo-Komplexes dargestellt. Neben dem sehr intensiven Signal des Dimers $[(\text{MoO}_2)_2\mathbf{163}_4+3\text{Li}]^-$ bei $m/z = 821$ ist ebenfalls ein sehr intensives Signal für das Monomer $[(\text{MoO}_2)\mathbf{163}_2+\text{Li}]^-$ bei $m/z = 407$ zu beobachten. Durch unspezifische Aggregation, ein Phänomen, das im ESI-Prozess nicht selten auftritt, werden auch größere Spezies wie das Trimer $[(\text{MoO}_2)_3\mathbf{163}_6+5\text{Li}]^-$ bei $m/z = 1235$ und das Tetramer $[(\text{MoO}_2)_4\mathbf{163}_8+7\text{Li}]^-$ bei $m/z = 1650$ erhalten. Die Intensität dieser Signale nimmt jedoch mit steigendem Molekulargewicht stark ab, weshalb das Signal für die tetramere Spezies nur knapp über dem Signal/Rausch-Verhältnis liegt. In diesem Spektrum sind weiterhin die Hydrolyseprodukte des Dimers $[(\text{MoO}_2)\text{O}(\text{MoO}_2)\mathbf{163}_2+\text{Li}]^-$ bei $m/z = 551$, Trimers $[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_2)\mathbf{163}_4+3\text{Li}]^-$ bei $m/z = 965$ und Tetramers $[(\text{MoO}_2)_3\text{O}(\text{MoO}_2)\mathbf{163}_6+7\text{Li}]^-$ bei $m/z = 1380$ zu erkennen. *Albrecht et al.* waren in der Lage, das Hydrolyseprodukt des Ethylester-funktionalisierten Dimers während der Synthese isolieren und durch Kristallstrukturanalyse charakterisieren. Aus dem Massenspektrum kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, ob die beobachteten Hydrolyseprodukte während der Synthese, der Probenvorbereitung oder des ESI-Prozesses aufgrund wasserhaltiger Lösungsmittel entstanden sind.

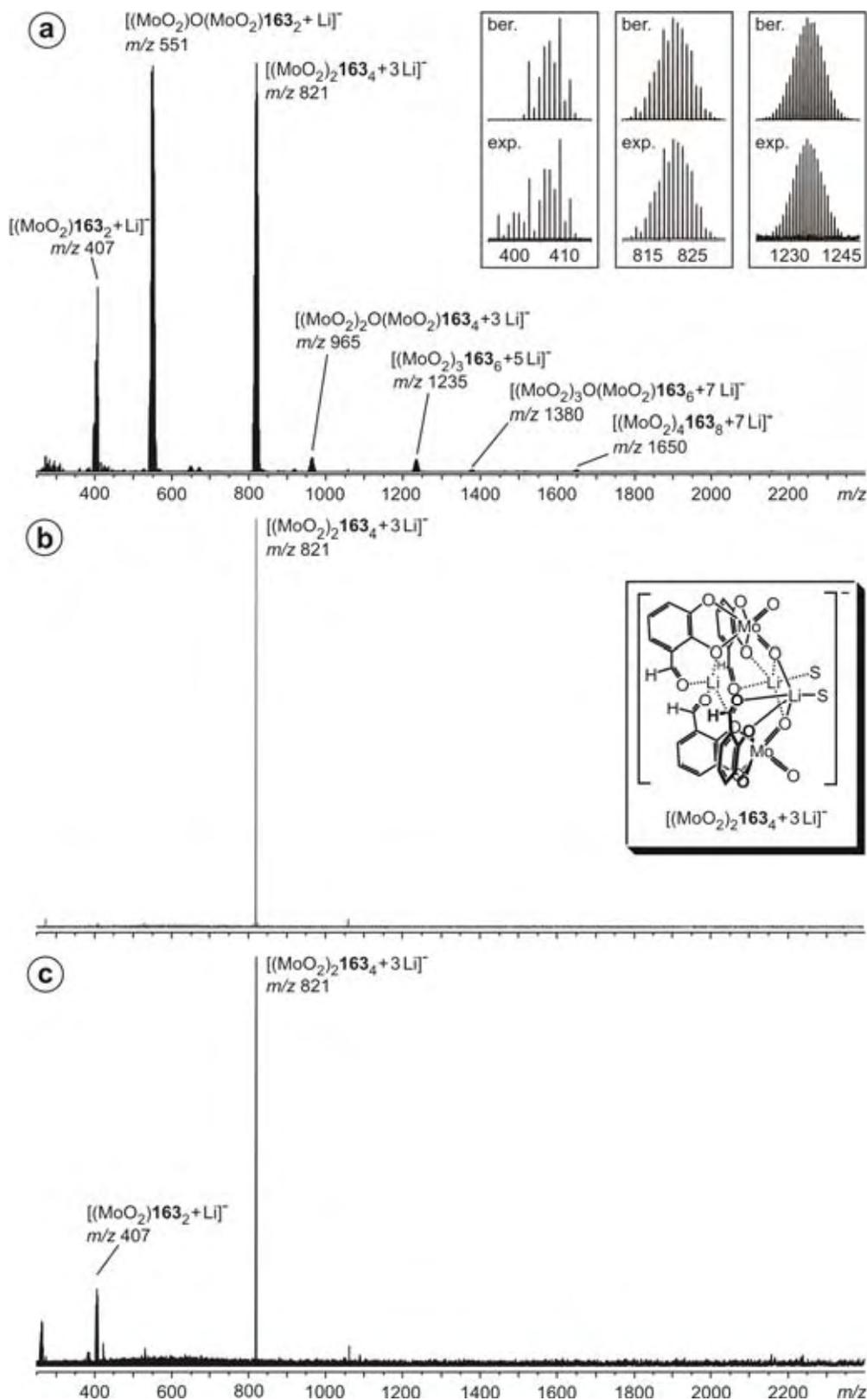


Abbildung 4.33. ESI-FT-ICR-Spektren einer 100 μM Lösung des Komplexes $[(\text{MoO}_2)_2\text{163}_4 + 4\text{Li}]$ in THF im Negativ-Modus. a) Übersichtsspektrum (die Einschübe im Spektrum zeigen jeweils die berechneten und gemessenen Isotopenmuster des Monomers (links), Dimers (Mitte) und Trimers (rechts)). b) Isolierung des Dimers $[(\text{MoO}_2)_2\text{163}_4 + 3\text{Li}]^-$ bei $m/z = 821$. c) CID-Spektrum des Dimers $[(\text{MoO}_2)_2\text{163}_4 + 3\text{Li}]^-$ mit Argon als Stoßgas.

Die Reaktivität des Dimers in der Gasphase kann durch CID-Experimente untersucht werden (Abbildung 4.33b,c). Hierzu wurde das Dimer $[(\text{MoO}_2)_2\mathbf{163}_4+3\text{Li}]^-$ bei $m/z = 821$ in der Meßzelle des FT-ICR-Massenspektrometers massenselektiert und anschließend einem CID-Experiment mit Argon als Stoßgas unterworfen. Hierbei stellt sich heraus, daß das Dimer nach der Stoßaktivierung in die monomeren Einheiten zerfällt.

Ein CID-Experiment mit dem im Spektrum beobachteten Trimer ist in Abbildung 4.34 dargestellt. Nach der Kollision mit Argon zerfällt das Ion unter Verlust eines Li^+ -Ions in die dimere Einheit $[(\text{MoO}_2)_2\mathbf{163}_4+3\text{Li}]^-$ sowie das Monomer $[(\text{MoO}_2)\mathbf{163}_2+\text{Li}]^-$. Dieses Resultat zeigt, daß das Signal des Trimers aus dem dimeren Ion besteht, an welches sich eine monomere Einheit (höchstwahrscheinlich durch unspezifische Aggregation) angelagert hat. Die Stärke der Bindung des Monomers an das Dimer ist schwächer als die Bindungsenergie der monomeren Einheiten im Dimer, weshalb nach der Stoßaktivierung dieses Fragmentierungsverhalten zu erkennen ist.

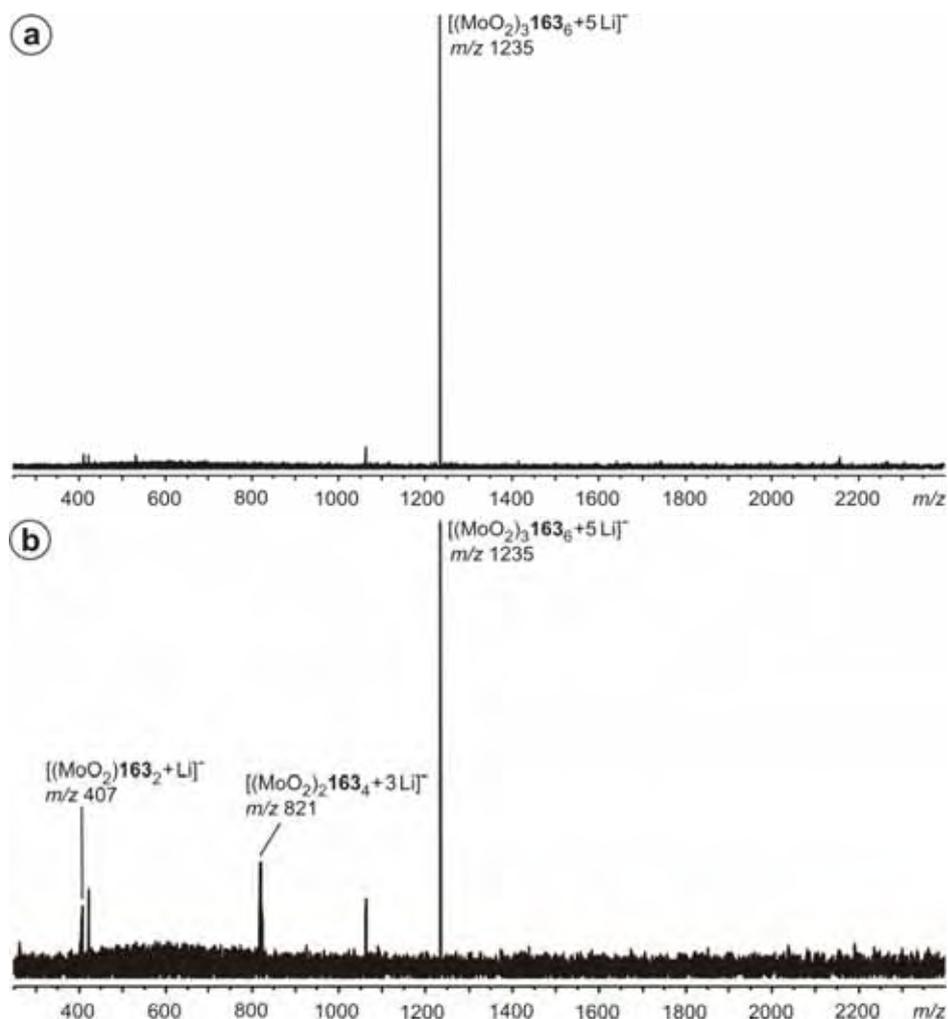


Abbildung 4.34. a) Isolierung des Signals für den trimeren Komplex $[(\text{MoO}_2)_3\mathbf{163}_6+5\text{Li}]^-$ bei $m/z = 1235$. b) CID-Spektrum des isolierten Trimer Signals mit Argon als Stoßgas.

4. Spezieller theoretischer Teil

Die Untersuchung des Keton-funktionalisierten Mo-Komplexes zeigt ein ähnliches Resultat wie für den Aldehyd-funktionalisierten Mo-Komplex (Abbildung 4.35).

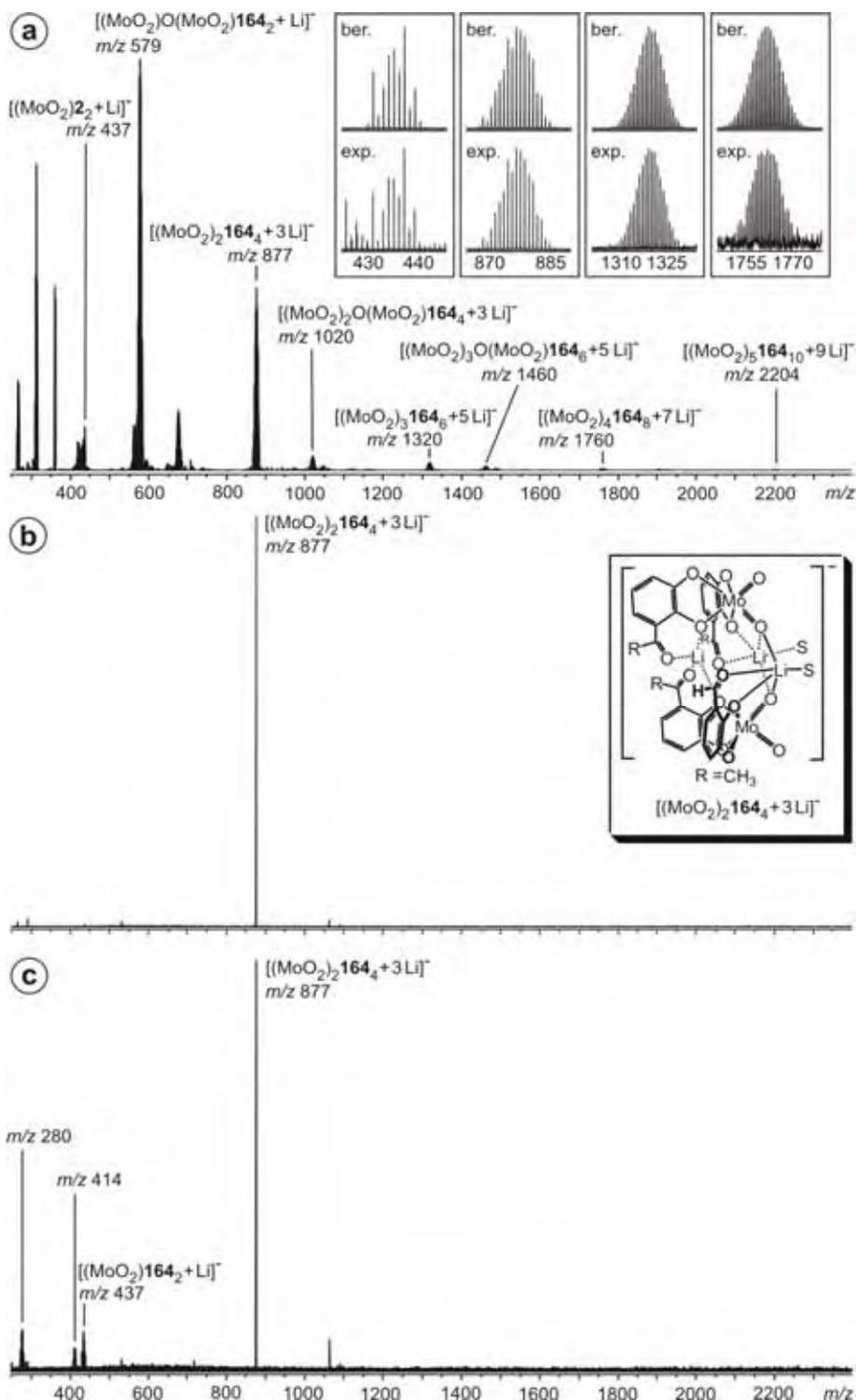


Abbildung 4.35. ESI-FT-ICR-Spektren einer 100 μM Lösung des Komplexes $[(\text{MoO}_2)_2\text{164}_4 + 4\text{Li}]$ in THF im Negativ-Modus. a) Übersichtsspektrum (die Einschübe im Spektrum zeigen jeweils die berechneten und gemessenen Isotopenmuster des Monomers, Dimers, Trimers und Tetramers). b) Isolierung des Dimer-Signals $[(\text{MoO}_2)_2\text{164}_4 + 3\text{Li}]^-$ bei $m/z = 877$. c) CID-Spektrum des Dimers $[(\text{MoO}_2)_2\text{164}_4 + 3\text{Li}]^-$ mit Argon als Stoßgas.

Das intensivste Signal des Spektrums ist auf das Hydrolyseprodukt der dimeren Spezies zurückzuführen. Die Herkunft dieser Spezies ist wie im ersten Fall nicht eindeutig nachzuweisen; es könnte während der Synthese, der Probenvorbereitung oder des ESI-Prozesses entstanden sein. Analog zur Aldehyd-funktionalisierten Spezies zerfällt das Dimer unter Verlust eines Li^+ -Ions in die entsprechenden monomeren Einheiten (Abbildung 4.35b,c). Die oligomeren Einheiten (Trimer, Tetramer, Pentamer) aus dem Übersichtsspektrum (Abbildung 4.35a) sind höchstwahrscheinlich wieder durch unspezifische Aggregation entstanden. Analog zu Abbildung 4.34b zerfällt das Keton-funktionalisierte Trimer in die dimere Einheit $[(\text{MoO}_2)_2\mathbf{164}_4+3\text{Li}]^-$ sowie das Monomer $[(\text{MoO}_2)\mathbf{164}_2+\text{Li}]^-$. Die größte Tendenz zur Ausbildung von Li^+ -verbrückten dimeren Mo-Komplexen zeigt der Ester-funktionalisierte Mo-Komplex (Abbildung 4.36a). Das intensivste Signal des Spektrums ist auf das einfach negativ geladene Dimer $[(\text{MoO}_2)_2(\mathbf{165a})_4+3\text{Li}]^-$ bei $m/z = 941$ zurückzuführen. Das entsprechende monomere Ion $[(\text{MoO}_2)(\mathbf{165a})_2+\text{Li}]^-$ bei $m/z = 467$ liegt dagegen nur in geringer Intensität vor. Ebenfalls mit einer geringen Intensität ist das Hydrolyseprodukt des Dimers $[(\text{MoO}_2)\text{O}(\text{MoO}_2)(\mathbf{165a})_2+\text{Li}]^-$ bei $m/z = 611$ zu sehen. Analog zu den bereits betrachteten Mo-Komplexen ist auch in diesem Spektrum eine unspezifische Aggregation in der Bildung oligomerer Einheiten zu erkennen.

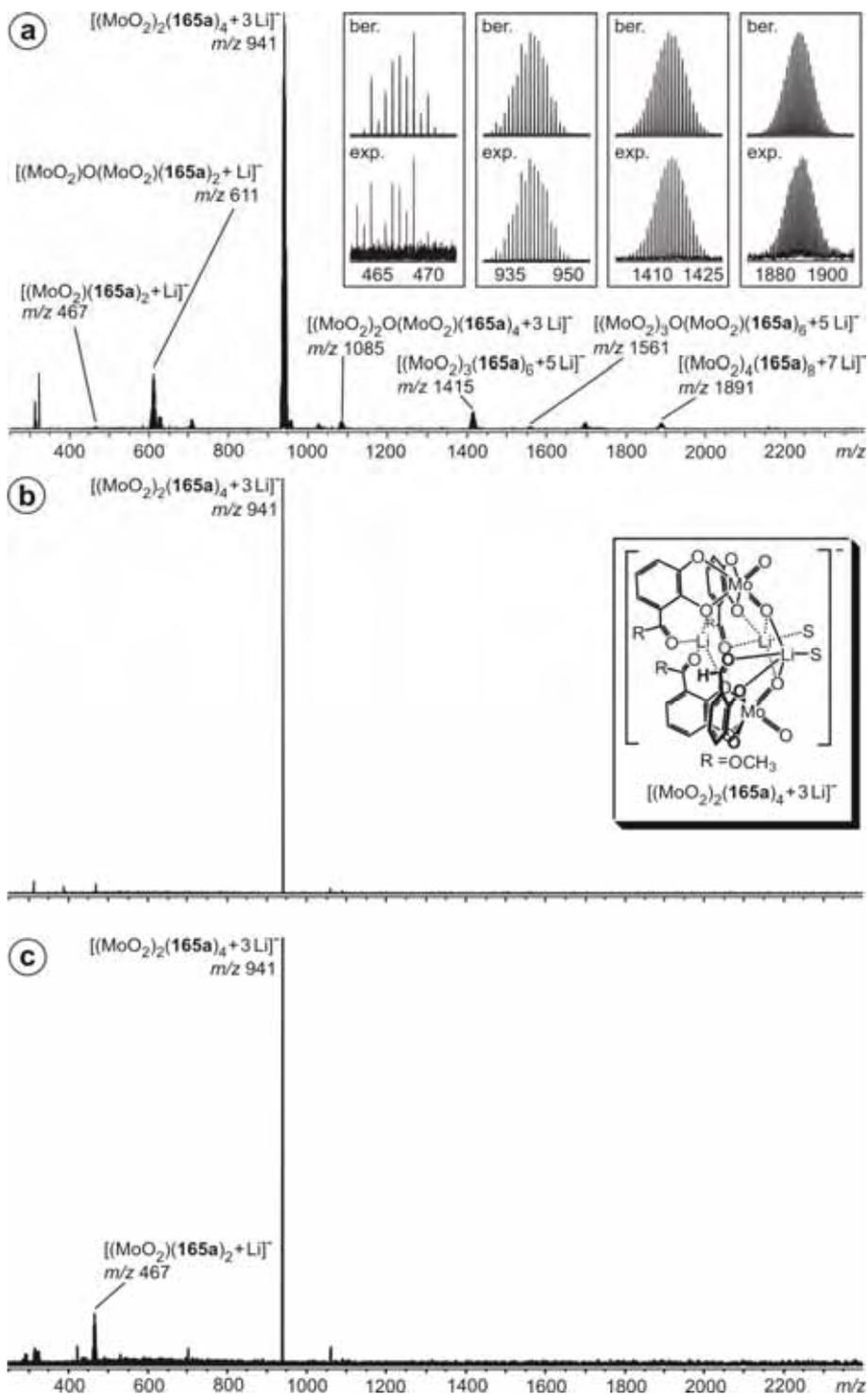


Abbildung 4.36. ESI-FT-ICR-Spektren einer 100 μM Lösung des Komplexes $[(\text{MoO}_2)_2(\mathbf{165a})_4 + 4\text{Li}]$ in THF im Negativ-Modus. a) Übersichtsspektrum (die Einschübe im Spektrum zeigen jeweils die berechneten und gemessenen Isotopenmuster des Monomers, Dimers, Trimers und Tetramers). b) Isolierung des Dimers $[(\text{MoO}_2)_2(\mathbf{165a})_4 + 3\text{Li}]^-$ bei $m/z = 941$. c) CID-Spektrum des Dimers $[(\text{MoO}_2)_2(\mathbf{165a})_4 + 3\text{Li}]^-$ mit Argon als Stoßgas.

Der Nachweis, daß die gefundenen dimeren Mo-Komplexe in Lösung entstanden sind und nicht während des ESI-Prozesses, kann durch ein Mischungsexperiment belegt werden.

Hierbei lassen sich ebenfalls Aussagen über die Kinetik des Liganden- bzw. Monomer-Austauschs treffen. In Abbildung 4.37 ist das zeitabhängige Mischungsexperiment zwischen $[(\text{MoO}_2)_2\mathbf{163}_4+4\text{Li}]$ und $[(\text{MoO}_2)_2\mathbf{164}_4+4\text{Li}]$ zu sehen.

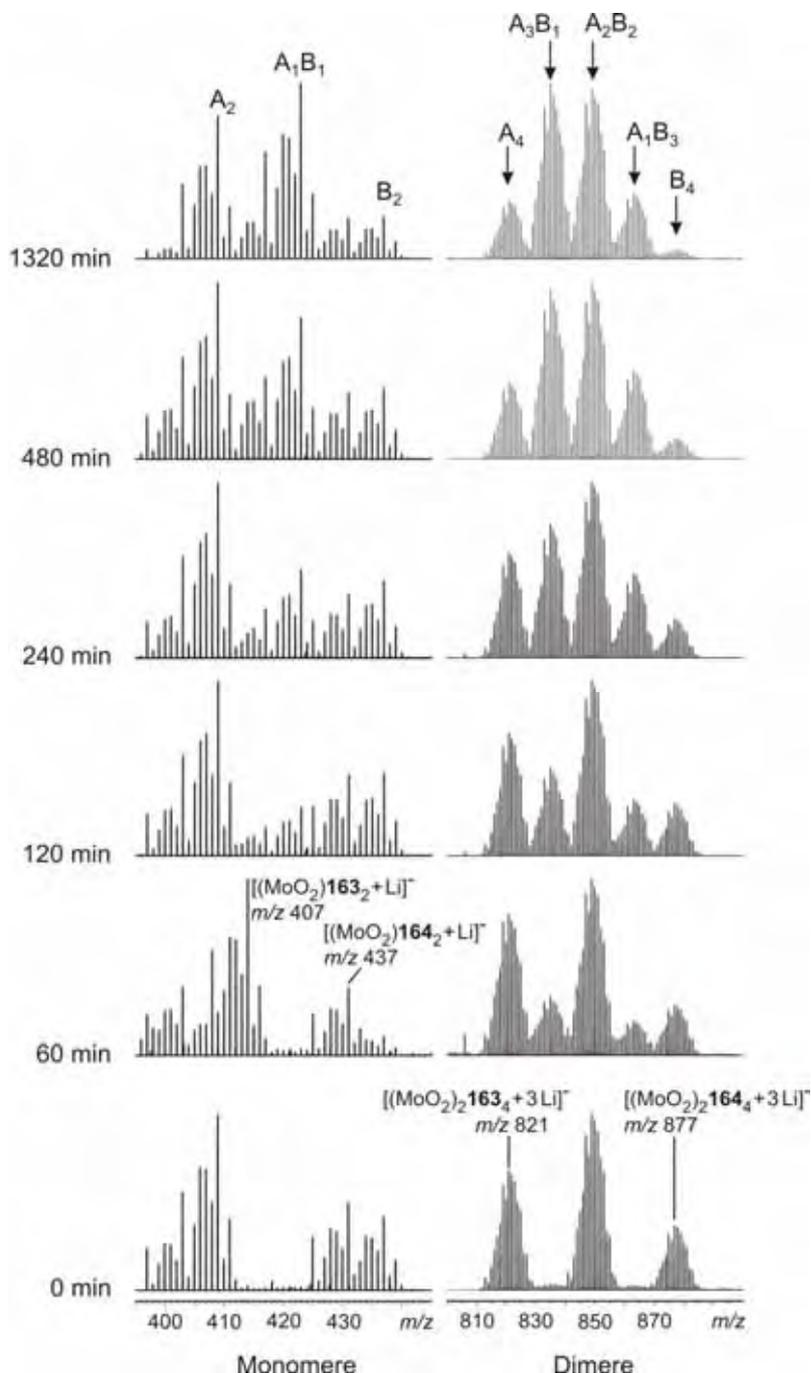


Abbildung 4.37. ESI-FT-ICR-Spektren einer Mischung der Komplexe $[(\text{MoO}_2)_2\mathbf{163}_4+4\text{Li}]$ und $[(\text{MoO}_2)_2\mathbf{164}_4+4\text{Li}]$ in THF im Negativ-Modus (Konzentration der Lösung: $100 \mu\text{M}$). Der sofortige Nachweis des gemischten Dimers $[(\text{MoO}_2)_2\mathbf{163}_2\mathbf{164}_2+3\text{Li}]$ bei $m/z = 849$ zeigt, daß sich das Heterodimer bereits in Lösung gebildet hat. Weiterhin ist ein Ligandenaustausch in den einzelnen Spektren zu beobachten, der deutlich langsamer abläuft als der Austausch der Monomereinheiten. Strukturen der Komplexe: vgl. Schema 4.15.

Direkt nach der Probenvorbereitung kann das gemischte Dimer $[(\text{MoO}_2)_2\mathbf{163}\mathbf{164}_2+3\text{Li}]^-$ bei $m/z = 849$ nachgewiesen werden. Dies bedeutet, daß sich das Heterodimer bereits in Lösung durch einen Austausch der monomeren Einheiten gebildet hat. Weiterhin ist in den Spektren ein Ligandenaustausch der eingesetzten Mo-Komplexe zu beobachten, der etwa nach einer Stunde einsetzt. Direkt nach der Probenvorbereitung kann weder in den Monomeren noch in den Dimeren ein Austausch der einzelnen Liganden beobachtet werden. Mit zunehmender Zeit tritt der Ligandenaustausch (ab ca. 60 Minuten) auf, bis schließlich eine statistische Verteilung der einzelnen Liganden erreicht ist.

Analog zu den Titan-Helicaten (siehe Abschnitt 4.3.3) kann mit einem ESI-FT-ICR-Massenspektrometer die Situation in Lösung aufgeklärt werden. Die zu untersuchenden drei Komplexe mit den unterschiedlichen Catechol-Liganden (Aldehyd, Ester, Keton) sind in THF gelöst worden, einem nicht-kompetitiven Lösungsmittel, welches trotz der möglichen Koordination der Lösungsmittelmoleküle an die Li^+ -Ionen nicht in der Lage ist, die dimeren Komplexe zu dissoziieren. In den MS-Experimenten kann ebenfalls ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht beobachtet werden. Die Tendenz zu einer Dimerisierung wird vor allem von den Ester-funktionalisierten Molybdän-Komplexen gezeigt.

4.3.5 Erkennung von Alkoholen durch einen Titan(IV)-Komplex in der hochverdünnten Gasphase^{VI}

In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Albrecht* ist der chirale Titan(IV)-Chelatkomplex **166** (Abbildung 4.38), der drei Catechol-Einheiten als Liganden trägt, massenspektrometrisch untersucht worden.

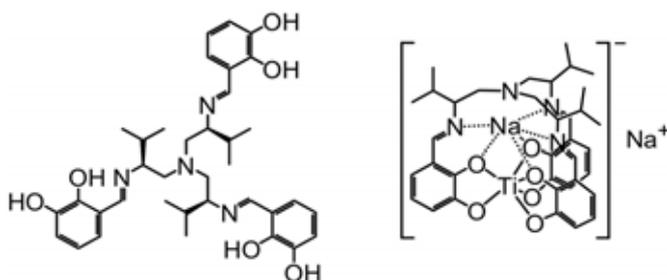


Abbildung 4.38. Chiraler TREN-Ligand **166** (links) und der gebildete Titan-Komplex $\text{Na}[\text{Na}(\mathbf{166})\text{Ti}]$ (rechts).

Das ESI-FT-ICR-Massenspektrum einer 100 μM Lösung des Titan(IV)-Komplexes $\text{Na}[\text{Na}(\mathbf{166})\text{Ti}]$ in THF im Negativmodus zeigt (Abbildung 4.39a), daß nur eine Spezies in der Gasphase vorliegt. Hierbei handelt es sich um den einfach negativ geladenen Ti-Komplex $[\text{Na}(\mathbf{166})\text{Ti}]^-$ bei $m/z = 697$. Der Nachweis dieser Verbindung wird neben der Messung der exakten Masse durch den Vergleich des Isotopenmusters der gemessenen Verbindung mit dem berechneten Isotopenmuster des Titan(IV)-Komplexes aufgrund des natürlichen Vorkommens der Isotope erbracht. Bei $m/z = 1395$ ist das Dimer $[\text{((}\mathbf{166}\text{)Ti)}_2 + 2\text{Na} + \text{H}]^-$ zu erkennen, das durch die im Titan(IV)-Komplex enthaltenen Kationen verbrückt wird.

^{VI} Die Ergebnisse sind zur Veröffentlichung eingereicht: M. Albrecht, S. Burk, R. Stoffel, A. Lüchow, R. Fröhlich, M. Kogej, C. A. Schalley, *Chem. Eur. J.* **2006**.

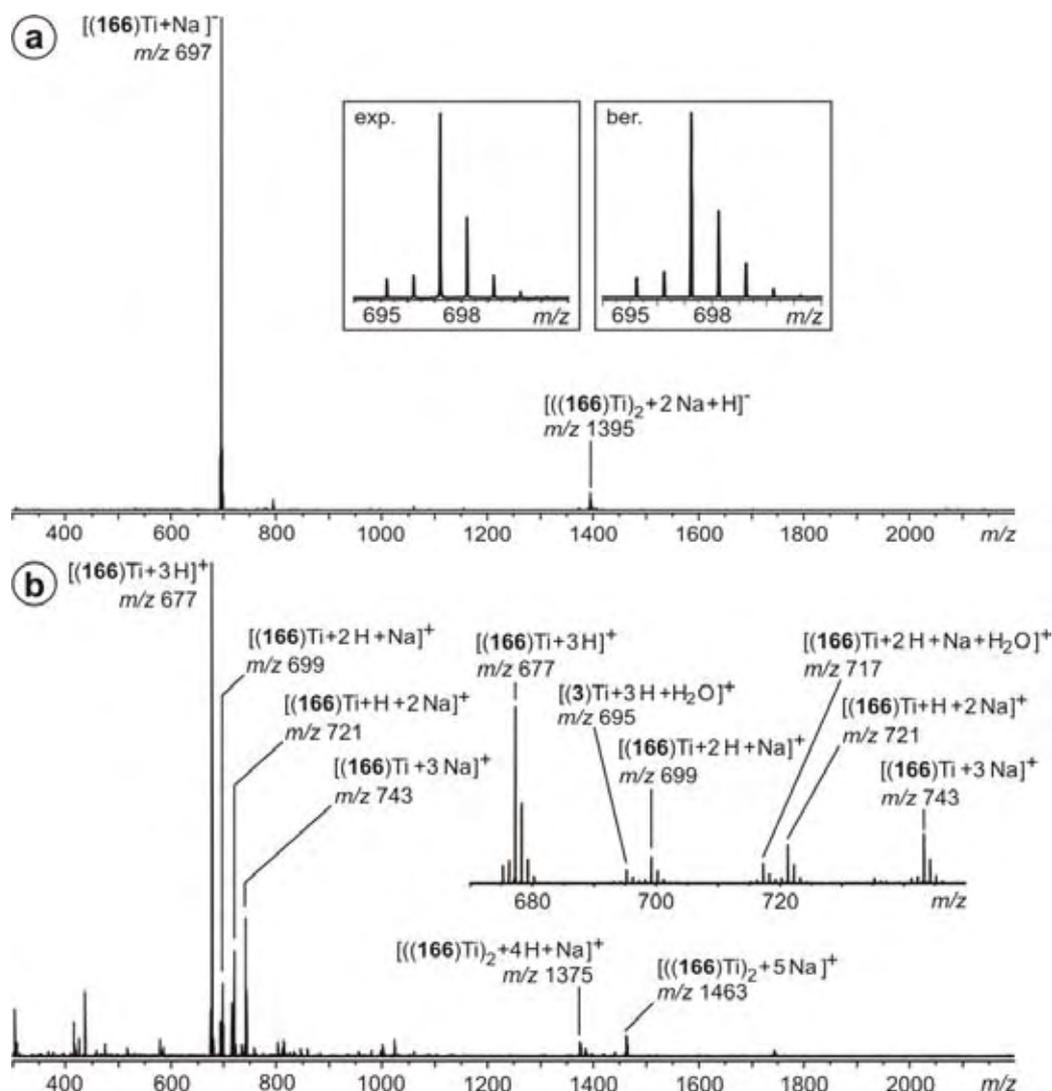


Abbildung 4.39. a) ESI-FT-ICR-Massenspektrum einer 100 μM Lösung des Ti-Komplexes in THF (Negativ-Modus). Der Einschub zeigt das gemessene sowie das berechnete Isotopenmuster des Monomers $[\text{Na}(\mathbf{166})\text{Ti}]^-$; b) ESI-FT-ICR-Massenspektrum einer 100 μM Lösung des Ti-Komplexes in THF (Positiv-Modus). Die Vergrößerung zeigt den m/z -Bereich von 670-750.

