

Neue Phenylen-basierte molekulare Speichenräder

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Laura zur Horst

aus Heidelberg

Bonn, 2023

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

1. Gutachter: *Prof. Dr. Sigurd Höger*

2. Gutachter: *Prof. Dr. Andreas Gansäuer*

Tag der Promotion: 28.07.23

Erscheinungsjahr: 2023

Die vorliegende Arbeit wurde am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* in der Zeit von November 2018 bis April 2023 unter Leitung von *Prof. Dr. Sigurd Höger* angefertigt.

Danksagung

Als Erstes möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, das mir entgegengebrachte Vertrauen, die fachliche Unterstützung und die Freiheit bei der Bearbeitung des Themas bedanken. Zudem bin ich sehr dankbar für die Gelegenheit an verschiedenen internationalen und nationalen Konferenzen teilnehmen zu können.

Herrn Prof. Dr. Andreas Gansäuer danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die fachlichen Gespräche im Rahmen der Bonn International Graduate School of Chemistry (BIGS-Chemistry).

Für die Teilnahme an der Prüfungskommission möchte ich mich zudem bei Herrn Prof. Dr. Bredow und Herrn Prof. Dr. Bendas bedanken.

Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen der chemischen Institute. Der Zentralanalytik für die Aufnahmen der NMR- und Massenspektren, der Zentralen Chemikalienversorgung und den Werkstätten für die stets schnelle und kompetente Hilfe.

Ein besonderer Dank geht auch an den Arbeitskreis um Herrn Dr. Stefan-Sven Jester. Insbesondere gilt mein Dank David Hofmeister für die Durchführung der STM-Untersuchungen und die Anfertigung der Strukturmodelle.

Ein ganz besonderer Dank geht an Ulrike Blank und Ute Müller, die zu einem großen Anteil an der guten Arbeitsatmosphäre beitragen und dafür sorgen, dass man sich im Arbeitskreis willkommen fühlt.

Dr. Gabriele Richardt danke ich für alles organisatorische wie Bestellungen und Verträge.

Philipp und Nils danke ich für das gründliche Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit und die hilfreichen Verbesserungsvorschläge.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises Höger möchte ich mich herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft bei Problemen bedanken. Vielen Dank für die gemeinsame Teilnahme an Konferenzen, Ausflügen, Feierabendbiere und diversen Feiern. Die Zeit wird mir für immer in guter Erinnerung bleiben. Besonderer Dank gilt meiner ehemaligen Laborboxkollegin Stefanie, für die super Arbeitsatmosphäre und die vielen hilfreichen Tipps. Vielen Dank auch an Nils für eine lustige Zeit im 4. Stock, die Rücksichtnahme bei seinem schlechten Musikgeschmack und die vielen Diskussionen.

Ein großer Dank gilt meinen Freunden, die für Ablenkungen vom Uni Alltag gesorgt haben und immer da waren, insbesondere Britta, Julia, Karl und Thomas. Ohne euch hätte ich die Studienzeit nicht geschafft.

Anna, Christin und Nils danke ich ganz besonders für die Aktivitäten auch außerhalb der Uni, wie unser Wanderdinner. Danke Nils, dass wir uns jeder Zeit bei dir zur Poolparty einladen dürfen.

Mein größter Dank gilt meiner Familie und Daniel, die mich zu jeder Zeit und in jeglicher Hinsicht unterstützt haben und damit das Studium, sowie die Promotion ermöglicht haben.

Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
Abb.	Abbildung
Ac	Acetat
AEM	Arylen-Ethylen Makrozyklen
AFM	engl. „ <i>atomic force microscopy</i> “, Rasterkraftmikroskop
aGPC	analytische GPC
Äq.	Äquivalente
ATRP	Atom Transfer radikalische Polymerisation
BHT	Butylhydroxytoluol
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
br	engl. „ <i>broad</i> “, verbreitert (NMR)
DBA	Dehydrobenzo[<i>n</i>]annulen
dba	Dibenzylidenaceton
CH	Cyclohexan
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	engl. „ <i>correlated spectroscopy</i> “, korrelierte Spektroskopie
CPD/PS	Cyanopropyldiisopropylsilyl
CVD	engl. „ <i>chemical vapor deposition</i> “, chemische Gasphasenabscheidung
δ	Chemische Verschiebung relativ zu TMS
d	Dublett (NMR)
d	engl. „ <i>days</i> “, Tage
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DCTB	<i>Trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonnitril
dd	Dublett von Dubletts (NMR)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid

DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Ethylacetat
EI	engl. „ <i>electron impact ionization</i> “, Elektronenionisation
engl.	Englisch
ESI	engl. „ <i>electrospray ionization</i> “, Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	lat. „ <i>et alii, et aliae</i> “, und andere
EtOH	Ethanol
ggf.	gegebenenfalls
GNR	engl. „ <i>graphene nanoribbons</i> “, Graphen Nanobänder
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	engl. „ <i>hours</i> “, Stunden
HBC	Hexabenzocoronen
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HOPG	engl. „ <i>Highly oriented pyrolytic graphite</i> “, hochgeordneter pyrolytischer Graphit
HPB	Hexaphenylbenzol
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
λ	Wellenlänge
log	logarithmisch
m	Multipllett (NMR)
M	Molekül (Massenspektrometrie)
M	Molar (mol L ⁻¹)
<i>m</i>	<i>meta</i>
MALDI	engl. „ <i>matrix assisted laser desorption/ionization</i> “, Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
MD	Moleküldynamik
M-Effekt	mesomerer Effekt
MeOH	Methanol

MSW	engl. „ <i>molecular spoked wheel</i> “, Molekulares Speichenrad
M_p	Molmasse des Peakmaximums (GPC)
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
NMR	engl. „ <i>nuclear magnetic resonance</i> “, Kernresonanzspektroskopie
norm.	normiert
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OA	Octansäure
<i>p</i>	<i>para</i>
<i>p.a.</i>	engl. „ <i>pro analysis</i> “
PAH	engl. „ <i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i> “, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PEB	Phenylen-Ethinylen-Butadiinylen
Ph	Phenylen
ppm	engl. „ <i>parts per million</i> “, Teile von einer Million
PS	Polystyrol
pos	positiv
quant.	quantitativ
recGPC	rezyklisierende Gelpermeationschromatographie
R	Rest
R_f	Retentionsfaktor
RI	engl. „ <i>refractive index</i> “, Brechungsindex
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
s.	siehe
SAM	selbstassemblierte Monolage
STM	engl. „ <i>scanning tunneling microscopy/microscope</i> “, Rastertunnelmikroskop(-ie)
t	Triplett (NMR)

TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TCB	Trichlorbenzol
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
T <i>i</i> PS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
TOF	engl. „ <i>time of flight</i> “, Flugzeitmassenspektrometer
u.a.	unter anderem
UV	Ultraviolett elektromagnetische Strahlung
vs.	Gegen (bei GPC, vs. PS)
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Kohlenstoff & dessen Allotrope	1
1.1.1	Graphenausschnitte	3
1.1.1.1	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe & Graphen-Nanobänder ..	4
1.1.1.2	Graphin, Dehydrobenzo[<i>n</i>]annulen & Graphenylen	5
1.2	Cyclische Oligomere	7
1.2.1	Formtreue Makrozyklen.....	8
1.2.1.1	Synthesestrategien für formtreue Makrozyklen.....	9
1.2.1.2	Aufreinigung formtreuer Makrozyklen.....	13
1.2.1.3	Eigenschaften formtreuer Makrozyklen	15
1.2.1.4	Selbstassemblierung formtreuer Makrozyklen.....	18
1.2.1.5	Grenzen der Formtreue.....	18
1.2.2	Formtreue Speichenräder	20
1.2.3	Phenylen-basierte formtreue Speichenräder	28
2	Vorarbeiten.....	32
2.1	C ₆ -symmetrische molekulare Speichenräder.....	32
2.2	Molekulare Speichenräder mit reduzierter Symmetrie	33
3	Zielsetzung.....	37
3.1	C ₆ -symmetrische rein Phenylen-basierte molekulare Speichenräder.....	37
3.2	Molekulare Speichenräder mit reduzierter Symmetrie	38
4	Synthese der Speiche	40
5	Pyryliumsalze als Grundbausteine.....	41
6	Phenylen-basiertes Wagenrad MSW1	43
6.1	Synthese & Charakterisierung von MSW1.....	43
6.2	Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von MSW1	51
6.3	Optische Eigenschaften	53
7	Weitere Phenylen-basierte Wagenräder MSW4 & MSW5.....	55
7.1	Synthese von MSW4.....	55
7.2	Synthese von MSW5.....	57

8	MSW2 & MSW3 Wagenräder mit reduzierter Symmetrie	59
8.1	Synthese & Charakterisierung von MSW2 & MSW3	61
8.2	Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von MSW2 & MSW3	74
8.3	Weitere Funktionalisierungen von MSW2 & MSW3	75
8.3.1	Optische Eigenschaften	83
9	Zusammenfassung	85
10	Ausblick	88
11	Experimenteller Teil	91
11.1	Allgemeines	91
11.2	Geräte & Methoden	91
11.3	Synthese	95
11.3.1	Speiche	95
11.3.2	Phenylen-basierte MSW1, MSW4 & MSW5	97
11.3.3	MSW2 & MSW3 mit reduzierter Symmetrie	108
12	Literaturverzeichnis	129
13	Anhang	135
13.1	NMR-Spektren	135
13.2	Massespektren	147
13.3	Analytische GPC-Molmassenverteilung	153
13.4	UV/Vis & Fluoreszenzspektren	155

1 Einleitung

1.1 Kohlenstoff & dessen Allotrope

Das Element Kohlenstoff bildet nicht nur die Basis für alles Lebende, sondern ist ebenso unersetzlich in technologischen Anwendungen, Medikamenten oder Kunststoffen. Diese Vielseitigkeit des Kohlenstoffs ist darauf zurückzuführen, dass es sowohl zu sich selbst als auch zu vielen anderen Elementen Bindungen eingehen kann. Daraus resultiert eine hohe Vielzahl an organischen Materialien mit ganz unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften.^[1] Synthetische Chemiker*innen sind heutzutage in der Lage, mit Hilfe bestimmter Strukturelemente und funktionellen Gruppen diese Eigenschaften gezielt zu steuern. Kohlenstoff besitzt mehrere natürlich vorkommende Allotrope: Diamant, Graphit und Fullerene (s. Abbildung 1). Bei Allotropen handelt es sich um eine Eigenschaft eines Elements in verschiedenen Formen bei gleichem Aggregatzustand vorzuliegen. Allotrope sind also strukturelle Modifikationen bestehend aus einem einzigen Element.^[2] In Diamant, das bekannteste Allotrop des Kohlenstoffs, ist jedes C-Atom sp^3 -hybridisiert und bindet kovalent zu vier weiteren C-Atomen. Dadurch dehnt es sich dreidimensional aus und kristallisiert in einer kubischen Struktur.^[3,4] Diamant ist mit einem Wert von 10 auf der Mohs Skala die härteste natürliche Substanz der Welt^[5] und besitzt eine hohe Wärmeleitfähigkeit^[6].