Im positiven Modus treten mehrere Signale auf, die darauf zurückzuführen sind, daß der dianionische Komplex $[(\mathbf{166})\text{Ti}]^{2-}$ mit mehreren positiven Gegenionen vorliegt (Abbildung 4.39b). Dabei entsteht der dreifach protonierte Komplex $[(\mathbf{166})\text{Ti}+3\text{H}]^+$ bei $m/z = 677$, dessen Protonen schrittweise gegen Natrium-Ionen ausgetauscht werden können. Hieraus ergeben sich Signale für die gemessenen Ionen $[(\mathbf{166})\text{Ti}+2\text{H}+\text{Na}]^+$ bei $m/z = 699$, $[(\mathbf{166})\text{Ti}+\text{H}+2\text{Na}]^+$ bei $m/z = 721$ und $[(\mathbf{166})\text{Ti}+3\text{Na}]^+$ bei $m/z = 743$.

Wasserreste im Lösungsmittel THF führen zu weiteren Signalen, die in der Vergrößerung von Abbildung 4.38b zu erkennen sind. Hierbei wird noch ein Wassermolekül an das Ion angelagert. Die entstehenden Signale für die Spezies $[(\mathbf{166})\text{Ti}+3\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^+$ sowie $[(\mathbf{166})\text{Ti}+2\text{H}+\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]^+$ sind bei $m/z = 695$ und $m/z = 717$ zu beobachten. Im oberen

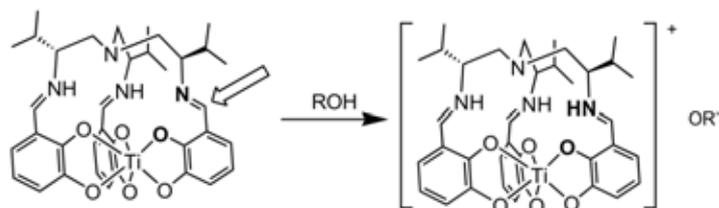
Massenbereich sind dimere Einheiten zu erkennen, die ebenfalls über die in den Ti-Komplexen enthaltenen Kationen verbrückt sind. So lassen sich die Ionen $[((166)\text{Ti})_2+4\text{H}+\text{Na}]^+$ bei $m/z = 1375$ und $[((166)\text{Ti})_2+5\text{Na}]^+$ bei $m/z = 1462$ identifizieren.

Es läßt sich ein sehr interessanter Effekt beobachten, wenn verschiedene Alkohole zu der Lösung des Titan-Komplexes in THF zugegeben werden. Hierbei sind die Alkohole Methanol, Ethanol, 2-Propanol und *tert*-Butanol verwendet worden. Eine Übersicht der erhaltenen Spektren ist in Abbildung 4.40 zu sehen.

Hierbei zeigt sich, daß neben dem einfach negativ geladenen Ion $[(166)\text{Ti}+\text{Na}]^-$ bei $m/z = 697$ ein zusätzliches Signal zu erkennen ist, das auf die Komplexbildung mit dem jeweiligen Alkohol zurückzuführen ist. Diese Komplexbildung ist insofern ungewöhnlich, da Lösungsmittelmoleküle normalerweise während der Ionisierung und dem Transfer der Probe von der Lösung in die Gasphase vollständig durch Verdampfen entfernt werden. Da in den Spektren dennoch ein Alkohol-Komplex zu erkennen ist, muß der jeweilige Alkohol an den Komplex relativ stark gebunden sein.

Beim Wechsel des Alkohols von Methanol über Ethanol und 2-Propanol zu *tert*-Butanol ist aufgrund unterschiedlicher Signalintensitäten festzustellen, daß verschiedene Alkohole unterschiedlich stark am Titan(IV)-Komplex anbinden. Der Verlauf der Signalintensitäten spiegelt die Tendenz der pK_S -Werte der verwendeten Alkohole wider (pK_S -Werte der verwendeten Alkohole in Wasser: Methanol 15.49; Ethanol 15.90; 2-Propanol 16.57; *tert*-Butanol 16.84).¹⁶⁰ Die Signalintensitäten können sich aber auch mit der zunehmenden Größe der zugegebenen Alkohole korrelieren lassen. Ob nun die Acidität oder sterische Effekte den Intensitätsverlauf der Signale begründen, wurde in einem zusätzlichen Experiment geprüft. Hierzu wurden zwei Messungen durchgeführt, wobei jeweils ein Enantiomer eines chiralen Alkohols ((*R*)-2-Butanol und (*S*)-2-Butanol) zu einer Lösung des Titan(IV)-Komplexes zugegeben wurde. Die beiden Enantiomere unterscheiden sich aufgrund ihrer Chiralität einzig in ihrem sterischen Anspruch, jedoch nicht in ihrer Acidität. Da in beiden Massenspektren kein Unterschied in den Signalintensitäten der Alkohol-Komplexe beobachtet wurde, kann nur die Acidität der Alkohole den Verlauf der Signalintensitäten in den Spektren erklären (vgl. Abbildung 4.40).

Aufgrund des pK_S -Werts ist Methanol saurer als alle anderen Alkohole. Gleichzeitig bildet Methanol mit dem Titan(IV)-Komplex das intensivste Signal im Massenspektrum. Dies kann durch einen Protonentransfer vom Alkohol auf den Titan-Komplex erklärt werden (Schema 4.16).



Schema 4.16. Protonenübertragung vom Alkohol zur Iminfunktion des Titan-Komplexes.

Da die anderen Alkohole größere pK_S -Werte als Methanol besitzen, liefern sie in den Massenspektren mit dem Titan(IV)-Komplex Signale geringerer Intensität. Mit Hilfe der Massenspektrometrie kann demnach ein Einblick in das Protonierungsgleichgewicht in Lösung erhalten werden.

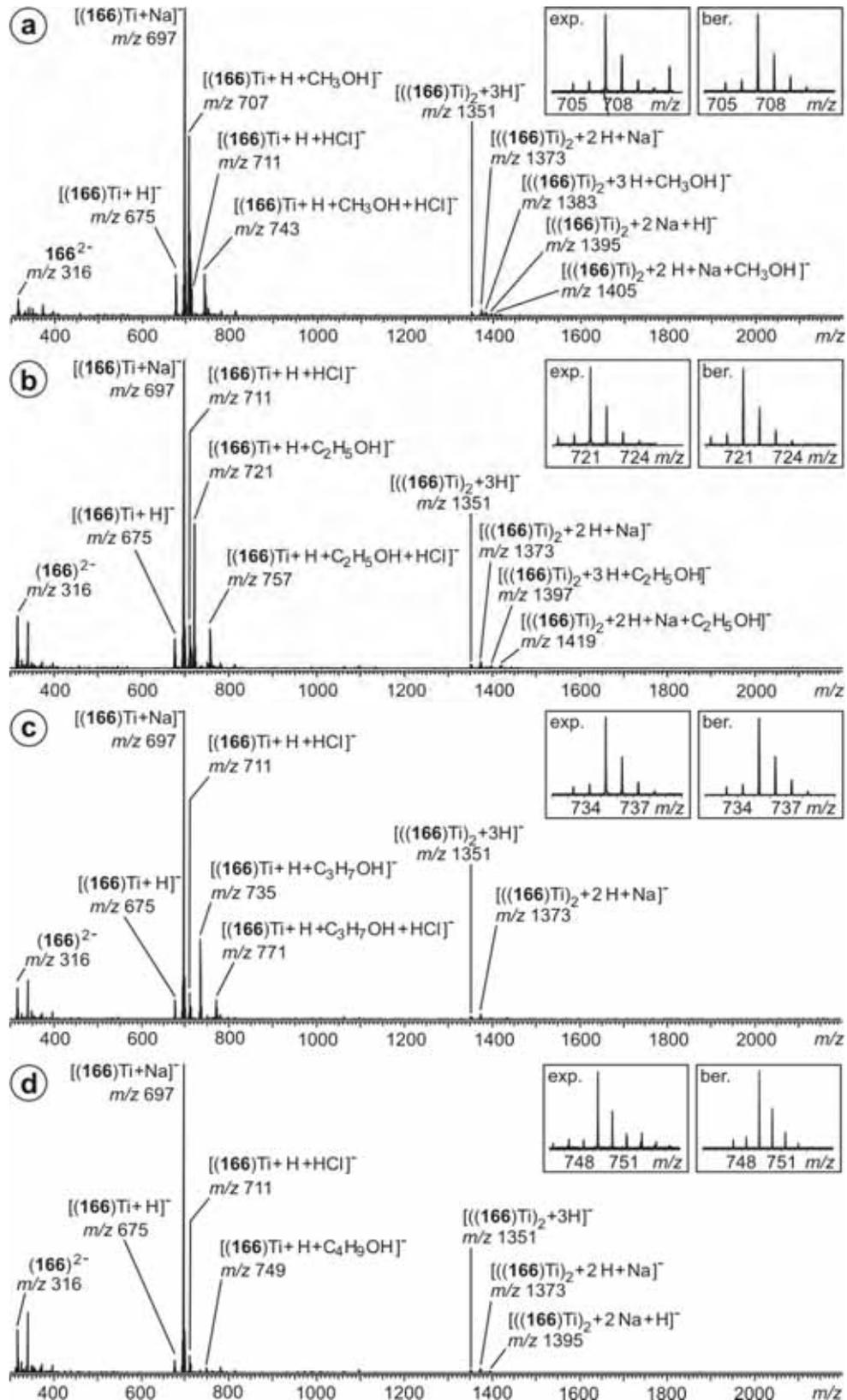


Abbildung 4.40. Übersicht der ESI-FT-ICR-Massenspektren einer 100 μM Lösung des Ti-Komplexes $\text{Na}[\text{Na}(^{166}\text{Ti})]$ in THF (Negativ-Modus) mit den verschiedenen Alkoholen: a) Methanol; b) Ethanol; c) 2-Propanol; d) tert-Butanol. Hierbei wurde jeweils die gleiche Stoffmenge der jeweiligen Alkohole zu der Lösung des Titan(IV)-Komplexes hinzugefügt. Die Einschübe zeigen jeweils die gemessenen sowie die berechneten Isotopenmuster der Alkohol-Komplexe.

4.3.6 Stabilitäten dimerer Münzmetallkomplexe in der hochverdünnten Gasphase

Metalldimere aus Kupfer(I)-, Silber(I) oder Gold(I)-Ionen sind aufgrund von d^{10} -Wechselwirkungen,¹⁶¹ d.h. der Wechselwirkung von abgeschlossenen Schalen, sehr interessante Einheiten und werden daher in vielen experimentellen¹⁶² und theoretischen^{162c+d,163} Arbeiten behandelt.

Die untersuchten Metallkomplexe, die von *Niecke et al.* synthetisiert worden sind, bestehen aus dimeren Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-Komplexen, die von jeweils zwei Phosphanchelatliganden koordiniert sind (Abbildung 4.41).

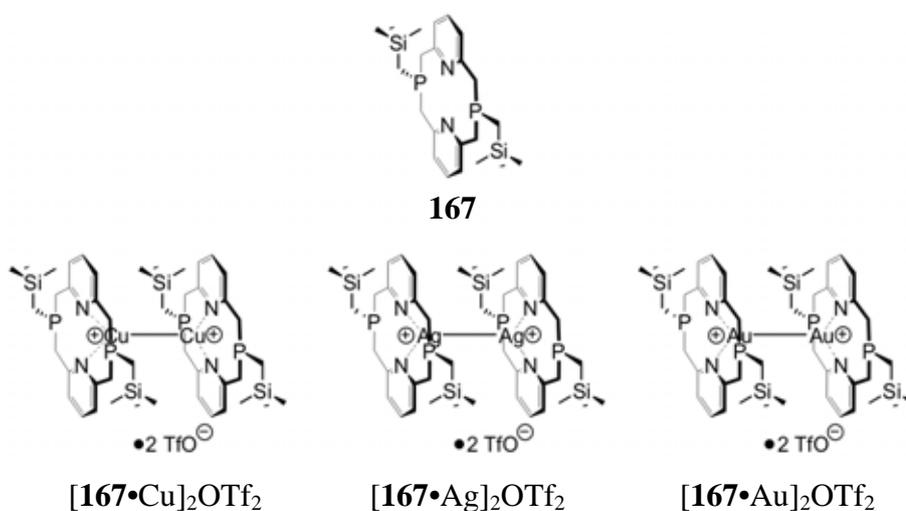


Abbildung 4.41. Dimere Cu(I)-, Ag(I)- und Au(I)-Komplexe nach Niecke et al.

In den abgebildeten dimeren Münzmetallkomplexen werden aufgrund der Wechselwirkung von abgeschlossenen Schalen die Bindungen der relativ nah beieinander liegenden Metallkationen relativ schwach sein. Dennoch ist es mit Hilfe eines ESI-FT-ICR-Massenspektrometers gelungen, die analytische Charakterisierung der Metallkomplexe durchzuführen (Abbildung 4.42).¹⁰⁵

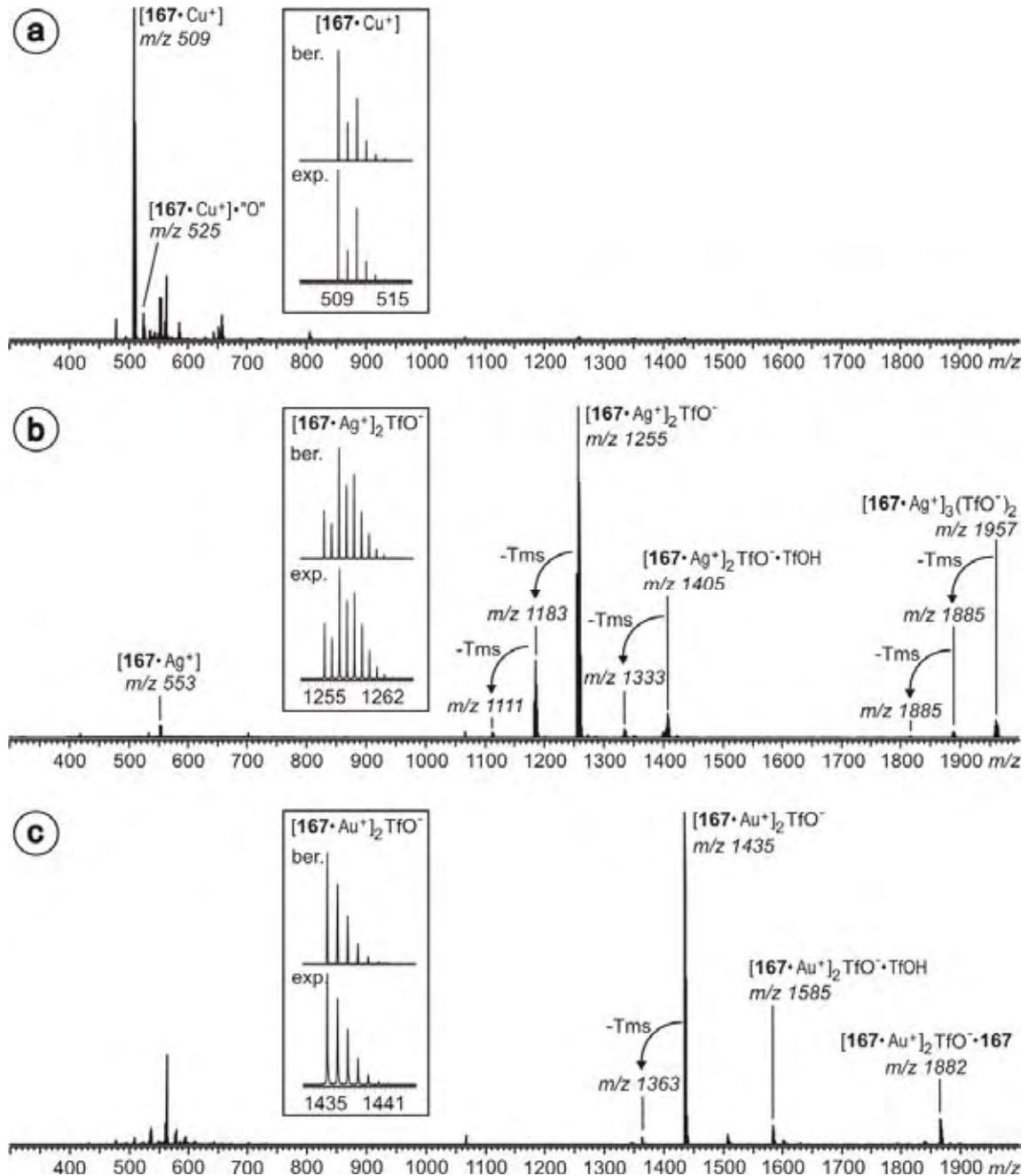


Abbildung 4.42. ESI-FT-ICR-Massenspektren einer frisch präparierten 100 μM Lösung von a) $[167\cdot\text{Cu}^+]_2(\text{TfO}^-)_2$, b) $[1\cdot\text{Ag}^+]_2(\text{TfO}^-)_2$ und c) $[1\cdot\text{Au}^+]_2(\text{TfO}^-)_2$ in Aceton (Tms = Trimethylsilyl). In den Einschüben ist das berechnete Isotopenmuster (jeweils oben) mit dem entsprechenden gemessenen Isotopenmuster (jeweils unten) dargestellt.

Mit Aceton ist bei der Messung ein relativ schwach koordinierendes Lösungsmittel verwendet worden, welches nicht in der Lage sein sollte, die Metall-Metall-Bindung zu spalten und dadurch die monomeren Komplexe zu erzeugen. Dennoch kann im Fall des Kupfer-Komplexes keine dimere Einheit $[167\cdot\text{Cu}^+]_2\text{TfO}^-$ bei $m/z = 1167$ beobachtet werden; allein die monomere Einheit $[167\cdot\text{Cu}^+]$ bei $m/z = 509$ wird beobachtet. Weiterhin sind im Spektrum

Verunreinigungen zu erkennen, die sich zum Teil auf die Oxidation des Kupfer-Komplexes zurückführen lassen, wie das Signal $[167\bullet\text{Cu}^+]\bullet\text{O}^-$ bei $m/z = 525$ zeigt.

Im Fall der Silber- und Gold-Komplexe lassen sich die dimeren Komplexe $[167\bullet\text{Ag}^+]_2\text{TfO}^-$ bei $m/z = 1257$ bzw. $[167\bullet\text{Au}^+]_2\text{TfO}^-$ bei $m/z = 1435$ nachweisen. Wenn die Probenlösung über ein paar Tage altert, werden im Spektrum ebenfalls die monomeren Komplexe als Zerfallsprodukte des Dimers detektiert. Dies bedeutet, daß Aceton wider Erwarten in der Lage ist, die dimeren Metallkomplexe in die monomeren Einheiten zu spalten. Die unbesetzte Koordinationsstelle am Metallzentrum kann in Lösung nun von einem Lösungsmittelmolekül besetzt werden, welches sich beim Transfer von der Lösung in die Gasphase einfach durch Verdampfen entfernen läßt. Dementsprechend können die einfach positiv geladenen monomeren Metallkomplexe in den Massenspektren beobachtet werden. Wenn die Koordination des Acetons an das Metallion für die Abwesenheit des dimeren Kupfer-Komplexes verantwortlich ist, so sollten schwächer koordinierende Lösungsmittel wie Dichlormethan oder Tetrahydrofuran den Nachweis des Kupfer-Dimers erlauben. Da jedoch in diesen Lösungsmitteln auch nur die monomeren Einheiten beobachtet werden konnten, läßt sich ableiten, daß der Kupfer(I)-Komplex keine Dimerisierungstendenz aufweist bzw. die Stabilität eines evtl. gebildeten dimeren Kupfer(I)-Komplexes sehr gering ist.

Wenn bei den dimeren Silber- und Gold-Komplexen härtere Ionisierungsbedingungen angewendet werden, treten während der Ionisierungsprozesse bereits Fragmentierungsprodukte auf. Sind die Bedingungen so gewählt, daß eine sanfte Ionisierung gewährleistet ist, bilden die dimeren Metallkomplexe die dominierenden Signale in den jeweiligen Massenspektren. Bereits eine kleine Änderung in der Härte der Bedingungen reicht aus, um die monomeren Metallkomplexe als intensive Signale im Spektrum zu beobachten. Für die Fragmentierung des dimeren Gold-Komplexes müssen im Vergleich mit dem Silber-Dimer härtere Ionisierungsbedingungen gewählt werden. Bei gleichen Ionisierungsbedingungen kann der Zerfall des Gold-Komplexes noch nicht beobachtet werden, während die Fragmentierung des Silber-Komplexes bereits eingesetzt hat. Zusammen mit der Beobachtung, daß im Fall des Kupfer-Komplexes keine dimeren Einheiten beobachtet werden können, läßt sich ein Trend in der Stabilität der Metalldimere ausmachen, die von Kupfer über Silber bis Gold ansteigt.

Wenn nun Acetonitril als Lösungsmittel in der Messung verwendet wird, finden sich im Spektrum Signale wieder, die für die Bildung von Metallkomplexen sprechen, bei denen ein Cyanid-Ion als Ligand am Metallzentrum gebunden ist (Abbildung 4.43). Dabei werden zwei unterschiedliche dimere Cyanid-Komplexe erhalten: $[\mathbf{167}\cdot\mathbf{M}^+]_2\text{CN}^-$ (M = Cu: $m/z = 1044$; M = Ag: $m/z = 1132$; M = Au: $m/z = 1312$) und $[\mathbf{167}\cdot\mathbf{M}^+]_2\cdot\mathbf{M}(\text{CN})_2^-$ (M = Cu: $m/z = 1133$; M = Ag: $m/z = 1265$; M = Au: $m/z = 1535$). Die Bildung dieser Komplexe konnte von *Niecke et al.* mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nicht beobachtet werden. Weitere NMR-Experimente nach Zugabe eines Cyanid-Salzes zeigten jedoch, daß die in der massenspektrometrischen Untersuchung beobachteten Cyanid-Komplexe ebenfalls in Lösung gebildet werden. Daher kann das Cyanid-Ion CN^- , das sich nun als Ligand im Metallkomplex wiederfindet, nicht aus einem Lösungsmittelmolekül unter C-C-Bindungsbruch¹⁶⁴ entstanden sein, sondern muß von Cyanid-Verunreinigungen im Lösungsmittel stammen. Da die Konzentration der Probe bei einer massenspektrometrischen Untersuchung viel kleiner ist als bei NMR-Experimenten, kann ein Großteil der Probe im MS-Experiment mit der Verunreinigung im Lösungsmittel abreagieren und somit relativ einfach detektiert werden. Im NMR-Experiment reagiert nur ein sehr kleiner Teil des Analyten mit der Verunreinigung, so daß hierbei das entstehende Nebenprodukt neben dem Analyten kaum nachgewiesen werden kann.

Neben dem Auftreten der Cyanid-Komplexe spiegeln die Messungen ebenfalls den Stabilitätstrend der Dimere wider. Zum einen wird hier das Signal für den dimeren Kupfer-Komplex $[\mathbf{167}\cdot\text{Cu}^+]_2\text{TfO}^-$ nicht beobachtet, wohingegen die Signale der analogen Silber- und Gold-Dimere $[\mathbf{167}\cdot\text{Ag}^+]_2\text{TfO}^-$ und $[\mathbf{167}\cdot\text{Au}^+]_2\text{TfO}^-$ sogar intensiver sind als die der entsprechenden Cyanid-Komplexe. Ein Vergleich der Signalintensitäten zwischen $[\mathbf{167}\cdot\text{Ag}^+]_2\text{TfO}^-$ und $[\mathbf{167}\cdot\text{Au}^+]_2\text{TfO}^-$ zeigt, daß der dimere Gold-Komplex der stabilste der hier gemessenen Verbindungen ist.

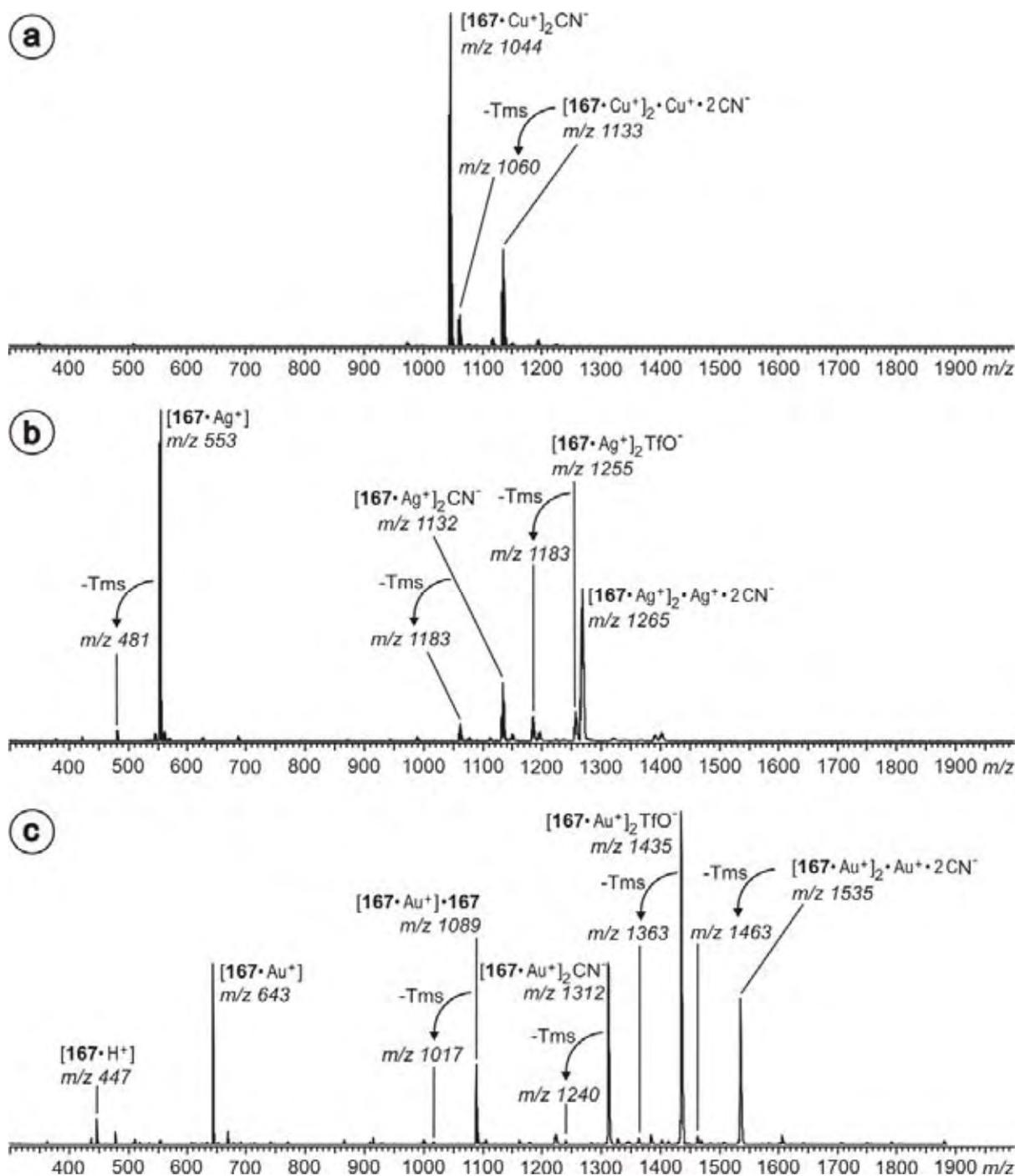


Abbildung 4.43. ESI-FT-ICR-Massenspektren frisch präparierter 100 μM Lösung von
 a) $[\text{167}\cdot\text{Cu}^+]_2(\text{TfO})_2$, b) $[\text{167}\cdot\text{Ag}^+]_2(\text{TfO})_2$ und c) $[\text{167}\cdot\text{Au}^+]_2(\text{TfO})_2$ in Acetonitril.

In den Spektren (Abbildungen 4.42 und 4.43) treten auch Signale mit einer sehr geringen Intensität auf, die auf eine Abspaltung einer Trimethylsilyl-Einheit (Tms) zurückzuführen sind. Diese Abspaltung muß bereits während der Synthese oder der Aufreinigung aufgetreten sein, da die entsprechenden Signale während der CID-Experimente mit Argon als Stoßgas nicht nachgewiesen werden konnten (siehe Abbildung 4.44). Somit sind in der Probe Verunreinigungen enthalten, die die beschriebene Art von Defekten aufweisen.

In der hochverdünnten Gasphase kann die Dimerisierungsreaktion der monomeren Metallkomplexe nicht beobachtet werden. Hierzu müßten sich die positiv geladenen Metallionen einander sehr annähern, um bindende Wechselwirkungen aufbauen zu können. Jedoch wird die Ladungsabstoßung in diesem System so groß sein, daß die Dimerisierungsreaktion der monomeren Metallkomplexe nicht stattfindet. Andererseits ist es möglich, den Zerfall eines bestimmten Ions durch Tandem-MS-Experimente zu untersuchen (Abbildung 4.44).

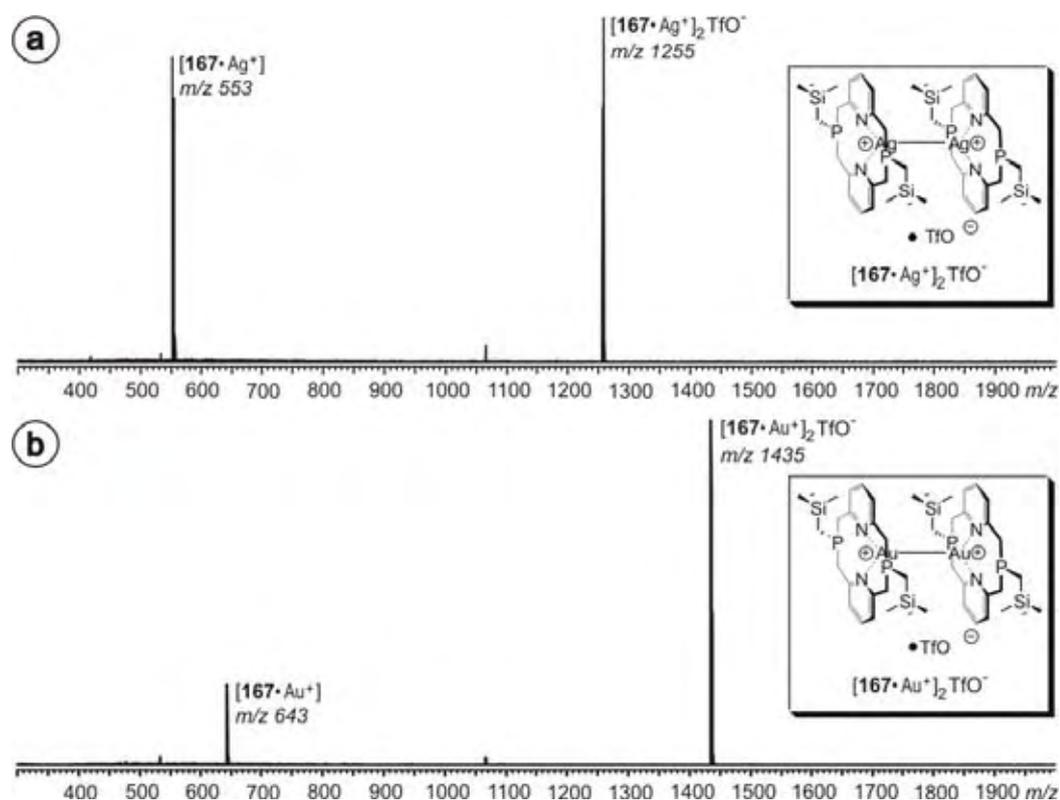


Abbildung 4.44. CID-Experimente der massenselektierten Ionen a) $[167\cdot\text{Ag}^+]_2\text{TfO}^-$ und b) $[167\cdot\text{Au}^+]_2\text{TfO}^-$ mit Argon als Stoßgas.

Nach der Isolierung der anionischen dimeren Metallkomplexe $[167\cdot\text{Ag}^+]_2\text{TfO}^-$ und $[1\cdot\text{Au}^+]_2\text{TfO}^-$ ist Argon als Stoßgas in die Meßzelle eingeleitet worden, was zur Fragmentierung der Ionen geführt hat. Hierbei zerfallen beide Metallkomplexe auf die gleiche Art: das Dimer fragmentiert einzig in die monomeren Einheiten $[167\cdot\text{Ag}^+]$ bzw. $[167\cdot\text{Au}^+]$ und die korrespondierenden neutralen Monomere, die jeweils ein Triflation als Gegenion tragen. Dieser Zerfallsprozess ist der einzige, der in den MS/MS-Experimenten beobachtet werden konnte. Folglich muß dieser Zerfallsweg die niedrigste Aktivierungsenergie bei beiden Metallkomplexen benötigen. Die Stärke des Aktivierungspulses, der zur Anregung der Ionen vor der Kollision verwendet wird, kann so als qualitatives Maß für die Stabilität der

Dimere genutzt werden. Da beide Komplexe die gleiche Anzahl an Schwingungsfreiheitsgraden besitzen, ist der Vergleich beider Messungen möglich. Abbildung 4.45 zeigt die Proportionalität der Signalintensitäten der Silber(I)- und Gold(I)-Dimere vom Quadrat der Pulslänge des Aktivierungspulses im MS/MS-Experiment. Obwohl aus diesen Messungen keine Energiewerte erhalten werden können, ist dennoch eine qualitative Aussage über die Stabilität der Metalldimere möglich. Der Vergleich der Halbwertszeiten der Edelmetalldimere zeigt, dass die Aktivierungsbarriere für den Zerfall des Dimers in die monomeren Einheiten beim Silber(I)-Komplex geringer ist als beim entsprechenden Gold(I)-Komplex.

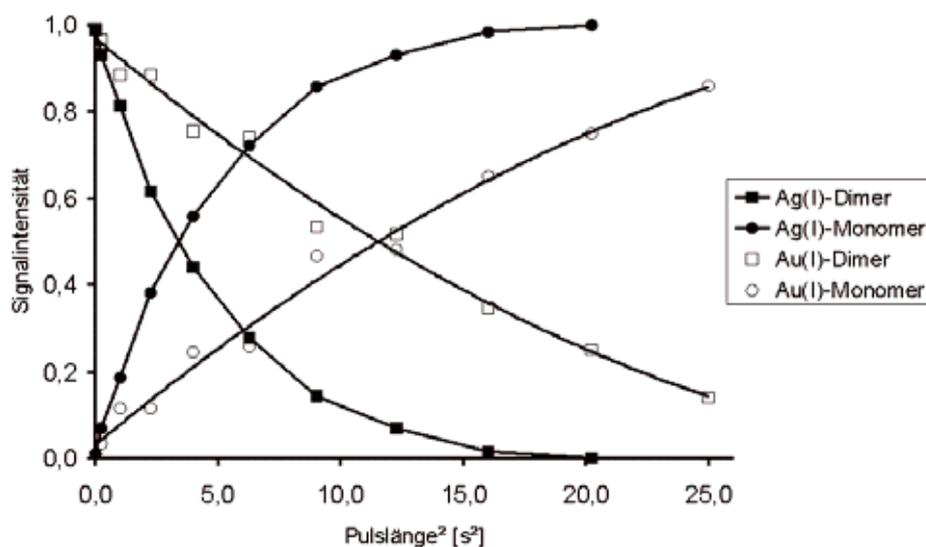


Abbildung 4.45. Abhängigkeit der Signalintensitäten der Silber(I)- und Gold(I)-Dimere vom Quadrat der Pulslänge des Aktivierungspulses im MS/MS-Experiment.