Die C-Atome in Graphit sind hingegen sp^2 -hybridisiert wodurch jedes C-Atom trigonal planar von drei weiteren Atomen umgeben ist. Dadurch weisen die C-Atome im Graphit drei σ -Bindungen und eine π -Bindung auf. Durch die trigonal planare Anordnung entstehen einzelne Kohlenstoffschichten in denen die π -Elektronen delokalisiert sind. Die einzelnen Schichten werden nur durch *van der Waals* Wechselwirkungen zusammen gehalten (Abstand: 3.354 Å).^[5] Diese Wechselwirkungen gehören zu den schwächsten der zwischenmolekularen Kräften, weshalb die einzelnen Schichten auch leicht aneinander vorbei gleiten können. Auf Grund dieser Eigenschaft ist eine der bekanntesten und alltagsnahen Anwendungen für Graphit auch als Schreibmaterial in Stiften. Das am häufigsten vorkommende Graphit kristallisiert in einer hexagonalen Struktur mit einer ABAB-Packung. Dadurch, dass Graphit aus mehreren planaren Kohlenstoffschichten besteht, besitzt es anisotrope Eigenschaften. Innerhalb der Ebenen ist Graphit angesichts der delokalisierten π -Bindungen, ein guter Elektronen- und Wärmeleiter. Doch entlang der Stapelrichtung sind keine delokalisierten π -Bindungen vorhanden, weswegen es in dieser Richtung ein schlechter elektrischer und Wärmeleiter ist.^[7]

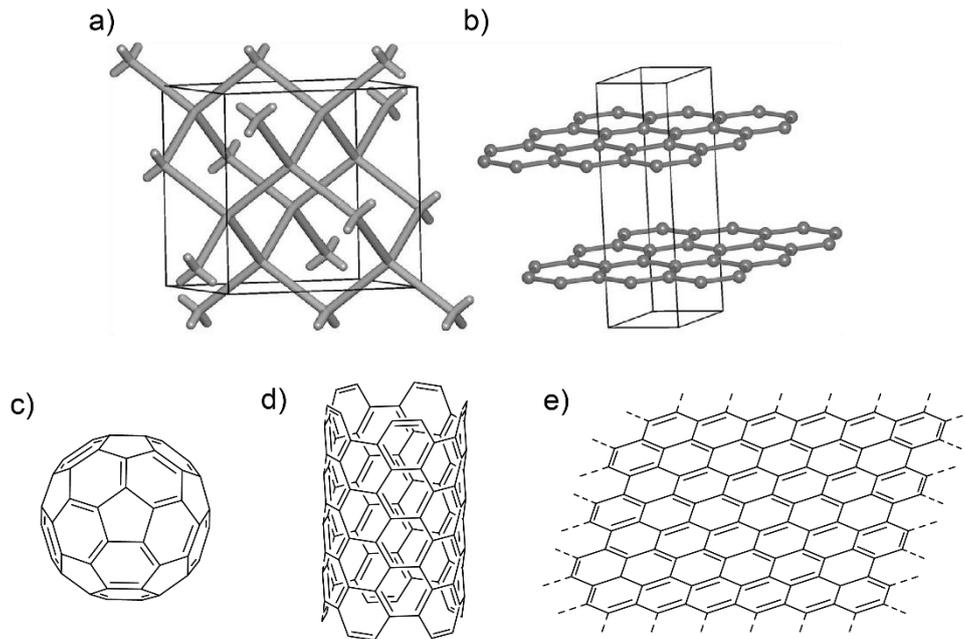


Abbildung 1: a) - c) natürlich vorkommende und d) und e) künstlich erzeugte Kohlenstoff-Allotrope. a) Kristallstruktur von Diamant mit eingezeichneter Einheitszelle;^[8] b) Kristallstruktur von Graphit mit eingezeichneter Einheitszelle;^[8] c) C₆₀-Buckminsterfulleren; d) [5,5]-Kohlenstoffnanoröhre; e) Graphen-Ausschnitt.

Neben den beiden bekanntesten, natürlich vorkommenden Allotropen, gelang es *Kroto* 1985, ein Molekül darzustellen, das aus 60 C-Atomen besteht. Dieses ist sp²-hybridisiert und bildet eine abgeschlossene, hohle Sphäre (I_h-symmetrischer Ikosaederstumpf) bestehend aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken.^[9] Solche Allotrope werden im allgemeinen Fullerene genannt und das bekannteste, das auch von *Kroto* erzeugte C₆₀-Fulleren wird auch als Buckminsterfulleren bezeichnet.^[10] *Kroto* erhielt gemeinsam mit seinen Kollegen *Curl* und *Smalley* 1996 den Nobelpreis für Chemie für die Entdeckung des Fulleren.^[11] Fullerene wurden bereits in Spuren in dem Gestein Shungit^[12] und im interstellaren Raum nachgewiesen^[13]. Heutzutage finden Fullerene diverse Anwendung in Bereichen der organischen Synthese, supramolekularen Chemie oder auch in verschiedensten Bereichen der Materialwissenschaften wie z.B. in organischen Solarzellen^[14].

Über die letzten Jahrzehnte wurden auch künstlich erzeugte Allotrope entwickelt. Ein weiteres sp²-hybridisiertes Allotrop sind Kohlenstoffnanoröhren. Diese wurden erstmals 1991 entdeckt und als eine endliche Kohlenstoffstruktur aus aufgerollten Graphitschichten beschrieben.^[15] Je nach Herstellungsart sind einwandige oder mehrwandige Röhren zugänglich. Außerdem können sie auf Grund ihres Länge-zu-Durchmesser Verhältnisses als quasi-eindimensionale-hohle Röhre angesehen werden. Ihre elektrischen Eigenschaften sind stark von der Struktur abhängig und sind entweder metallisch oder halbleitend.^[1,16]

Das bisher jüngste Allotrop ist Graphen. Graphen besteht aus einer zweidimensionalen, einzelnen Graphit Schicht und bildet somit eine atomare Monolage. Wie schon für Graphit

beschrieben sind die C-Atome sp^2 -hybridisiert und bilden ein hexagonales Wabenmuster.^[1,16] Obwohl es schon seit den 60er Jahren theoretisch bekannt war, gelang erstmals 2004 *Novoselov* und *Geim* die Herstellung von Graphen, die dafür beide 2010 den Physik Nobelpreis erhielten.^[17,18] Aufgrund der konjugierten π -Elektronen, besitzt Graphen eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit.

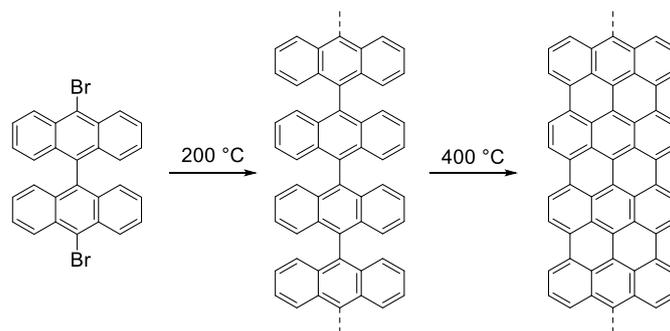
1.1.1 Graphenausschnitte

Wie bereits erwähnt, besitzt Graphen durch das ausgedehnte π -System eine ausgeprägte elektrische Leitfähigkeit und weist dazu eine hohe chemische und mechanische Stabilität auf. Angesichts dieser Eigenschaften, besitzt Graphen eine große Anzahl an Anwendungsperspektiven, z.B. als transparente Elektroden in Displays oder in Solarzellen.^[1] Daher ist das Interesse an diesem Material in Hinblick auf Herstellung, Funktionalisierung und Anwendbarkeit groß. Außerdem stellt Graphen ein Ausgangsmaterial für andere Kohlenstoffallotrope dar, wie Graphit, Fullere und Kohlenstoffnanoröhren.^[19]

Allgemein lassen sich die Herstellungsverfahren für Graphen in den Top-down- und den Bottom-up-Ansatz unterteilen.^[20] Der Top-down-Ansatz beruht auf der Abtrennung einzelner Graphen Schichten vom Graphit. Mechanische und chemische Exfolierung sind dafür übliche Trennmethode. Bei der mechanischen Exfolierung wird mit Hilfe eines Klebestreifens die oberste Schicht stückweise von Graphit abgezogen und durch Zurückfalten des Films weiter getrennt. Graphit liegt dabei als hochgradig orientierter pyrolytischer Graphit (engl.: highly oriented pyrolytic graphite, kurz: HOPG) vor. Zuletzt wird die Graphen Schicht auf ein Substrat wie z.B. einen Siliziumwafer mit Siliziumoxid Beschichtung aufgedrückt.^[17] Bei der chemischen Exfolierung dringen z.B. Lösungsmittelmoleküle wie N-Methylpyrrolidon während einer Ultraschallbehandlung zwischen die Graphenschichten und begünstigen so eine Separation.^[21] Ebenso möglich ist die Oxidation von Graphit zu Graphitoxid, wodurch der Abstand der einzelnen Graphitoxid Schichten zunimmt. In Wasser trennen sich die einzelnen Schichten zu Graphenoxid, welches anschließend zu Graphen reduziert werden kann.^[22,23] Der Bottom-up-Ansatz hingegen baut Graphen synthetisch aus kleineren, organischen Vorläufermolekülen auf. Eine Methode ist dabei die chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapor deposition, kurz: CVD). Hierbei wird Graphen aus Methan auf Cu-Folie bei Temperaturen bis zu 1000 °C aufgebaut.^[24] Eine weitere theoretische Möglichkeit ist die Synthese von Graphen aus kleineren, aromatischen Vorläufern. Allerdings ist diese Methodik stark eingeschränkt, da die Makromoleküle mit zunehmender Größe unlöslicher werden und Nebenreaktionen bevorzugt stattfinden.^[22]

1.1.1.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe & Graphen-Nanobänder

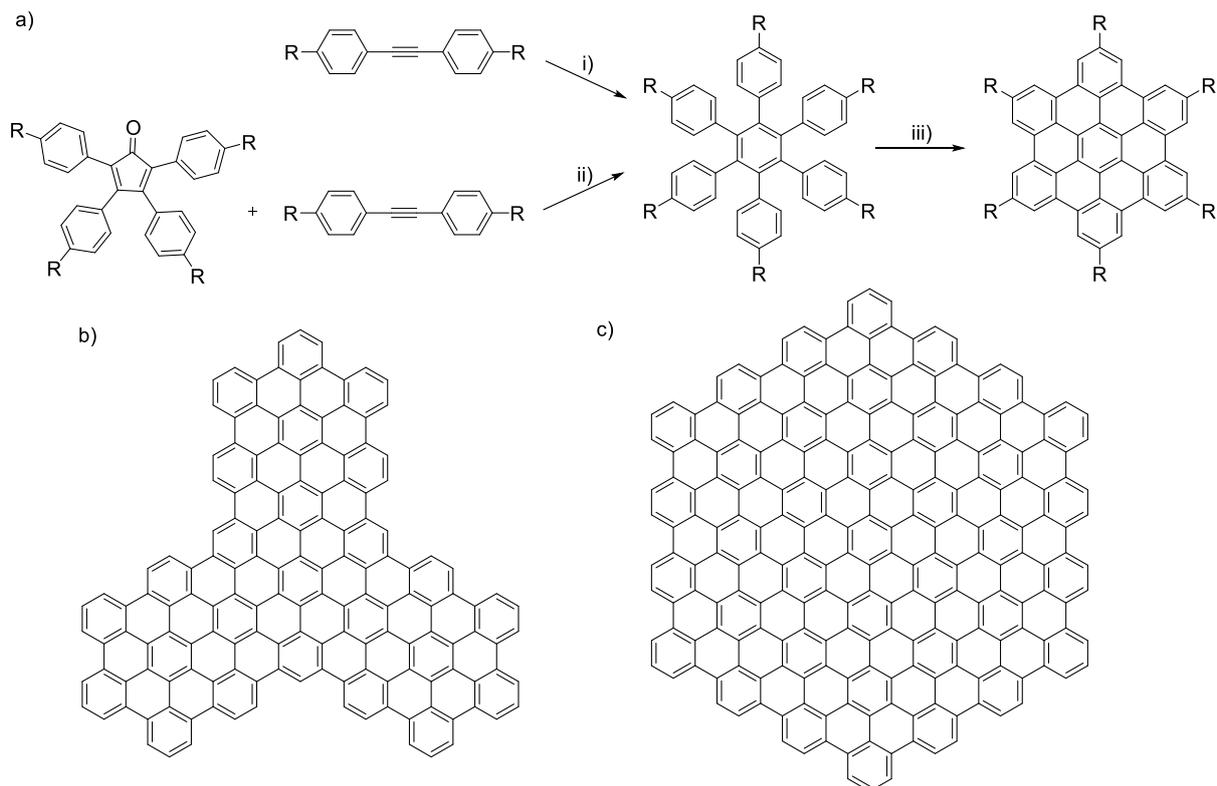
Im Vergleich zu Graphen sind kleinere Graphenausschnitte synthetisch relativ leicht zugänglich. Dazu gehören sogenannte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (engl.: polycyclic aromatic hydrocarbons, kurz: PAHs) und Graphen-Nanobänder (engl.: graphene nanoribbons, kurz: GNRs). Verwendung finden solche Strukturen z.B. als Modell- π -Systeme und als Bausteine bei denen die Graphenstruktur als wichtiges Medium zur Leitung von Ladungen dient. Beide Strukturen besitzen, ebenso wie Graphen, sp^2 -hybridisierte C-Atome. GNRs weisen eine Erweiterung der Graphenstruktur in nur eine Richtung auf.^[25] Ein Beispiel dafür ist ein von *Cai* synthetisiertes Nanoband (s. Schema 1). In diesem Beispiel wurde eine oberflächengestützte Kupplung (Au(111)) der Vorläufer herangezogen. Eine Sublimierung des Vorläufers 10-10'-Dibrom-9,9'-bianthracen auf der Oberfläche entfernt die Bromide und liefert ein oberflächenstabilisiertes Biradikal. Durch einen thermisch induzierten Aktivierungsschritt reagieren die Vorläufer in einer radikalischen Addition zu einer linearen Polymerkette. Im letzten Schritt erfolgt dann die Cyclodehydrierung, wodurch ein vollständig konjugiertes, aromatisches System entsteht.^[26]



Schema 1: Ein Beispiel für ein synthetisiertes Graphen-Nanoband.^[26]

PAHs können als molekulares Graphen angesehen werden. Durch die Synthese aus kleineren Vorläufermolekülen ist ihre Struktur genau definiert und die Herstellung im großen Maßstab möglich. Durch das Einbringen von löslichkeitsfördernden Gruppen, wie Alkylketten, kann außerdem das Problem der abnehmenden Löslichkeit bei zunehmender Größe der Moleküle umgangen werden.^[25] *Clar* legte unter anderem mit der Synthese von Hexabenzocoronen (kurz: HBC) den Grundstein der PAH-Synthese.^[27] Da Hexabenzocoronen unlöslich ist, gelang es *Müllen et al.* 1995 alkylsubstituiertes HBC und diverse Derivate zu synthetisieren.^[28] Der verwendete HBC-Vorläufer, alkylsubstituiertes Hexaphenylbenzol wurde dabei über zwei verschiedene Synthesewege erhalten. Zum einen ist eine Co-vermittelte [2+2+2]-Cyclotrimerisierungsreaktion^[29] möglich. Zum anderen wurde der Vorläufer auch durch eine *Diels-Alder*-Reaktion^[30] erhalten. Hexaphenylbenzol ist im Gegensatz zu HBC nicht planar und wird zu diesem in einer Dehydrierungsreaktion nach *Scholl*^[31] umgesetzt. *Müllen et al.* gelang es so auch größere PAHs zu synthetisieren. Ein Beispiel dafür ist C_{222} , welches

einen Durchmesser von 4 nm aufweist. Infolge fehlender löslichkeitsfördernder Gruppen ist C_{222} unlöslich und konnte nur mittels Massenspektrometrie (Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung, kurz: MALDI) nachgewiesen werden.^[32] Dies zeigt deutlich, dass es bei der Bottom-up-Synthese auf Grund der beschriebenen Löslichkeitsprobleme zu einer Größenbegrenzung kommt. Somit ergibt sich ein Größenunterschied der zu erhaltenden Strukturen zwischen der PAH-Synthese und dem Top-down-Verfahren, welche zu mikrometergroßen Graphen Stücken führen können. GNRs liegen in ihrer Größe zwischen den beiden Strukturen.



Schema 2: Von Müllen synthetisierte PAHs: a) zwei verschiedene Synthesemöglichkeiten zu Hexaphenylbenzol. i) [2+2+2] Cyclotrimerisierung, ii) *Diels-Alder*-Reaktion (hier wird das Einbringen unterschiedlicher Reste von Dien und Dienophil ermöglicht), iii) Cyclodehydrierung; b) C_{150} ; c) C_{222} .^[32]

Hinsichtlich ihres großen, planaren π -Systems, kommt es zu π -stacking zwischen den einzelnen PAHs. Dadurch bilden PAHs kolumnare, also säulenartige, Strukturen gestapelter π -Systeme in Lösung und im Festkörper.

1.1.1.2 Graphin, Dehydrobenzo[*n*]annulen & Graphenylen

Die bisher beschriebenen C-Allotrope und deren Derivate (z.B. PAHs und GNRs) sind entweder sp^3 - oder sp^2 -hybridisiert. Werden sp^3 -, sp^2 - und sp -Hybridisierung miteinander kombiniert, können weitere künstliche Allotrope erzeugt werden. Ein Beispiel dafür ist das

Graphin, dessen Graphen Struktur mit dem Einfügen von Acetyleneinheiten aufgeweitet wird. Somit sind die C-Atome im Graphin sp - oder sp^2 -hybridisiert und wiederholen sich periodisch. Durch das Einbringen der Acetyleneinheiten und der Aufweitung der Graphen Struktur entstehen Poren bestimmter Größe.^[33] Das erste theoretische Modell zu Graphin lieferte *Baughman et al.* 1987^[34], doch erst 2010 gelang *Li et al.*, die Synthese des ersten Graphdiyns durch eine *Glaser-Kupplung* von Hexaethynylbenzol.^[35]

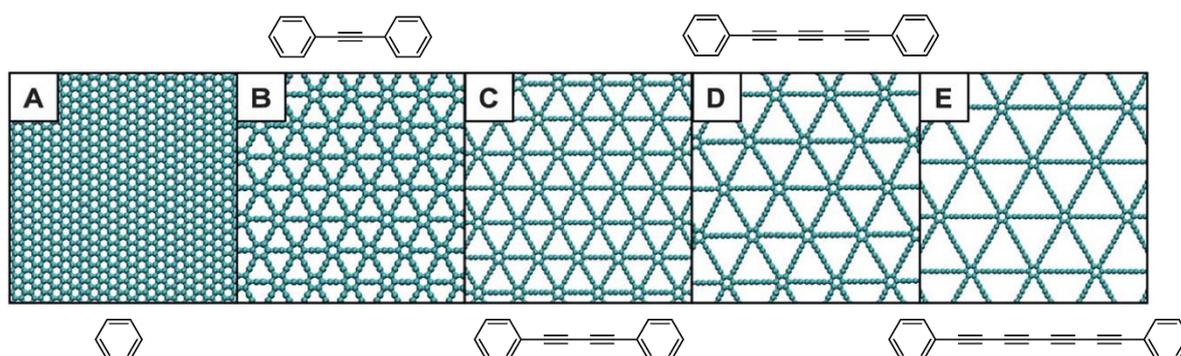


Abbildung 2: Ausgehend von Graphen (A) wird die systematische Aufweitung der Struktur durch den Einbau von Acetyleneinheiten zu Graph-1-in (B), Graph-2-in (auch Graphdiyn) (C), Graph-3-in (D) und Graph-4-in (E) gezeigt. Bei den Strukturen handelt es sich um berechnete Darstellungen und die gezeigten Ausschnitte entsprechen jeweils ca. 100 \AA^2 .^[36]

Die Herstellung einer idealen, monoatomaren Schicht aus Graphin konnte bisher noch nicht realisiert werden. Allerdings konnten schon Graphin Segmente auf molekularer Ebene dargestellt werden, sogenannte Dehydrobenzo[n]annulene (kurz: DBAs). Synthetisch zugänglich sind DBAs vor allem über C-C-Kreuzkupplungsreaktionen wie *Sonogashira-Kupplungen*, aber auch mittels Alkinmetathese.^[37,38]

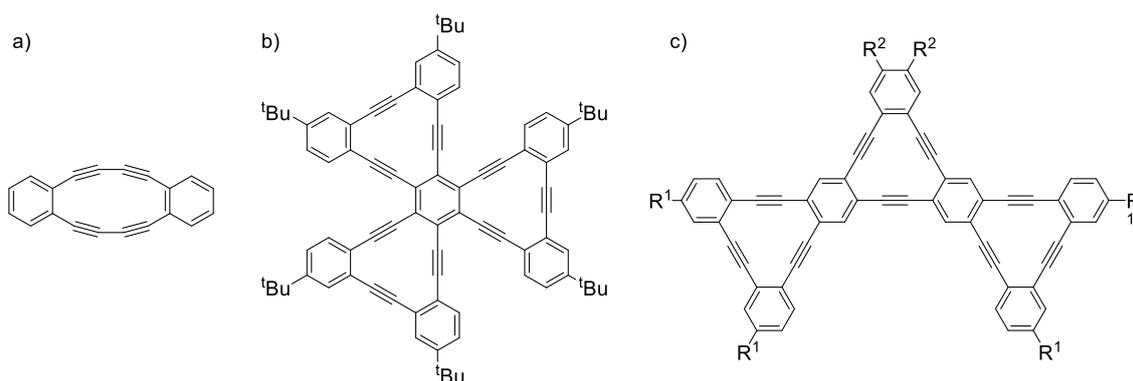


Abbildung 3: Beispiele für Dehydrobenzo[n]annulene von a) *Eglinton et al.*^[39], b) *Tobe et al.*^[38] und c) *Haley et al.*^[40].