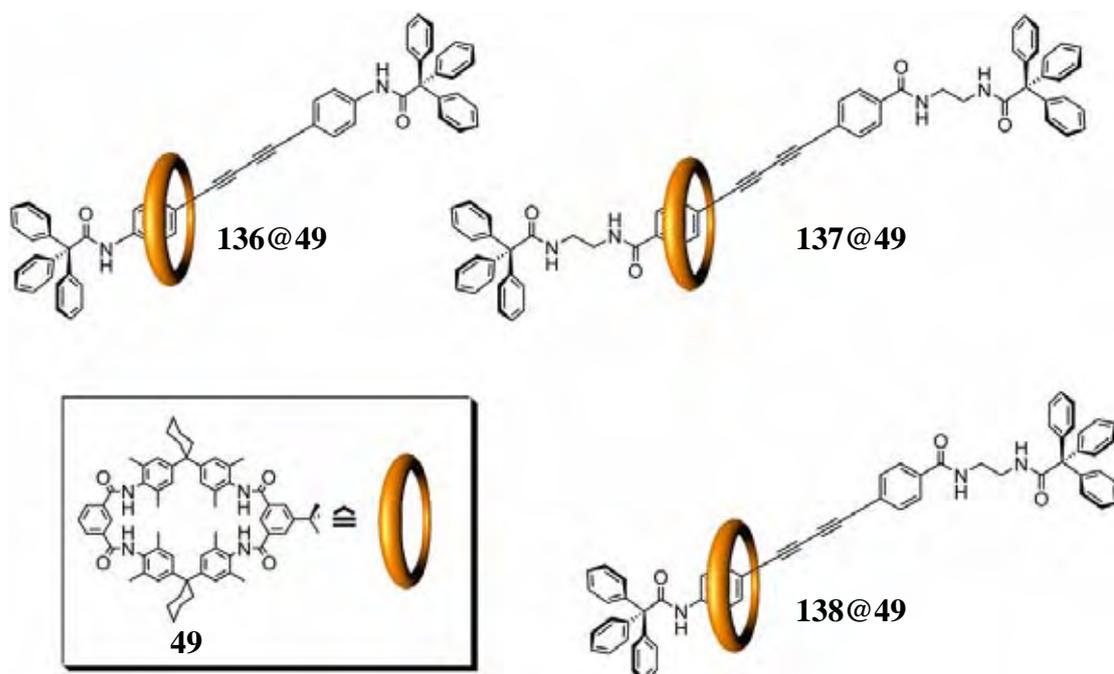
Mit Hilfe der Massenspektrometrie kann neben der analytischen Charakterisierung der dimeren Münzmetallkomplexe die Reaktivität der Metalldimere in der hochverdünnten Gasphase untersucht werden. Dabei kann für die dimeren Münzmetallkomplexe ein Trend in den Stabilitäten erkannt werden, der vom Kupfer(I)-Dimer über das Silber(I)-Dimer bis hin zum Gold(I)-Dimer zunimmt.

5. Zusammenfassung

5.1 Rotaxansynthesen mit katalytischen metallorganischen Kupplungsreaktionen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten verschiedene neue Achsenmittelstücke und Halbachsen dargestellt werden, die erfolgreich in Rotaxansynthesen eingesetzt worden sind.

So konnte mit der Kupfer-katalysierten *Glaser*-Kupplung gezeigt werden, daß neben der Synthese von [2]Rotaxanen mit symmetrischen Achsen (**136@49** und **137@49**) auch [2]Rotaxane mit unsymmetrischen Achsen (**138@49**) möglich sind (Schema 5.1). In der Darstellung dieser supramolekularen Systeme fand die Kombination aus moderner Metallkatalyse und moderner Templatsynthese Verwendung.



Schema 5.1. Durch Glaser-Kupplungen synthetisierte Rotaxane.

Die Palladium-katalysierte *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung konnte in der Rotaxansynthese nicht erfolgreich eingesetzt werden. Hierbei konnten keine Reaktionsbedingungen gefunden werden, bei denen die benötigte Kombination aus Katalysereaktion und der Templatsynthese über Wasserstoffbrücken-Bindungen möglich war.

5.2 Molekulare Funktionseinheiten

Ein neuartiges molekulares Shuttle **64**, dessen kontrollierte molekulare Bewegung durch die Zugabe von Säure/Base steuerbar ist, konnte in dieser Arbeit präsentiert werden (Abbildung 5.1).

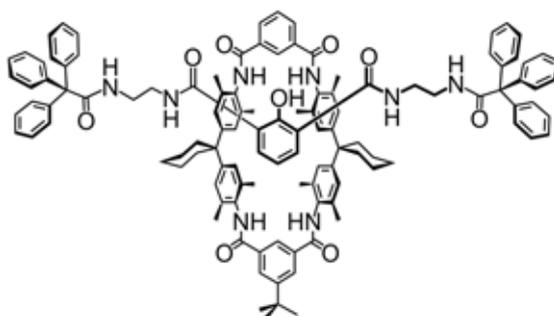


Abbildung 5.1. [2]Rotaxan **64** mit Phenol-funktionalisierter Achse.

Die molekulare Bewegung des Tetralactam-Reifs **49** im neutralen [2]Rotaxan **64** sowie im deprotonierten System ist mit Hilfe von NMR-Experimenten analysiert worden. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Abbildung 5.2 dargestellt.

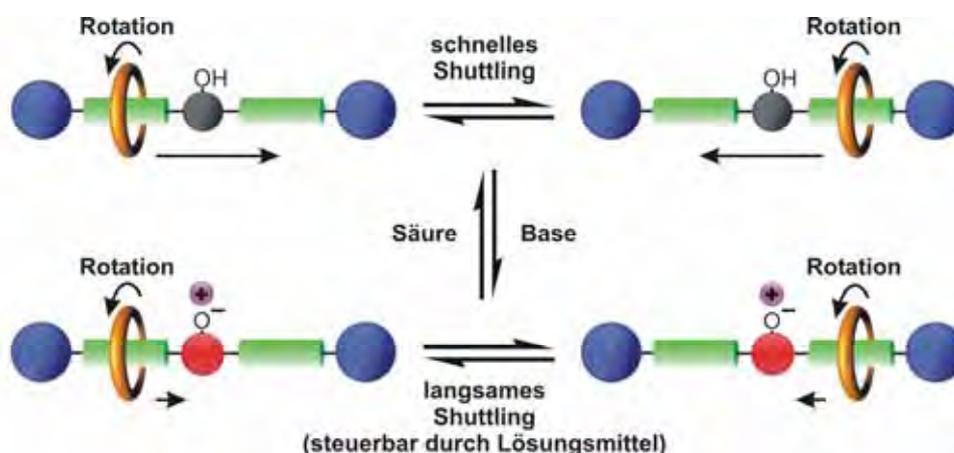
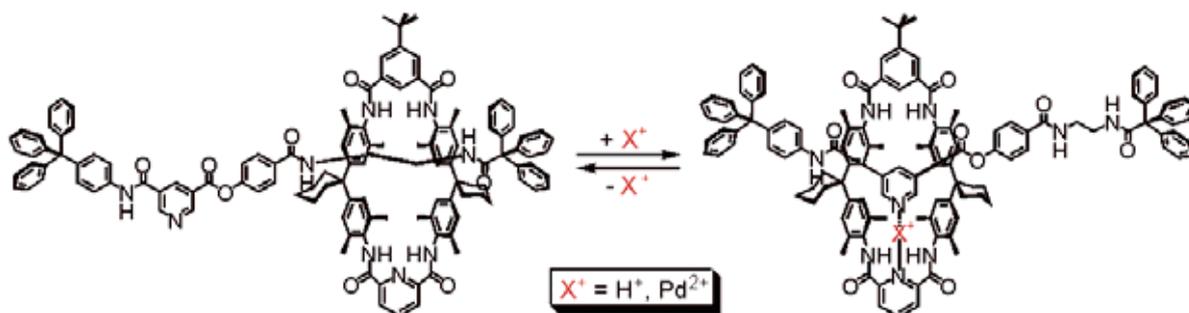


Abbildung 5.2. Zusammenfassung der Ergebnisse aus den NMR-Experimenten für das Phenol-funktionalisierte [2]Rotaxan **64**.

In diesem [2]Rotaxan konnte gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit der Translationsbewegung des Reifs entlang der Achse im deprotonierten supramolekularen System durch die Zugabe von polaren Lösungsmitteln gesteigert werden kann. Dieser Effekt wurde auf die Bildung eines Kontaktionspaars bei der Deprotonierung des Phenolmittelstücks der Achse zurückgeführt, das den Reif bei der Translationsbewegung entlang der Achse behindert und abbremst. Durch die Zugabe eines polaren Lösungsmittels ist

hier Trennung des Kontaktionenpaars durch Solvatation herbeigeführt worden, wobei das „Hinderniss“ für den Reif entfernt werden konnte. Das neutrale [2]Rotaxan wurde durch eine Protonierung zurückgehalten.

Mit den Erkenntnissen aus dem in Abbildung 5.1 dargestellten supramolekularen System konnte das [2]Rotaxan **139@114** entwickelt werden, das die Möglichkeit liefert, neben einer Schaltung der Reifbewegung durch Protonierung/Deprotonierung auch die Schaltung durch Metall-komplexierung zu erlauben (Schema 5.2).



Schema 5.2. Geplante Steuerung der molekularen Translationsbewegung des Makrozyklus **114** entlang der Achse des [2]Rotaxans **139@114** durch a) Zugabe von Säure bzw. Base oder b) Metallkomplexierung.

5.3 Massenspektrometrische Untersuchung von supramolekularen Systemen

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Massenspektrometrie eine hervorragende Analysemethode in der Untersuchung supramolekularer Systeme ist. Neben einer standardmäßigen analytischen Charakterisierung und Überprüfung der Reinheit der Proben mit einem ESI-FT-ICR-Massenspektrometer wurden verschiedene Experimente durchgeführt, die einen erweiterten Einblick in die Natur der untersuchten supramolekularen Verbindungen erlaubten.

Obwohl supramolekulare Systeme durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden, waren der Transfer und die Ionisierung der strukturell intakten Verbindungen in die hochverdünnte Gasphase dennoch möglich. Selbst mehrfach geladene Metallkomplexe (Abbildung 5.3) konnten auf diese Weise in die Gasphase überführt werden.

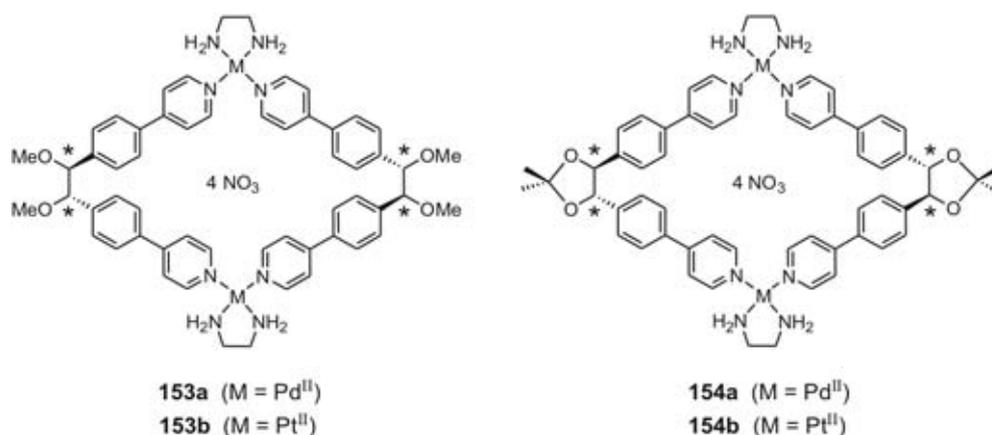


Abbildung 5.3. Chirale metallosupramolekulare Palladium- und Platin-Rhomben nach Jeong et al.

Nach der Isolierung der Ionen in der hochverdünnten Gasphase konnte deren Reaktivität in MS/MS-Experimenten untersucht werden. Durch kontrollierte stoßinduzierte Zerfälle war Analyse der Fragmentierungswege der supramolekularen Verbindungen möglich. Weitere Experimente, die von der Arbeitsgruppe *Broekmann* mit EC-STM-Experimenten auf einer Cu(100)-c(2x-2)-Cl-Oberfläche durchgeführt wurden, zeigten Bildung enantiomerenreiner Domänen auf der Oberfläche. Diese Eigenschaft ließ sich zur Enantiomerentrennung der chiralen Metallrhomben verwenden (Abbildung 5.4).

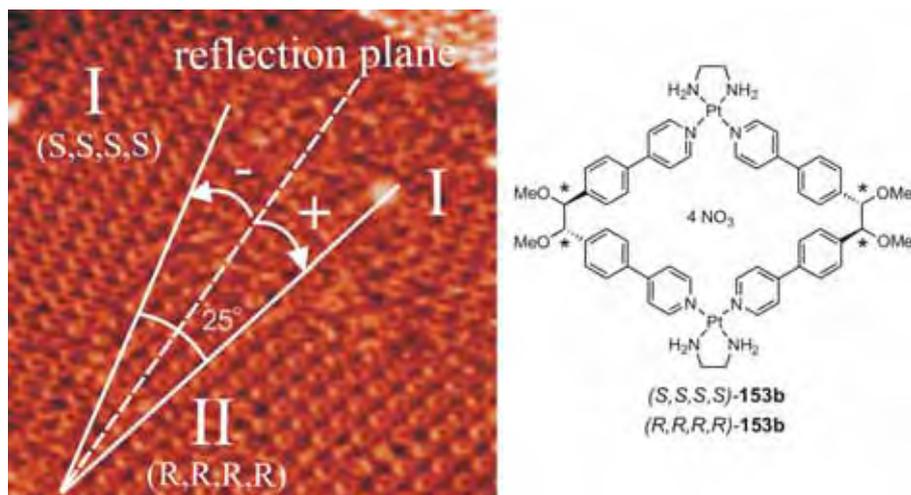
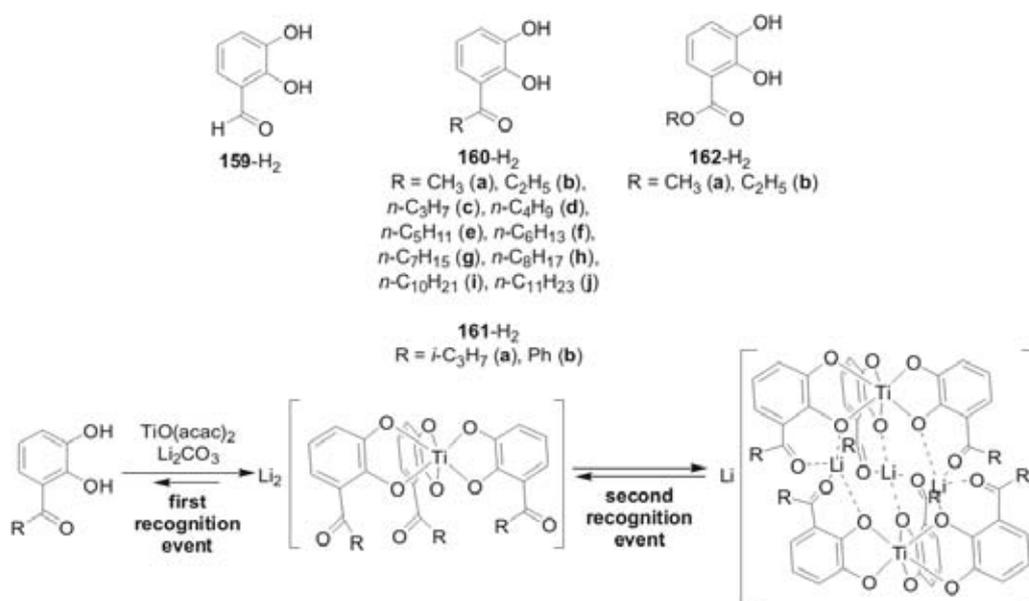


Abbildung 5.4. Ausbildung von Spiegeldomänen (EC-STM-Bild links) der enantiomerenreinen supramolekularen Pt-Komplexe (S,S,S,S)-**153b** und (R,R,R,R)-**153b** (rechts) auf der Cu(100)-c(2x2)-Cl-Oberfläche.

Mit dem verwendeten ESI-FT-ICR-Massenspektrometer war es aufgrund der sanften Ionisierungsbedingungen ebenfalls möglich, ein „Abbild“ der Lösungsphase in der hochverdünnten Gasphase zu erzeugen. Dabei konnten komplementäre Daten zu NMR-Experimenten aus der Lösungsphase (z.B. Monomer/Dimer-Gleichgewicht) erhalten werden (Schema 5.3).



Schema 5.3. Hierarchischer Aufbau dimerer Titan(IV)-Helicate. Analog zu den massenspektrometrischen Untersuchungen der Titan(IV)-Komplexe konnte das Monomer/Dimer-Gleichgewicht aus der Lösung auch für hierarchisch aufgebaute dinukleare Molybdän(VI)-Helicate $\text{Li}[(\mathbf{1-3})_4\text{Li}_3(\text{MoO}_2)_2] \cdot 2\text{S}$ (S = Lösungsmittelmolekül) in der Gasphase nachgewiesen werden.

Weiterhin war es mit dem ESI-FT-ICR-Massenspektrometer möglich, analytische Daten zu erhalten, die durch andere Analysemethoden wie der NMR-Spektroskopie nicht zugänglich waren. Durch die massenspektrometrische Untersuchung konnten qualitative Aussagen über die Austauschkinetiken von monomeren Einheiten in dimeren Metallkomplexen sowie von Ligandenaustauschen in diesen Komplexen gemacht werden.

Die Anwendung der *Electrospray Ionization* zeigte aber auch, daß während des Ionisierungsprozesses Aggregate gebildet werden, die in Lösung nicht existieren (Abbildung 5.5). Die Struktur des gebildeten Aggregats konnte in weiteren massenspektrometrischen Experimenten verifiziert werden.

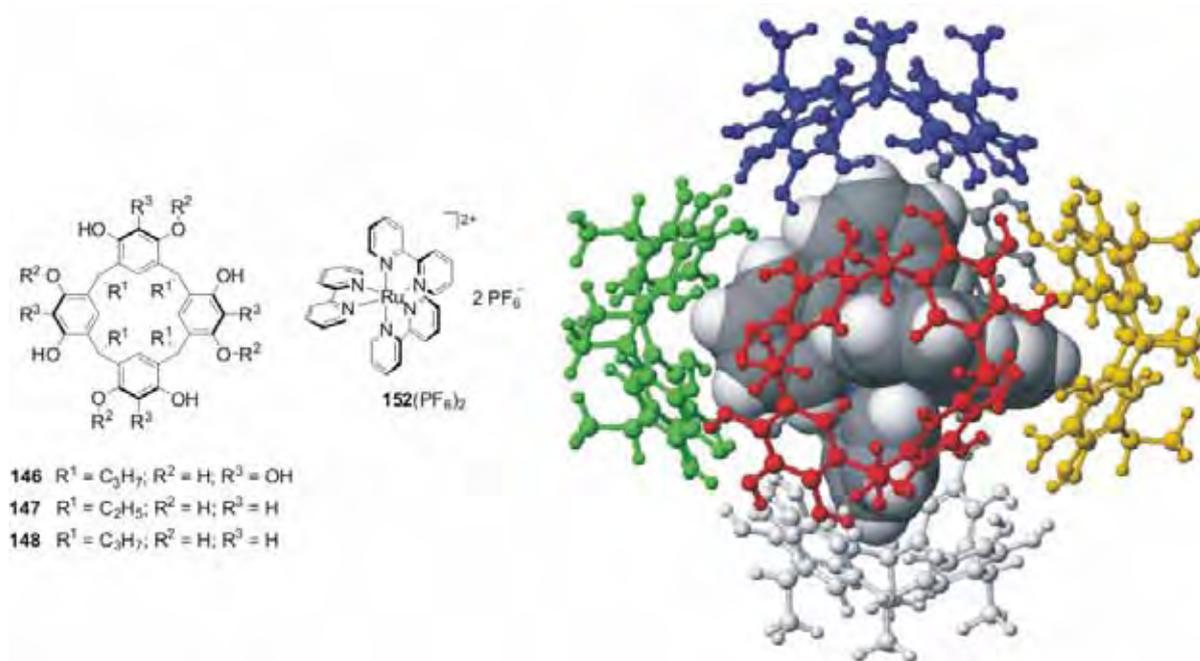


Abbildung 5.5. links: Strukturen des Pyrogallarens, der Resorcinarene und des Ruthenium-Komplexes. rechts: Das Pyrogallaren-Hexamer [152@I₆]²⁺ (Kugel-Stab-Modell; Monomere in unterschiedlichen Farben) mit 152²⁺ als Gastkation (Kalottenmodell). Die Alkylketten der Pyrogallarene wurden vereinfachend auf Methylgruppen reduziert.

Das Beispiel des chiralen Titan(IV)-Komplexes (Abbildung 5.6) zeigte ebenfalls, dass die Massenspektrometrie eine wertvolle Analysemethode darstellt, die neben komplementären Daten auch zusätzliche Informationen liefern kann. Dieser Metallkomplex ist in der Lage, verschiedene Alkohole in Lösung aufgrund ihrer pK_S-Werte zu unterscheiden und anzubinden. Hierbei konnte anhand der Signalintensitäten der entstandenen Alkohol/Titan-Komplexe folgende Präferenz nachgewiesen werden: Methanol > Ethanol > 2-Propanol > *tert*-Butanol.

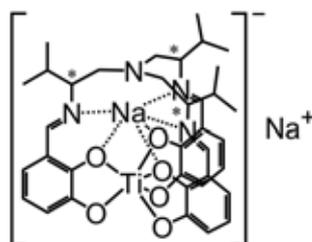


Abbildung 5.6. Chiraler Ti(IV)-Komplex $\text{Na}[\text{Na}(\mathbf{166})\text{Ti}]$ nach Albrecht et al.

Mit Hilfe der Massenspektrometrie konnten in dieser Arbeit nicht nur die Zerfallswege verschiedener Ionen in der hochverdünnten Gasphase untersucht werden, sondern in Vergleichsexperimenten auch Stabilitäten anhand dimerer Metallkomplexe studiert werden (Abbildung 5.7).

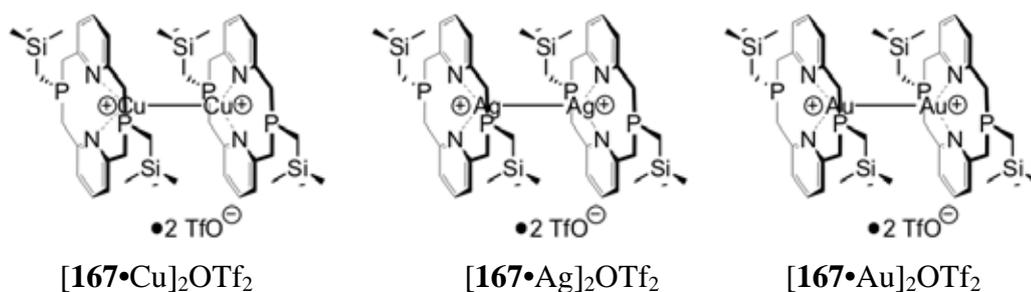


Abbildung 5.7. Dimere Cu(I)-, Ag(I)- und Au(I)-Komplexe nach Niecke et al.

6. Ausblick

6.1 Rotaxansynthesen

Im Bereich der Rotaxansynthesen mit der Palladium-katalysierten *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung kann die Synthese in Kombination mit Wasserstoffbrücken-Templaten möglicherweise ablaufen, wenn der verwendete Tetralactam-Reif derart funktionalisiert wird, daß die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erhöht wird. Hierbei muß beachtet werden, daß nur Lösungsmittel verwendet werden, die nicht störend in die Katalysebedingungen der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung eingreifen (d.h. halogenierte Lösungsmittel dürfen nicht eingesetzt werden).

Eine Funktionalisierung des Tetralactam-Reifs könnte hierbei an den im Reif implementierten Isophthalsäure-Einheiten erfolgen. Zur Erhöhung der Löslichkeit können dabei z.B. langkettige Alkylreste Verwendung finden (Abbildung 6.1).



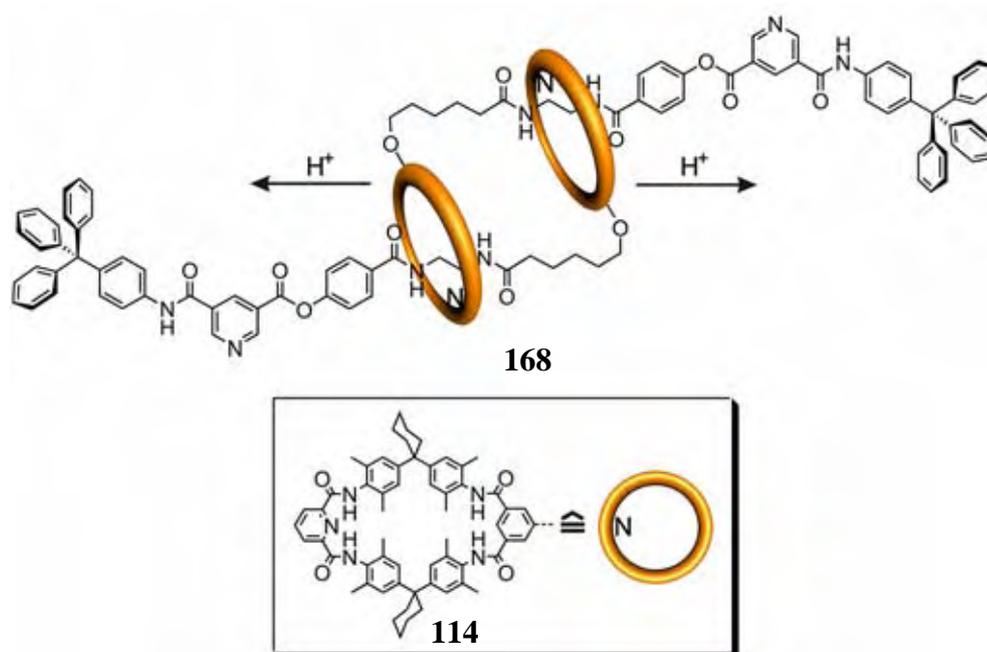
Abbildung 6.1. Funktionalisierung des Tetralactam-Reifs zur Erhöhung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Dabei kann nun geprüft werden, in wie weit die Funktionalisierung des Tetralactam-Reifs durch Alkylreste durchgeführt werden muß, um die benötigte Löslichkeit zu erhalten. Zwei Möglichkeiten zur Substitution sind hierbei denkbar: die Mono- und Disubstitution. Die Anbindung der Alkylketten an den Reif könnte über Ether-, Ester-, Amin- oder Amidgruppen erfolgen.

6.2 Molekulare Funktionseinheiten

Das in Abschnitt 4.2.2 vorgestellte [2]Rotaxan **139@114**, in dessen Achse und Reif jeweils Pyridin-Einheiten implementiert sind, öffnet die Möglichkeit, eine Schaltung der molekularen Translationsbewegung des Reifs entlang der Achse durch Protonierung/Deprotonierung oder durch Metallkomplexierung zu erhalten (vgl. Schema 5.2). Die Untersuchung dieses supramolekularen Systems mit NMR-Experimenten ist momentan in Durchführung.

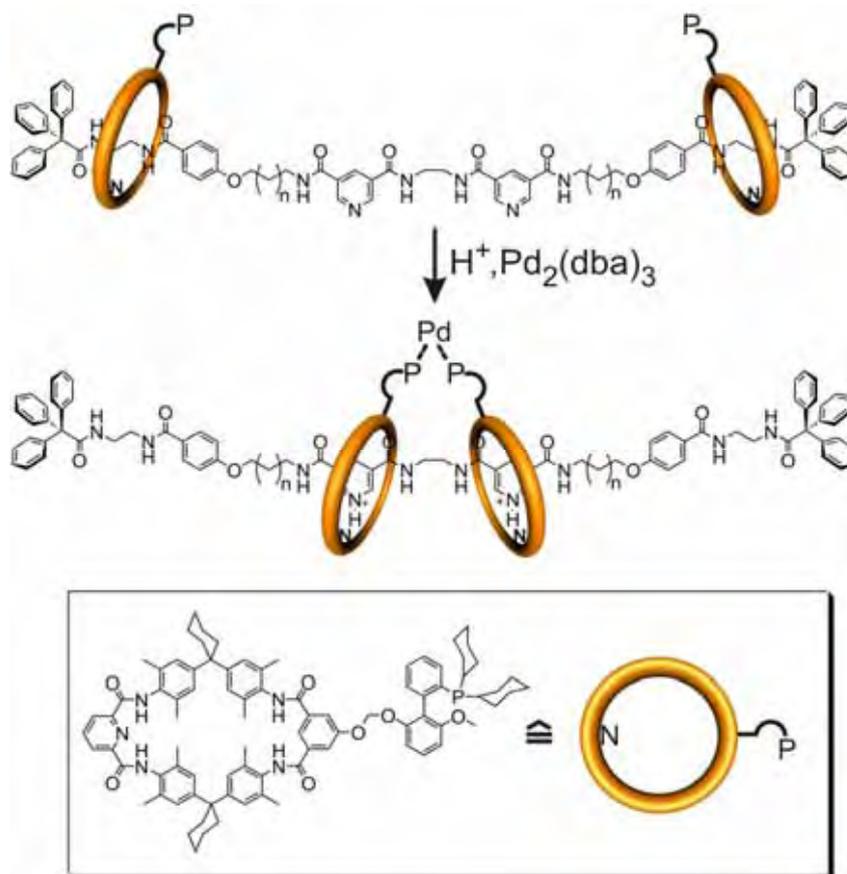
Wenn die Schaltung in Rotaxan **139@114** funktioniert, ist es denkbar, dieses Schaltungsprinzip weiter auszubauen. So könnte beispielsweise eine Analogie zu dem „molekularen Muskel“ von *Sauvage* geschaffen werden, der anstelle der Steuerung über Metallkomplexbildung durch die Zugabe von Säuren bzw. Basen geschaltet werden kann. Weiterhin bietet der Tetralactam-Reif **114** die Möglichkeit, Wasserstoffbrücken-Bindungen auszubauen. Somit könnte die Steuerung einzig über den pH-Wert erfolgen (Schema 6.1).



Schema 6.1. Analogon zum „molekularen Muskel“ von Sauvage. Die Steuerung soll hierbei über die Zugabe von Säure/Basen gesteuert werden.

Durch eine Protonierung der Pyridin-Einheiten der beiden achsenförmigen Komponenten verschieben sich die zwei Bauteile des [2]Rotaxans **168** gegeneinander, so daß das Gesamtsystems kontrahiert wird. Durch die Zugabe von Base kann der „molekulare Muskel“ schließlich relaxiert werden.

Eine weitere Möglichkeit, die die Schaltung von Rotaxanen ausnutzen könnte, wäre eine Aktivierung von Katalysatoren. Ein System, was dies erlauben könnte, ist in Schema 6.2 dargestellt.



Schema 6.2. Aktivierung eines Katalysators durch Schaltung eines [3]Rotaxans. Als Beispiel ist hier die Bildung eines Palladium(0)-Komplexes ausgewählt worden (dba = dibenzylidenaceton).

Im neutralen, d.h. nicht-protonierten [3]Rotaxan sind die Phosphin-substituierten Tetralactam-Reife über den Ethylendiamin-Einheiten der Achse lokalisiert. Eine Protonierung der beiden Pyridin-Einheiten der Achse induziert die Translationsbewegungen der Reife entlang der Achse, so daß sie räumlich benachbart an den Pyridinium-Einheiten gebunden werden. Unter verdünnten Bedingungen kann nun z.B. ein Palladium(0)-Komplex hinzugefügt werden, dessen Liganden (in Schema 6.2: dba) relativ einfach durch die Phosphin-Einheiten der Makrozyklen ausgetauscht werden können. Dadurch kann ein Palladium-Komplex erhalten werden, der möglicherweise Katalyseaktivität zeigt.

Somit könnte durch die Schaltung eines [3]Rotaxans die Aktivität eines Katalysators kontrolliert werden.

6.3 Massenspektrometrie

Im Bereich der massenspektrometrischen Untersuchungen supramolekularer Systeme zeigte sich, daß mit dieser Analysemethode vielfältige Informationen über die Analyten erhalten werden können. Die erhaltenen Ergebnisse können dabei komplementär zu anderen analytischen Daten (z.B. aus NMR-Experimenten) sein, oder sie können sogar zusätzliche Informationen liefern. So wurde neben der analytischen Charakterisierung und Untersuchung der Reaktivität in der hochverdünnten Gasphase ebenfalls das Verhalten der supramolekularen Verbindungen in Lösung untersucht.

Im Rückblick auf die durchgeführten Experimente zeigt sich eindeutig, daß die Massenspektrometrie ein sehr nützliches Werkzeug ist, mit dem selbst schwach gebundene Systeme untersucht werden können. Obwohl sie nur indirekte Hinweise auf die Struktur der zu untersuchenden Verbindungen geben kann, ist es doch durch geeignete Experimente möglich, Informationen über die Molekülstruktur zu erhalten.

Wenngleich kein generelles „Rezept“ für die Untersuchung aller Moleküle gegeben werden kann, so bietet sich trotzdem die Möglichkeit, die massenspektrometrische Analyse dem zu untersuchenden System anzupassen. Je mehr Substanzen mit dieser Methode untersucht werden, desto schneller entwickeln sich neue massenspektrometrische Methoden, die im Umkehrschluß die Untersuchung komplexerer Verbindungen ermöglichen können.

7. Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Geräte

Die analytischen Daten der synthetisierten Substanzen wurden mit folgenden Geräten ermittelt:

NMR-Spektren

¹H-NMR AMX 300 (300 MHz), AMX 400 (400 MHz), DRX 500 (500 MHz) der Firma *Bruker*, Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe, Deutschland.

¹³C-NMR AMX 300 (75.1 MHz), AMX 400 (100.6 MHz) der Firma *Bruker*, Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe, Deutschland.

Massenspektren

EI-MS HP 5989 A der Firma *Hewlett-Packard*, Palo Alto, USA.

FAB-MS Concept 1H der Firma *Kratos Analytical Ltd.*, Manchester, Großbritannien.

MALDI-TOF MALDI-TOFSpec-E der Firma *Micromass*, Manchester, Großbritannien.