Viele der beschriebenen Allotrope (u.a. Graphen und Graphit) weisen die Gemeinsamkeit auf, dass diese aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff bestehen. In Bezug auf die interessanten elektronischen Eigenschaften dieser Allotrope, ist es nicht verwunderlich, dass diese Gruppe

von hohem Interesse zu sein scheint. Ein weiteres Beispiel für ein sp^2 -hybridisiertes Allotrop ist Graphenylen. Graphenylen bildet ein Netz aus vier- und sechsgliedrigen Ringen. Allotrop-Derivate entstehen, wenn die Graphenylen Struktur durch *o*-, *m*- und *p*-verknüpfte Phenyleneinheiten aufgeweitet wird, sogenannte Graphenylen-*n*s. Die C-Atome sind weiterhin sp^2 -hybridisiert, allerdings müssen zusätzlich H-Atome eingebracht werden. Die Synthese von Graphenylenen-*n* war bisher noch nicht erfolgreich doch es konnten bereits Ausschnitte aus Graphenylen-2 und Graphenylen-3 synthetisiert werden.^[41,42] Die Phenylen-basierten molekularen Speicherräder, die in dieser Arbeit noch genauer beschrieben werden (s. Kapitel 1.2.3), bilden, je nach Größe, Ausschnitte aus Graphenylen-*n*.

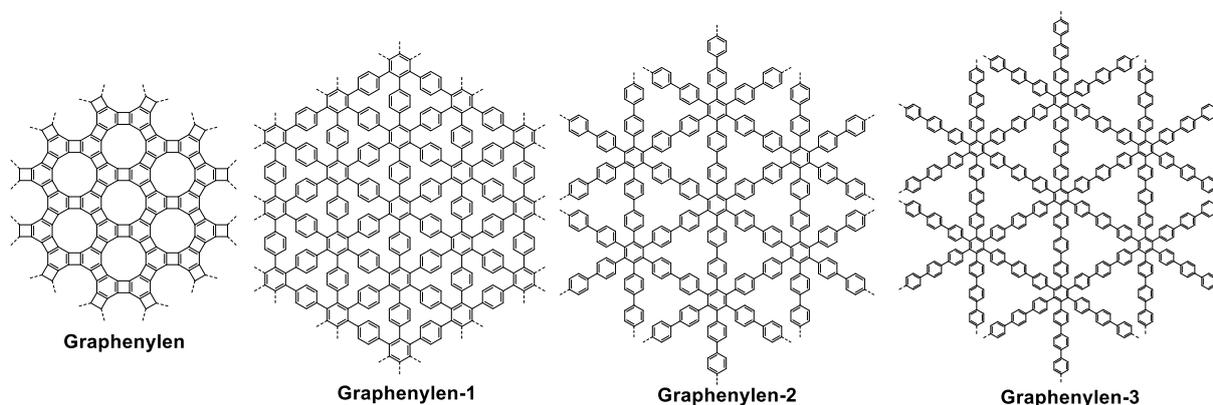


Abbildung 4: Strukturausschnitte von Graphenylen und Graphenylen-*n*.^[42]

1.2 Cyclische Oligomere

In Anbetracht der beschriebenen vielfältigen Möglichkeiten, Ausschnitte von Graphen und Graphen Derivate zu erzeugen, richtete sich der Fokus auch auf cyclische Moleküle. Allgemein werden bestimmte Verbindungen als Makrozyklen bezeichnet, wenn sie eine cyclische Struktur mit einer bestimmten Größe von mindestens 12 Ringatomen aufweisen.^[43] Diese sehr oberflächlich gehaltene Definition trifft auf eine Vielzahl an Verbindungen zu. Dies beinhaltet natürliche Vertreter wie Porphyrine oder Cyclodextrine, aber auch synthetische Beispiele wie Kronenether oder cyclische Phenylene wie Hexa-*m*-phenylen. Größere cyclische Strukturen werden bei ≥ 50 bis ≥ 100 Ringatomen auch als Giganto- bzw. Ultracyclen bezeichnet.^[44–46] Auf Grund der unendlichen Vielzahl an Makrozyklen stehen ganz unterschiedliche Forschungsinteressen und Anwendungsmöglichkeiten im Fokus.^[44]

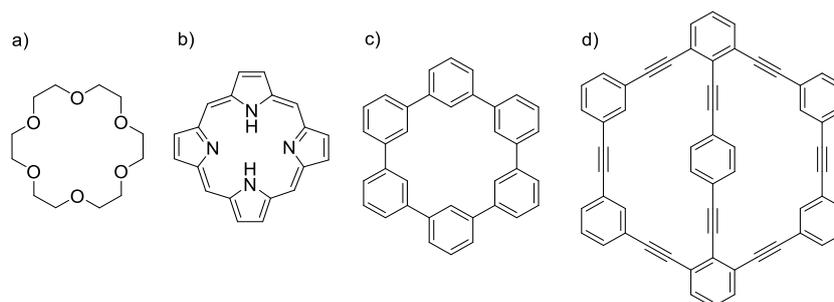


Abbildung 5: Beispiele für Makrozyklen: a) [18]Krone-6; b) Porphin; c) Hexa-*m*-phenylen; d) Makrozyklus mit Speiche.^[47,48]

1.2.1 Formtreue Makrozyklen

Formtreue Makrozyklen finden sich mit Cyclopeptiden und -sacchariden auch in der Natur wieder. Allerdings sind diese Beispiele nur formtreu, wenn ihr Durchmesser nicht zu groß wird, da sonst das Rückgrat des Makrozyklus kollabiert und die Formtreue verliert. Um dieses Kollabieren mit zunehmender Größe zu verhindern, wurden weitgehend starre Bausteine wie Aromaten und Acetylen-Einheiten in das Grundgerüst eingeführt. Dadurch wird die Flexibilität des Makrozyklus Rückgrats stark verringert. Da formtreue Makrozyklen ebenso wie Polymere aus einer wiederholten Anordnung von starren Bausteinen bestehen, besitzen sie einige Ähnlichkeiten. So kann ebenso wie bei Polymerketten die Rigidität des Grundgerüsts berechnet werden. Polymerketten gelten als formtreu, wenn der Ende-zu-Ende Abstand der Konturlänge des Polymers entspricht. Die Persistenzlänge gibt an, ab welcher Länge diese Eigenschaft nicht mehr vorhanden ist. Für einen formtreuen Makrozyklus gilt, der Durchmesser d ist gleich dem Umfang l geteilt durch π . Ist diese Bedingung erfüllt, liegt im Mittel das Rückgrat des Makrozyklus unkollabiert vor, sodass sich eine planare, zweidimensionale Struktur ergibt.^[49]

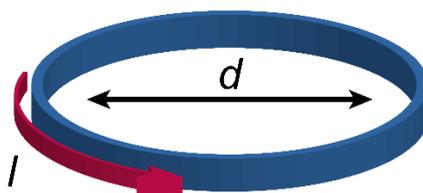


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines formtreuen Makrozyklus. Die Formtreue ist gegeben, wenn $d = l/\pi$.

Unter anderem zeigte *Oda et al.* mit der Synthese cyclischer [6]- und [8]-*p*-Phenylacetylene, dass *para* verknüpfte Phenylen-basierte Makrozyklen generierbar sind.^[50] Allerdings weisen diese Makrozyklen eine hohe Ringspannung auf. Diese Arbeit fokussiert daher Makrozyklen mit polygonaler Form. Dabei werden die Seiten des Polygons durch Eckstücke abgegrenzt, wodurch Knickstellen in der Struktur entstehen, die zur Bildung des Rings führen.

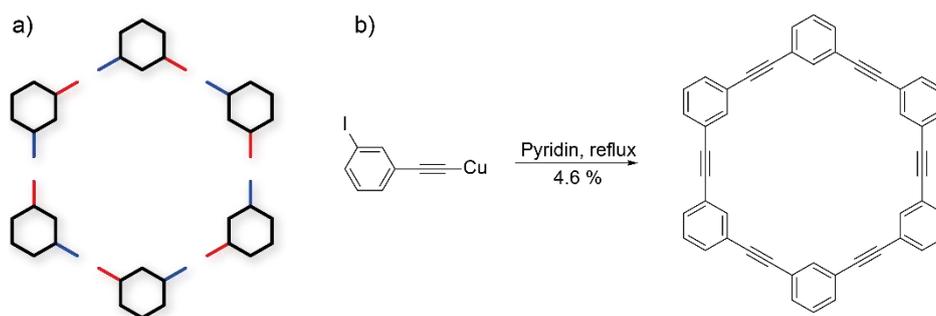
1.2.1.1 Synthesestrategien für formtreue Makrozyklen

Mit Hinblick auf die Synthesestrategien wird sich diese Arbeit auf Makrozyklen konzentrieren, deren Grundgerüst aus sp^2 - und sp -hybridisierten C-Atomen aufgebaut ist. Hierzu wurden in den vergangenen Jahrzehnten schon einige Makrozyklen, bestehend aus Arylen-, Arylen-Ethinylen- und Arylen-Butadiinyleneinheiten synthetisiert (kurz: AEMs). Profitiert hat die Untersuchung an diesen Makrozyklen durch die Fortschritte in den Übergangsmetall-katalysierten C-C-Kreuz- und Homokupplungen wie z.B. die *Glaser*- oder *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung. Diese Reaktionstypen weisen eine hohe Toleranz an funktionellen Gruppen auf, wodurch es z.B. möglich ist, löslichkeitsfördernde Ketten oder polare Gruppen in die Makrozyklen einzubringen. Formtreue Makrozyklen die eine sp^2 - und sp -hybridisierte C-reiche Struktur aufweisen, sind interessant als supramolekulare Aggregate, flüssigkristalline Strukturen oder Wirt-Gast Systeme. Allgemein werden bei der Synthese formtreuer Makrozyklen zwei unterschiedliche Synthesestrategien unterschieden: kinetisch und thermodynamisch kontrollierte Methoden.^[49]