GC-MS Gaschromatograph HP 5890 Serie II mit einer Kapillarsäule des Typs Crosslinked Methyl Silicon, 0.2 mm x 0.33 µm Filmdicke, gekoppelt an ein Massenspektrometer HP 5989 A (70 eV) mit Quadrupol-Massenfilter der Firma *Hewlett-Packard*, Palo Alto, USA.

ESI-FT-ICR-MS APEX IV FT-ICR-Massenspektrometer der Firma *Bruker Daltonics GmbH*, Bremen, Deutschland. Magnetfeldstärke: 7 Tesla; Ausstattung: Apollo Elektrospray-Ionenquelle mit einer *off-axis-70°*-Spraynadel. Die Probeneinführung in die Ionenquelle erfolgt mit einer *Cole-Parmer*-Spritzenpumpe (Serie 74900); der Iontentransfer in die erste von drei Vakuumstufen erfolgt durch eine Glaskapillare (Innendurchmesser 0.5 mm; Nickelbeschichtungen an beiden Enden); der Arbeitsdruck der Meßzelle liegt stets unter 10⁻¹⁰ mbar. MS/MS-Spektren: CID-Experimente werden mit Ar als Stoßgas bei einem Meßzellendruck von ~10⁻⁸ mbar durchgeführt; IRMPD-Experimente werden durch Einstrahlung mit einem CO₂-IR-Laser der Wellenlänge λ = 10.6 µm und regulierbarer Leistung von max. 25 W bei einem Meßzellendruck p < 10⁻¹⁰ mbar durchgeführt.

7.2 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen *Aldrich*, *Fluka*, *Acros Organics* und *Lancaster* bezogen und ohne weitere Reinigung direkt in den Synthesen eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit den literaturbekannten Standardmethoden getrocknet.¹⁶⁵

7.3 Chromatographiematerialien

Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄, *Merck*
 DC-Alufolien Aluminiumoxid 60 F₂₅₄, neutral, *Merck*

Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (40-63 µm), *Merck*
 Kieselgel 60 (63-100 µm), *Merck*
 Aluminiumoxid S, neutral, aktiv, *Riedel de Haën*

7.4 Abkürzungen

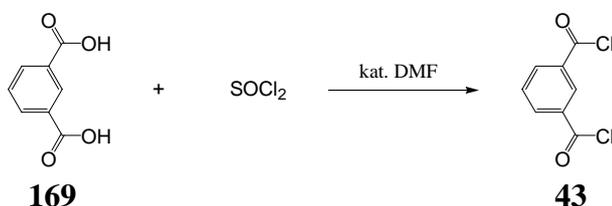
abs.	absolutiert
Ac	Acetyl-Gruppe
acac	Acetylacetonat
C _q	quartäres Kohlenstoffatom (NMR)
s	Singulett (NMR)
d	Dublett (NMR)
t	Triplett (NMR)
m	Multiplett (NMR)
Ar	Aryl
Ar	Argon
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Bu	Butyl
CH	Cyclohexan
CID	collision induced decay
cyh	Cyclohexyl
dba	Dibenzylidenaceton
dest.	destilliert
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation

ESI	elektrospray ionization
FT	Fourier-Transformation
h	Stunde(n)
Hz	Hertz
ICR	ion cyclotron resonance (Ionencyclotronresonanz)
IRMPD	infrared multiphoton dissociation
<i>J</i>	Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
M^+	Molekülion (Radikal)
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetresonanz)
NEt ₃	Triethylamin
Ph	Phenyl
q	Quartett (NMR)
R _f	relative Wanderungsgeschwindigkeit (Chromatographie)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TOF	Time Of Flight
<i>tert</i>	tertiär
THP	Tetrahydropyran
Trityl	Triphenylmethyl
verd.	verdünnt

7.5 Synthesevorschriften

7.5.1 Reifsynthesen

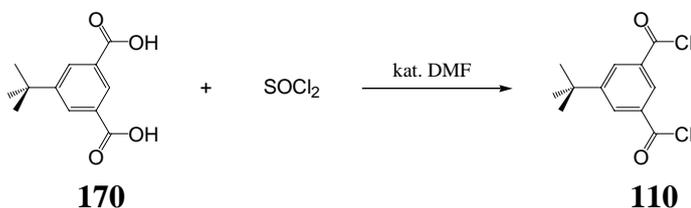
Isophthalsäuredichlorid (**43**)



Eine Suspension von Isophthalsäure **169** (11.0 g, 66 mmol) in Thionylchlorid (60 mL) wird mit *N,N*-Dimethylformamid (0.2 mL) versetzt und für 30 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Thionylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein weißer Feststoff entsteht, der in *n*-Pentan (20 mL) umkristallisiert wird. Es werden 9.0 g eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 67%.

Das Produkt wird ohne Charakterisierung direkt weiter umgesetzt.

5-*tert*-Butylisophthalsäuredichlorid (**110**)

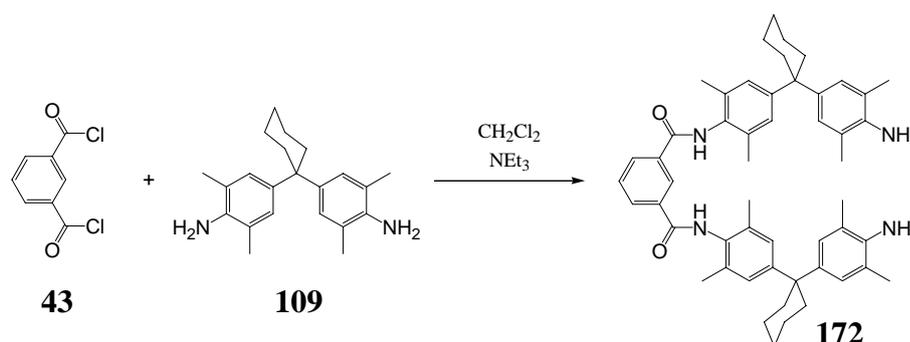


5-*tert*-Butylisophthalsäure **170** (14.0 g, 63 mmol) werden in Thionylchlorid (60 mL) suspendiert, mit *N,N*-Dimethylformamid (0.2 mL) versetzt und für 30 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Thionylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein weißer Feststoff entsteht, der in *n*-Pentan (20 mL) umkristallisiert wird. Es werden 15.1 g eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 93%.

Das Produkt wird ohne Charakterisierung direkt weiter umgesetzt.

$^{13}\text{C-NMR}$	(100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ [ppm] = 44.5, 121.5, 138.9, 139.6 (C_q), 18.0 (CH_3), 23.1, 26.5, 37.4 (CH_2), 127.0 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol/ CH_2Cl_2 1:1) m/z = 323.25 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 345.23 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 361.20 $[\text{M}+\text{K}]^+$.
Datei	06x4a092.06

N^1, N^3 -Bis(4-(1-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexyl)-2,6-dimethylphenyl)isophthalsäureamid (172)



In einer Ar -Atmosphäre werden 4-(1-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexyl)-2,6-dimethylanilin **109** (20.00 g, 62.0 mmol) in Dichlormethan (100 mL) gelöst und mit Triethylamin (4 mL) versetzt. Weiterhin wird eine Lösung von Isophthalsäuredichlorid **43** (2.03 g, 10.0 mmol) in Dichlormethan (200 mL) präpariert, die bei Raumtemperatur über 5 Stunden langsam in die Lösung des Diamins zugetropft wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für weitere 25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein beige-farbener Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch getrennt wird (Kieselgel 63-100 μm , Länge 11 cm, \varnothing 9.5 cm, 1.) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 6:1; 2.) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 4:1). Es werden 5.75 g eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 74 %.

$\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2$ 775.07 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

R_f 0.27 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 4:1)

Smp. 184°C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C)

δ [ppm] = 1.40-1.49 (m, 4H; cyh- CH_2), 1.49-1.58 (m, 8H; cyh- CH_2), 2.12 (s, 12H; CH_3), 2.16 (s, 12H; CH_3), 3.46 (br, 4H; NH_2), 6.84 (s, 4H; Ar-CH), 6.99 (s, 4H; Ar-CH), 7.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H; Ar-CH), 7.55 (s, 2H;

CONH), 7.96 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H; Ar-CH), 8.44 (s, 1H; Ar-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C)

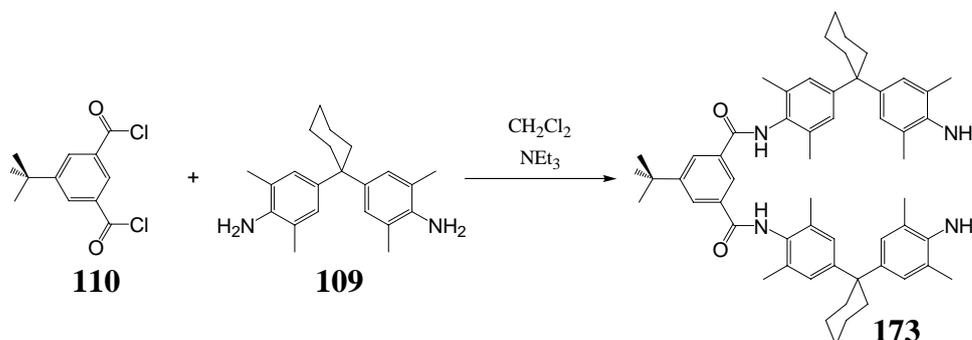
δ [ppm] = 44.9, 121.5, 126.9, 129.2, 130.6, 137.6, 140.0, 148.7, 165.0 (C_q), 18.0, 18.8 (CH_3), 22.9, 26.4, 37.2 (CH_2), 125.9, 127.0, 130.2, 134.7, 135.0 (CH).

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol/ CH_2Cl_2 1:1)

m/z 775.49 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 797.48 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Datei 06x4a106.06

5-tert-Butyl- N^1, N^3 -bis(4-(1-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexyl)-2,6-dimethylphenyl)isophthalsäurediamid (173)



Unter Argon wird 4-(1-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexyl)-2,6-dimethylanilin **109** (20.00 g, 62.0 mmol) in Dichlormethan (100 mL) gelöst und mit Triethylamin (4 mL) versetzt. Nun wird eine Lösung von 5-tert-Butylisophthalsäuredichlorid **110** (2.2 g, 8.49 mmol) in Dichlormethan (200 mL) über 5 Stunden bei Raumtemperatur langsam in die Diamin-Lösung zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für weitere 25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein beigefarbener Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch getrennt wird (Kieselgel 63-100 μm , Länge 24 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 4:1). Es werden 4.79 g eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 68%.

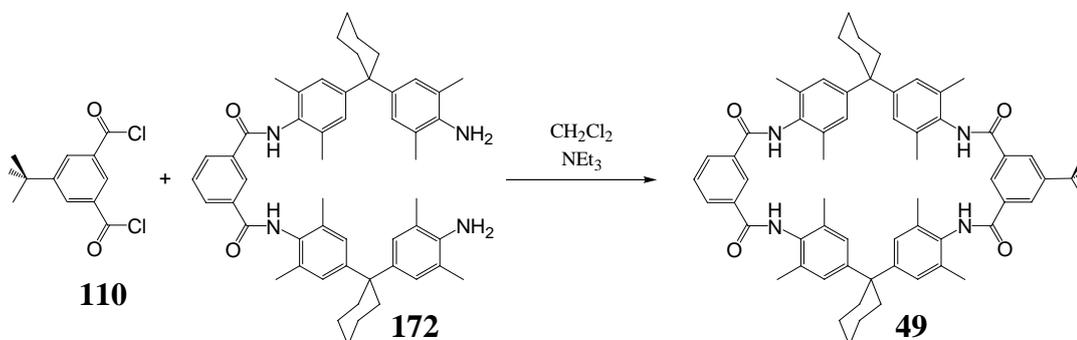
$\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_2$ 831.18 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

R_f 0.53 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 4:1)

Smp. $>195^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ [ppm] = 1.37 (s, 9H; <i>tert</i> -Bu), 1.41-1.49 (m, 5H; CH_2), 1.50-1.60 (m, 9H; CH_2), 2.14 (s, 12H; CH_3), 2.16-2.23 (m, 18H; CH_3 und CH_2), 6.84 (s, 4H; Ar-CH), 6.99 (s, 4H; Ar-CH), 7.46 (br, 2H; NH), 8.09 (s, 2H; Ar-CH), 8.22 (s, 1H; Ar-CH).
$^{13}\text{C-NMR}$	(100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ [ppm] = 19.1, 35.1, 121.8, 127.6, 130.7, 135.0, 138.2, 139.5, 148.5, 153.0, 165.5 (C_q), 18.1, 18.9, 31.2 (CH_3), 23.0, 26.4, 37.2 (CH_2), 122.8, 127.0, 127.1, 134.7 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol/ CH_2Cl_2 1:1) m/z = 831.56 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 853.53 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.
Datei	24x4a036.06

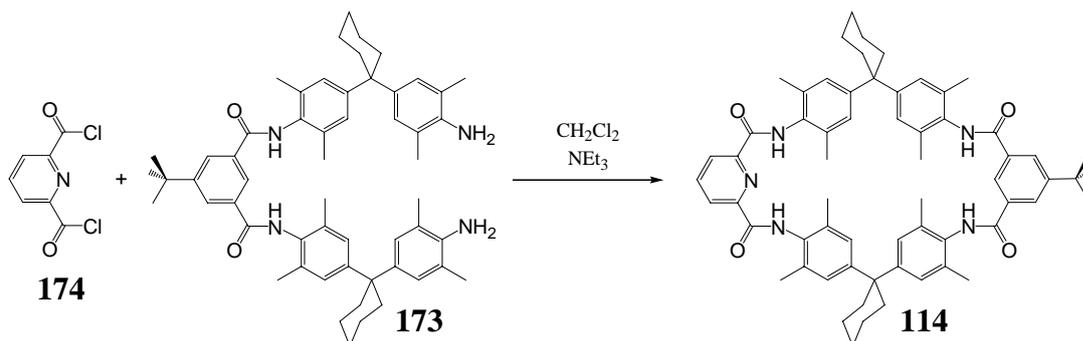
11'-*tert*-Butyl-5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro-[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo[32.2.2.2^{3'.6'}.2^{16'.19'}.2^{21'.24'}.1^{9'.13'}.1^{27'.31'}]hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon (49)



Unter Argon wird eine Lösung von 5-*tert*-Butylisophthalsäuredichlorid **110** (402 mg, 1.55 mmol) in Dichlormethan (250 mL) und eine Lösung von *N*¹,*N*³-Bis(4-(1-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexyl)-2,6-dimethylphenyl)isophthalsäurediamid **172** (1.2 g, 1.55 mmol) in Dichlormethan (250 mL) und Triethylamin (0.4 mL) unter Hochverdünnungsbedingungen langsam gleichzeitig in Dichlormethan (1 L) getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein beigefarbener Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch getrennt wird (Kieselgel 63-100 μm , Länge 18 cm, \varnothing 7.5 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 4:1). Es werden 325 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 22%.

C₆₄H₇₂N₄O₄	961.28 g·mol ⁻¹
R_f	0.41 (CH ₂ Cl ₂ /EE 4:1)
Smp.	>195°C
¹H-NMR	(300 MHz, CDCl ₃ /CD ₃ OD 1:1, 25°C) δ [ppm] = 1.39 (s, 9H; <i>tert</i> -Bu), 1.44-1.56 (br, 6H; CH ₂), 1.56-1.68 (br, 6H; CH ₂), 2.14 (s, 12H; CH ₃), 2.15 (s, 12H; CH ₃), 2.20-2.23 (br, 2H; CH ₂), 2.27-2.34 (br, 6H; CH ₂), 6.79 (s, 8H; Ar-CH), 7.50 (s, 1H; Ar-CH), 7.63 (t, ³ J _{HH} = 7.7 Hz, 1H; Ar-CH), 8.08 (dd, ³ J _{HH} = 7.7 Hz, ⁴ J _{HH} = 1.7 Hz, 2H; Ar-CH), 8.16 (s, 2H; Ar-CH), 8.32 (t, ⁴ J _{HH} = 1.5 Hz, 1H; Ar-CH).
¹³C-NMR	(75 MHz, CDCl ₃ /CD ₃ OD 1:1, 25°C) δ [ppm] = 14.3, 61.1, 127.5, 129.0, 135.1, 135.5, 135.6, 148.6, 148.7, 167.6, 167.8 (C _q), 18.7, 18.8, 31.4 (CH ₃), 23.4, 26.8, 35.9 (CH ₂), 124.5, 126.9, 130.1, 131.6, 131.8, 131.9, 134.7 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol/CH ₂ Cl ₂ 1:1) m/z = 961.59 [M+H] ⁺ , 983.53 [M+Na] ⁺ , 999.55 [M+K] ⁺ .
Datei	24x3a023.06

11'-*tert*-Butyl-5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro-[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33',39'-pentaazaheptacyclo[32.2.2.2^{3'.6'}.2^{16'.19'}.2^{21'.24'}.1^{9'.13'}.1^{27'.31'}]hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon (114)



Unter Argon wird eine Lösung von Pyridin-2,6-dicarbonyldichlorid **174** (316 mg, 1.55 mmol) in Dichlormethan (250 mL) und eine Lösung von 5-*tert*-Butyl-*N*¹,*N*³-bis(4-(1-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexyl)-2,6-dimethyl-phenyl)isophthalsäurediamid **173** (1.23 g, 1.55 mmol) in Dichlormethan (250 mL) und Triethylamin (0.4 mL) unter Hochverdünnungsbedingungen langsam gleichzeitig in Dichlormethan (1 L) getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach

Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein beigefarbener Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch getrennt wird (Kieselgel 63-100 μm , Länge 25 cm, \varnothing 7.5 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 8:1). Es werden 1.22 g eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 82%.

$\text{C}_{63}\text{H}_{71}\text{N}_5\text{O}_4$ 962.27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

R_f 0.55 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 8:1)

Smp. $>195^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C)

δ [ppm] = 1.41 (s, 9H; *tert*-Bu), 1.45-1.55 (m, 2H; CH_2), 1.58-1.68 (m, 10H; CH_2), 2.17 (s, 12H; CH_3), 2.18 (s, 12H; CH_3), 2.20-2.36 (m, 8H; CH_2), 6.95 (s, 4H; Ar-CH), 6.96 (s, 4H; Ar-CH), 7.11 (s, 2H; NH), 7.88 (s, 1H; Ar-CH), 8.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H; Ar-CH), 8.22 (s, 2H; NH), 8.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H; Ar-CH), 8.87 (s, 2H; Ar-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C)

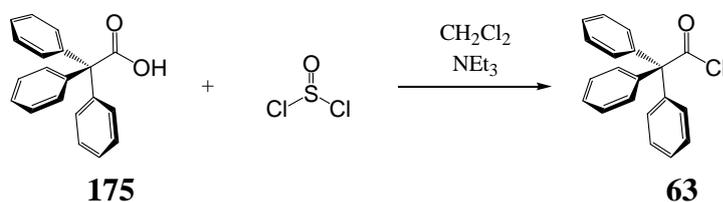
δ [ppm] = 29.7, 35.4, 126.6, 126.8, 129.2, 130.2, 131.0, 139.7, 147.9, 148.5, 154.5, 161.1, 165.6 (C_q), 19.0, 19.1, 31.2 (CH_3), 22.8, 26.3, 35.8 (CH_2), 122.3, 125.5, 134.2, 134.5, 135.0, 148.6 (CH).

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol/ CH_2Cl_2 1:1)

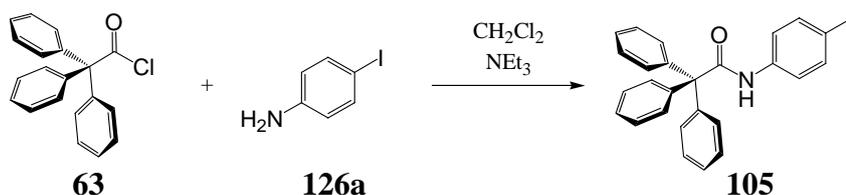
$m/z = 962.58$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 984.57 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1000.54 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

Datei 24x4a035.06

7.5.2 Stoppersynthesen

Triphenylessigsäurechlorid (**63**)¹⁶⁶

Triphenylessigsäure **175** (3.0 g, 9.78 mmol) wird in Thionylchlorid (50 mL) gelöst, mit *N,N*-Dimethylformamid (1 mL) versetzt und für 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das restliche Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum bei 50°C abdestilliert. Der erhaltene farblose Feststoff wird nun mit *n*-Pentan gewaschen und ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

N-(4-Iodphenyl)-2,2,2-triphenylessigsäureamid (**105**)

Triphenylessigsäurechlorid **63** (3.19 g, 10.42 mmol) wird in Dichlormethan (20 mL) gelöst und mit einer Lösung von *p*-Iodanilin **126a** (2.27 g, 10.36 mmol) in Dichlormethan (10 mL) und Triethylamin (3.1 mL) versetzt. Unter Argon wird dieses Reaktionsgemisch 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der braune Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel 63-100 µm, CH/CH₂Cl₂ 2:3) gereinigt. Es werden 3.88 g eines gelbweißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 78 %.

C₂₆H₂₀INO 489.35 g·mol⁻¹

R_f 0.51 (CH/CH₂Cl₂ 2/3)

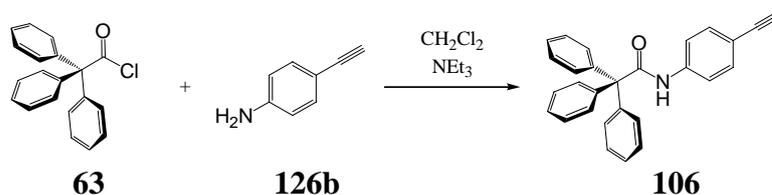
Smp. 177°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ = 7.12 (dt, ³J_{HH} = 9 Hz, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 2H; Ar-CH), 7.18-7.28 (m, 15H; Ar-H), 7.30 (br, 1H, NH), 7.50 (dt, ³J_{HH} = 9 Hz, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 2H, Ar-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$	(100 MHz, CDCl_3 , 25°C) $\delta = 68.7, 87.7, 137.4, 142.8, 171.5$ (C_q), $121.6, 127.3, 128.2, 130.5, 137.9$ (CH).
GC/MS	(EI, 70 eV, $R_f = 11.65$ min.) m/z (%) = 489 (1) $[\text{M}]^+$, 243 (100) $[\text{CPh}_3]^+$, 166 (6) $[\text{C}(\text{Ph})_3-(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$.
Datei	08x4a008

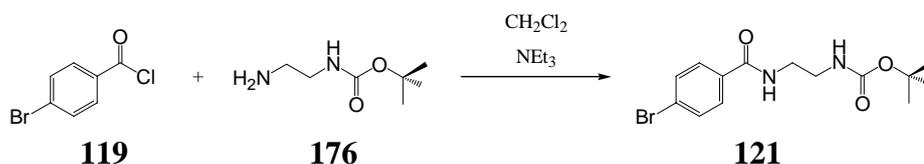
N-(4-Ethynylphenyl)-2,2,2-triphenyllessigsäureamid (**106**)



Unter Argon wird eine Lösung von Triphenyllessigsäurechlorid **63** (415 mg, 1.35 mmol) in Dichlormethan mit Triethylamin (0.4 mL) und 4-Ethynylanilin **126b** (163 mg, 1.35 mmol) versetzt und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der erhaltene braune Feststoff säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel 63-100 μm , Länge 20 cm, \varnothing 5 cm, CH/ CH_2Cl_2 2:3) getrennt. Es werden 309 mg eines gelbweißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 59%.

$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{NO}$	$387.47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
R_f	0.48 (CH/ CH_2Cl_2 2:3)
Smp.	128°C
$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, CDCl_3) $\delta = 2.93$ (s, 1H; CH), $7.16-7.34$ (m, 19H; Ar-CH), 7.37 (br, 1H; NH).
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3) $\delta = 68.7, 76.9, 118.1, 138.0, 142.9, 171.5$ (C_q), $83.3, 119.4, 127.4, 128.2, 130.5, 132.9$ (CH).
MS (EI, 70 eV)	m/z (%) = 387 (2) $[\text{M}^+]$, 243 (100) $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$, 166 (27) $[\text{C}(\text{Ph})_3-(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$, 116 (27) $[\text{M}-(\text{O}=\text{CC}(\text{Ph})_3)]^+$.
Datei	13x3a022

7.5.3 Synthesen von Achsenmittelstücken und Halbachsen

tert-Butyl-2-(4-brombenzamido)ethylcarbamat (**121**)

Unter Argon werden 4-Brombenzoesäurechlorid **119** (2.00 g, 9.1 mmol), *N*-Boc-ethylenediamin **176** (1.44 mL, 9.1 mmol) und Triethylamin (1.53 mL, 10.9 mmol) in Dichlormethan (100 mL) gelöst und 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz für 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der erhaltene weiße Feststoff mit Dichlormethan/Essigsäureethylester 4:1 (20 mL) versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach Abfiltrieren dieses Feststoffes wird das Lösungsmittel aus dem Filtrat entfernt. Es werden 2.9 g eines beigefarbenen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 94%.

C₁₄H₁₉BrN₂O₃ 343.21 g·mol⁻¹

Smp. >195°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C)

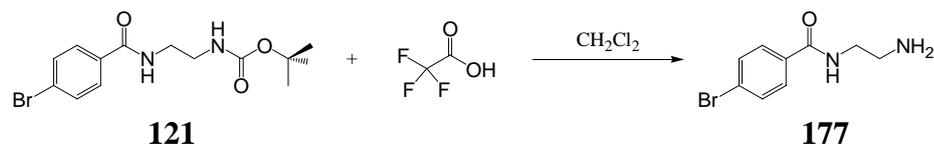
δ [ppm] = 1.39 (s, 9H; *tert*-Bu), 3.38 (dt, ³J_{HH} = 5.7, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 2H; en-CH₂), 3.51 (dt, ³J_{HH} = 5.7, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 2H; en-CH₂), 5.04 (br, 1H; NH), 7.37 (br, 1H; NH), 7.52 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H; Ar-CH), 7.68 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H; Ar-CH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C)

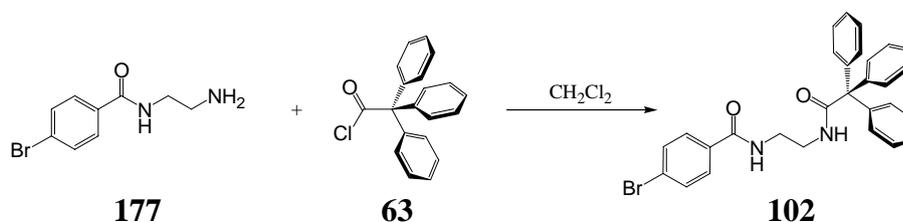
δ [ppm] = 80.1, 126.1, 133.0, 159.6, 166.7 (C_q), 28.3 (CH₃), 42.4, 45.8 (CH₂), 128.7, 131.6 (CH).

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 342 (2) [M⁺], 286 (10) [M-C₄H₈]⁺, 268 (8) [M-C₄H₉O]⁺, 242 (2) [M-C₄H₈-CO₂]⁺, 225 (15) [M-C₄H₉O-CONH]⁺, 212 (45) [M-C₄H₉O-CONHCH₂]⁺, 183 (80) [BrC₆H₄CO]⁺, 57 (100) [C₄H₉]⁺.

Datei 01x4a048

***N*-(2-Aminoethyl)-4-brombenzoesäureamid (177)**

Unter Argon wird *tert*-Butyl-2-(4-brombenzamido)ethylcarbamate **121** (895 mg, 2.6 mmol) in Dichlormethan (20 mL) gelöst und unter Eiskühlung mit Trifluoressigsäure (5.0 mL, 71.1 mmol) versetzt, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird das Dichlormethan unter vermindertem Druck entfernt. Es entsteht ein gelbbraunes Öl, welches ohne weitere Aufreinigung direkt weiter eingesetzt wird.

***N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-brombenzoesäureamid (102)**

Unter Argon wird das Ammoniumsalz des *N*-(2-Aminoethyl)-4-brombenzoesäureamids **177** in Dichlormethan (20 mL) suspendiert und mit Triethylamin (2.0 ml, 5.2 mmol) versetzt. Nun wird Triphenylelessigsäurechlorid **63** (800 mg, 2.6 mmol) hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der verbleibende weiß-gelbe Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel 63-100 μm , Länge 20 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 2:1) getrennt. Es werden 651 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 49%.

C₂₉H₂₅BrN₂O₂ 513.43 g·mol⁻¹

R_f 0.29 (CH₂Cl₂/EE 4:1)

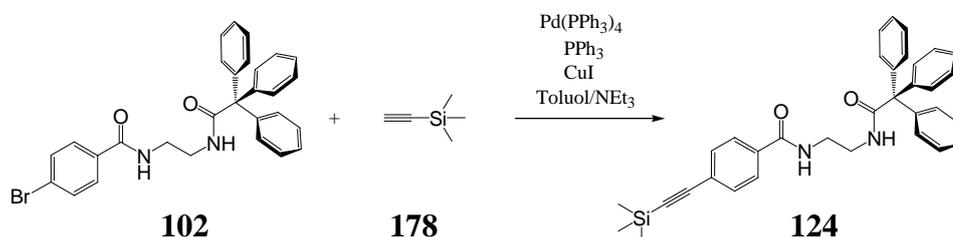
Smp. 197°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 3.51 (dt, ³J_{HH} = 7.4, ³J_{HH} = 4.4 Hz, 2H; en-CH₂), 3.59 (dt, ³J_{HH} = 8.5, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 2H; en-CH₂), 6.39 (t, J = 5.5 Hz, 1H; NH), 7.18-7.23 (m, 15H; Ar-CH), 7.32 (t, 1H; NH), 7.43 (dd, J = 8.7, 2.1 Hz, 2H; Ar-CH), 7.50 (dd, ³J_{HH} = 8.7, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 2H; Ar-CH).

^{13}C-NMR	(100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ [ppm] = 67.9, 126.0, 142.9, 166.6, 176.2 (C_q), 39.4, 42.4 (CH_2), 127.2, 128.1, 130.3, 131.6, 132.6 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol) m/z = 535.09 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 551.06 [$\text{M}+\text{K}$] $^+$.
Datei	09x4b062

***N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoesäureamid (124)**



Unter Argon und Lichtausschluß werden *N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-brombenzoesäureamid **102** (200 mg, 0.4 mmol), Trimethylsilylacetylen **178** (0.12 mL, 0.9 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (45 mg, 0.04 mmol), Triphenylphosphin (20 mg, 0.08 mmol) und Kupfer(I)-iodid (15 mg, 0.08 mmol) im Lösungsmittelgemisch Toluol/Triethylamin (30 mL) suspendiert. Nun wird der Reaktionsansatz für 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei nach 15 Stunden nochmals Trimethylsilylacetylen (0.12 mL, 0.9 mmol) hinzugegeben wird. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braun-schwarze Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 63-100 μm , Länge 20 cm, \varnothing 5 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 4:1) getrennt, wobei 187 mg eines beigefarbenen Feststoffes erhalten werden. Ausbeute: 93%.

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ 530.73 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

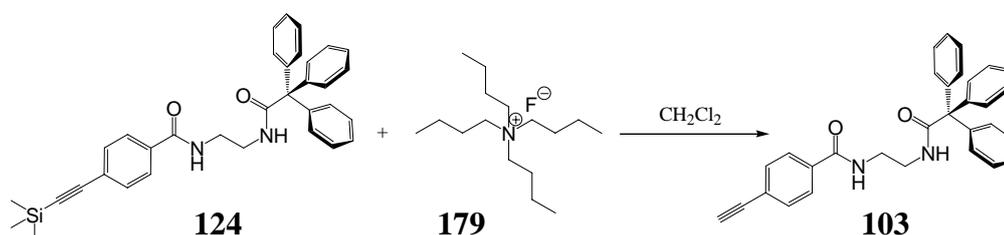
R_f 0.45 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 4:1)

Smp. 161°C

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C)
 δ [ppm] = 3.51 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, 2H; en- CH_2), 3.59 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 2H; en- CH_2), 6.38 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H; NH), 7.18-7.24 (m, 15H; Ar-CH), 7.26 (t, 1H; NH), 7.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H; Ar-CH), 7.58 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H; Ar-CH).

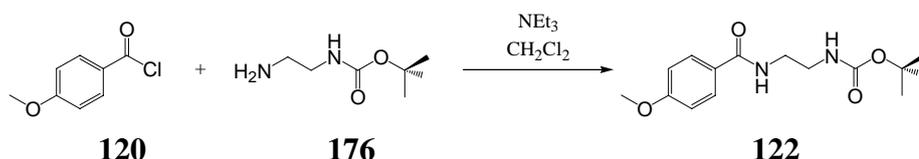
$^{13}\text{C-NMR}$	(100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ [ppm] = 96.8, 67.9, 104.2, 126.2, 133.3, 142.9, 166.8, 175.9 (C_q), -0.1 (CH_3), 39.4, 42.2 (CH_2), 126.9 (Ar-CH), 127.2, 128.1, 130.3, 131.9 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol) $m/z = 553.22$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.
Datei	41x4a056

***N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-ethynylbenzoesäureamid (103)**



Unter Argon wird *N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoesäureamid **124** (187 mg, 0.4 mmol) in Dichlormethan (40 mL) gelöst und mit Tetrabutyl-ammoniumfluorid-Trihydrat **179** (222 mg, 0.8 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird nun für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser (50 mL) gewaschen. Nun wird die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei 162 mg eines weißen Feststoffes erhalten werden. Ausbeute: quantitativ.

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	$458.55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
R_f	0.59 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 2:1)
Smp.	175°C (Zersetzung)
$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ [ppm] = 3.15 (s, 1H; Alkin-CH), 3.52 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, 2H; en- CH_2), 3.59 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, 2H; en- CH_2), 6.39 (t, 1H; NH), 7.17-7.24 (m, 15H; Ar-CH), 7.26 (br, 1H; NH), 7.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H; Ar-CH), 7.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H; Ar-CH).
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ [ppm] = 67.8, 82.9, 125.1, 133.8, 142.9, 166.8, 176.1 (C_q), 39.4 (CH_2), 42.3, 79.3 (CH_2), 127.0, 127.2, 128.1, 130.3, 132.1 (CH).

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol/Dichlormethan 2:1) $m/z = 459.20 [M+H]^+$, $481.18 [M+Na]^+$, $497.16 [M+K]^+$.**Datei** 41x3a033***tert*-Butyl-2-(4-methoxybenzamido)ethylcarbammat (122)**

Unter Argon werden 4-Methoxybenzoesäurechlorid **120** (1.2 g, 7.0 mmol) und *N*-Boc-ethylendiamin **176** (1.13 g, 7.0 mmol) in Dichlormethan (30 mL) gelöst, mit Triethylamin (1.2 mL, 0.0084 mol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein weißer Feststoff erhalten, welcher im Lösungsmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 4:1 umkristallisiert wird. Es werden 1.49 g eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 72%.

C₁₅H₂₂N₂O₄ 294.35 g·mol⁻¹**Smp.** 105°C**¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 1.38 (s, 9H; *tert*-Bu), 3.36 (m, 2H; CH₂), 3.51 (m, 2H; CH₂), 3.80 (s, 3H; OCH₃), 6.86 (dd, ³*J*_{HH} = 8.9 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2.1 Hz, 2H; Ar-CH), 7.76 (dd, ³*J*_{HH} = 8.9 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2.1 Hz, 2H; Ar-CH), 8.50 (br; NH), 11.85 (br; NH).

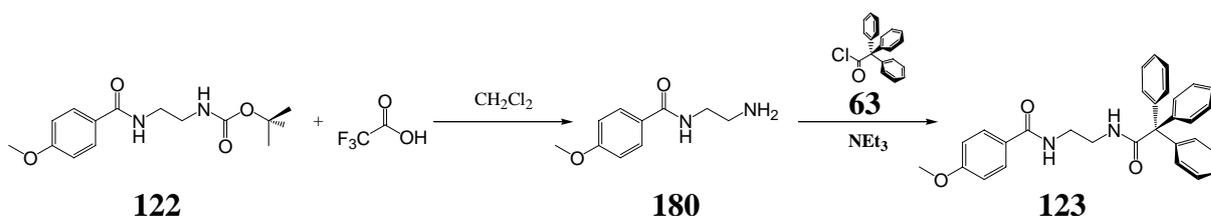
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 79.8, 126.4, 157.3, 162.1, 167.4 (C_q), 28.3, 55.3 (CH₃), 40.2, 41.7 (CH₂), 113.6, 128.9 (CH).

GC/MS (EI, 70 eV, R_t = 10.51 min.)

m/z (%) = 294 (1) [M]⁺, 164 (20) [M-C₆H₁₂NO₂]⁺, 135 (100) [MeOC₆H₄CO]⁺, 57 (40) [C₄H₉]⁺.

Datei 43x3a019

N-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-methoxybenzoesäureamid (123)

Eine Lösung von *tert*-Butyl-2-(4-methoxybenzamido)ethylcarbamate **122** (250 mg, 0.83 mmol) in Dichlormethan (20 mL) wird unter Eiskühlung langsam mit Trifluoressigsäure (2 mL) versetzt. Nach 15 Minuten Rühren bei 0°C wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und 3 Stunden gerührt. Nun wird das Reaktionsgemisch erneut auf 0°C abgekühlt, mit Triethylamin (3.74 ml, 26.98 mmol) und einer Lösung von Triphenylessigsäurechlorid **63** (281 mg, 0.92 mmol) in Dichlormethan (5 mL) versetzt. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein weißer Feststoff zurückbleibt, der säulenchromatographisch getrennt wird (Kieselgel 60-100 µm, Länge 15 cm, Ø 4.5 cm, CH₂Cl₂/EE 2:1). Es werden 270 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 70%.

C₃₀H₂₈N₂O₃ 464.55 g·mol⁻¹

R_f 0.41 (CH₂Cl₂/EE 2:1)

Smp. 177°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 3.51 (m, 2H; CH₂), 3.57 (m, 2H; CH₂), 3.82 (s, 3H; CH₃), 6.38 (t, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 1H; NH), 6.81 (dd, ³J_{HH} = 8.9 Hz, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 2H; Ar-CH), 7.12 (br, 1H; NH), 7.21 (m, 15H; stopp-Ar-CH), 7.62 (dd, ³J_{HH} = 8.9 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2H; Ar-CH).

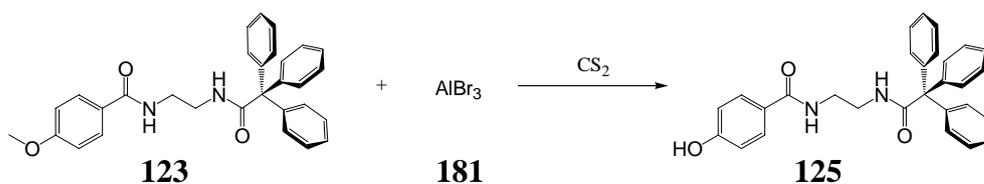
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 67.9, 126.1, 143.0, 162.1, 167.3, 175.8 (C_q), 55.4 (CH₃), 39.6, 41.8 (CH₂), 113.6, 127.1, 128.0, 128.9, 130.4 (CH).

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol/Dichlormethan 1:1)

m/z = 465.22 [M+H]⁺, 487.20 [M+Na]⁺, 503.17 [M+K]⁺.

Datei 16x4a088.06

***N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-hydroxybenzoesäureamid (125)**^{167,168}

Unter Argon wird eine Lösung von *N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-methoxybenzoesäureamid **123** (100 mg, 0.22 mmol) in Kohlenstoffdisulfid (10 mL) mit Aluminiumtribromid **181** (270 mg, 1.01 mmol) versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine gelbe Lösung entsteht, aus welcher ein roter gummiartiger Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und mit 3N-Salzsäurelösung (2 x 10 mL) extrahiert. Die wäßrige Phase wird nun zu dem roten gummiartigen Niederschlag gegeben, der zuvor schon mit Eis und 3N Salzsäurelösung (20 mL) versetzt worden ist. Anschließend wird Dichlormethan (30 mL) zu der wäßrigen Phase gegeben, und das Reaktionsgemisch wird nun so lange gerührt, bis der rote Niederschlag gelöst ist (2 Stunden) und nur noch ein weißer Niederschlag erkennbar ist. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und erneut mit Dichlormethan (2 x 30 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit 1N Natriumhydroxid-Lösung (250 mL) extrahiert. Die wäßrige Phase wird erneut abgetrennt und mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird so lange konzentrierte Salzsäurelösung hinzuge tropft, bis aus der vorher gelblichen Lösung eine farblose Lösung entsteht, ein weißer Niederschlag ausfällt und der pH-Wert der Lösung im stark sauren Bereich liegt. Der Niederschlag wird nun über eine P₄-Glasfritte abfiltriert und bei 80°C getrocknet. Es werden 54 mg eines beigefarbenen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 56 %.

C₂₉H₂₆N₂O₃ 450.53 g·mol⁻¹

Smp. >195°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 3.29 (s, 4H; CH₂), 6.81 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H; Ar-CH), 7.13-7.27 (m, 15H; stopp-Ar-CH), 7.65 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H; Ar-CH), 8.15 (br; NH), 10.12 (br; OH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C)

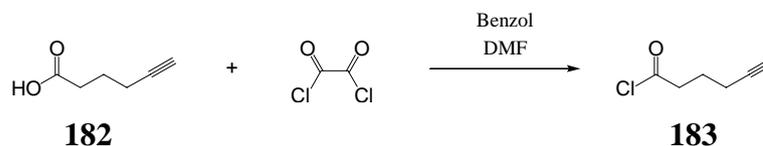
δ [ppm] = 67.2, 114.6, 143.7, 166.1, 166.2, 172.4 (C_q), 38.5, 38.6 (CH₂), 114.7, 126.4, 127.6, 129.0, 130.2 (CH).

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol)

$m/z = 451.20 [M+H]^+, 473.18 [M+Na]^+$

Datei 10x4a020.06

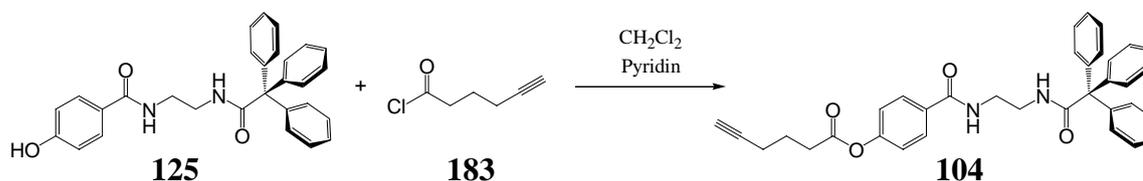
Hex-5-incarbonsäurechlorid (183)¹⁶⁹



Unter Argon wird eine Suspension von 5-Hexincarbonsäure **182** (1 g, 8.918 mmol) in Benzol (10 mL) mit Oxalylchlorid (1.19 mL, 13.38 mmol) und *N,N*-Dimethylformamid (3 Tropfen) versetzt, wobei nach der Zugabe von *N,N*-Dimethylformamid eine heftige Reaktion auftritt. Das Reaktionsgemisch wird nun 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine rote Lösung entsteht. Eine fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum liefert das Produkt als hellgelbe Flüssigkeit, die sich schon nach sehr kurzer Zeit rot färbt.

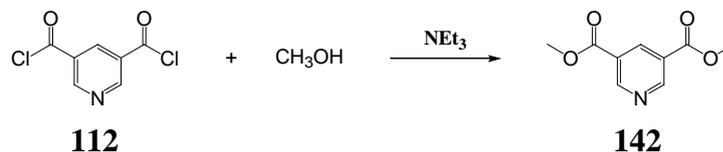
Die Substanz wird ohne Charakterisierung direkt weiter eingesetzt.

4-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)phenylhex-5-inoat (104)



Unter Argon wird eine Lösung von *N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-hydroxybenzoesäureamid **125** (50 mg, 0.11 mmol) in Dichlormethan (5 mL) und Pyridin (1 mL) langsam mit einer Lösung von Hex-5-incarbonsäurechlorid **183** (22 mg, 0.17 mmol) in Dichlormethan (1 mL) versetzt, wobei die Färbung der Lösung von rot nach gelb umschlägt. Das Reaktionsgemisch wird nun 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wird ein weißer Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch getrennt wird (Kieselgel 40-63 μm , Länge 14 cm, \varnothing 4 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 1:1). Es werden 16 mg eines weißgelben Feststoffes erhalten. Ausbeute: 26%.

C₃₅H₃₂N₂O₄	544.64 g·mol ⁻¹
R_f	0.57 (CH ₂ Cl ₂ /EE 1:1)
Smp.	104°C
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 1.96 (qui, ³ J _{HH} = 7.1 Hz, 2H; CH ₂), 2.01 (t, ³ J _{HH} = 2.6 Hz, 1H; CH), 2.34 (td, ³ J _{HH} = 6.9 Hz, ⁴ J _{HH} = 2.6 Hz, 2H; CH ₂), 2.71 (t, ³ J _{HH} = 7.4 Hz, 1H; CH ₂), 3.46 (m, 2H; CH ₂), 3.54 (m, 2H; CH ₂), 6.43 (t, ³ J _{HH} = 5.7 Hz, 1H; NH), 7.02 (dd, ³ J _{HH} = 8.8 Hz, ⁴ J _{HH} = 2.0 Hz, 2H; Ar-CH), 7.16-7.24 (m, 15H; stopp-Ar-CH), 7.35 (t, ³ J _{HH} = 4.4 Hz, 1H; NH), 7.65 (dd, ³ J _{HH} = 8.8 Hz, ⁴ J _{HH} = 2.0 Hz, 2H; Ar-CH).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 67.8, 82.9, 131.3, 142.9, 152.9, 166.7, 171.0, 175.7 (C _q), 17.7, 23.4, 32.9, 39.5, 41.6 (CH ₂), 69.5, 121.4, 127.1, 128.0, 128.5, 130.3 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol) m/z = 545.23 [M+H] ⁺ , 567.22 [M+Na] ⁺ , 583.19 [M+K] ⁺ .
Datei	11x4a086.06

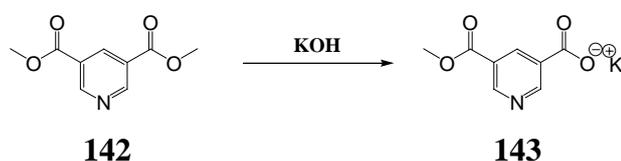
Pyridin-3,5-dicarbonsäuremethylester (142)

Unter Argon und Eiskühlung wird eine Lösung von Pyridin-3,5-dicarbonsäurechlorid (2.68 g, 18.94 mmol) in Dichlormethan (10 ml) mit Triethylamin (5 mL) und Methanol (50 mL) versetzt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei 2.56 g eines hellgelben Feststoffes entstehen. Ausbeute: quantitativ.

C₉H₉NO₄	195.17 g·mol ⁻¹
Smp.	>195°C
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 3.97 (s, 6H; CH ₃), 8.84 (t, ⁴ J _{HH} = 2.1 Hz, 1H; Ar-CH), 9.34 (d, ⁴ J _{HH} = 1.9 Hz, 2H; Ar-CH).

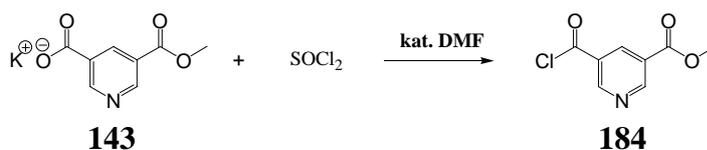
$^{13}\text{C-NMR}$	(100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ [ppm] = 126.0, 164.9 (C_q), 52.7 (CH_3), 138.1, 154.1 (CH).
GC/MS	(EI, 70 eV, $R_t = 5.34$ min.) m/z (%) = 195 (35) $[\text{M}]^+$, 164 (100) $[\text{M-OCH}_3]^+$, 136 (50) $[\text{M-COOCH}_3]^+$, 104 (40) $[\text{M-COOCH}_3\text{-CH}_3\text{OH}]^+$, 77 (40) $[\text{M-COOCH}_3\text{-CH}_3\text{OH-CO}]^+$.
Datei	14x4a037.06

Kalium-5-(methoxycarbonyl)pyridin-3-carboxylat (**143**)¹⁷⁰

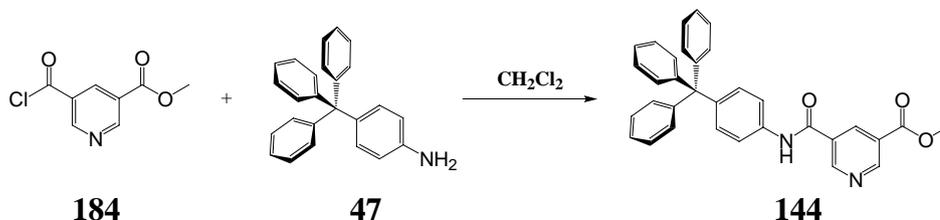


Pyridin-3,5-dicarbonsäuremethylester **142** (400 mg, 2.05 mmol) wird in einer 0.1N Kaliumhydroxidlösung (22 mL) in Methanol für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird dest. Wasser (50 mL) hinzugefügt, die wäßrige Lösung mit Diethylether (2 x 30 mL) extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei 280 mg eines weißen Feststoffes erhalten werden. Ausbeute: 75%.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{KNO}_4$	$219.24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Smp.	$>195^\circ\text{C}$
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, CH_3OH , 25°C) δ [ppm] = 3.96 (s, 3H; CH_3), 8.84 (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H; Ar-CH), 9.11 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1H; Ar-CH), 9.22 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H; Ar-CH).
$^{13}\text{C-NMR}$	(100 MHz, CH_3OH , 25°C) δ [ppm] = 127.4, 135.6, 166.8, 171.2 (C_q), 53.0 (CH_3), 139.2, 151.9, 154.8 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol/Dichlormethan 1:1) m/z = 180.03 $[\text{M-K}]^-$, 361.06 $[\text{2M-2K+H}]^-$, 383.04 $[\text{2M-2K+Na}]^-$, 399.01 $[\text{2M-K}]^-$.
Datei	14x4a038.06

5-(Chlorcarbonyl)pyridin-3-carbonsäuremethylester (184)

Eine Suspension aus Kalium-5-(methoxycarbonyl)pyridin-3-carboxylat **143** (280 mg, 1.28 mmol) in Thionylchlorid (30 ml) und *N,N*-Dimethylformamid (10 Tropfen) wird 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein weißer Feststoff zurückbleibt, der aus *n*-Pentan umkristallisiert wird. Das Produkt wird ohne Analytik weiter eingesetzt.

5-(4-Tritylphenylcarbamoyl)pyridin-3-carbonsäuremethylester (144)

Unter Argon wird eine Lösung von 5-(Chlorcarbonyl)pyridin-3-carbonsäuremethylester **184** (255 mg, 1.28 mmol) in Dichlormethan (10 mL) mit Triethylamin (0.35 mL) und Tritylanilin **47** (514 mg, 1.532 mmol) versetzt und für 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein weißer Feststoff zurückbleibt, der säulenchromatographisch getrennt wird (Kieselgel 40-63 µm, Länge 19 cm, Ø 4 cm, CH₂Cl₂/EE 10:1). Es werden 27 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 4%.

C₃₃H₂₆N₂O₃ 498.57 g·mol⁻¹

R_f 0.27 (CH₂Cl₂/EE 10:1)

Smp. >195°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C)

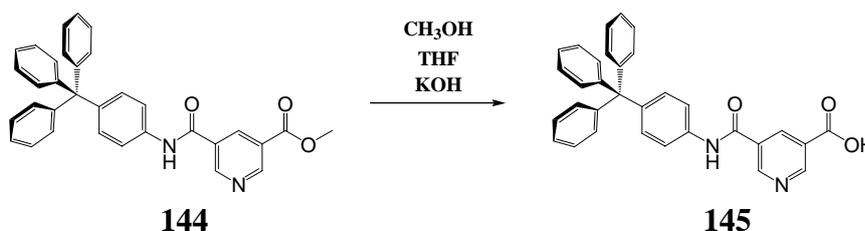
δ [ppm] = 3.95 (s, 3H; CH₃), 7.14-7.24 (m, 17H; stopp-Ar-CH), 7.52 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H; Ar-CH), 8.15 (s, 1H; NH), 8.73 (t, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H; Ar-CH), 9.30 (s, 2H, Ar-CH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 64.3, 126.2, 130.7, 143.9, 151.5, 152.6, 162.5, 164.7 (C_q), 52.9 (CH₃), 119.5, 126.0, 127.5, 131.1, 131.9, 135.0, 136.2, 146.6 (CH).

EI-MS	$m/z = 498.2 [M]^+$, $421.2 [M-C_6H_5]^+$, $334.2 [Tritylanilin]^+$, $243.1 [Ph_3C]^+$, $164.0 [M-Tritylanilin]^+$, $136.0 [M-Tritylanilin-CO]^+$.
Datei	18x4a045.06

5-(4-Tritylphenylcarbamoyl)pyridin-3-carbonsäure (145)



Eine Lösung von 5-(4-Tritylphenylcarbamoyl)pyridin-3-carbonsäuremethylester **144** (240 mg, 0.48 mmol) in THF (12 mL) und Methanol (12 mL) wird mit einer wässrigen 1 M Kaliumhydroxid-Lösung (18 mL) versetzt und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz für 1.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure-Lösung versetzt, bis die Lösung den pH-Wert 1 erreicht. Nun werden die organischen Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, bis die wässrige Phase zurückbleibt, in der ein weißgelber Niederschlag erkennbar ist. Der weißgelbe Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Es werden 226 mg eines weißgelben Feststoffes erhalten. Ausbeute: 97%.

C₃₂H₂₄N₂O₃ 484.54 g·mol⁻¹

Smp. >195°C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO, 25°C)

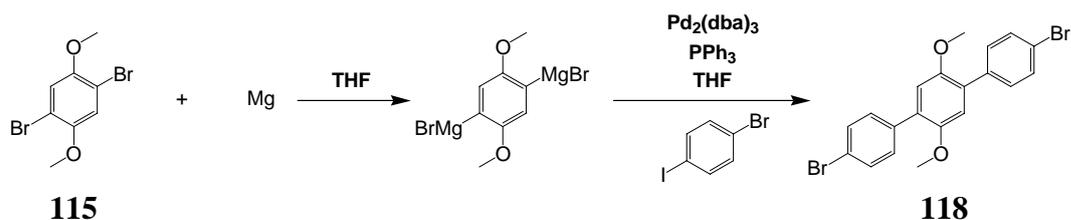
δ [ppm] = 7.10-7.33 (m, 17H; Ar-CH), 7.69 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H; Ar-CH), 8.74 (t, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 2H; Ar-CH), 9.20 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H; Ar-CH), 9.26 (d, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 1H; Ar-CH), 10.62 (s, 1H; NH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO, 25°C)

δ [ppm] = 64.1, 127.7, 130.8, 135.9, 142.1, 146.4, 163.1, 165.7 (C_q), 119.6, 126.0, 126.3, 130.4, 136.5, 152.3, 152.4 (CH).

EI-MS $m/z = 484.2 [M]^+$, $407.1 [M-C_6H_5]^+$, $334.2 [Tritylanilin]^+$, $243.1 [Ph_3C]^+$,
 $165.1 [M-CPh_4]^+$, $150.0 [M-Tritylanilin]^+$, $122.0 [M-Tritylanilin-CO]^+$.

Datei 24x3a021.06

2,5-Bis(4-bromphenyl)-1,4-dimethoxybenzol (118)

Eine Suspension aus Magnesiumpulver (246 mg, 10.12 mmol) in abs. THF (5 mL) wird mit 1,2-Dibromethan (1 Tropfen) versetzt und für 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. In das heiße Reaktionsgemisch wird nun langsam eine Lösung von 2,5-Dibrom-1,4-dimethoxybenzol **115** (1 g, 3.38 mmol) in THF (5 mL) zugegeben und weitere 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Aus der heißen Suspension wird das überschüssige Magnesiumpulver mit einer Umkehrfritte abfiltriert und das Filtrat tropfenweise zu einer Lösung aus 4-Brom-iodbenzol (2g, 7.07 mmol), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (48.5 mg, 0.05 mmol) und Triphenylphosphin (111 mg, 0.42 mmol) in abs. THF (5 mL) gegeben und 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Reaktionsansatz mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung (10 mL) extrahiert. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit Essigsäureethylester (2 x 10 mL) ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein brauner Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch aufgearbeitet wird (Kieselgel 60-100 µm, Länge 22 cm, Ø 4 cm, CH/CH₂Cl₂ 3:2). Es wird ein braun-grauer Feststoff erhalten, der aus Cyclohexan umkristallisiert wird. Hierbei werden 345 mg eines grauen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 23%.

C₂₀H₁₆Br₂O₂ 448.15 g·mol⁻¹

R_f 0.59 (CH/CH₂Cl₂ 3:2)

Smp. 172°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C)

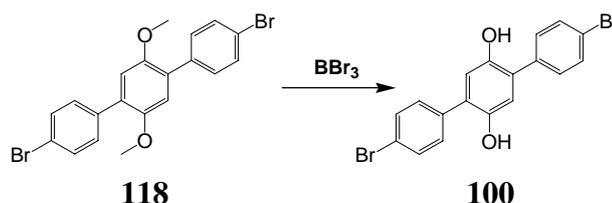
δ [ppm] = 3.77 (s, 6H; CH₃), 6.91 (s, 2H; Ar-CH), 7.43 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 4H; Ar-CH), 7.54 (dd, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 4H; Ar-CH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 121.4, 129.6, 137.0, 150.6 (C_q), 56.5 (CH₃), 114.5, 131.1, 131.3 (CH).

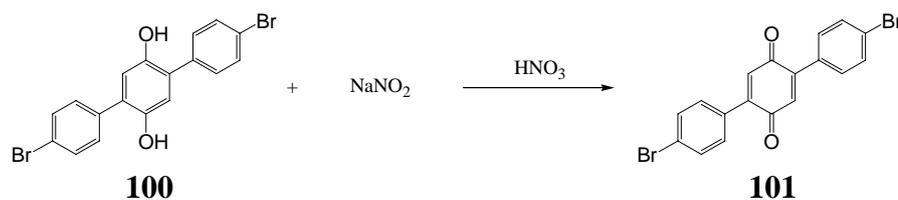
GC/MS	(EI, 70 eV, $R_t = 13.41$ min.) m/z (%) = 448 (100) $[M]^+$, 352 (70) $[M-Br-CH_3]^+$, 258 (75) $[M-2Br-2CH_3]^+$.
Datei	43x3a048

2,5-Bis(4-bromphenyl)-1,4-hydrochinon (**100**)



Eine Lösung aus 2,5-Bis(4-bromphenyl)-1,4-dimethoxybenzol **118** (345 mg, 0.77 mmol) in Dichlormethan (25 mL) wird unter Eiskühlung langsam mit Bortribromid (0.15 mL, 1.54 mmol) versetzt und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgewärmt und 3 Tage gerührt. Unter Eiskühlung wird nun Methanol (35 mL) hinzugegeben, 15 Minuten gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 Stunden Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei 304 mg eines grauen Feststoffes entstehen. Ausbeute: 94%.

C₂₀H₁₆Br₂O₂	448.15 g·mol ⁻¹
R_f	0.59 (CH/CH ₂ Cl ₂ 2:3)
Smp.	>195°C
¹H-NMR	(300 MHz, CD ₃ OD, 25°C) δ [ppm] = 6.82 (s, 2H; Ar-CH), 6.51 (m, 8H; Ar-CH).
¹³C-NMR	(75 MHz, CD ₃ OD, 25°C) δ [ppm] = 121.6, 128.8, 139.0, 148.5 (C _q), 118.6, 132.0, 132.1 (CH).
GC/MS	(EI, 70 eV, $R_t = 14.00$ min.) m/z (%) = 420 (100) $[M]^+$, 340 (4) $[M-Br]^+$, 260 (44) $[M-2Br]^+$.
Datei	44x4a070

2,5-Bis(4-bromphenyl)cyclohexa-2,5-dien-1,4-dion (101)

Eine Lösung aus 2,5-Bis(4-bromphenyl)-1,4-dimethoxybenzol **101** (50 mg, 0.12 mmol) in Methanol (20 mL) wird auf -10°C abgekühlt und mit konzentrierter wässriger Salpetersäure (100 μL) und Natriumnitrit (1.6 mg, 0.02 mmol) versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei -10°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein weißer Feststoff entsteht, der in Dichlormethan (10 mL) und Wasser (10 mL) aufgenommen wird. Nach Abtrennung und Trocknung der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt, wobei 49 mg eines weißen Feststoffes erhalten werden. Ausbeute: 98%.

C₂₀H₁₆Br₂O₂ 448.15 g·mol⁻¹

¹H-NMR (300 MHz, DMF-*d*₇, 25°C)

δ [ppm] = 7.13 (s, 2H; alkenCH₂), 7.63 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 4H; Ar-CH), 7.73 (dd, ³J_{HH} = 8.8 Hz, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 4H; Ar-CH).

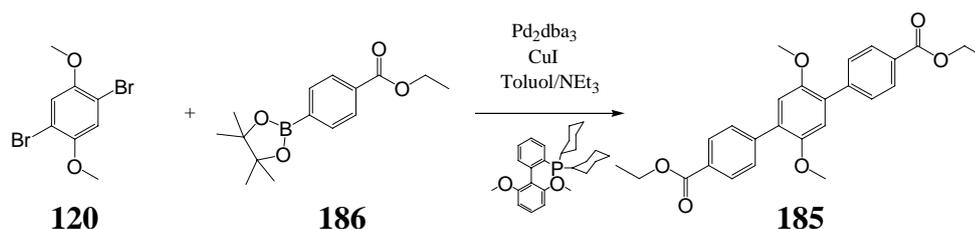
¹³C-NMR (75 MHz, DMF-*d*₇, 25°C)

δ [ppm] = 124.4, 132.8, 144.8, 187.0 (C_q), 132.1, 132.2, 134.0 (CH).

GC/MS (EI, 70 eV, R_t = 15.39 min.)

m/z (%) = 418 (100) [M]⁺, 258 (78) [M-2Br]⁺, 182 (14) [M-2Br-C₆H₄]⁺.

Datei 48x3b005

2',5'-Dimethoxy-1,1':4',1''-terphenyl-4,4''-dicarbonsäureethylester (185)

Unter Argon werden 2,5-Dibrom-1,4-dimethoxybenzol **120** (500 mg, 1.7 mmol), Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) (62 mg, 0.1 mmol), 2-Dicyclohexylphosphino-2',5'-dimethoxybiphenyl (47 mg, 0.1 mmol) und Ethyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzoate **186** (1.0 mL, 3.8 mmol) in Toluol (30 mL) gelöst und mit einer Lösung von Natriumcarbonat (1.1 g, 10.3 mmol) in Wasser (15 mL) versetzt. Unter Lichtausschluß wird der Reaktionsansatz nun 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Dichlormethan (50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der erhaltene dunkelbraune Feststoff säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel 63-100 μm , Länge 20 cm, \varnothing 5 cm, CH_2Cl_2), wobei 558 mg eines cremefarbenen Feststoffes erhalten werden. Ausbeute: 76%.

C₂₆H₂₆O₆ 434.48 g·mol⁻¹

R_f 0.55 (CH_2Cl_2)

Smp. 148°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C)

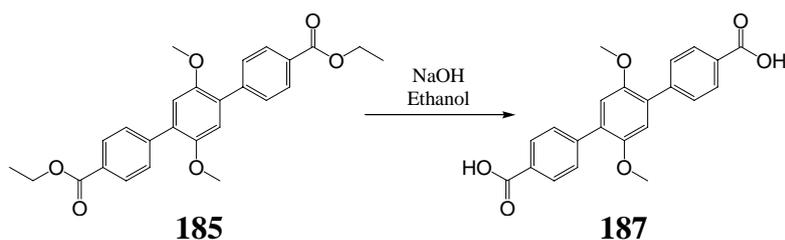
δ [ppm] = 1.39 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H; CH₃), 3.78 (s, 6H; OCH₃), 4.39 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H; CH₂), 6.97 (s, 2H; Ar-CH), 7.64 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H; Ar-CH), 8.10 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H; Ar-CH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25°C)

δ [ppm] = 129.2, 130.1, 142.7, 150.7, 166.5 (C_q), 14.4, 56.5 (CH₃), 60.9 (CH₂), 114.6, 129.3, 129.4 (CH).

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 434 (100) [M⁺], 389 (10) [M-C₂H₅-CH₃]⁺, 346 (10) [M-C₂H₅-CH₃-CO₂]⁺, 258 (10) [M-2 C₂H₅-2 CH₃-2 CO₂]⁺.

Datei 40x3a030

2',5'-Dimethoxy-1,1':4',1''-terphenyl-4,4''-dicarbonsäure (187)

In einem Lösungsmittelgemisch von Ethanol (50 mL) und wäßriger 1M-Natriumhydroxid-Lösung (20 mL) wird 2',5'-Dimethoxy-1,1':4',1''-terphenyl-4,4''-dicarbonsäureethylester **185** (558 mg, 1.3 mmol) 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird verdünnte Salzsäurelösung zu der Reaktionsmischung hinzugegeben, bis ein pH-Wert von 2 erreicht ist. Der dabei ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es werden 453 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 92%.

C₂₂H₁₈O₆ 378.37 g·mol⁻¹

Smp. >195°C

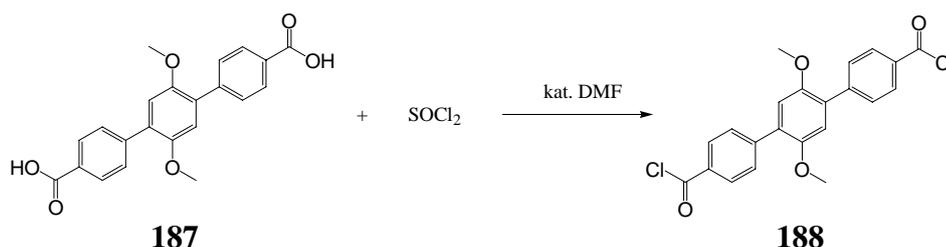
¹H-NMR (400 MHz, DMF-*d*₇, 25°C)

δ [ppm] = 3.89 (s, 6H; OCH₃), 7.26 (s, 2H; Ar-CH), 7.81 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H; Ar-CH), 8.10 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H; Ar-CH).

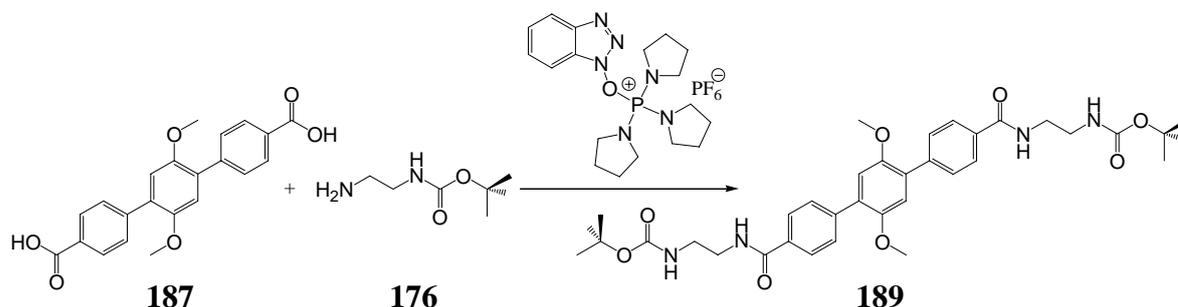
¹³C-NMR (100 MHz, DMF-*d*₇, 25°C)

δ [ppm] = 129.6, 130.4, 143.3, 151.5, 168.0 (C_q), 56.5 (CH₃), 115.4, 129.8, 130.3 (CH).

Datei 41x4a049

2',5'-Dimethoxy-1,1':4',1''-terphenyl-4,4''-dicarbonsäurechlorid (188)

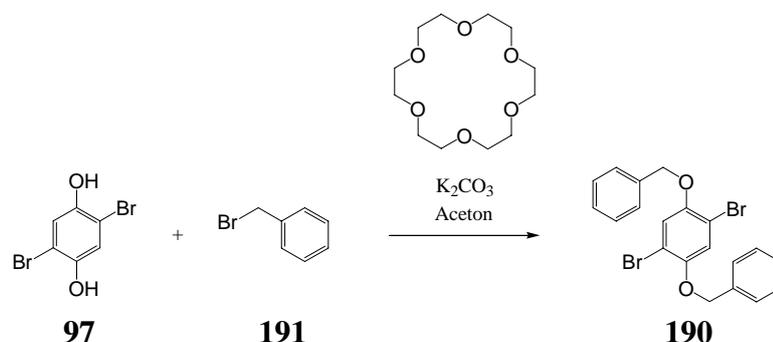
Unter Argon wird 2',5'-Dimethoxy-1,1':4',1''-terphenyl-4,4''-dicarbonsäure **187** (110 mg, 0.3 mmol) in Thionylchlorid (8 mL) suspendiert und 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Thionylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert und der gelbe Feststoff in Pentan umkristallisiert. Das entstandene Produkt wird ohne Charakterisierung direkt weiter eingesetzt.

(2-{[4-(2-*tert*-Butoxycarbonylamino-ethylcarbamoyl)-2',5'-dimethoxy-[1,1';4',1'']terphenyl-4''-carbonyl]-amino}-ethyl)-carbaminsäure-*tert*-butylester (189)

Unter Argon wird eine Suspension von 2',5'-Dimethoxy-1,1':4',1''-terphenyl-4,4''-dicarbonsäure **187** (50 mg, 0.13 mmol) in Dichlormethan (5 mL) auf -15°C abgekühlt und mit *N*-Boc-ethylendiamin **176** (85 mg, 0.53 mmol), PyBOP (275 mg, 0.53 mmol) und Ethyldiisopropylamin (0.13 mL, 1.06 mmol) versetzt. Nach 20 Minuten Rühren bei -15°C wird der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und für 22 Stunden gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach Waschen der Suspension mit verd. wäßriger Salzsäure-Lösung (15 mL), ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 ml) und ges. Natriumchlorid-Lösung (20 mL) und wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein weißer Feststoff erhalten wird, der säulenchromatographisch aufgearbeitet wird (neutrales Aluminiumoxid 90, Länge 20 cm, Ø 5 cm, 1.) CH/EE 1:6, 2.) MeOH). Es werden 86 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 98%.