Kinetisch kontrollierte Synthesestrategien

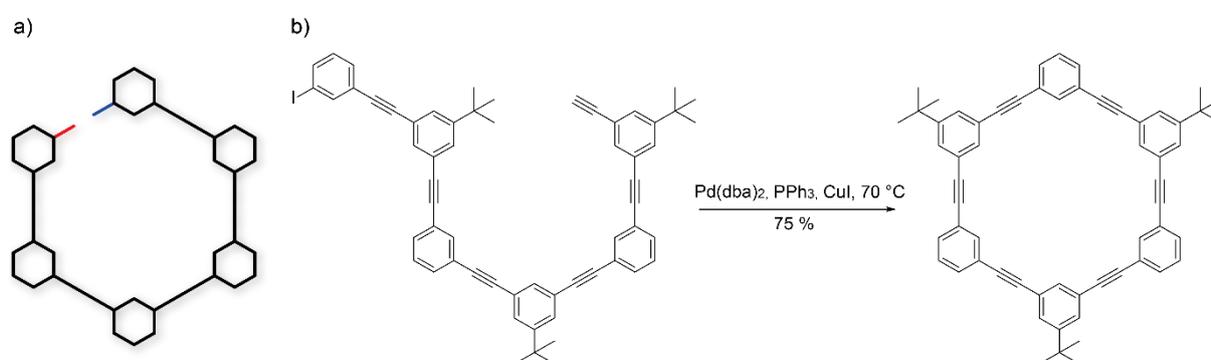
Kinetisch kontrollierte Synthesestrategien verlaufen irreversibel. Das bedeutet, dass ungewünschte Nebenprodukte, z.B. höhere Oligomere, die bei der Reaktion entstehen, nicht mehr korrigiert werden können. Die Verteilung der verschiedenen Ringgrößen ist bei der Bildung somit kinetisch kontrolliert.

Ein kinetisch kontrollierter Ansatz ist die Cyclooligomerisierung. Dabei reagieren Monomere in einer Eintopf-Reaktion zu einer breiten Verteilung an unterschiedlich langen, cyclischen und nicht-cyclischen Oligomeren, wodurch das gewünschte Produkt nur in geringen Ausbeuten erhalten werden kann. Daher ist es wichtig, dass das Monomer möglichst kostengünstig und einfach zugänglich ist, da diese Reaktion einen hohen Einsatz des Startmaterials erfordert. Um die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte etwas zu minimieren, wird die Reaktion unter Hochverdünnungsbedingungen durchgeführt. Dies sorgt für eine geringe Konzentration der Monomere, wodurch intramolekulare Ringschlussreaktionen gegenüber intermolekularen Oligomerisierungen begünstigt werden sollen. Um den Einsatz zu großer Lösungsmittelmengen zu vermeiden, wird oft unter *pseudo*-Hochverdünnungsbedingungen gearbeitet. Das bedeutet, dass das Monomer langsam zu der Reaktionslösung getropft wird, in welcher es sofort umgesetzt wird.^[51] Ein Beispiel für die Cyclooligomerisierung lieferte *Staab et al.* 1974 mit der Synthese eines hexameren Makrozyklus, ausgehend vom *Cu-m*-Iodophenylacetylen. In dieser Synthese konnte der gewünschte Makrozyklus allerdings nur in einer Ausbeute von 4.6 % erhalten werden.^[52]



Schema 3: a) Schematische Darstellung der Cyclooligomerisierung;^[51] b) Beispiel einer Cyclooligomerisierung nach *Staab et al.*^[52]

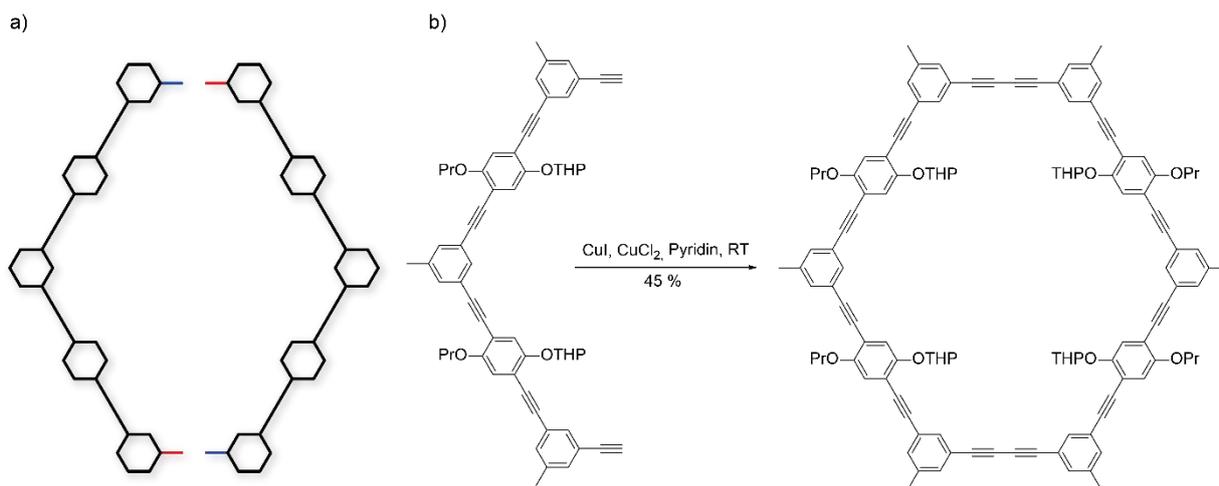
Einen weiteren Ansatz zur Synthese von formtreuen Makrozyklen lieferte *Moore et al.* 1992 mit einem intramolekularen Ringschluss eines zweifach funktionalisierten Monomers. Der offene Vorläufer wurde hierbei zunächst schrittweise aus den einzelnen Monomeren aufgebaut und anschließend in einer Pd-katalysierten, intramolekularen *Sonogashira*-Kupplung unter *pseudo*-Hochverdünnungsbedingungen zum gewünschten Makrozyklus umgesetzt. Dieser wurde mit 75 % als einziges Produkt erhalten und es kam nicht zu der Bildung weiterer Oligomere.^[53] Das schrittweise Einbauen einzelner Monomere zum Makrozyklus Vorläufer bietet hierbei einen Vorteil, da auch unterschiedliche Monomere an unterschiedlichen Stellen eingebaut werden können. Allerdings ist die Synthese des Vorläufers dadurch auch zeitintensiver und aufwendiger als bei der Cyclooligomerisierung.^[51]



Schema 4: a) Schematische Darstellung der intramolekularen Cyclisierung;^[51] b) Beispiel einer intramolekularen Cyclisierung nach *Moore et al.*^[53]

Mit den ersten beiden beschriebenen Synthesestrategien ergeben sich allerdings verschiedene Probleme. Einerseits müssen entweder leicht zugängliche, kostengünstige Monomere verwendet werden, da im Cyclisierungsschritt nur eine geringe Ausbeute erzielt wird. Andererseits ist die Synthese des offenen Makrozyklusvorläufers deutlich zeit- und kostenintensiver, dafür werden aber hohe Ausbeuten erhalten. Diesen Konflikt umgeht die dritte Synthesestrategie mit einer intermolekularen Kupplung und anschließender intramolekularen Cyclisierung zweier Oligomerfragmente in einer Eintopf-Reaktion. Diese zwei letzten Schritte haben zwar häufig eine geringere Ausbeute als die Cyclisierung aus Strategie

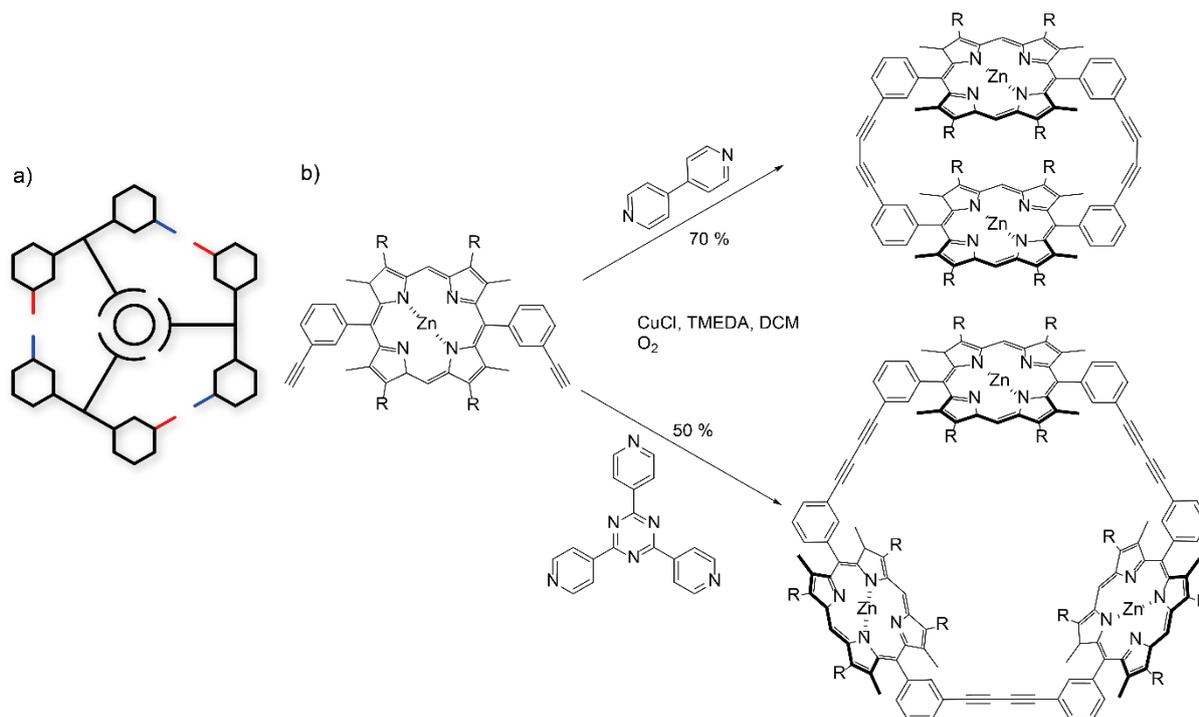
zwei, allerdings ist die Oligomersynthese weniger aufwendig. Dadurch ergibt sich eine insgesamt höhere Ausbeute über alle Syntheseschritte.^[51] Höger *et al.* nutzte diese Synthesestrategie für die Synthese eines formtreuen makrozyklischen Amphiphils. In einer *Eglinton-Glaser*-Kupplung unter Hochverdünnungsbedingungen bildete sich nach intermolekularer Kupplung zunächst der offene Vorläufer. Dieser reagierte im Anschluss zu dem gewünschten Makrozyklus, welcher in einer Ausbeute von 45 % erhalten werden konnte.^[54]