C₃₅H₄₆N₄O₈ 662.77 g·mol⁻¹**¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 3.40 (dt, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 4H; CH₂), 3.57 (dt, ³J_{HH} = 5.6 Hz, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 4H; CH₂), 3.77 (s, 6H; CH₃), 6.69 (s, 2H; Ar-CH), 7.62 (dd, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 4H; Ar-CH), 7.86 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 4H; Ar-CH).

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol/Acetonitril 1:1)m/z = 685.39 [M+Na]⁺.**Datei** 47x4a111**1,4-Dibenzyloxy-2,5-dibrombenzol (190)**

Unter Argon werden 2,5-Dibrom-1,4-hydrochinon **97** (595 mg, 2.22 mmol) und Benzylbromid **191** (0.8 ml, 6.66 mmol) in Aceton (75 mL) gelöst, mit 18-Krone-6 (117 mg, 0.44 mmol) und Kaliumcarbonat (1.53 g, 11.1 mmol) versetzt und anschließend für 70 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nun wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein weiß-gelber Feststoff erhalten wird, der aus Cyclohexan umkristallisiert wird. Es werden 746 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 75%.

C₂₀H₁₆Br₂O₂ 448.15 g·mol⁻¹**¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 25°C)

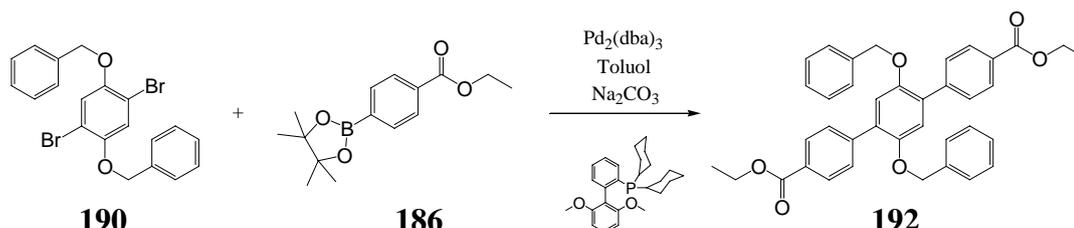
δ [ppm] = 5.06 (s, 4H; CH₂), 7.17 (s, 2H; Ar-CH), 7.29-7.35 (m, 4H; Ar-CH), 7.36-7.42 (m, 4H; Ar-CH), 7.43-7.49 (m, 4H; Ar-CH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 111.6, 136.2, 150.1 (C_q), 72.0 (CH₂), 119.3, 127.2, 128.1, 128.6 (CH).

GC/MS	(EI, 70 eV, $R_t = 11.65$ min.) m/z (%) = 448 (4) $[M]^+$, 355 (2) $[M\text{-Benzyl}]^+$, 264 (20) $[M\text{-2Benzyl}]^+$, 106 (20) $[M\text{-2Benzyl-2Br}]^+$, 91 (100) $[\text{Benzyl}]^+$.
Datei	26x4b002

2',5'-Dibenzoyloxy-1,1':4',1''-terphenyl-4,4''-dicarbonsäureethylester (**192**)



Unter Argon werden 1,4-Dibenzoyloxy-2,5-dibrombenzol **190** (150 mg, 0.33 mmol) und Ethyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzoat **186** (203 mg, 0.74 mmol) in Toluol (20 mL) gelöst und mit einer Lösung von Natriumcarbonat (354 mg, 3.35 mmol) in Wasser (20 mL) versetzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz unter Lichtausschluß für 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol (30 mL) extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen wird Methanol (50 mL) hinzugegeben und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein weiß-gelber Feststoff erhalten wird, der säulenchromatographisch aufgearbeitet wird (Kieselgel 60-100 μm , Länge 40 cm, $\text{CH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:9). Es werden 145 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 74%.

C₃₈H₃₄O₆ 586.67 g·mol⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 1.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H; CH₃), 4.39 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H; CH₂), 5.02 (s, 4H; CH₂), 7.06 (s, 2H; Ar-CH), 7.25-7.34 (m, 10H; Ar-CH), 7.64 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 4H; Ar-CH), 8.07 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 4H; Ar-CH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C)

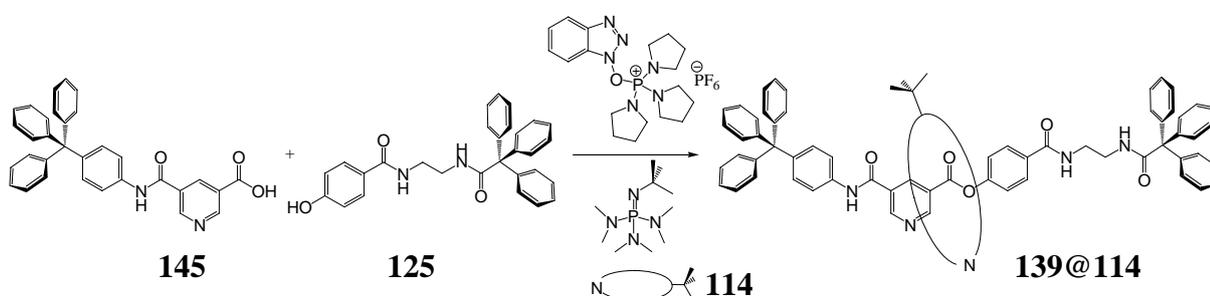
δ [ppm] = 129.2, 131.0, 136.9, 142.6, 150.2, 166.6 (C_q), 14.4 (CH₃), 60.9, 71.7 (CH₂), 117.1, 127.2, 127.8, 128.5, 129.3, 129.5 (CH).

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol/CH₂Cl₂ 5:1)m/z = 587.24 [M+H]⁺, 609.23 [M+Na]⁺

Datei 27x4a003

7.5.4 Synthese von Achsen und Rotaxanen

[2]-{4-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethylcarbamoyl)phenyl-5-(4-tritylphenylcarbamoyl)pyridine-3-carboxylat}-{11'-*tert*-butyl-5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo[32.2.2.2.2^{3'.6'.2^{16'.19'.2^{21'.24'.1^{9'.13'.1^{27'.31'}}}}}hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon}rotaxan (139@114)



Unter Argon wird *N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-hydroxybenzoesäureamid **125** (11.2 mg, 0.03 mmol) in Dichlormethan (5 mL) suspendiert und mit *Schwesingers* P₁-Base (6.3 µL, 0.03 mmol) versetzt. In die entstandene gelbe Lösung wird nun der Pyridin-Reif (23.8 mg, 0.03 mmol) hinzugegeben und für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird 5-(4-Tritylphenylcarbamoyl)pyridin-3-carbonsäure **145** (12 mg, 0.03 mmol) in Dichlormethan (2.5 mL) suspendiert, auf -10°C abgekühlt und mit einer Lösung von PyBOB (12.9 mg, 0.03 mmol) in Dichlormethan (2.5 mL) versetzt. Anschließend wird zu dieser Lösung Hünig-Base (4.3 µL, 0.03 mmol) zugegeben und 10 Minuten bei -10°C gerührt, wobei der Niederschlag in Lösung geht. Die erhaltenen Lösungen werden vereingt, wobei eine gelbliche Lösung entsteht, die auf Raumtemperatur aufgewärmt und für 16 Stunden gerührt wird. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein weißer Feststoff erhalten wird, der säulenchromatographisch getrennt wird (Kieselgel 40-63 µm, Länge 18 cm, Ø 3 cm, CH₂Cl₂/EE 3:1). Es werden 20 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 43%.

C₁₂₄H₁₁₉N₉O₉ 1879.33 g·mol⁻¹R_f 0.46 (CH₂Cl₂/EE 3:1)

¹H-NMR(500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C)

δ [ppm] = 1.46 (s, 9H; *tert*-Bu), 1.48-1.61 (m, 8H; CH₂), 1.68-1.80 (m, 6H; CH₂), 1.78 (s, 12H; CH₃), 1.90 (s, 12H; CH₃), 2.12-2.23 (m, 4H; CH₂), 2.24-2.36 (m, 4H; CH₂), 2.42-2.51 (m, 2H; CH₂), 5.49 (br, 1H; NH), 6.30 (br, 1H; NH), 6.79 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 6H; Ar-CH), 6.85 (br, 4H; Ar-CH), 6.97 (br, 4H; Ar-CH), 7.02 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H; Ar-CH), 7.12 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 6H; Ar-CH), 7.19-7.26 (m, 8H; Ar-CH), 7.27-7.32 (m, 15H; Ar-CH), 7.36 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H; Ar-CH), 7.53 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H; Ar-CH), 8.04 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H; Ar-CH), 8.06 (br, 2H; NH), 8.14 (s, 2H; Ar-CH), 8.27 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H; Ar-CH), 8.51 (s, 1H; Ar-CH), 8.88 (s, 1H; Ar-CH), 9.32 (s, 1H; Ar-CH), 9.34 (s, 1H; NH), 9.35 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H; Ar-CH), 10.30 (s, 2H; NH).

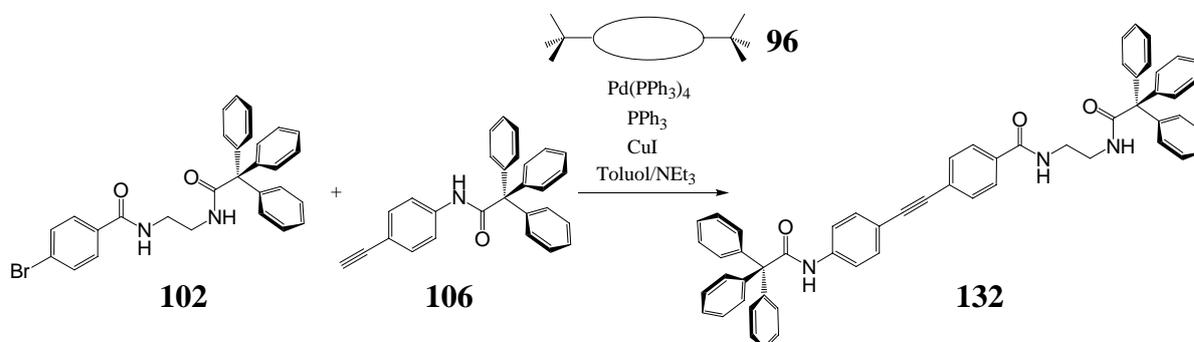
¹³C-NMR(125 MHz, CD₂Cl₂, 25°C)

δ [ppm] = 35.6, 45.6, 65.0, 67.5, 131.0, 131.1, 131.6, 131.7, 132.1, 135.2, 135.4, 136.0, 136.1, 143.7, 149.2, 149.3, 149.4, 153.7, 154.1, 162.5, 162.8, 163.4, 166.8, 168.4, 176.9 (C_q), 18.6, 18.8, 31.5 (CH₃), 23.4, 23.5, 26.6, 36.8, 36.9, 38.4, 38.5 (CH₂), 120.3, 122.6, 124.8, 124.9, 126.3, 126.9, 127.2, 127.9, 128.0, 128.3, 128.4, 128.7, 130.6, 131.3, 136.7, 139.7, 142.5, 147.2, 153.5, 153.6 (CH).

MALDI-MSm/z = 1879.6 [M+H]⁺, 1901.5 [M+Na]⁺, 1917.6 [M+K]⁺.**Datei**

Michaeli

***N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-(2-(4-(2,2,2-triphenylacetamido)phenyl)ethynyl)benzoesäureamid (132)**

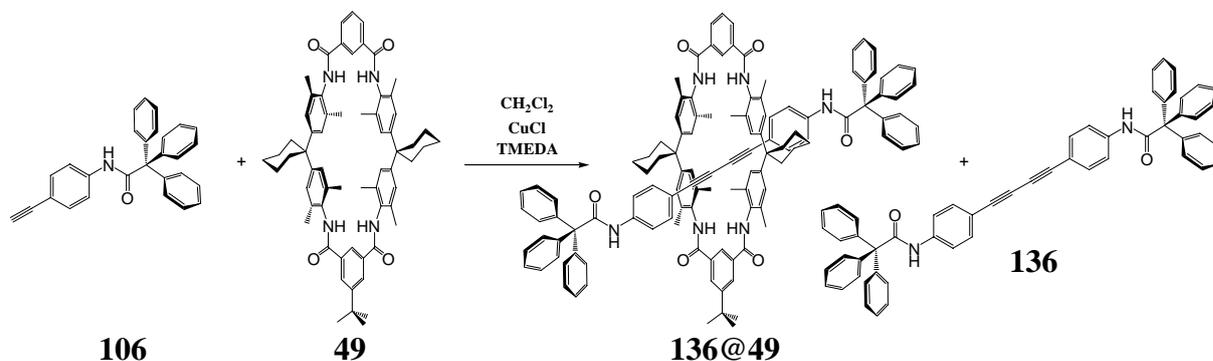


Unter Argon wird eine Lösung aus *N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-brombenzoesäureamid **102** (100 mg, 0.19 mmol), *N*-(4-Ethynylphenyl)-2,2,2-triphenylelessigsäureamid **106** (151 mg, 0.39 mmol) und *Di-tert*-Bu-Reif **96** (198 mg, 0.19 mmol) in Toluol (20 mL),

Triethylamin (20 mL) und *N,N*-Dimethylformamid (2 mL) für 20 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden in die heiße Lösung Tetrakis(triphenyl-phosphin)palladium(0) (23 mg, 0.02 mmol), Triphenylphosphin (10 mg, 0.04 mmol) und Kupfer(I)-iodid (8 mg, 0.04 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wird für 66 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nun wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein brauner Feststoff erhalten wird, der säulenchromatographisch aufgearbeitet wird (Kieselgel 60-100 µm, Länge 22 cm, Ø 4 cm, CH₂Cl₂/EE 4:1). Es werden 14 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 9%.

C₅₇H₄₅N₃O₃	819.99 g·mol ⁻¹
R_f	0.43 (CH ₂ Cl ₂ /EE 4:1)
Smp.	147°C
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 3.52 (m, 2H; CH ₂), 3.58 (m, 2H; CH ₂), 6.38 (t, ³ J _{HH} = 5.7 Hz, 1H; NH), 7.17-7.23 (m, 15H; Ar-CH), 7.25-7.36 (m, 15H; Ar-CH), 7.41-7.48 (m, 6H; Ar-CH), 8.05 (br, NH).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 67.9, 68.7, 88.6, 91.3, 118.8, 119.5, 126.4, 133.0, 142.8, 143.0, 166.9, 171.5, 175.9 (C _q), 39.5, 42.0 (CH ₂), 127.1, 127.2, 127.3, 128.1, 128.2, 130.3, 130.5, 131.5, 132.5, 137.8 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol/CH ₂ Cl ₂ 1:1) m/z = 820.34 [M+H] ⁺ , 842.34 [M+Na] ⁺ , 858.45 [M+K] ⁺ .
Datei	11x4a034

[2]-{2,2,2-Triphenyl-*N*-(4-[4-[4-(2,2,2-triphenylacetyl-amino)-phenyl]-buta-1,3-diynyl]-phenyl)-essigsäureamid}-{11'-*tert*-butyl-5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo[32.2.2.2^{3'.6'}.2^{16'.19'}.2^{21'.24'}.1^{9'.13'}.1^{27'.31'}]hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon}rotaxan (136@49)



Eine Lösung von *N*-(4-Ethynylphenyl)-2,2,2-triphenylessigsäureamid **106** (121 mg, 0.31 mmol) in Dichlormethan (5 mL) wird mit *tert*-Bu-Reif **49** (75 mg, 0.08 mmol) versetzt und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Weiterhin wird eine Suspension von Kupfer(I)-chlorid (23 mg, 0.23 mmol) in Dichlormethan (5 mL) unter Lichtausschluß mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (0.05 mL, 0.31 mmol) versetzt und ebenfalls 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird diese Suspension mit einer Spritze langsam in die Lösung des Reifs gegeben und unter Lichtausschluß 24 Stunden bei Raumtemperatur und Luftkontakt gerührt. Jetzt wird die organische Phase mit verdünnter Salzsäure-Lösung (25 mL) extrahiert, wobei die wäßrige Phase anschließend mit Dichlormethan (50 mL) ausgeschüttelt wird. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein weißer Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch (Länge 18 cm, Ø 4.5 cm, Kieselgel 0.040-0.063 mm, 1.) CH₂Cl₂, 2.) CH₂Cl₂/EE 10:1, 3.) CH₂Cl₂/EE 4:1) aufgereinigt wird. Hierbei werden 49.3 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 36%.

C_{120**H**_{112**N**_{6**O**₆ 1734.21 g·mol⁻¹}}}

R_f 0.16 (CH₂Cl₂/EE 10:1)

Smp. >195°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 1.39 (s, 9H, *tert*-Bu), 1.50-1.59 (m, 4H, cyh), 1.64-1.75 (m, 8H, cych), 1.89 (s, 12H, CH₃), 1.90 (s, 12H, CH₃), 2.28-2.37 (m, 8H, cyh), 6.35-6.45 (br, 4H, NH), 6.63 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, Ar-CH), 7.01 (s, 8H, Hunter-Ar-CH_{wheel}), 7.02-7.07 (m, 18H, stopp-Ar-CH_{axle}), 7.15-7.26 (m,

18H, stopp-Ar-CH_{axle}), 7.37 (s, 2H, Ar-CH_{axle}), 7.44 (s, 2H, Ar-CH_{axle}), 7.61 (t, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, Ar-CH_{wheel}), 7.68 (s, 1H, Ar-CH_{wheel}), 7.91 (s, 1H, Ar-CH_{wheel}), 8.09 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H, Ar-CH_{wheel}), 8.12 (d, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, Ar-CH_{wheel}).

¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 23.0, 45.5, 68.2, 73.6, 82.1, 117.3, 122.6, 129.0, 130.2, 134.7, 135.0, 135.1, 137.6, 142.0, 148.6, 148.7, 153.7, 165.4, 165.8, 171.1 (C_q), 18.6, 18.7, 31.2 (CH₃), 26.3, 35.3, 36.3 (CH₂), 121.6, 125.3, 127.0, 127.5, 128.0, 129.9, 130.4, 131.2, 131.3, 131.8, 133.1, 134.5 (CH).

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol/Dichlormethan 1:1)

m/z = 1733.87 [M+H]⁺, 1755.84 [M+Na]⁺, 1771.83 [M+K]⁺.

Datei

05x4b056.06

2,2,2-Triphenyl-N-(4-{4-[4-(2,2,2-triphenylacetyl-amino)-phenyl]-buta-1,3-diyanyl}-phenyl)-essigsäureamid (136)

C₅₆H₄₀N₂O₂ 772.93 g·mol⁻¹

R_f 0.96 (CH₂Cl₂/EE 10:1)

Smp. >195°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 7.26-7.35 (m, 30H; Ar-CH), 7.38 (dd, ³J_{HH} = 9.2 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 4H; Ar-CH), 7.24 (dd, ³J_{HH} = 8.8 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 4H; Ar-CH), 7.46 (s, 2H; CONH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 68.7, 73.8, 81.3, 117.6, 138.3, 142.7, 171.5 (C_q), 199.4, 127.4, 128.2, 130.5, 133.3 (CH).

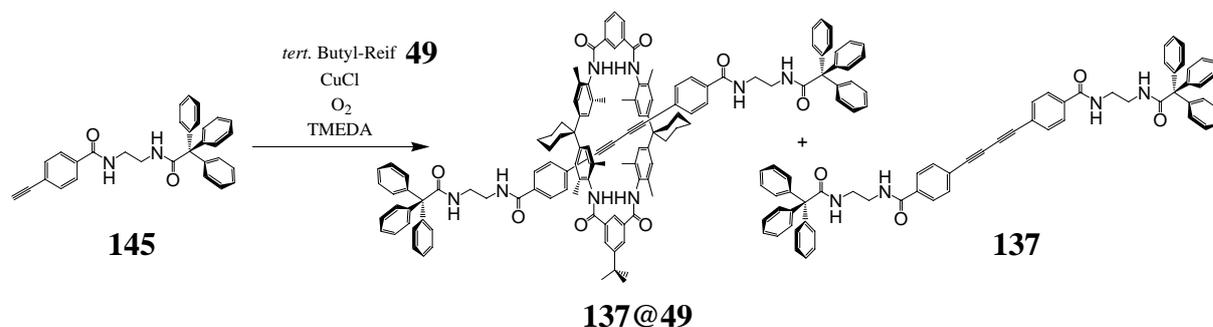
ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol/Dichlormethan 3:1)

m/z = 773.31 [M+H]⁺, 795.29 [M+Na]⁺, 811.27 [M+K]⁺, 1567.59 [2M+Na]⁺, 1583.56 [2M+K]⁺.

Datei

05x4b023.06

[2]-{4,4'-Buta-1,3-diyne-1,4-diyl-bis{N-[2-(2,2,2-triphenyl-acetyl-amino)-ethyl]-benzoesäureamid}}-{11'-*tert*-butyl-5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro-[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo[32.2.2.2^{3'.6'}.2^{16'.19'}.2^{21'.24'}.1^{9'.13'}.1^{27'.31'}]hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon}rotaxan (137@49)



Eine Lösung von Kupfer(I)-chlorid (78 mg, 0.79 mmol) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (0.95 ml, 6.28 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wird bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß 20 Minuten gerührt. Weiterhin wird eine Lösung von 4-Ethynyl-*N*-[2-(2,2,2-triphenylacetyl-amino)-ethyl]benzoesäureamid **103** (60 mg, 0.13 mmol) und *tert*-Bu-Reif **49** (63 mg, 0.07 mmol) in Dichlormethan (10 mL) vorbereitet und ebenfalls 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden diese beiden Lösungen zusammengegeben und 18 Stunden unter Lichtausschluß und Luftzufuhr gerührt. Die organische Phase wird nun mit verdünnter wäßriger Salzsäure-Lösung (25 mL) extrahiert. Anschließend wird die abgetrennte wäßrige Phase noch einmal mit Dichlormethan (40 mL) ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der feste Rückstand säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel 63-100 µm, 1.) Länge 21 cm, Ø 4.5 cm, CH₂Cl₂/EE 4:1; 2.) Länge 18 cm, Ø 4.5 cm, CH₂Cl₂/EE 2:1). Es werden 12 mg eines weißen Feststoffes erhalten werden. Ausbeute: 5%.

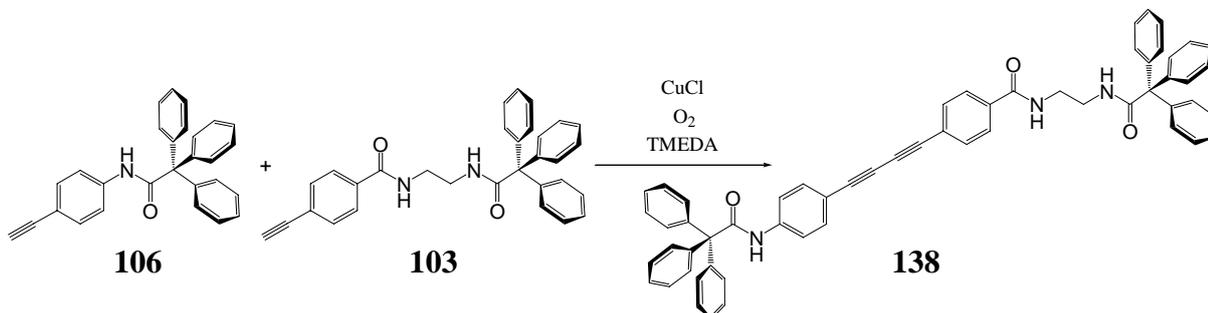
C₁₂₆H₁₂₂N₈O₈ 1876.37 g·mol⁻¹

R_f 0.39 (CH₂Cl₂/EE 2:1)

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol/Dichlormethan 1:1)

m/z = 1876.12 [M+H]⁺, 1898.01 [M+Na]⁺, 1914.08 [M+K]⁺.

***N*-2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-(4-(4-(2,2,2-triphenylacetamido)phenyl)buta-1,3-diyne)benzoesäureamid (138)**



Eine Lösung von Kupfer(I)-chlorid (84 mg, 0.52 mmol) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (0.63 ml, 4.19 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wird bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß 20 Minuten gerührt. Weiterhin wird eine Lösung von *N*-(4-Ethynylphenyl)-2,2,2-triphenylessigsäureamid **106** (34 mg, 0.09 mmol) und 4-Ethynyl-*N*-[2-(2,2,2-triphenyl-acetyl-amino)-ethyl]benzoesäureamid **103** (40 mg, 0.09 mmol) in Dichlormethan (10 mL) vorbereitet und ebenfalls 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden diese beiden Lösungen zusammengegeben und 18 Stunden unter Lichtausschluß und Luftzufuhr gerührt. Die organische Phase wird nun mit verdünnter wäßriger Salzsäure-Lösung (25 mL) extrahiert. Anschließend wird die abgetrennte wäßrige Phase noch einmal mit Dichlormethan (40 mL) ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der feste Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel 40-63 µm, Länge 21 cm, Ø 4.5 cm, CH₂Cl₂/EE 4:1). Es werden 13 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 17%.

C₅₉H₄₅N₃O₃ 844.01 g·mol⁻¹

R_f 0.43 (CH₂Cl₂/EE 4:1)

Smp. 179°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C)

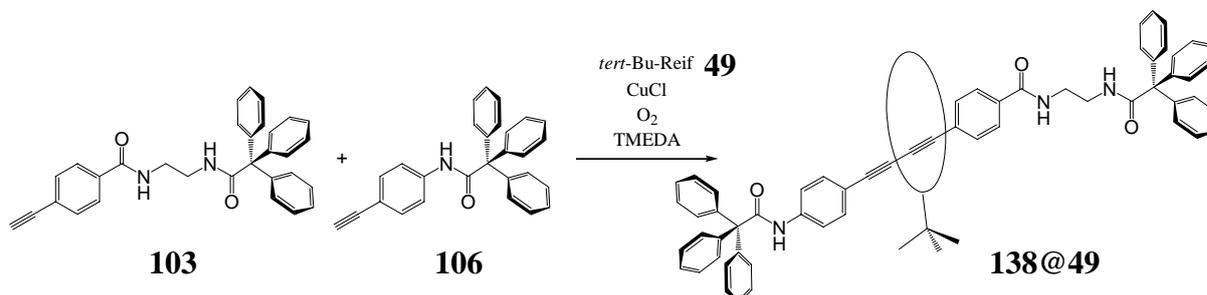
δ [ppm] = 3.48-3.56 (m, 2H; CH₂), 3.57-3.64 (m, 2H; CH₂), 6.40 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz; NH), 7.17 (m, 15H; Ar-CH), 7.26-7.36 (m, 15H; Ar-CH), 7.40 (dd, ³J_{HH} = 8.8 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2H; Ar-CH), 7.44 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H; Ar-CH), 7.45 (dd, ³J_{HH} = 9.2 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 2H; Ar-CH), 7.59 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H; Ar-CH).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C)
 δ [ppm] = 67.9, 68.7, 73.5, 76.0, 80.8, 82.4, 117.3, 124.9, 133.9, 138.5, 142.7, 142.9, 166.6, 171.6, 176.2 (C_q), 39.4, 42.2 (CH_2), 119.4, 127.1, 127.2, 127.4, 128.1, 128.2, 130.3, 130.5, 132.4, 133.4 (CH).

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol)
 m/z = 844.35 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 866.33 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 882.31 $[\text{M}+\text{K}]^+$, 1710.67 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 1726.65 $[2\text{M}+\text{K}]^+$.

Datei 04x4b117.06

[2]-{*N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-(4-(4-(2,2,2-triphenylacetamido)phenyl)buta-1,3-diynyl)benzoesäureamid}-{11'-*tert*-butyl-5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro-[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo [32.2.2.2^{3'.6'}.2^{16'.19'}.2^{21'.24'}.1^{9'.13'}.1^{27'.31'}]hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon}rotaxan (138@49)



Eine Lösung von *N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-ethynylbenzoesäureamid **103** (50 mg, 0.11 mmol) und *N*-(4-Ethynylphenyl)-2,2,2-triphenylacetamid **106** (42 mg, 0.11 mmol) in Dichlormethan (5 mL) wird mit *tert*-Bu-Reif **49** (52 mg, 0.06 mmol) versetzt und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Weiterhin wird unter Lichtausschluß eine Suspension von Kupfer(I)-chlorid (11 mg, 0.11 mmol) in Dichlormethan (5 mL) mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (0.03 mL, 0.16 mmol) versetzt und ebenfalls 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird diese Suspension über einen Spritzenfilter filtriert und mit einer Spritze langsam in die Lösung des Reifs zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluß 24 Stunden bei Raumtemperatur und Luftkontakt gerührt. Jetzt wird die organische Phase mit verdünnter Salzsäure-Lösung (25 mL) extrahiert, wobei die wäßrige Phase anschließend mit Dichlormethan (50 mL) ausgeschüttelt wird. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein weißer Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch (1.) Länge 35 cm, Ø 4 cm, Kieselgel 40-63 μm , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 8:1,

2.) Länge 22 cm, Ø 1 cm, Kieselgel 40-63 µm CH₂Cl₂/EE 4:1) getrennt wird. Hierbei werden 15 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 8%.

C₁₂₃H₁₁₇N₇O₇ 1805.29 g·mol⁻¹

R_f 0.38 (CH₂Cl₂/EE 4:1)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 1.40 (s, 9H; *tert*-Bu), 1.48-1.56 (m, 4H; cyh-CH₂), 1.61-1.74 (m, 10H; cyh-CH₂), 1.91 (s, 12H; CH₃), 1.92 (s, 12H; CH₃), 2.23-2.36 (m, 6H; cyh-CH₂), 2.73 (s, 2H; CH₂), 2.79 (s, 2H; CH₂), 6.86 (s, 2H; Ar-CH_{axle}), 6.87 (s, 2H; Ar-CH_{axle}), 6.95 (s, 8H; Ar-CH_{wheel}), 7.00-7.20 (m, 20H; stopp-Ar-CH_{axle}), 7.25-7.34 (m, 10H; stopp-Ar-CH_{axle}), 7.64 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H; Ar-CH), 7.83 (s, 2H; Ar-CH_{axle}), 7.88 (s, 2H; Ar-CH_{axle}), 8.13 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H; Ar-CH_{wheel}), 8.16 (d, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H; Ar-CH_{wheel}), 8.19 (s, 1H; Ar-CH_{wheel}), 8.39 (s, 1H; Ar-CH_{wheel}).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C)

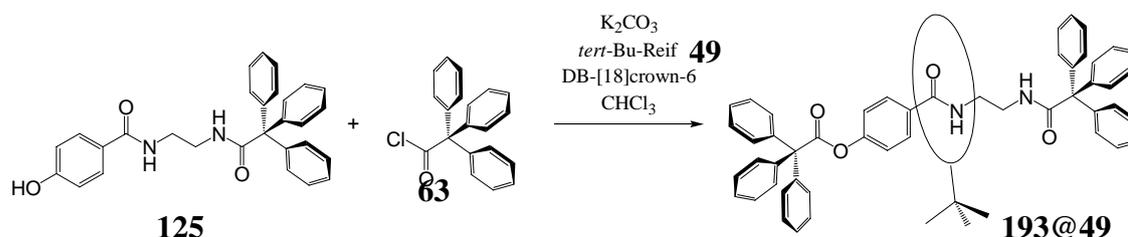
δ [ppm] = 14.2, 29.7, 35.4, 38.5, 45.3, 60.4, 67.5, 68.5, 73.1, 116.8, 120.4, 123.1, 125.7, 126.5, 126.8, 128.8, 129.9, 134.4, 134.7, 142.2, 142.4, 148.8, 153.7, 165.6, 166.1, 168.0 (C_q), 18.6, 18.6, 31.3 (CH₃), 22.9, 26.3, 36.2, 36.3, 39.9 (CH₂), 127.5, 128.0, 128.2, 130.1, 130.4, 131.2, 131.3, 131.6, 132.8, 133.1, 133.4, 135.1, 138.4 (CH).

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol)

m/z = 1804.90 [M+H]⁺, 1826.86 [M+Na]⁺, 1842.83 [M+K]⁺.

Datei 13x5m001.06

[2]-{4-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethylcarbamoyl)phenyl-2,2,2-triphenylacetat}-{11'-*tert*-butyl-5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro-[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo[32.2.2.2.2^{3'.6'}.2^{16'.19'}.2^{21'.24'}.1^{9'.13'}.1^{27'.31'}]}hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon}rotaxan (**193@49**)¹⁶ⁱ



Unter Argon wird eine Suspension aus *N*-(2-(2,2,2-Triphenylacetamido)ethyl)-4-hydroxybenzoesäureamid **125** (39 mg, 0.09 mmol) in Chloroform (5 mL) mit Kaliumcarbonat (12 mg, 0.09 mmol), Dibenzo[18]-Krone-6 (3 mg, 0.01 mmol) und *tert*-Bu-Reif **49** (83 mg, 0.09 mmol) versetzt. Nach 20 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird nun mit einer Spritze eine Lösung von Triphenylessigsäurechlorid **63** (27 mg, 0.09 mmol) in Chloroform (2 mL) hinzugegeben. Anschließend wird der Reaktionsansatz für 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird Pyridin (1 mL) zu dem Reaktionsgemisch zugegeben, woraufhin noch ein weiterer Tag bei Raumtemperatur gerührt wird. Jetzt wird das Lösungsmittelgemisch unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein weißer Feststoff erhalten wird, der säulenchromatographisch getrennt wird (1.) Kieselgel 40-63 μ m, Länge 30 cm, \varnothing 4 cm, CH_2Cl_2/EE 3:1; 2.) Kieselgel 40-63 μ m, Länge 20 cm, \varnothing 2.5 cm, $CH_2Cl_2/MeOH$ 20:1). Es werden 16 mg eines weißen Feststoffes erhalten werden. Ausbeute: 11%.

$C_{113}H_{112}N_6O_8$ 1682.13 $g \cdot mol^{-1}$

R_f 0.35 (CH_2Cl_2/EE 4:1)

Smp. $>195^\circ C$

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$)

δ [ppm] = 1.42 (s, 9H; *tert*-Bu), 1.54 (m, 4H; cyh- CH_2), 1.65 (m, 4H; cyh- CH_2), 1.71 (m, 4H; cyh- CH_2), 1.80 (s, 24H; CH_3), 2.20 (m, 4H; cyh- CH_2), 2.38 (m, 4H; cyh- CH_2), 3.27 (s, 2H; CH_2), 3.31 (s, 2H; CH_2), 5.51 (s, 1H; NH), 5.52 (s, 1H; NH), 6.14 (t, $^3J_{HH} = 5.4$ Hz, 1H; NH), 6.24 (s, 1H; NH), 6.26 (s, 1H; NH), 6.84 (m, 6H; stopp-Ar- CH_{axle}), 6.96 (s, 4H; Ar- CH_{wheel}), 6.96 (s, 4H; Ar- CH_{wheel}), 6.99-7.01 (m, 6H; stopp-Ar- CH_{axle}), 7.06 (m, 6H; stopp-Ar- CH_{axle}), 7.10-7.14 (m, 9H; stopp-Ar- CH_{axle}), 7.19 (m, 3H; stopp-

Ar-CH_{axle}), 7.62 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H; Ar-CH_{wheel}), 7.66 (br, 2H; Ar-CH_{axle}), 7.70 (br, 2H; Ar-CH_{axle}), 7.89 (br, 1H; Ar-CH_{wheel}), 8.08 (br, 1H; Ar-CH_{wheel}), 8.10 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H; Ar-CH_{wheel}), 8.12 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2H; Ar-CH_{wheel}).