Schema 5: a) Schematische Darstellung der intermolekularen Kupplung mit anschließender intramolekularer Cyclisierung;^[51] b) Beispiel einer inter- mit anschließender intramolekularer Cyclisierung nach Höger *et al.*^[54]

Zwar verbindet die dritte Strategie die Vorteile der ersten Beiden, dennoch sind die Ausbeuten in der Cyclisierungsreaktion nur moderat und eine weitere Zerteilung der Vorläufer in drei oder mehr Fragmente verringert die Ausbeute der Cyclisierung drastisch. Ebenso kann die Synthese unter Hochverdünnungsbedingungen die Entstehung von Nebenprodukten nicht vollständig verhindern.^[51]

Daher haben *Anderson* und *Sanders et al.* eine Templat gestützte Cyclisierung durchgeführt. Für die Synthese von Porphyrin Oligomeren verwendeten sie nicht-kovalent gebundene Template. Ohne die Verwendung von Templaten reagierte das Zinkporphyrin Monomer in einer *Glaser-Hay*-Kupplung sowohl zu einem Dimer (20 – 25 %) als auch zu einem Trimer (30 – 35 %). Mit der Wahl eines geeigneten Templats ließ sich die Synthese zum gewünschten Makrozyklus steuern. Für das Porphyrin-Dimer wurde das lineare 4,4'-Bipyridin und für das Porphyrin-Trimer das sternenförmige 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin verwendet. Somit haben Template nicht nur Einfluss auf die Ausbeute während der Cyclisierung, sondern beeinflussen auch die Geometrie des Makrozykluses.^[55]



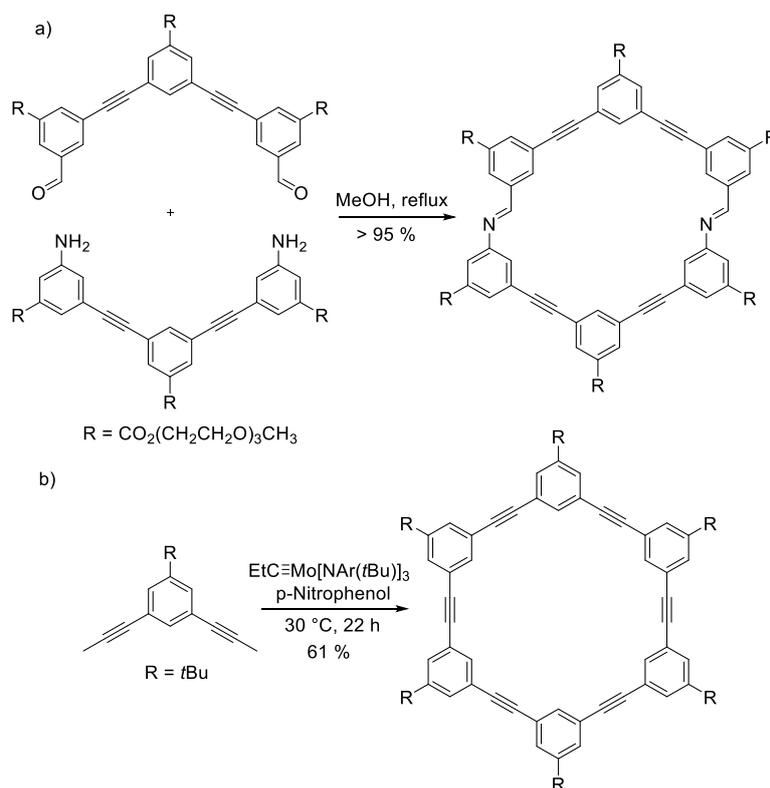
Schema 6: a) Schematische Darstellung der (kovalent und nicht-kovalent gebundenen) Templat unterstützten Cyclisierung;^[51] b) Beispiel einer Cyclisierung mittels nicht-kovalent gebundenem Templat nach *Anderson* und *Sanders et al.*^[55]

Neben einem nicht-kovalent gebundenem Metall-koordinierendem Templat können auch kovalent gebundene Templates verwendet werden. Das zeigte *Höger et al.* mit der Synthese eines Phenylen-Ethynylen Makrozyklus. Dessen Ringschlussreaktion erfolgte aus drei Monomeren, die jeweils über eine Esterbindung mit einem zentralen Templat verbunden waren. Die Ausbeute lag mit 95 % deutlich über der Ausbeute ohne Templat (20 – 25 %).^[49]

Thermodynamisch kontrollierte Synthesestrategie

Ein großer Nachteil der kinetisch kontrollierten Synthesestrategien ist, dass die Reaktionen irreversibel verlaufen. Das bedeutet, dass mögliche Fehler wie z.B. die Bildung höherer Oligomere nicht mehr korrigiert werden können. Die thermodynamisch kontrollierte Synthesestrategie vermeidet die Entstehung von ungewünschten Nebenprodukten, da sie auf reversiblen Reaktionen basiert und somit das Produkt mit der größten thermodynamischen Stabilität ausgebildet wird. Genutzt werden dafür z.B. Metathesereaktionen mit Olefinen, Acetylenen oder Iminen. Häufig wird ein Katalysator verwendet um das gewünschte Produkt zu erhalten und das benötigte Gleichgewicht einzustellen.^[51] Wie effektiv diese Synthesestrategie ist, zeigte *Moore et al.* an mehreren Beispielen. So wurde ein Makrozyklus aus Phenylen-Ethynylen Einheiten synthetisiert, in dessen Cyclisierung zwei Imin Metathesereaktionen stattfanden. Der gewünschte Makrozyklus konnte in einer sehr hohen Ausbeute von 95 % erhalten werden und es kam nicht zur Bildung von Nebenprodukten.^[56]

Ein weiteres Beispiel basiert auf der Synthese eines hexameren Makrozyklus mittels Alkinmetathese von *Bunz et al.* Da der gewählte Katalysator zunächst *in-situ* bei hoher Reaktionstemperatur gebildet werden musste und es Schwierigkeiten bei der Aufreinigung gab, konnte der gewünschte Makrozyklus nur in 0.5 – 6 % Ausbeute erhalten werden.^[57] Doch *Moore et al.* gelang es durch die Wahl eines neueren Mo-Katalysators und milderer Bedingungen die Ausbeute auf 61 % zu erhöhen.^[58]



Schema 7: Beispiele für thermodynamisch kontrollierte Cyclisierungsreaktionen. a) Ausbildung von zwei Imin Bindungen in einer Metathesereaktion bei nahezu vollständigem Umsatz^[56]; b) Cyclisierungsreaktion mittels Alkinmetathesereaktion. Die Verwendung eines Mo(VI)-Katalysators ermöglichte eine Verbesserung der Ausbeute auf 61 %. Bei der Verwendung anderer Reste (R) konnte die Ausbeute sogar auf bis zu 81 % erhöht werden^[59].

1.2.1.2 Aufreinigung formtreuer Makrozyklen

Wie zuvor beschrieben, können neben der gewünschten Verbindung auch viele weitere cyclische und lineare Oligomere bei der Synthese entstehen. Je nach Wahl der Synthesestrategie ist es möglich, die Produktverteilung zu ändern, jedoch muss stets eine Aufreinigung und anschließende Isolierung des gewünschten Makrozyklus erfolgen. Diese kann, für die organische Synthese typisch, mittels eines säulenchromatographischen Trennverfahrens erfolgen. Hierbei findet eine Wechselwirkung zwischen den aufzutrennenden Verbindungen und der stationären Phase (häufig SiO₂) statt. Eine Aufreinigung des gewünschten Produkts durch Säulenchromatographie an Kieselgel ist allerdings nur möglich,

wenn ein Polaritätsunterschied zwischen Produkt und Nebenprodukt oder Edukt vorliegt. Allerdings sind große nutzbare Polaritätsunterschiede bei der Synthese von Phenylen-Ethinylen Makrozyklen häufig nicht gegeben. Auf Grund dessen, werden Oligomergemische mittels Gel-Permeations-Chromatographie (kurz: GPC) aufgereinigt. Dieses Verfahren trennt die Moleküle nicht nach Polaritäten, sondern anhand ihres hydrodynamischen Radius. Dieser beschreibt den Radius einer hypothetischen, harten Kugel, die mit der gleichen Geschwindigkeit diffundiert wie der gelöste Stoff. Zur Trennung des Oligomergemischs werden Trennsäulen verwendet, die aus einem gequollenen, quervernetzten, porösen Polymer bestehen. Die Trennung basiert darauf, dass Moleküle mit einem kleinen hydrodynamischen Radius besser in die Poren des vernetzten Polymers diffundieren können als Moleküle mit einem größeren Radius. Daher eluieren Moleküle mit einem großen hydrodynamischen Radius zuerst und kleinere Moleküle haben eine längere Retentionszeit auf der Säule. Nach der Trennung der Probe können die Moleküle mit verschiedenen Detektoren, z.B. UV- oder RI-Detektoren, detektiert werden. Diese Trennmethode ermöglicht die Aufreinigung und Trennung von Verbindungen die mittels Säulenchromatographie nicht getrennt werden können. Ist der Unterschied in den hydrodynamischen Radien allerdings zu klein, ist eine Trennung nicht möglich.^[60] Werden Verbindungen mehrmals über die gleiche Säule aufgereinigt wird von recycling GPC (kurz: recGPC) gesprochen. Bei analytischen GPCs (kurz: aGPC) läuft das Gemisch nur einmal über die entsprechenden Säulen. Diese sind hilfreich um z.B. den Reaktionsumsatz zu überprüfen oder um Aufschluss über die Molmassenverteilung eines Polymers zu geben. Im Hinblick auf die in dieser Arbeit synthetisierten Makrozyklen ist die Trennung mittels recGPC von großer Bedeutung. Ohne diese Trennmethode wäre die Synthese und Isolierung der Makrozyklen nicht möglich gewesen.^[61]

Eine wichtige Anmerkung in Bezug auf die mittels GPC ermittelten molaren Massen der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen ist, dass es sich hierbei nicht um absolute Werte handelt. Moleküle mit gleicher molarer Masse können unterschiedliche hydrodynamische Radien aufweisen. Dieser Unterschied beruht darauf, ob Moleküle eher eine starre oder geknäuelte Struktur aufweisen. Damit ein GPC-Chromatogramm auch in eine Molmassenverteilung überführt werden kann, ist eine Kalibrierung mit möglichst monodispersen Standardproben notwendig. Weicht die zu messende Substanz in ihrem hydrodynamischen Radius (trotz gleicher molarer Massen) von der Kalibriersubstanz ab, werden unterschiedliche Elutionsvolumen und somit auch fehlerhafte molare Massen erhalten.^[60]