¹³C-NMR

(125 MHz, CDCl₃, 25°C)

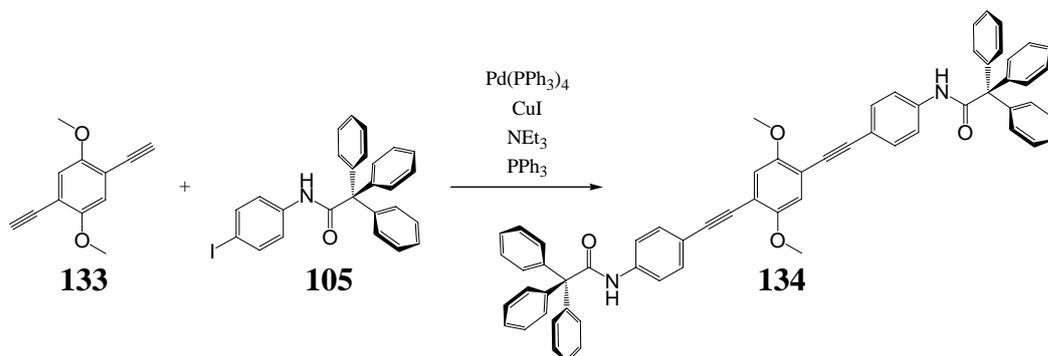
δ [ppm] = 14.0, 45.5, 67.4, 67.6, 123.2, 125.7, 129.8, 132.8, 135.3, 135.4, 140.9, 142.4, 148.8, 152.2, 153.5, 165.5, 166.1, 169.0, 175.9, 177.0 (C_q), 18.5, 18.5, 31.3 (CH₃), 22.9, 23.2, 26.3, 29.7, 35.3, 35.9, 37.1, 39.9, 42.6 (CH₂), 120.9, 126.9, 127.0, 127.4, 127.5, 127.9, 128.0, 128.7, 129.7, 130.2, 131.3, 131.4, 131.7, 134.4, 134.6 (CH).

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol)

m/z = 1681.87 [M+H]⁺, 1703.85 [M+Na]⁺, 1719.83 [M+K]⁺.

Datei

11x5m010.06

2,5-Bis(4-(2,2,2-Triphenylacetamido)phenylethynyl)-1,4-dimethoxybenzol (134)

Unter Argon eine Suspension aus 1,4-Diethinyl-2,5-dimethoxybenzol **133** (220 mg, 1.18 mmol) und *N*-(4-Iodphenyl)-2,2,2-triphenylelessigsäureamid **105** (1.3 g, 2.60 mmol) in Triethylamin (8 mL) und Piperidin (3 mL) mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (68 mg, 0.06 mmol), Kupfer(I)-iodid (23 mg, 0.12 mmol) und Triphenylphosphin (31 mg, 0.12 mmol) versetzt und 5 Tage auf 80°C erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein orangegelber Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch aufgearbeitet wird (Kieselgel 63-100 µm, Länge 25 cm, Ø 4 cm, CH/CH₂Cl₂ 1:9). Es werden 340 mg eines leuchtend gelben Feststoffes erhalten. Ausbeute: 31%.

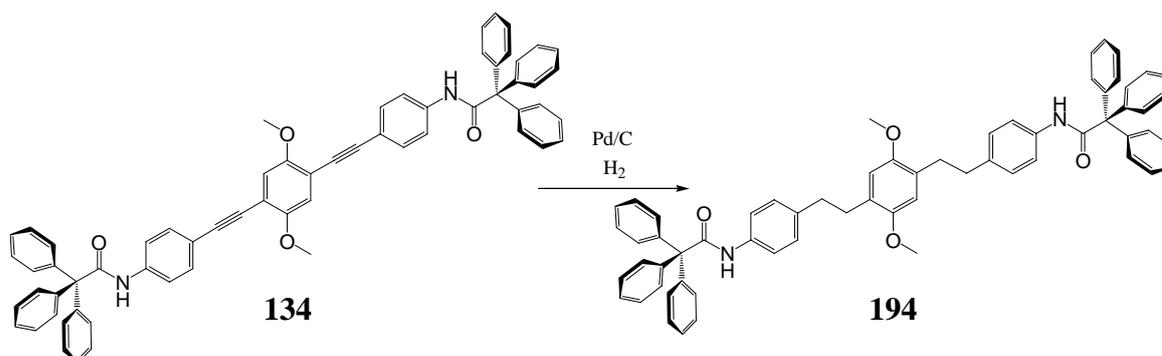
C₆₄H₄₈N₂O₄ 909.08 g·mol⁻¹

R_f 0.40 (CH/CH₂Cl₂ 1:9)

Smp. >195°C

$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ [ppm] = 3.81 (s, 6H; CH_3), 6.92 (s, 2H; Ar-CH), 7.22-7.30 (m, 30H; Ar- $\text{CH}_{\text{stopper}}$), 7.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 4H; Ar-CH), 7.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 4H; Ar-CH).
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ [ppm] = 68.7, 85.5, 94.8, 113.4, 115.6, 137.6, 142.9, 153.9, 171.5 (C_q), 56.5 (CH_3), 119.2, 119.4, 127.3, 128.2, 130.5, 132.5 (CH).
FAB-MS	(Matrix: <i>m</i> -Nitrobenzoesäure) m/z (%) = 909.3 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, 490.0 [Stopper+H] $^+$.
Datei	36x3a038

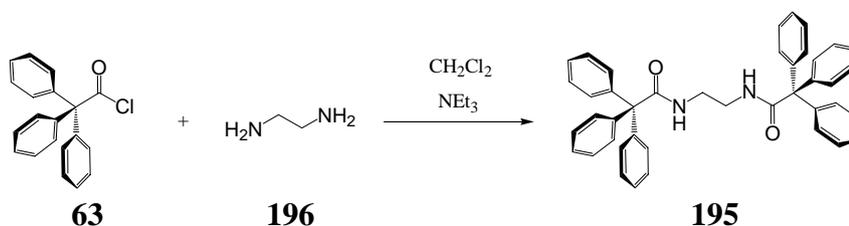
2,5-Bis{2-[4-(2,2,2-Triphenylacetamido)phenyl]ethyl}-1,4-dimethoxybenzol (194)



Unter Argon wird eine Lösung von 2,5-Bis(4-(2,2,2-Triphenylacetamido)phenylethynyl)-1,4-dimethoxybenzol **134** (120 mg, 0.13 mmol) in Methanol (25 mL) und Essigsäureethylester (25 mL) in eine Hydrierbombe zu einer Vorlage von Palladium auf Aktivkohle (30 mg, 10% Pd auf Aktivkohle) gegeben. Nach Entfernung des Argons wird der Reaktionsansatz für 5 Stunden bei Raumtemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre (4 bar) gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 16 Stunden unter leichter Erwärmung ($\sim 45^\circ\text{C}$) der Wasserstoffatmosphäre (4 bar) ausgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Dichlormethan (100 mL) zu dem Suspension gegeben und der schwarze Feststoff über Celite abfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden 119 mg eines braunen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 98%.

$\text{C}_{64}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$	$917.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Smp.	$>195^\circ\text{C}$

¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 2.80 (s, 8H; CH ₂), 3.69 (s, 6H; CH ₃), 6.55 (s, 2H; Ar-CH), 7.11 (d, ³ J _{HH} = 8.5 Hz, 4H; Ar-CH), 7.25-7.35 (m, 34H; Ar-CH).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 68.8, 119.9, 135.4, 138.9, 143.1, 151.2, 171.3 (C _q), 56.2 (CH ₃), 29.7, 35.8 (CH ₂), 113.2, 127.2, 128.1, 128.3, 129.0, 130.6 (CH).
FAB-MS	(Matrix: <i>m</i> -Nitrobenzoesäure) m/z (%) = 917.4 [M+H] ⁺ .
Datei	44x4a100

***N,N'*-Bis(triphenylacetyl)ethyldiamin (195)**

Unter Argon wird Ethyldiamin **196** (27.3 μ l, 0.4 mmol) langsam in eine Lösung von Triphenylessigsäurechlorid **63** (250 mg, 0.8 mmol) in Triethylamin (0.11 mL, 0.8 mmol) und Dichlormethan (10 mL) getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein weißer Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch gereinigt wird (Kieselgel 63-100 μ m, Länge 20 cm, \varnothing 5 cm, CH₂Cl₂/EE 10:1). Es werden 197 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 80%.

C₄₂H₃₆N₂O₂	600.74 g·mol ⁻¹
R_f	0.78 (CH ₂ Cl ₂ /EE 10:1)
Smp.	>195°C
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 3.39 (t, ³ J _{HH} = 2.7 Hz, 4H; en-CH ₂), 6.04 (br, 2H; NH), 7.11-7.16 (m, 12H; Ar-CH), 7.19-7.23 (m, 18H; Ar-CH).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 67.6, 143.2, 174.0 (C _q), 40.0 (CH ₂), 127.0, 127.9, 130.4 (CH).

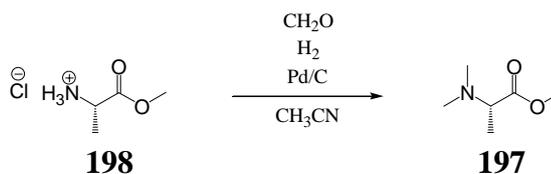
ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol/Dichlormethan 1:1)

$m/z = 623.29 [M+Na]^+, 601.33 [M+H]^+, 243.12 [CPh_3]^+$

Datei 33x4a110

7.5.5 Synthesen zu massenspektrometrischen Untersuchungen und Kooperationen

(S)-2-Dimethylaminopropionsäuremethylester (197)¹⁷¹



Eine Lösung von *L*-Alaninmethylesterhydrochlorid **198** (5.66 g, 40.5 mmol) und wässriger Formaldehydlösung (26 mL, 0.32 mol) in Acetonitril (120 mL) wird mit Palladium auf Aktivkohle (6 g, 10%) versetzt und unter einer Wasserstoffatmosphäre 4 Stunden kräftig gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und der Filtrerrückstand dreimal mit auf 45°C erwärmten Methanol (50 mL) gewaschen. Anschließend wird das Filtrat im Vakuum auf 50 mL eingengt. Nun wird eine 2N-Natriumhydroxid-Lösung (40 mL) hinzugegeben und dreimal mit Chloroform (100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei 4.17 g einer gelbbraunen Flüssigkeit erhalten werden. Ausbeute: 79%.

C₆H₁₃NO₂ 131.17 g·mol⁻¹

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 1.26 (d, ³ $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H; CH₃), 2.31 (s, 6H; N(CH₃)₂), 3.22 (q, ³ $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1H; CH), 3.69 (s, 3H; OCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 173.6 (C_q), 14.6, 41.7, 51.5 (CH₃), 62.9 (CH).

Datei 40x3a029

gerührt, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird das Lösungsmittel aus dem Filtrat unter vermindertem Druck entfernt. Es entsteht ein weißer Feststoff. Ausbeute: quantitativ.

(R)-(1-Methoxycarbonyl-ethyl)-trimethyl-ammoniumchlorid (156a)

C₇H₁₆ClNO₂	181.66 g·mol ⁻¹
Smp.	185°C
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 1.69 (d, ³ J _{HH} = 7.2 Hz, 3H; CH ₃), 3.28 (s, 12H; N(CH ₃) ₃), 3.87 (s, 3H; OCH ₃), 4.42 (q, ³ J _{HH} = 7.2 Hz, 1H; CH).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 169.5 (C _q), 13.1, 52.6, 54.0 (CH ₃), 71.2 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol) m/z = 146.12 [M-Cl] ⁺ , 327.21 [2M+Cl] ⁺ .
Datei	01x4a029.06

(S)-(1-Methoxycarbonyl-ethyl)-trimethyl-ammoniumchlorid (156b)

C₇H₁₆ClNO₂	181.66 g·mol ⁻¹
Smp.	185°C
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 1.69 (d, ³ J _{HH} = 7.2 Hz, 3H; CH ₃), 3.29 (s, 12H; N(CH ₃) ₃), 3.87 (s, 3H; OCH ₃), 4.44 (q, ³ J _{HH} = 7.2 Hz, 1H; CH).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 169.5 (C _q), 13.1, 52.6, 54.0 (CH ₃), 71.2 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol) m/z = 146.12 [M-Cl] ⁺ , 327.21 [2M+Cl] ⁺ .
Datei	50x4a055

(R)-(1-Methoxycarbonyl-2-methyl-propyl)-trimethyl-ammoniumchlorid (157a)

C₉H₂₀ClNO₂	209.71 g·mol ⁻¹
Smp.	101°C
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 1.04 (d, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 3H; CH ₃), 1.28 (d, ³ J _{HH} = 7.2 Hz, 3H; CH ₃), 2.63 (qui, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 1H; CH), 3.31 (s, 12H; N(CH ₃) ₃), 3.89 (s, 3H; CH ₃), 4.25 (d, ³ J _{HH} = 1.6 Hz, 1H; CH).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 168.2 (CO), 19.6, 27.6, 53.0, 53.4 (CH ₃), 23.4, 80.0 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol) m/z = 174.15 [M-Cl] ⁺ , 383.27 [2M+Cl] ⁺ .
Datei	01x4b030.06

(S)-(1-Methoxycarbonyl-2-methyl-propyl)-trimethyl-ammoniumchlorid (157b)

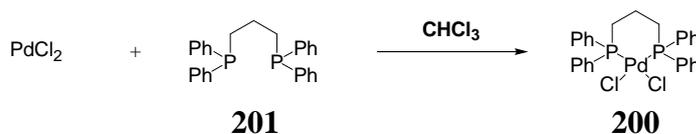
C₉H₂₀ClNO₂	209.71 g·mol ⁻¹
Smp.	101°C
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 1.04 (d, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 3H; CH ₃), 1.28 (d, ³ J _{HH} = 7.2 Hz, 3H; CH ₃), 2.63 (qui, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 1H; CH), 3.31 (s, 12H; N(CH ₃) ₃), 3.89 (s, 3H; CH ₃), 4.25 (d, ³ J _{HH} = 1.2 Hz, 1H; CH).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 168.2 (C _q), 19.6, 27.6, 53.0, 53.4 (CH ₃), 23.4, 80.0 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol) m/z = 174.15 [M-Cl] ⁺ , 383.27 [2M+Cl] ⁺ .
Datei	01x4b027.06

(R)-(1-Methoxycarbonyl-3-methyl-butyl)-trimethyl-ammoniumchlorid (158a)

C₁₀H₂₂ClNO₂	223.74 g·mol ⁻¹
Smp.	167°C
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 1.02 (dd, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, ⁴ J _{HH} = 3.2 Hz, 6H; CH ₃), 1.55 (m, 1H; CH), 1.94 (dtd, ² J _{HH} = 61.2 Hz, ³ J _{HH} = 12.8 Hz, ⁴ J _{HH} = 3.6 Hz, 2H; CH ₂), 3.26 (s, 12H; N(CH ₃) ₃), 3.90 (s, 3H; OCH ₃), 4.29 (dd, ³ J _{HH} = 12.0 Hz, ⁴ J _{HH} = 3.2 Hz, 1H; CH).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 169.4 (C _q), 21.2, 23.8, 52.8, 54.0 (CH ₃), 36.4 (CH ₂), 26.7, 74.7 (CH).
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol) m/z = 188.16 [M-Cl] ⁺ , 411.30 [2M+Cl] ⁺ .
Datei	01x4b028.06

(S)-(1-Methoxycarbonyl-3-methyl-butyl)-trimethyl-ammoniumchlorid (158b)

C₁₀H₂₂ClNO₂	223.74 g·mol ⁻¹
Smp.	167°C
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 1.02 (dd, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, ⁴ J _{HH} = 3.2 Hz, 6H; CH ₃), 1.55 (m, 1H; CH), 1.94 (dtd, ² J _{HH} = 61.2 Hz, ³ J _{HH} = 12.8 Hz, ⁴ J _{HH} = 3.6 Hz, 2H; CH ₂), 3.26 (s, 12H; N(CH ₃) ₃), 3.90 (s, 3H; OCH ₃), 4.29 (dd, ³ J _{HH} = 12.0 Hz, ⁴ J _{HH} = 3.2 Hz, 1H; CH).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 25°C) δ [ppm] = 169.3 (C _q), 21.2, 23.8, 52.8, 54.0 (CH ₃), 36.3 (CH ₂), 26.7, 74.6 (CH),.
ESI-FTICR-MS	(Lösungsmittel: Methanol) m/z = 188.16 [M-Cl] ⁺ , 411.30 [2M+Cl] ⁺ .
Datei	01x4b026.06

(1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan)-palladium(II)-chlorid (200)¹⁷⁵

Unter Argon wird Palladium(II)-chlorid (50 mg, 2.8 mmol) und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan **201** (1.05 g, 2.5 mmol) in Chloroform (140 mL) suspendiert und 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird Hexan (280 mL) hinzugegeben, woraufhin ein weißer Feststoff ausfällt, der abfiltriert und anschließend mit Hexan (90 mL) gewaschen wird. Nun wird der Filtrerrückstand mit Dichlormethan (180 mL) gewaschen, wobei sich das Produkt löst und somit von nicht umgesetztem Palladium(II)-chlorid abgetrennt wird. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei 1.45 g eines weiß-gelben Feststoffes zurückbleiben. Ausbeute: 87%.

C₂₇H₂₆Cl₂P₂Pd 589.77 g·mol⁻¹

Smp. >195°C

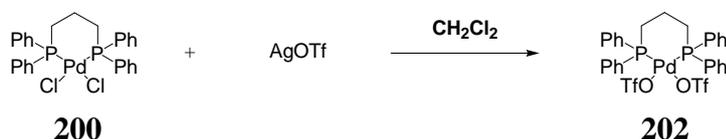
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ 25°C)

δ [ppm] = 1.94-2.12 (m, 2H; CH₂), 2.34-2.39 (m, 4H; PCH₂), 7.37-7.41 (m, 8H; Ar-CH), 7.43-7.48 (m, 4H; Ar-CH), 7.75-7.79 (m, 8H; Ar-CH).

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 25°C)

δ [ppm] = 14.1.

Datei 30x4b025

(1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan)-palladium(II)-trifluormethansulfonat (202)¹⁷⁵

Unter Argon werden (1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan)-palladium(II)-chlorid **200** (317 mg, 0.5 mmol) und Silber(I)-triflat (1.01 g, 4.3 mmol) in Dichlormethan (50 mL) suspendiert und 3 Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird die Suspension abfiltriert und das Filtrat auf 5 mL eingengt. Nun wird Diethylether (50 mL) hinzugegeben und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Nach 4 Stunden bei 0°C wird erneut abfiltriert. Der zurückbleibende Feststoff wird nun mit Diethylether (15 mL) gewaschen und

im Vakuum getrocknet, wobei 333 mg eines gelben Feststoffes erhalten werden. Ausbeute: 76%.

C₂₉H₂₆F₆O₆P₂PdS₂ 817.00 g·mol⁻¹

Smp. >195°C

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN)

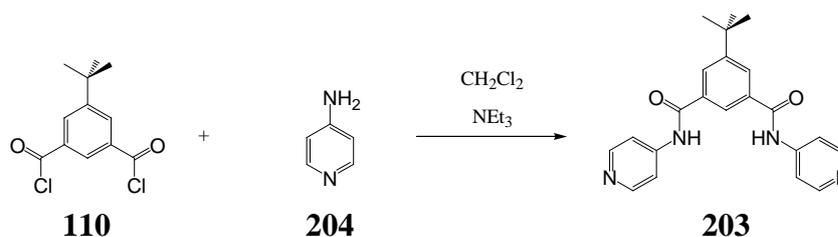
δ [ppm] = 1.48-1.68 (m, 2H; CH₂), 2.09-2.17 (m, 4H; PCH₂),
6.78-6.84 (m, 8H; Ar-CH), 6.89-6.96 (m, 12H; Ar-CH).

³¹P-NMR (121 MHz, CD₃CN)

δ [ppm] = 14.1.

Datei 32x3a010

5-*tert*-Butyl-*N',N''*-di(pyridin-4-yl)isophthalsäurediamid (**203**)



Unter Argon werden 5-*tert*-Butyl-isophthalsäuredichlorid **110** (918 mg, 3.5 mmol) und 4-Aminopyridin **204** (700 mg, 7.4 mmol) in Acetonitril (50 mL) gelöst, mit Triethylamin (1.03 mL, 7.4 mmol) versetzt und anschließend über Nacht gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein weißer Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch getrennt wird (Kieselgel 63-100 µm, Länge 10 cm, Ø 9 cm, MeOH). Zur Entfernung des Pyridiniumchlorids (Nachweis durch Fällung mit Silbernitrat) wird der erhaltene weiße Feststoff in Dichlormethan (50 mL) suspendiert und mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 mL) und Wasser (100 mL) extrahiert, wobei ein weißer Feststoff entsteht, der nach Abtrennung der wäßrigen Phase abfiltriert wird. Das Filtrat wird nun über basischem Aluminiumoxid filtriert (Länge 10 cm, Ø 5.5 cm, CH₂Cl₂/MeOH 10:1). Es werden 411 mg eines weißen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 31%.

C₂₂H₂₂N₄O₂ 374.44 g·mol⁻¹

R_f 0.73 (CH₃OH)

Smp. 168°C

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, 25°C)
δ [ppm] = 1.42 (s, 9H; *tert*-Bu), 7.89 (dd, ³J_{HH} = 6.5, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 4H; Py-CH), 8.23 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H; Ar-CH), 8.42 (t, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H; Ar-CH), 8.45 (dd, ³J_{HH} = 6.5, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 4H; Py-CH).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD, 25°C)
δ [ppm] = 36.2, 135.9, 148.3, 154.1, 168.6 (C_q), 31.5 (CH₃), 115.9, 125.5, 129.8, 150.8 (CH).

ESI-FTICR-MS (Lösungsmittel: Methanol)
m/z = 375.19 [M+H]⁺, 397.18 [M+Na]⁺.

Datei 33x4a079

8. Literatur

- ¹ *Templat* [griech.] = Schablone
- ² a) D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, Wiley-VCH: Weinheim, **1992**. b) L. Stryer, *Biochemistry*, 2nd Edition, W. H. Freeman & Company: San Francisco, **1981**.
- ³ M. C. Thompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3651-3656.
- ⁴ D. H. Busch, *J. Inclusion Phenom.* **1992**, *12*, 389-395.
- ⁵ a) M. Kogej, P. Ghosh, C. A. Schalley in: *Tactics and Strategies in Organic Syntheses Vol. 4*, M. Harmata (ed.), Elsevier, Amsterdam, **2004**, 171-210. b) C. A. Schalley, T. Weilandt, J. Brüggemann, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *248*, 141-200.
- ⁶ Die Cartoon-Darstellungen der Makrozyklen und anderer mechanisch-verknüpfter Strukturen wurden mit dem im Internet frei erhältlichen Programm *Knotplot* von Rob Scharein erstellt: <http://www.pims.math.ca/knotplot/KnotPlot.html>.
- ⁷ a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, **1998**. b) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B. G. Teubner: Stuttgart, **1989**.
- ⁸ Teilweise werden hier auch Catenansynthesen vorgestellt, da die Beziehung zu den Rotaxanen sehr eng ist und somit analoge Synthesewege existieren.
- ⁹ H. Frisch, I. Martin, H. Mark, *Monatsh.* **1953**, *84*, 250-257.
- ¹⁰ E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4433-4434.
- ¹¹ H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789-3795.
- ¹² I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723-5724.
- ¹³ R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149-2154.
- ¹⁴ G. Schill, H. Zollenkopf, *Nachr. Chem. Tech.* **1967**, *15*, 149. Weiteres Beispiel einer gerichteten Rotaxansynthese: H. Kawai, T. Umehara, K. Fujiwara, T. Tsuji, T. Suzuki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4387-4392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4281-4286.
- ¹⁵ ausgewählte Beispiele: a) F. Aricó, J. D. Badjic, S. J. Cantrill, A. H. Flood, K. C.-F. Leung, Y. Liu, J. F. Stoddart, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 203-259. b) N. Kihara, T. Takata, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2001**, *59*, 206-218. c) C. Reuter, R. Schmieder, F. Vögtle, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2233-2241. d) M. Asakawa, P. R. Ashton, S. Iqbal, A. Quick, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Isr. J. Chem.* **1996**, *36*, 329-340.
- ¹⁶ ausgewählte Beispiele zur Threading-Synthese: a) P. D. Beer, M. R. Sambrook, D. Curiel, *Chem. Commun.* **2006**, 2105-2117. b) P. Mobian, N. Banerji, G. Bernardinelli, R. Lacour, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 224-231. c) P. Mobian, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4907-4909. d) C. A. Schalley, W. Reckien, S. Peyerimhoff, B. Baytekin, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4777-4789. e) J. J. Michels, M. J. O'Connell, P. N. Taylor, J. S. Wilson, F. Cacialli, H. L. Anderson, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6167-6176. f) A. M. Elizarov, S.-H. Chiu, P. T. Glink, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 679-682. g) T. Clifford, A. Abushamleh, D. H. Busch, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 4830-4836. h) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 477-487. i) C. Reuter, W. Wienand, G. M. Hübner, C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2692-2697. j) S. J. Cantrill, D. A. Fulton, M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3669-

3672. k) O. Braun, F. Vögtle, *Synlett* **1997**, *10*, 1184-1186. l) F. Vögtle, F. Ahuis, S. Baumann, J. L. Sessler, *Liebigs Ann.* **1996**, *6*, 921-926. m) M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1996**, *61*, 1-43. n) Y. X. Shen, D. Xie, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 537-548. o) J.C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *115*, 12378-12384. p) H. Ogino, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 683-688. q) I. T. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 231-232.
- ¹⁷ ausgewählte Beispiele zum Slipping/Deslipping-Prozess: a) P. Linnartz, S. Bitter, C. A. Schalley, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *24*, 4819-4829. b) T. Felder, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2360-2363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2258-2260. c) A. Affeld, G. M. Hübner, C. Seel, C. A. Schalley, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *15*, 2877-2890. d) C. Heim, A. Affeld, M. Nieger, F. Vögtle, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 746-759. e) M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Bělohradsky, M. T. Gandolfi, O. Kocian, L. Prodi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 302-310. f) I. T. Harrison, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, *2*, 301-304.
- ¹⁸ ausgewählte Beispiele zur Trapping-Synthese: a) C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 21-24. b) C. Reuter, F. Vögtle, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 593-595. c) G. M. Hübner, C. Reuter, C. Seel, F. Vögtle, *Synthesis* **2000**, *1*, 103-108.
- ¹⁹ ausgewählte Beispiele zur Clipping-Synthese: a) P. T. Glink, A. I. Oliva, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1922-1927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1870-1875. b) D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 752-756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 728-732. c) P. R. Ashton, M. R. Johnston, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1128-1131.
- ²⁰ Ein Templat ist eine Schablone, die durch ihre chemische Struktur bzw. Morphologie die Struktur des auszubildenden Produkts vorgibt. Aufgrund der verschiedenen Formen von Templaten wird zwischen konvexen, konkaven und linearen Templaten unterschieden. Die Idee/Anwendung einer Templatsynthese ist erstmals beschrieben in: M. C. Thompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3651-3656.
- ²¹ T. J. Hubin, D. H. Busch, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 5-52.
- ²² a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kitzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095-5089. b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795-810.
- ²³ a) J. D. Curry, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 592-594. b) G. A. Melson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4834-4837.
- ²⁴ ausgewählte Beispiele zu Metallionen-Templaten in der Catenan-/Rotaxanchemie: a) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319-327. b) X.-y. Li, J. Illigen, M. Nieger, S. Michel, C. A. Schalley, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1332-1347. c) K. Li, P. J. Bracher, D. M. Guldi, M. Á. Herranz, L. Echgoyen, D. I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9156-9157. d) A.-M. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, I. D. H. Oswald, S. Parsons, D. B. Walker, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4004-4008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3914-3918. e) B. A. Blight, K. A. Van Noortwyk, J. A. Wisner, M. C. Jennings, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1523-1528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1489-1504.
- ²⁵ C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043-3045.
- ²⁶ a) M. Cesario, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Edel, J. Guilham, J.-P. Kitzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6250-6254. b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7791-7800.

- ²⁷ C. Wu, P. R. Lecavalier, Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 569-572.
- ²⁸ C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192-194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 189-192.
- ²⁹ a) K. S. Chichak, S. J. Cantrill, A. R. Pease, S.-H. Chiu, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *304*, 1308-1312. b) A. J. Peters, K. S. Chichak, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.* **2005**, 3394-3396. c) S. J. Cantrill, K. S. Chichak, A. J. Peters, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 1-9. d) C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4499-4501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4399-4401.
- ³⁰ a) J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *60*, 476-472. b) P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, J. P. Mathias, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6367-6370.
- ³¹ Catenansynthese: a) P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404-1408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1396-1399. b) P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 634-639. Rotaxansynthese: P. R. Ashton, M. Grognez, A. M. T. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6235-6238.
- ³² P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1055-1058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1042-1045.
- ³³ D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 450-453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 433-437.
- ³⁴ D. J. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, J. Y. Lee, S. Menzer, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4295-4307.
- ³⁵ P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1124-1128.
- ³⁶ a) M. R. Sambrook, P. D. Beer, J. A. Wisner, R. L. Paul, A. R. Cowley, F. Szernes, M. G. B. Drew, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2292-2302. b) L. Chen, X. Zhao, Y. Chen, C.-X. Zhao, X.-K. Jiang, Z.T. Li, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2704-2712.
- ³⁷ a) F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**. b) F. Diederich, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 372-396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 362-386; c) S. B. Ferguson, E. M. Seward, F. Diederich, E. M. Sanford, A. Chou, P. Inocencio-Szweda, C. B. Knobler, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5593-5595. d) C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 542-563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 528-549. e) J. M. Coterón, C. Vicent, C. Bosso, S. Penadés, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10066-10076. f) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2529-2586. g) S. P. Gupta, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1183-1253. h) C. Hansch, T. E. Klein, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 392-400. i) Y. Z. Da, K. Ito, H. Fujiwara, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 3382-3387. j) N. Muller, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 23-28. k) M. Komiyama, M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2259-2260.
- ³⁸ G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851-870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 803-822.
- ³⁹ R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 146-153.
- ⁴⁰ A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1957**, *69*, 137.
- ⁴¹ D. Armspach, P. R. Ashton, C. P. Moore, N. Spencer, J. F. Stoddart, T. J. Wear, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 944-948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 854-858.

- ⁴² a) H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1303-1304. b) K. Yamanari, Y. Shimura, *Chem. Lett.* **1982**, 1959-1962. c) H. Ogino, K. Ohata, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1312-1316. c) R. Isnin, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8188-8190. d) R. S. Wylie, D. H. Macartney, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3136-3138.
- ⁴³ A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1992**, *356*, 325-327.
- ⁴⁴ A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1993**, *364*, 516-518.
- ⁴⁵ A. J. Goshe, J. D. Crowley, B. Bosnich, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2971-2985.
- ⁴⁶ a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036. b) J. Krane, O. Aune, *Acta Chem. Scand. B* **1980**, *34*, 397-401.
- ⁴⁷ S.-H. Chiu, S. J. Rowan, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5170-5183.
- ⁴⁸ ausgewählte Beispiele: a) P. R. Ashton, I. Baxter, M. C. T. Fyfe, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 297-2307. b) P. R. Ashton, M. C. T. Fyfe, C. Schiavo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5455-5458. c) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 759-762. d) S. J. Cantrill, G. J. Youn, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6857-6872. e) M. Horn, J. Ihringer, P. T. Glink, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4046-4054. f) A. G. Kolchinski, D. H. Busch, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1289-1291. g) A. G. Kolchinski, N. W. Alcock, R. A. Roesner, D. H. Busch, *Chem. Commun.* **1998**, 1437-1438. h) W. S. Bryant, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, J. S. Merola, H. W. Gibson, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7634-7639.
- ⁴⁹ a) P. R. Ashton, I. Baxter, S. J. Cantrill, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1344-1347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1294-1297. b) P. R. Ashton, I. W. Parsons, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, R. Wolf, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2016-2019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1913-1916. c) C. Gong, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7029-7033.
- ⁵⁰ P. R. Ashton, A. N. Collins, M. C. T. Fyfe, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 760-763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 735-739.
- ⁵¹ a) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303-5311. b) H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 809-810.
- ⁵² a) F. Vögtle, O. Safarowski, C. Heim, A. Affeld, O. Braun, A. Mohry, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 247-251. b) O. Braun, A. Hüntten, F. Vögtle, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 542-547. c) T. Dünwald, A. H. Parham, F. Vögtle, *Synthesis* **1998**, *3*, 339-348. d) T. Dünwald, R. Jäger, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2043-2051. e) R. Jäger, S. Baumann, M. Fischer, O. Safarowski, M. Nieger, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1997**, *11*, 2269-2273. f) F. Vögtle, T. Dünwald, M. Händel, R. Jäger, S. Meier, G. Harder, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 640-643. g) F. Vögtle, R. Jäger, M. Händel, S. Ottens-Hildebrandt, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 225-232. h) F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628-1631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1619-1622. i) R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 966-980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 930-944.
- ⁵³ a) J. Recker, F. Vögtle, *J. Inclusion Phenom. Macrocyc. Chem.* **2001**, *41*, 3-5. b) F. Vögtle, A. Hüntten, E. Vogel, S. Buschbeck, O. Safarowsky, J. Recker, A.-H. Parham, M. Knott, W. M. Müller, U. Müller, Y. Okamoto, T. Kubota, W. Lindner, E. Francotte, S. Grimme, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2534-2537; *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2468-2471. Übersichtsartikel zu anderen mechanisch verknüpften Molekülen: c) A. Rang, C. A. Schalley, "Catenanes and Other Interlocked Molecules" in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, J. L. Atwood, J. W. Steed (Eds.), Marcel Dekker Ltd., **2004**, 206-213. d) P. Linnartz, C. A. Schalley, "Rotaxanes and Pseudorotaxanes" in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, J. L. Atwood, J. W. Steed (Eds.), Marcel Dekker Ltd., **2004**, 1194-1201. e) P. Linnartz, C. A. Schalley, *Supramol. Chem.* **2004**, *16*, 263-267.
- ⁵⁴ F. Vögtle, M. Händel, S. Meier, S. Ottes-Hildebrandt, F. Ott, T. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1995**, *5*, 739-743.
- ⁵⁵ F. G. Gatti, D. A. Leigh, S. A. Nepogodiev, A. M. Z. Slawin, S. J. Teat, J. K. Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5983-5989.
- ⁵⁶ a) G. M. Hübner, J. Gäser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 395-398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 383-386. b) R. Vilar, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1498-1516; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1460-1477.
- ⁵⁷ C. A. Schalley, G. Silva, C. F. Nising, P. Linnartz, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1578-1596.
- ⁵⁸ P. Ghosh, O. Mermagen, C. A. Schalley, *Chem. Commun.* **2002**, 2628-2629.
- ⁵⁹ Abarten der klassischen Pd-Kupplungen: a) K. Gouda, E. Hagiwara, Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7232-7233. b) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456-1459; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348-1350. c) E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823. veränderte Reaktionsbedingungen (Temperaturen, Lösungsmittel, Übergangsmetalle, Liganden): d) A. R. Gholap, K. Ventkatesan, R. Pasricha, T. Daniel, R. J. Lahoti, K. V. Srinivasan, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4869-4872. e) G. Zhang, *Synthesis* **2005**, *4*, 537-542. f) S. Urgaonkar, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5752-5755. g) C.-J. Li, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5004-5006; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4856-4858. h) A. Kollhöfer, T. Pullmann, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1086-1088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1056-1058. i) N. E. Leadbeater, M. Marco, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1445-1447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1407-1409. j) N. E. Leadbeater, M. Marco, B. J. Tominack, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3919-3922. k) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350-4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211. l) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4324-4330.
- ⁶⁰ N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *36*, 3437-3440.
- ⁶¹ a) J. J. Michels, M. J. O'Connell, P. N. Taylor, J. S. Wilson, F. Cacialli, H. L. Anderson, *Chem. Eur. J.* **2003**, *24*, 6167-6176. b) J. Terao, A. Tang, J. J. Michels, A. Krivokapic, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **2004**, 56-57.
- ⁶² K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-4470.
- ⁶³ P. H. Kwan, M. J. MacLachlan, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8638-8639.
- ⁶⁴ a) P. N. Taylor, A. J. Hagan, H. L. Anderson, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3851-3856. b) S. Anderson, R. T. Aplin, T. D. W. Claridge, T. Goodson III, A. C. Maciel, G. Rumbles, J. F. Ryan, H. L. Anderson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, *15*, 2383-2397. c) S. Anderson, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2075-2078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1956-1959.
- ⁶⁵ J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, J.-L. Weidmann, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10921-10934.
- ⁶⁶ R. F. Carina, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9110-9116.