Bei der Synthese formtreuer Makrozyklen treten allerdings auch Probleme auf. So nimmt die Löslichkeit mit der Größe des Makrozyklus stark ab. Hexa-*m*-phenylen zeigt z.B. schon eine sehr schlechte Löslichkeit bei Verwendung gängiger organischer Lösungsmittel.^[63] Um die Löslichkeit der Makrozyklen zu erhöhen, ist es daher notwendig, löslichkeitsfördernde Gruppen wie Alkyl- oder Alkoxy-Ketten einzuführen. Nicht zu vernachlässigen ist allerdings, dass trotz löslichkeitsfördernder Gruppen, die Anziehung des aromatischen Grundgerüsts so stark sein kann, dass es zur Bildung von Homo- und Heteroaggregaten in Lösung kommen kann.^[67]

Diese nicht-kovalenten Interaktionen zwischen ausgedehnten aromatischen Systemen werden häufig als π - π -Wechselwirkungen bezeichnet und ihre geometrische Anordnung kann in drei Kategorien eingeteilt werden: T-förmig, parallel versetzt und parallel gestapelt. Letztere werden selten beobachtet, wohingegen T-förmige und parallel versetzte Anordnungen bevorzugt eingenommen werden.^[68] *Hunter* und *Sanders* erklärten 1990 die π - π -Wechselwirkungen mit einem Quadropolmoment. Demnach besitzt die C-H-Bindung in aromatischen Systemen eine leichte Polarisierung, wodurch es zu einer Ladungsverschiebung kommt. Dadurch befindet sich ein partiell negatives elektrostatisches Potenzial über- und unterhalb des aromatischen Kerns und ein partiell positives elektrostatisches Potential an der Peripherie. Dies bedeutet, dass die Moleküle ein Quadropolmoment besitzen und ihre bevorzugte Anordnung untereinander der relativ positiv und negativ geladenen Bereiche anpassen. Hierbei ist die parallel gestapelte Anordnung auf Grund von elektrostatischen Wechselwirkungen abstoßend.^[69]

Parallel gestapelte Anordnungen zwischen aromatischen Systemen sind nur dann beobachtbar, wenn ein Molekül elektronenziehende Substituenten am aromatischen Ring aufweist (s. Abbildung 8, invertiert). Nach *Hunter* und *Sanders* wird durch die Substituenten das Quadropolmoment invertiert und die elektrostatischen Wechselwirkungen sind anziehend.^[69] Diese Begründung ist umstritten.^[70] Unter anderem erklären *Wheeler* und *Houk* diese Anordnung damit, dass Substituenten direkt mit dem aromatischen System wechselwirken.^[71]

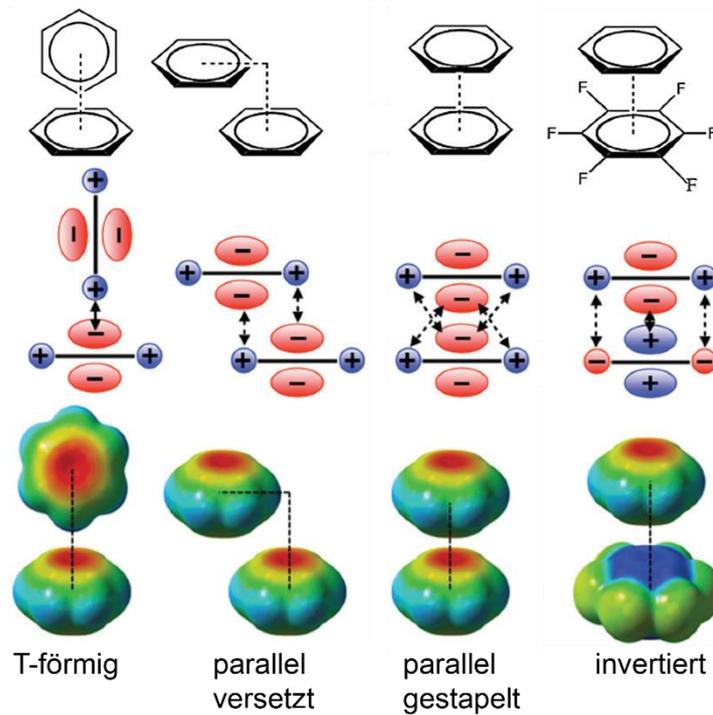


Abbildung 8: Vier verschiedene Anordnungen der π - π -Wechselwirkungen. Die T-förmige und parallel versetzte Anordnung wird häufig beobachtet. Die parallel gestapelte Anordnung ist infolge von abstoßenden Wechselwirkungen nicht favorisiert. Die invertierte Anordnung ist bei Aromaten mit elektronenziehenden Gruppen beobachtbar. Von oben nach unten: geometrische Anordnung, Quadrupolmoment und Verteilung der Elektronendichte (Rot: negativ; Blau: positiv).^[72]

Die Formtreue und damit einhergehende Rigidität der Makrozyklen führt auch zu hohen Schmelzpunkten. Durch das Einführen von Alkylketten kann dieser wieder unter die Zersetzungstemperatur herabgesetzt werden. So zeigten einige Makrozyklen in einigen Fällen flüssigkristallines Verhalten.^[73] Generell können löslichkeitsfördernde Gruppen sowohl an den Kanten als auch an den Ecken des Makrozyklus angebracht werden (Abbildung 7 c) und d)). Sind diese Gruppen zudem am Molekül fixiert und nicht frei rotierbar gibt es drei mögliche Orientierungen im Festkörper. Löslichkeitsfördernde Reste können nach Innen (intraanular) gerichtet sein, sofern der Hohlraum groß genug ist. Dadurch besteht z.B. die Möglichkeit zur Wirt-Gast Chemie. Ebenso können Reste auch nach außen (exocyclisch) zeigen, wodurch z.B. zweidimensionale Netzwerke ausgebildet werden können. Orthogonal zur Molekülebene befindliche Gruppen bilden die dritte Orientierung. Makrozyklen mit dieser Anordnung können tubuläre 1D-Strukturen ausbilden.^[74]

Eine weitere Möglichkeit, Eigenschaften der Makrozyklen zu verändern besteht in der Einführung von Heteroatomen wie S- und N-Verbindungen. Das Einbringen von Pyridin-Gruppen erhöht z.B. die Polarität des Makrozyklus und durch das freie Elektronenpaar am N-Atom sind Koordinationen zu Übergangsmetallen möglich. Dadurch können neue supramolekulare Strukturen gebildet werden.^[75] Makrozyklen mit Thiophen-Einheiten haben

interessante optoelektronische und Ladungstransport-Eigenschaften, weshalb sie für die Untersuchungen im Bereich der organischen Leuchtdioden interessant sind.^[76]

1.2.1.4 Selbstassemblierung formtreuer Makrozyklen

Sind frei rotierbare funktionelle Gruppen am Rückgrat eingebaut, ist deren Orientierung nicht explizit vorgegeben. Daher besteht großes Interesse in der Untersuchung dieser Makrozyklen hinsichtlich der Ausbildung von übergeordneten Strukturen. Diese Strukturen können z.B. in Form von flüssigkristallinem Verhalten oder der Selbstassemblierung auf einer Oberfläche auftreten. Selbstassemblierungen werden mittels Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy; kurz: STM) an einer Fest/Flüssig-Grenzfläche auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG) untersucht. Dabei kommt es zu einer nicht kovalenten Wechselwirkung zwischen den Molekülen und der Oberfläche und den Molekülen untereinander.^[77] Allgemein liefert das STM atomare Auflösungen im Bereich bis zu 1 Å. Die Moleküle befinden sich zunächst in einem nicht elektrisch leitenden und nicht auf der Oberfläche adsorbierendem Lösungsmittel (z.B. 1,2,4-Trichlorbenzol oder Octansäure) und scheiden sich aus der Lösung auf die Oberfläche als Monolage ab.^[78] Eine Metallspitze (z.B. aus Platin-Iridium) rastert die Oberfläche ab und dabei wird eine Spannung angelegt. Dadurch kann zwischen Spitze und Oberfläche ein Tunnelstrom fließen, wodurch die Topographie der Oberfläche wiedergegeben wird.^[77] Die π -Systeme der Makrozyklen lassen dabei einen höheren Tunnelstrom zu, weshalb diese Bereiche nach einer optischen Visualisierung heller erscheinen als z.B. Alkylketten. Dabei ist zu beachten, dass die Selbstassemblierung immer in Abhängigkeit von der Konzentration betrachtet werden muss. Ebenso ist es möglich, Mischungsexperimente mit verschiedenen Makrozyklen durchzuführen. Dabei kommt es zu unterschiedlichen Mischungseffekten und zur Ausbildung verschiedener Muster. Diese Selbstassemblierung als Gemisch kann ebenfalls untersucht werden.^[66] Die STM-Untersuchungen der Moleküle, die dieser Arbeit zugrunde liegen, wurden alle von der Arbeitsgruppe *Jester* der Universität Bonn durchgeführt.

1.2.1.5 Grenzen der Formtreue

Durch den Einbau rigider Bausteine und nach der Definition $d = \frac{l}{\pi}$ gelten die Makrozyklen als formtreu.^[49] In der Vergangenheit konnte aber beobachtet werden, dass mit steigendem Durchmesser die Formtreue abnimmt und sich die Makrozyklen aus der zweidimensionalen Ebene herausdrehen.^[79] Höger *et al.* konnte 1996 mittels Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass ein synthetisiertes makrozyklisches Amphiphil nicht planar vorliegt.^[54] Ein ähnliches Ergebnis lieferte die Kristallstruktur des Makrozyklus Cyclotetraicosaphenylen von *Schlüter et al.*,

welches, wie Cyclohexan, eine Sessel-Konformation aufweist.^[80] Ebenso zeigen mechanische und molekular dynamische Berechnungen relativer Energien für einen Makrozyklus von Höger *et al.* die Sessel-Konformation als die energieärmste.^[81] Somit ist das Einbauen starrer Bausteine nicht allein ausreichend, um Makrozyklen in einer zweidimensionalen und somit planaren Struktur zu stabilisieren.