- ⁶⁷ ausgewählte Übersichtsartikel: a) A. Gradillas, J. Perez-Castells, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6232-6247; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6086-6101. b) B. C. G. Soderberg, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2411-2490. c) J. S. Clark, *Chem. Commun.* **2006**, 3571-3581. d) J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1889-1964. e) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832-3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759. f) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845-3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765. g) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- ⁶⁸ ausgewählte Beispiele: a) T. J. Kidd, D. A. Leigh, A. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1599-1600. b) J. S. Hannam, T. J. Kidd, D. A. Leigh, A. J. Wilson, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1907-1910. c) H. Sasabe, N. Kihara, K. Mizuno, A. Ogawa, T. Takata, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3851-3853.
- ⁶⁹ R. P. Feynman, "There is Plenty of Room at the Bottom", Vortrag am California Institute of Technology (Caltech), **1959**.
- ⁷⁰ ausgewählte Beispiele: a) T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150-152. b) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484-3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3349-3391. c) R. T. Kelly, *Molecular Machines*, Springer: Berlin, **2005**. d) V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines. A Journey into the Nano World*. Wiley-VCH: Weinheim, **2003**. e) J.-P. Sauvage, *Molecular Machines and Motors*, Springer: Berlin, **2001**. f) V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, M. Venturi, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1135-1149.
- ⁷¹ a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043-3045. b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 503-512.
- ⁷² a) M. Cesario, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Edel, J. Gulhelm, J.-P. Kitzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6250-6254. b) A.-M. Albrecht-Gary, C. O. Dietrich-Buchecker, Z. Saad, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 280-282. c) N. Armaroli, L. De Cola, V. Balzani, J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, A. Bailal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3241-3246.
- ⁷³ L. Jiang, J. Okano, A. Orita, J. Otera, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2173-2176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2121-2124.
- ⁷⁴ M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3422-3425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284-3287.
- ⁷⁵ Das CPK-Modell wurde von Corey, Pauling und Koltun entwickelt und ist auch unter dem Namen „Space-filling-Modell“ bekannt. Mit diesem Modell, bei dem die Atome als Kugeln dargestellt werden, lässt sich der Raumanpruch eines Moleküls gut abschätzen.
- ⁷⁶ a) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Actual. Chimique* **2001**, *6*, 27-32. b) L. Raehm, J.-P. Sauvage, *Struct. Bond.* **2001**, *99*, 55-78.
- ⁷⁷ ausgewählte Übersichtsartikel zur Schaltung von supramolekularen Metallkomplexen: a) S. Bonnet, J.-P. Collin, M. Koizumi, P. Mobian, J.-P. Sauvage, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1239-1250. b) J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*, 29-62. c) J.-P. Collin, V. Heitz, S. Bonnet, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 1063-1074. d) J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 742-747. e) L. Raehm, J.-P. Sauvage, *Struct. Bond.* **2001**, *99*, 55-78. e) V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano, P. Pallavicini, *Struct. Bond.* **2001**, *99*, 79-115. f) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Struct. Bond.* **2001**, *99*, 163-188. g) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611-619.
- ⁷⁸ B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5468-5470.

- ⁷⁹ a) H. Murakami, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7605-7606. b) A. Harada, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 456-466.
- ⁸⁰ A. Juris, V. Balzani, F. Barigeletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- ⁸¹ a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, E. C. Constable, A. Credi, O. Kocian, S. J. Langford, J. A. Preece, L. Prodi, E. R. Schofield, N. Spencer, J. F. Stoddart, S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2413-2422. b) P. R. Ashton, V. Balzani, O. Kocian, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11190-11191.
- ⁸² P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, S. Iqbal, D. Philp, J. A. Preece, L. Prodi, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 152-170.
- ⁸³ D. J. Cárdenas, A. Livoreil, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11980-11981.
- ⁸⁴ ausgewählte Artikel zur Steuerung der molekularen Bewegung durch Protonierung/Deprotonierung: a) E. R. Kay, D. A. Leigh, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*, 133-177. b) C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vöglte, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 465-476. c) T. R. Kelly, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 514-522. c) J. R. House, P. Topham, C. J. Crook, A. J. Gleeson, W. Bras, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 73-77. d) W. M. Shu, D. S. Liu, M. Watari, C. K. Riener, T. Strunz, M. E. Welland, S. Balasubramanian, R. A. McKendry, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17054-17060. e) M. Barboiu, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 5201-5206.
- ⁸⁵ a) J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *303*, 1845-1849. b) J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, J. N. Lowe, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1926-1935. c) J. D. Badjić, S. J. Cantrill, R. H. Grubbs, E. N. Guidry, R. Orenes, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3335-3340; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3273-3278. d) J. D. Badjić, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1489-1499.
- ⁸⁶ a) P. R. Ashton, S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, *Chem. Commun.* **1996**, 479-481. b) M. Asakawa, S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1054--1056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 976-978.
- ⁸⁷ R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. J. Langford, S. Menzer, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1056-1059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 978-981.
- ⁸⁸ a) M. N. Chatterjee, E. R. Kay, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4058-4073. b) J. S. Hannam, S. M. Lacy, D. A. Leigh, C. G. Saiz, A. M. Z. Slawin, S. G. Stitches, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3322-3326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3260-3264.
- ⁸⁹ ausgewählte Beispiele von Kombinationen von verschiedenen Schaltungsmethoden: a) D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, *Nature* **2003**, *424*, 174-179. b) C. P. Mandl, B. König, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1650-1652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1622-1624. c) R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133-137. d) N. P. M. Huck, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1095-1096. e) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152-155. f) P. R. Ashton, V. Baldoni, V. Balzani, A. Credi, H. D. Hoffmann, M.-V. Martinez-Diaz, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3482-3493.

- ⁹⁰ Für eine generelle Einführung in die Massenspektrometrie siehe: a) E. de Hoffmann, V. Stroobant, *Mass Spectrometry*, Wiley-VCH: Chichester, **2001**. b) J. H. Gross, *Mass Spectrometry – A Textbook*, Springer: Heidelberg, **2004**.
- ⁹¹ Frühe Übersichtsartikel über den Nachweis supramolekularer Verbindungen mit der Massenspektrometrie: a) M. Vincenti, *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 925-939; b) J. S. Brodbelt D. V. Dearden, "Mass Spectrometry" in: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 8, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, J. A. Ripmeester (Eds.), Pergamon: Oxford, **1996**, 567-593. c) M. Przybylski, M. O. Glocker, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 878-899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 807-826. h) J. S. Brodbelt, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *200*, 57-69. i) C. A. Schalley, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *194*, 11-39. j) C. B. Lebrilla, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 653-661. k) C. A. Schalley, *Mass Spectrom. Rev.* **2001**, *20*, 253-309.
- ⁹² Übersichtsartikel zu ESI-MS: a) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 37-70. b) P. Kebarle, L. Tang, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 972A-986A. c) S. J. Gaskell, *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 677-688. d) J. B. Fenn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3999-4024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3871-3894.
- ⁹³ Übersichtsartikel zu MALDI-MS: a) R. Zenobi, R. Knochenmuss, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, *17*, 337-366. b) C. Menzel, K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *207*, 73-96. c) K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, A. Leisner, A. Rohlfing, C. Menzel, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *226*, 189-209. d) K. Dreisewerd, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 395-425. e) M. Karas, R. Krüger, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 427-439. f) K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3989-3998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3860-3870.
- ⁹⁴ a) D. M. Lubman (Ed.), *Lasers and Mass Spectrometry*, Oxford University Press: New York, **1990**. b) J. Taubitz, U. Lünig, J. Grottemeyer, *Chem. Commun.* **2004**, 2400-2401. Übersichtsartikel zu REMPI über die Untersuchung von *van der Waals*-Wechselwirkungen: c) C. E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3999-4021.
- ⁹⁵ C. R. Blakley, J. J. Carmody, M. L. Vestal, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5931-5933.
- ⁹⁶ C. A. Evans Jr., C. D. Hendricks, *Rev. Sci. Instr.* **1972**, *43*, 1527-1530.
- ⁹⁷ a) M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *Macromolecules* **1968**, *1*, 96-97. b) M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240-2249.
- ⁹⁸ G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **1964**, *280*, 383-397.
- ⁹⁹ F. W. Röllgen, E. Bramer-Wegner, L. Buttering, *J. Phys. Colloq.* **1984**, *45*, 297-302.
- ¹⁰⁰ a) J. V. Iribarne, B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2287-2294. b) B. A. Thomson, J. V. Iribarne, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4451-4463.
- ¹⁰¹ A. T. Iavarone, J. C. Jurchen, E. R. Williams, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 1455-1460.
- ¹⁰² a) D. P. Little, R. A. Chorus, J. P. Speir, M. W. Senko, N. L. Kelleher, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4893-4897. b) P. A. Limbach, P. F. Crain, J. A. McCloskey, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1995**, *6*, 27-39.
- ¹⁰³ a) K. Yamaguchi, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 473-490. b) S. Sakamoto, M. Fujita, K. Kim, K. Yamaguchi, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 955-964.
- ¹⁰⁴ verschiedene Methoden zur Ionisierung schwach gebundener Spezies: Alkalimetall/Kronenether-Komplexe: a) K. C. Russell, E. Leize, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 244-250; *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 209-213. Oxidation von Ferrocen durch Iod vor dem ESI-Prozess: b) M. Scherer, J. L. Sessler, M. Moini, A. Gebauer, V. Lynch, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 152-158. Ag⁺-Koordination an aromatische Gruppen oder Cyanogruppen: c) P. Timmerman, R. H. Vreekamp, R. Hulst, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, K. Rissanen, K. A. Udachin, J. Ripmeester, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1823-1832. d) K. A. Joliffe, M. Crego Calama, R. Fokkens, N. M. M. Nibbering, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1294-1297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1247-1250. e) P. Timmerman, K. A. Joliffe, M. Crego Calama, J.-L. Weidmann, L. J. Prins, F. Cardullo, B. H. M. Snellink-Ruël, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4104-4115. Anlagerung von Cl⁻-Ionen: f) X. Cheng, Q. Gao, R. D. Smith, E. E. Simanek, M. Mammen, G. M. Whitesides, *Rap. Commun. Mass. Spectrom.* **1995**, *9*, 312-316. g) X. Cheng, Q. Gao, R. D. Smith, E. E. Simanek, M. Mammen, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2204-2206. Einlagerung von geladenen Gästen in selbstorganisierte Kapseln: h) C. A. Schalley, J. M. Rivera, T. Martín, J. Santamaría, G. Siuzdak, J. Rebek, Jr., *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1325-1331. i) C. A. Schalley, R. K. Castellano, M. S. Brody, D. M. Rudkevich, G. Siuzdak, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4568-4579. j) M. S. Brody, D. M. Rudkevich, C. A. Schalley, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1738-1742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1640-1644. k) A. Lützen, A. R. Renslo, C. A. Schalley, B. M. O'Leary, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7455-7456. l) B.M. O'Leary, T. Szabo, N. Svenstrup, C. A. Schalley, A. Lützen, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11519-11533.
- ¹⁰⁵ A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, *17*, 1-35.
- ¹⁰⁶ E. O. Lawrence, M. S. Livingston, *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 19-35.
- ¹⁰⁷ ausgewählte Beispiele zur MS-Untersuchung von selbstorganisierten Kapseln mit eingeschlossenen Gastmolekülen: a) G. V. Shovskiy, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *12*, 2810-2816. b) F. Corbellini, R. M. A. Knechtel, P. D. J. Grootenhuis, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 298-307. c) F. Fochi, P. Jacopozzi, E. Wegelius, K. Rissanen, P. Cozzini, E. Marastoni, E. Fiscaro, P. Manini, R. Fokkens, E. Dalcanale, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7539-7552. d) C. A. Schalley, R. K. Castellano, M. S. Brody, D. M. Rudkevich, G. Siuzdak, J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4568-4579. e) C. A. Schalley, T. Martin, U. Obst, J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2133-2138.
- ¹⁰⁸ ausgewählte Beispiele zur MS-Untersuchung von Catenanen/Rotaxanen: a) M. Ammann, A. Rang, C. A. Schalley, P. Bäuerle, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *8*, 1940-1948. b) C. A. Schalley, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 967-972. c) C. A. Schalley, P. Ghosh, M. Engeser, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *232*, 249-258.
- ¹⁰⁹ ausgewählte Beispiele zur MS-Untersuchung von Reaktivitäten in der Gasphase: a) M. Engeser, A. Rang, M. Ferrer, A. Gutierrez, H. T. Baytekin, C. A. Schalley, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *255*, 185-194. b) B. Baytekin, H. T. Baytekin, C. A. Schalley, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2825-2841. c) R. A. J. O'Hair, *Chem. Commun.* **2006**, 1469-1481.
- ¹¹⁰ ausgewählte Beispiele: a) J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651-2710. b) H. Shinokubo, K. Oshima, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *10*, 2081-2091. c) J. Montgomery, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3980-398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3890-3908. d) R. W. Hoffmann, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 225-230. e) P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4438-4456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *42*, 4302-4320. f) A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856-13863. g) A. Guijarro, D. M. Rosenberg, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4155-4167. h) *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, F.

- Diederich, P. J. Stang (eds.), Wiley-VCH: Weinheim, **1998**. i) N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 194-213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 186-204. j) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 171-197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 164-189.
- ¹¹¹ a) T. Travis, *Chem. Ind.* **1993**, *15*, 581-585. b) M. Appl, *Chem. Ind.* **1994**, *46*, 125-135.
- ¹¹² Original-Literaturstellen der Pd-Kreuzkupplungen: a) R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322. b) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-4470. c) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638.
- ¹¹³ Ausgewählte Beispiele für die Bedingungen bei der Suzuki-Kupplung: a) F.-X. Felpin, T. Ayad, S. Mitra, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *12*, 2679-2609. b) K. Shaughnessy, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *8*, 1827-1835.
- ¹¹⁴ M. Kogej, *Diplomarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2003**.
- ¹¹⁵ R. Schwesinger, C. Hasenfratz, H. Schlemper, L. Walz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1420-1422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1361-1363.
- ¹¹⁶ a) Z. Novák, G. Timári, A. Kotschy, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7509-7513. b) K. Hiroya, N. Suzuki, A. Yasuhara, Y. Egawa, A. Kasano, T. Sakamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **2000**, 4339-4346. c) N. G. Kundu, M. Pal, J. S. Mahanty, M. De, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1997**, 2815-2820. d) A. Arcadi, S. Cacchi, M. Del Rosario, G. Fabrizi, F. Marinelli, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9280-9288.
- ¹¹⁷ a) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424. b) C. Glaser, *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, *154*, 137-171. c) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 274-2767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632-2657.
- ¹¹⁸ a) T. Gbitter, F. Hampel, J.-P. Gisselbrecht, A. Hirsch. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 408-432. b) A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1275-1276.
- ¹¹⁹ a) J. Coste, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 205-208. b) D. Seebach, T. L. Sommerfeld, Q. Jiang, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1313-1330.
- ¹²⁰ Einige ausgewählte Beispiele: a) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153-180. b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312-1319. c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1243-1286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1154-1196. d) C. A. Schalley, A. Lützen. M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1072-1080. Für eine Anwendung der Selbstorganisation im Aufbau von Objekten im Mesoskala-Bereich siehe: e) N. B. Bowden, M. Weck, I. S. Choi, G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 231-238.
- ¹²¹ a) E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985-2993. b) A. D. Buckingham, *Principles of Molecular Recognition*, Springer Netherlands, 1. Auflage, **1993**. c) F. Diederich, *Recent Trends in Molecular Recognition*, Springer-Verlag: Berlin, **1998**. d) H. J. Schneider, "Introduction to Molecular Recognition Models" in *Molecular Recognition in Protein-Ligand Interactions*, H.-J. Böhm (Hrsg.), Wiley-VCH: Weinheim, **2003**, 21-50.
- ¹²² Übersichten über selbstorganisierte mehratomige Metallkomplexe: a) M. Fujita: "Self-assembled Macrocycles, Cages, and Catenanes Containing Transition Metals in Their Backbones" in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini (Eds.), Pergamon: Oxford, **1996**, Vol. 9, 253-282. b) J. R. Fredericks, A. D. Hamilton: "Metal Template Control of Self-Assembly in Supramolecular Chemistry" in *Supramolecular Control of Structure and Reactivity – Perspectives in Supramolecular Chemistry*, A. D. Hamilton (Ed.),

- Wiley: New York, **1996**, Vol. 3, 1-39. c) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 249-264. d) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1471-1482. e) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005-2062. f) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502-518. g) M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281-287. h) C. J. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 289-299. i) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417-425. j) R. V. Slone, K. D. Benkstein, S. Bélanger, J. T. Hupp, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 221-243. k) C. Piguet, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1999**, *34*, 361-391. l) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975-982. m) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-908. n) M. Fujita, K. Umamoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509-518. o) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076-2097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043. q) D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Supramol. Chem.* **2001**, *13*, 639-659. q) G. F. Swiegers, T. J. Malfetse, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *40*, 253-264. r) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 759-771. s) S.-S. Sun, A. J. Lees, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 171-192. t) F. Würthner, C.-C. You, C. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133-146. u) H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 373-399.
- ¹²³ Ein Beispiel sind die molekularen Muskeln, die sich aufgrund eines Geometriewechsels eines Cu-Ions durch Redoxprozesse bewegen: a) V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano, P. Pallavicini, *Struct. Bonding (Berlin)* **2001**, *91*, 79-115. b) J. P. Collin, P. Gavina, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1*, 1-14. c) A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399-9400. d) A. Livoreil, N. Armaroli, V. Balzani, B. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114-12124.
- ¹²⁴ a) I. M. Müller, D. Möller, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 485-488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 480-484. b) J. L. Brumaghim, M. Michels, K. N. Raymond, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *22*, 4552-4559. c) D. Fiedler, D. Pagliero, J. L. Brumaghim, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 846-848. d) D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5157. e) D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1940-1943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1840-1843.
- ¹²⁵ M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1403-1405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1347-1349.
- ¹²⁶ Ausgewählte Beispiele für Katalyse in Kapseln: a) T. Kusukawa, T. Nakai, T. Okano, M. Fujita, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 284-285. b) D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6916-6919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6748-6751. c) F. Hof, J. Rebek Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 4775-4777. d) J. Rebek, Jr., *Heterocycles* **2000**, *52*, 493-504. e) S. K. Körner, F. C. Tucci, D. M. Rudkevich, T. Heinz, J. Rebek, Jr., *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 187-195. f) J. M. Kang, J. Santamaria, G. Hilmersson, J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7389-7390. g) J. M. Kang, G. Hilmersson, J. Santamaria, J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3650-3656.
- ¹²⁷ a) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647-1668; b) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1556-1578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488-1508.
- ¹²⁸ a) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, *389*, 469-472; b) T. Gerkenmeier, W. Iwanek, C. Agenda, R. Fröhlich, S. Kotila, C. Näther, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2257-2262.
- ¹²⁹ a) L. Avram, Y. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15148-15149; b) A. Shivanyuk, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3432-3433; c) L. Avram, Y. Cohen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3329-3332.

- ¹³⁰ a) L. Avram, Y. Cohen, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4365-4368; b) L. Avram, Y. Cohen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1099-1102; c) L. Avram, C. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5714-5719.
- ¹³¹ a) M. Yamanaka, A. Shivanyuk, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2939-2943; b) L. C. Palmer, J. Rebek, Jr., *Org. Lett.* **2005**, *7*, 787-789; c) L. Avram, Y. Cohen, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 219-222; hexamere Kapseln mit geordneten Gastmolekülen in ihrem Inneren: J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4837-4841.
- ¹³² a) L. Avram, Y. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16180-16181; b) L. Avram, Y. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11556-11563.
- ¹³³ I. E. Philip, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12678-12679.
- ¹³⁴ H. Mansikkamäki, M. Nissinen, C. A. Schalley, K. Rissanen, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 88-97.
- ¹³⁵ CACHE 5.0 für Windows, Fujitsu Ltd. **2001**, Krakau, Polen.
- ¹³⁶ P. Kleindienst, P. Belser, G. H. Wagnière, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 950-965.
- ¹³⁷ Ausgewählte Beispiele: a) P. J. Stang, D. H. Cao, K. Chen, G. M. Gray, D. C. Muddiman, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5163-5168. b) J. Manna, C. J. Kuehl, J. A. Whiteford, P. J. Stang, D. C. Muddiman, S. A. Hofstadler, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11611-11619. c) E. Leize, A. Van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 990-993. d) G. Hopfgartner, C. Piguet, J. D. Henion, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1994**, *5*, 748-756. e) F. M. Romero, R. Ziessel, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, *Chem. Commun.* **1996**, 551-553. f) A. Marquis-Rigault, A. Dupont-Gervais, P. N. W. Baxter, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2307-2310. g) S. König, C. Brückner, K. N. Raymond, J. A. Leary, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 1099-1103. h) G. Hopfgartner, F. Vilbois, C. Piguet, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 302-306. i) M. Ziegler, J. J. Miranda, U. N. Andersen, D. W. Johnson, J. A. Leary, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 755-758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 733-736. j) A. Sautter, D. G. Schmid, G. Jung, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5424-5430. k) F. Würthner, A. Sautter, D. Schmid, P. J. A. Weber, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 894-902. l) C. A. Schalley, T. Müller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schäfer, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3538-3551.
- ¹³⁸ F. Würthner, C.-C. You, C. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133-146.
- ¹³⁹ Für genauere Informationen siehe: K. S. Jeong, S. Y. Kim, U.-S. Shin, M. Kogej, N. T. M. Hay, P. Broekmann, N. Jeong, B. Kirchner, M. Reiher, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17672-17685.
- ¹⁴⁰ a) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121-1177. b) K. Eller, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *126*, 93-147.
- ¹⁴¹ Ausgewählte Beispiele zur Heck-Reaktion: a) A. Zapf, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5552-5557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5394-5399. b) M. Moreno-Manas, R. Pleixats, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638-643. c) B. C. G. Soderberg, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 171-243. d) M. Shibasaki, E. M. Vogl, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 1-15. e) A. de Meijere, S. Bräse, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 88-110. f) C. Amatore, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254-278.
- ¹⁴² Ausgewählte Beispiele von Makrozyklen, die auf Oberflächen abgeschieden worden sind: a) J. Kromer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3623-3628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481-3486. b) E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 243-246. c) P. Laitenberger, C. G. Claessens, L. Kuipers, F. M. Raymo, R.

- E. Palmer, J. F. Stoddart, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 209-214. d) E. Menozzi, R. Pinalli, E. A. Speets, B. J. Ravoo, E. Dalcanale, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2199-2206. e) S. A. Levi, P. Guatteri, F. C. J. M. van Veggel, G. J. Vancso, E. Dalcanale, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1945-1948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1892-1896. Ausgewählte Beispiele für metallosupramolekulare Spezies: f) A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2701-2705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547-2550. g) M. E. Williams, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8944-8950. h) U. Ziener, J.-M. Lehn, Mourran, A.; M. Möller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 951-957. i) A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2774-2777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2670-2673. j) D. Wouters, S. Höppener, R. Lunkwitz, L. Chi, H. Fuchs, U. S. Schubert, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 277-280. Beispiele für ineinander verflochtenen Spezies auf Oberflächen: k) P. Samori, F. Jäckel, Ö. Ünsal, A. Godt, J. P. Rabe, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 461-464. l) Y. Liu, L. Li, H.-Y. Zhang, Y.-L. Zhao, X. Wu, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9934-9938. m) Y. Liu, Y.-L. Zhao, H.-Y. Zhang, H.-B. Song, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3382-3385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3260-3263.
- ¹⁴³ Übersichten über Techniken der Rastertunnelmikroskopie: a) S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 520-531. b) J. Michl, T. F. Magnery, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 4788-4792. c) E. Mena-Osteritz, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 609-616. d) S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139-150.
- ¹⁴⁴ C. Safarowsky, L. Merz, A. Rang, P. Broekmann, B. Herrmann, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1311-1314; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1291-1294.
- ¹⁴⁵ Ausgewählte Beispiele: a) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565-2569. b) R. C. Scarrow, D. L. White, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6540-6546. c) J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121-1122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1095-1097. d) E. C. Constable, S. M. Elder, J. Healy, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4590-4592. e) A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530-1532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1490-1492. f) G. Bernardelli, C. Piguet, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1662-1664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1622-1624. g) R. W. Saalfrank, . Seitz, D. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1313-1317.
- ¹⁴⁶ Übersichtsartikel: a) E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013-10059. b) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457-3498. c) M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2005**, 157-165. d) R. W. Saalfrank, B. Demleitner in: "Transition Metals in Supramolecular Chemistry", J.-P. Sauvage (Ed.), John Wiley & Sons: New York, **1999**, Vol.5, 1-51.
- ¹⁴⁷ M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3485-3489.
- ¹⁴⁸ a) A. Pfeil, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 838-840. b) M. Albrecht, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *248*, 105-139.
- ¹⁴⁹ a) L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4418-4421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4244-4247. b) J. Hamblin, L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 164-169.
- ¹⁵⁰ J. R. Nitschke, D. Schultz, G. Bernardelli, D. Gérard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16538-16543.

- ¹⁵¹ weitere Beispiele zur MS-Untersuchung von metallocsupramolekularen Aggregaten: a) S. König, C. Brückner, K. N. Raymond, J. A. Leary, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 1099-1103. b) G. Hopfgartner, F. Vilbois, C. Piguet, *Rap. Comun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 302-306.
- ¹⁵² E. Leize, A. Jaffrezic, A. Van Dorsselaer, *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 537-544.
- ¹⁵³ a) F. M. Romero, R. Ziessel, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, *Chem. Commun.* **1996**, 551-552. b) A. Marquis-Rigault, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1395-1398.
- ¹⁵⁴ Für ein heterodimeres Gallium/Titan-Helicat: M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1656-1661.
- ¹⁵⁵ F. A. L. Anet, S. S. Miura, J. Siegel, and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1419-1426.
- ¹⁵⁶ a) M. A. Masood, E. J. Enemark, and T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 973-977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 928-932. b) E. Nicolas, C. Ferrer, L. Taboada, and E. Giralt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17719-17733. c) R. Noyori and M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34-55; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 49-69.
- ¹⁵⁷ Ausgewählte Beispiele: a) J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, and R. J. M. Nolte, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2661-2670. b) F. Würthner, S. Yao, and U. Beginn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3368-3371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3247-3250. c) V. Berl, M. J. Krische, I. Huc, J.-M. Lehn, M. Schmutz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1938-1946. d) O. Ikkala, G. ten Brinke, *Chem. Commun.* **2004**, 2131-2137.
- ¹⁵⁸ a) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, and D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1987**, *84*, 2565-2569. b) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457-3497; c) M. J. Hannon, and L. J. Childs, *Supramol. Chem.* **2004**, *16*, 7-22.
- ¹⁵⁹ M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C. A. Schalley, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10371-10387.
- ¹⁶⁰ M. G. Hutchings, J. Gasteiger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 455-462.
- ¹⁶¹ M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136-1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1081-1097.
- ¹⁶² a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636. b) A. Al-Obaidi, G. Baranovič, J. Coyle, C. G. Coates, J. J. McGarvey, V. McKee, J. Nelson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3567-3574. c) F. A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4066-4069. d) E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodriguez, O. Crespo, M. Gimeno, A. Laguna, P. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6002-6006.
- ¹⁶³ a) P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451-1457. b)) P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1458-1465.
- ¹⁶⁴ Über eine Bindungsspaltung in einem Lösungsmittelmolekül konnte bereits berichtet werden: T. Lu, X. Zhuang, Y. Li, S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4760-4761.
- ¹⁶⁵ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press: Oxford, **1982**.
- ¹⁶⁶ K. Schwetlick, *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Johann Ambrosius Barth Leipzig, Berlin Heidelberg **1984**.
- ¹⁶⁷ S. A. Weissmann, D. Zewge, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7833-7863.
- ¹⁶⁸ R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11097-11112.
- ¹⁶⁹ R. E. Earl, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4786-4800.
- ¹⁷⁰ K. M. Broadus, S. R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9014-9018.

- ¹⁷¹ Domonkos Feher, *Diplomarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2004**.
- ¹⁷² J. Yu, T. Wang, X. Liu, J. Deschamps, J. Flippen-Anderson, X. Liao, J. M. Cook, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7565-7581.
- ¹⁷³ J. Mulzer, A. Angermann, W. Münch, G. Schlichthörl, A. Hentzschel, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, *5*, 7-14.
- ¹⁷⁴ Ich danke Herrn Diplom-Chemiker Domonkos Feher für die Bereitstellung der enantiomerenreinen Trimethylammoniumiodid-Salze der Aminosäuren (*R*)-Alanin, (*S*)-Alanin, (*R*)-Valin, (*S*)-Valin, (*R*)-Leucin und (*S*)-Leucin.
- ¹⁷⁵ T. Weilandt, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2004**.

9. Curriculum Vitae

Publikationen

1. *Protonation of tris(iminocatecholate) complexes of gallium(III) and titanium(IV)*
Markus Albrecht, Simon Burk, Arne Lüchow, Roland Fröhlich, Michael Kogej, Christoph A. Schalley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1361-1372.
2. *Mass Spectrometry and Gas Phase Chemistry of Supramolecules*
M. Kogej, C. A. Schalley in: *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, C. A. Schalley (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, 104-162.
3. *Dicatechol cis-dioxomolybdenum(VI): a building block for a lithium cation templated monomer-dimer equilibrium*
M. Albrecht, M. Baumert, J. Klankermayer, M. Kogej, C. A. Schalley, R. Fröhlich, *Dalton Trans.* **2006**, 4395-4400.
4. *Flying Capsules: Mass Spectrometric Detection of Pyrogallarene and Resorcinarene Hexamers*
N. K. Beyeh, M. Kogej, A. Åhman, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5339-5342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5214-5218.
5. *Synthesis of Chiral Self-Assembling Rhombs and Their Characterization in Solution, in the Gas Phase, and at the Liquid-Solid Interface*
K. S. Jeong, S. Y. Kim, U.-S. Shin, M. Kogej, N. T. M. Hai, P. Broekmann, N. Jeong, B. Kirchner, M. Reiher, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17672-17685.
6. *Hierarchical Assembly of Helicate-Type Dinuclear Titanium(IV) Complexes*
M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C. A. Schalley, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10371-10387.
7. *Controlling the rate of shuttling motions in [2]rotaxanes by electrostatic interactions: a cation as solvent-tunable brake*
P. Ghosh, G. Federwisch, M. Kogej, C. A. Schalley, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, R. Gschwind, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2691-2700.
8. *How to thread a string through the eye of a molecular needle: template syntheses of interlocked molecules*
M. Kogej, P. Ghosh, C. A. Schalley in: *Tactics and Strategies in Organic Syntheses Vol. 4*, M. Harmata (ed.), Elsevier, Amsterdam, **2004**, 171-210.

Posterpräsentationen

- 06.10.2003-11.10.2003 GDCh-Jahrestagung München
Titel: *Novel Template Effect for the Preparation of [2]Rotaxanes with Functionalized Center Pieces.*
- 05.05.2005-07.05.2005 2nd Supraphone Meeting, Dresden
Titel: *Solvent dependent shuttling of the macrocycle in amide type [2]rotaxanes.*
- 12.10.2006 Symposium "Complex Molecular Architectures on Surfaces", Bonn
Titel: *2D-organizational Chirality: Metallosupramolecular Rhomboids - Second-order Templatation through Cu(100)-c(2x-2)-Cl surfaces.*

Wissenschaftliche Vorträge

- 04.08.2003-06.08.2003 Workshop Supramolekulare Chemie, Aachen
Titel: *On the way to an organometallic rotaxane synthesis.*
- 05.05.2004-07.05.2004 1st Supraphone Meeting, Xanten
Titel: *Controlling the Amplitude of Shuttling in [2]Rotaxanes by Addition of Acids and Bases.*
- 26.07.2004-28.07.2004 Workshop Supramolekulare Chemie, Bonn
Titel: *Ein in der Geschwindigkeit steuerbares molekulares Shuttle.*
- 18.01.2006-20.01.2006 Workshop Supramolekulare Chemie, Aachen
Titel: *Organometallic Rotaxane Synthesis and Mass Spectrometric Research of Supramolecular Compounds.*
- 20.07.2006-22.07.2006 Workshop Supramolekulare Chemie, Bonn
Titel: *An Acid/Base controllable Molecular Shuttle and Flying Capsules in the Gas Phase.*
- 13.10.2006 Workshop "Affinitäten zu supramolekularen Templaten", Bonn
Titel: *Massenspektrometrische Untersuchungen hexamerer Pyrogallarenkapseln.*

10. Danksagung