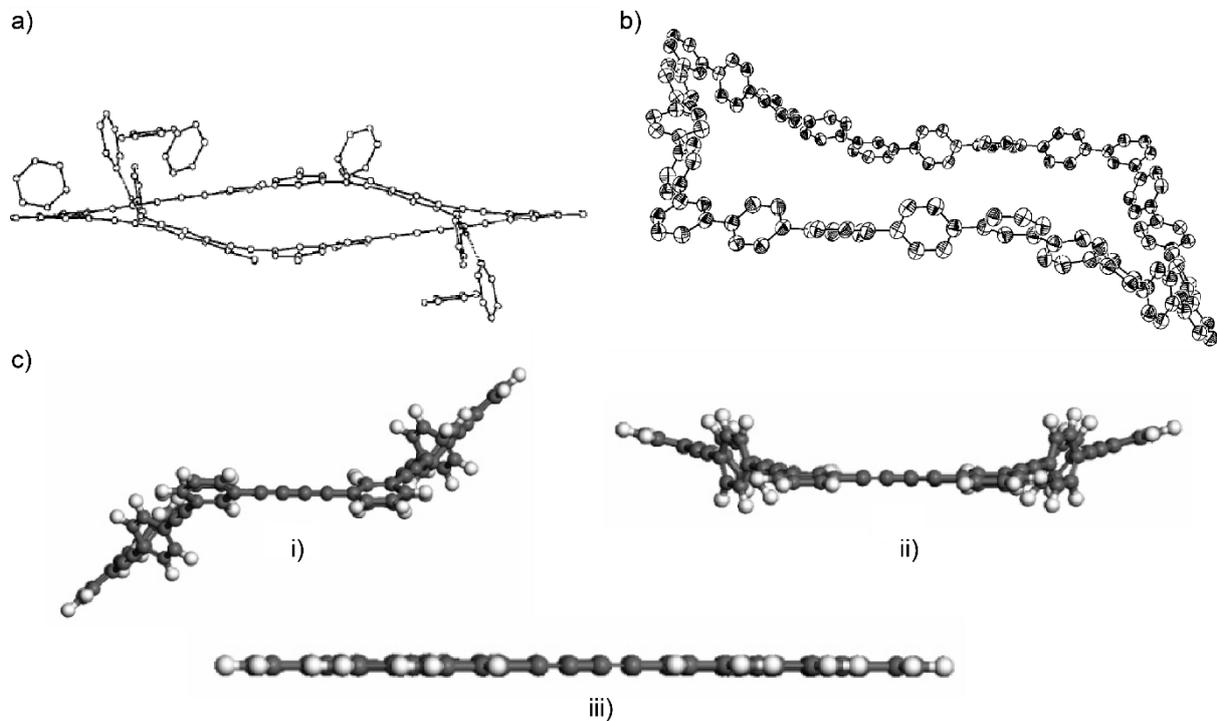


Abbildung 9: a) Röntgenstruktur eines Makrozyklus im Kristall^[54]; b) Kristallstrukturanalyse zeigt Sessel-Konformation eines rein Phenylen-basierten Makrozyklus ohne Seitenketten und Lösungsmittelmoleküle^[80]; c) Molekular mechanische Berechnungen relativer Energien der verschiedenen Konformationen. i) Sessel-Konformation: $\Delta E = 0$ kcal/mol, ii) Boot-Konformation: $\Delta E = 4.2$ kcal/mol, iii) Planare-Konformation: $\Delta E = 9.9$ kcal/mol.^[81]

Diese Beobachtungen belegten auch Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie an Monolagen. Höger und Jester *et al.* führten Mischungsexperimente unter anderem mit hexagonalen und tetragonalen Makrozyklen durch, welche zeigten, dass eine Ecke des hexagonalen Makrozyklus nach innen einknickt. Ebenso zeigten STM-Untersuchungen des Hexagons bei hohen Konzentrationen, dass es zur Ausbildung von Monolagen kam bei der der hexagonale Makrozyklus eine rechteckige Form annimmt.^[82]

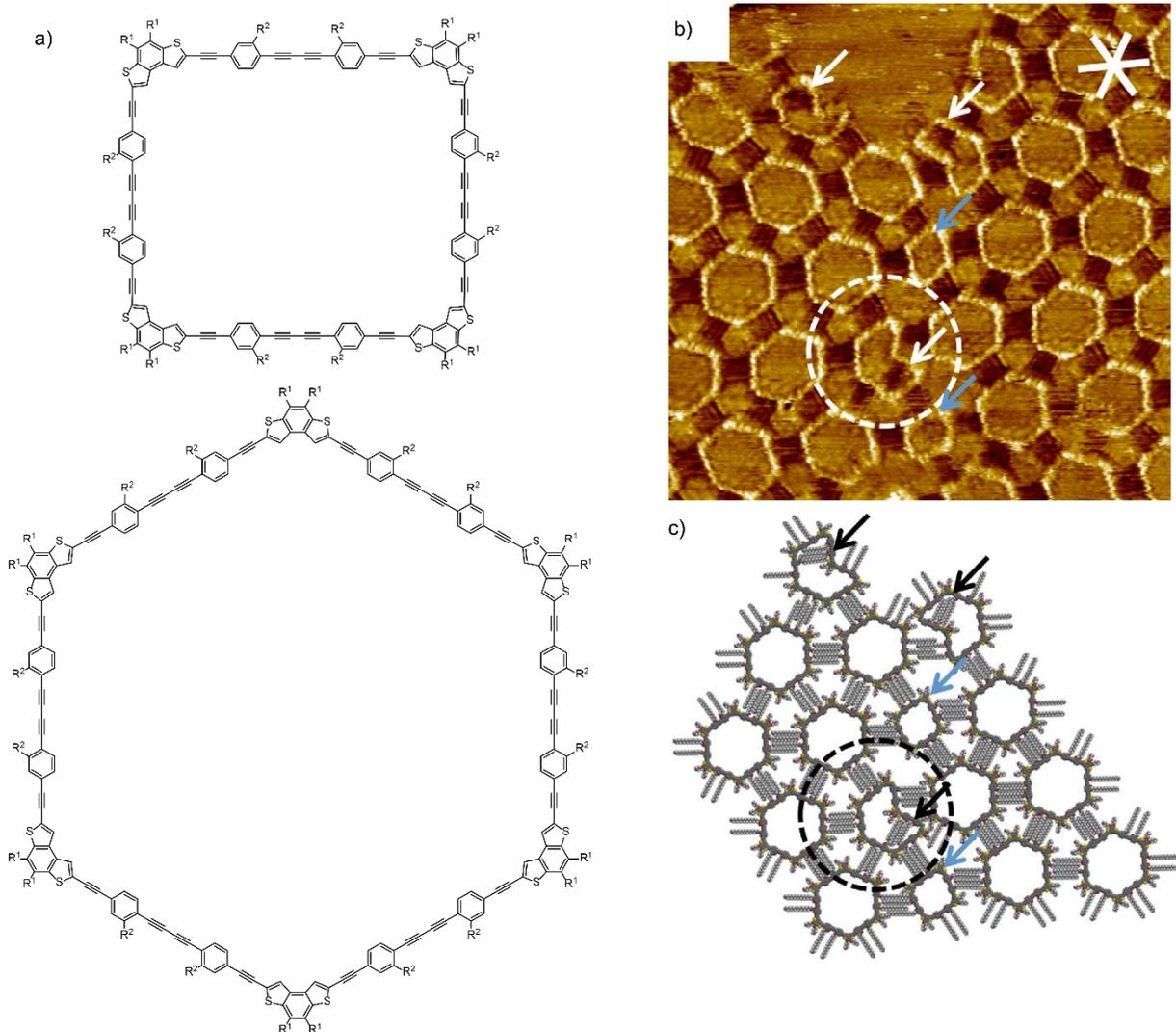


Abbildung 10: a) Strukturformeln der beiden PEB-Makrozyklen (Tetramer und Hexamer). $R^1 = OC_4H_9$ und $R^2 = OC_{16}H_{33}$; b) Das STM-Bild zeigt eine Mischung des hexagonalen Makrozyklus und des Tetramers (blaue Pfeile). Die weißen Pfeile zeigen die Hexamere an, bei denen eine Ecke nach Innen eingeknickt ist. c) Das entsprechende Modell der Makrozyklen auf der HOPG-Oberfläche.^[82]

Wie die beschriebenen Ergebnisse mittels Röntgenstrukturanalyse, Berechnungen und STM-Untersuchungen zeigen konnten, reicht eine alleinige Verwendung von starren Bausteinen im Grundgerüst des Makrozyklus nicht aus, um die Formtreue und Zweidimensionalität zu gewährleisten. Sollen immer größer werdende Makrozyklen synthetisiert werden, muss das Grundgerüst zusätzlich durch den Einbau von sogenannten Speichen-Elementen gestärkt werden.

1.2.2 Formtreue Speichenräder

Das Einbringen von Verstrebungen, die aus starren Bausteinen bestehen, soll die Formtreue von Makrozyklen erhöhen. Diese Speichen verbinden die jeweils gegenüber liegenden Ecken und reduzieren damit die freie Beweglichkeit des Rückgrats. Da vor allem bei hexagonalen

Makrozyklen die kovalent gebundene Verstrebung stark an ein Wagenrad erinnert, werden diese Art von Makrozyklen auch Speichen- oder Wagenräder genannt. Höger etablierte dabei den Begriff von molekularen Speichenrädern (engl. molecular spoked wheels; kurz: MSWs).^[49] Verstrebungen im Makrozyklus dienen als Templat bei der Cyclisierungsreaktion und können außerdem funktionalisiert werden. Dadurch können unterschiedliche Funktionalitäten sowohl oberhalb als auch unterhalb der Molekülebene eingebracht werden.^[49]

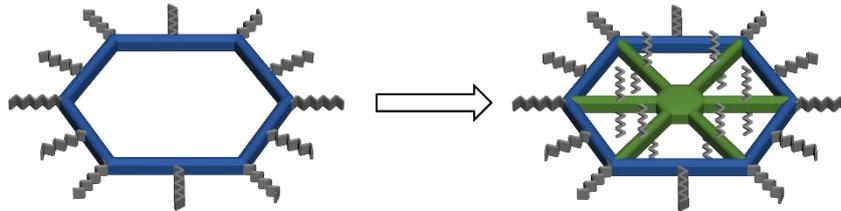


Abbildung 11: Das Rückgrat (blau) des PEB-Makrozyklus wird durch das Einbringen von Speichen (grün) verstärkt. Die Speichen sind kovalent mit dem Makrozyklus Rückgrat verbunden und können weitere Funktionalisierungen (grau) tragen, die senkrecht zur Molekülebene ausgerichtet sind. Somit sind Funktionalisierungen an den Radkranzecken, -kanten und Speichen möglich.

Durch das Einbringen der Speichen-Segmente in die Makrozyklen lassen sich diese in drei Segmente unterteilen. Der Radkranz bildet das Rückgrat des Makrozyklus und ist auch bei formtreuen PEB-Makrozyklen vorhanden. Die bereits erwähnten Speichen erhöhen die Rigidität des Grundgerüsts und sind über eine Nabe miteinander verbunden. Diesem Aufbau folgend, wurde 2007 das erste MSW im Arbeitskreis Höger synthetisiert. 12 Alkoxyketten und 18 Alkylgruppen sorgen dabei für eine gute Löslichkeit wodurch eine vollständige Charakterisierung des MSWs mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie und Hochtemperatur ¹H-NMR ermöglicht wurde.^[83] Der Durchmesser des MSWs beträgt gemessen zwischen den gegenüberliegenden *tert*-Butyl-Gruppen ca. 6.9 nm.^[84]

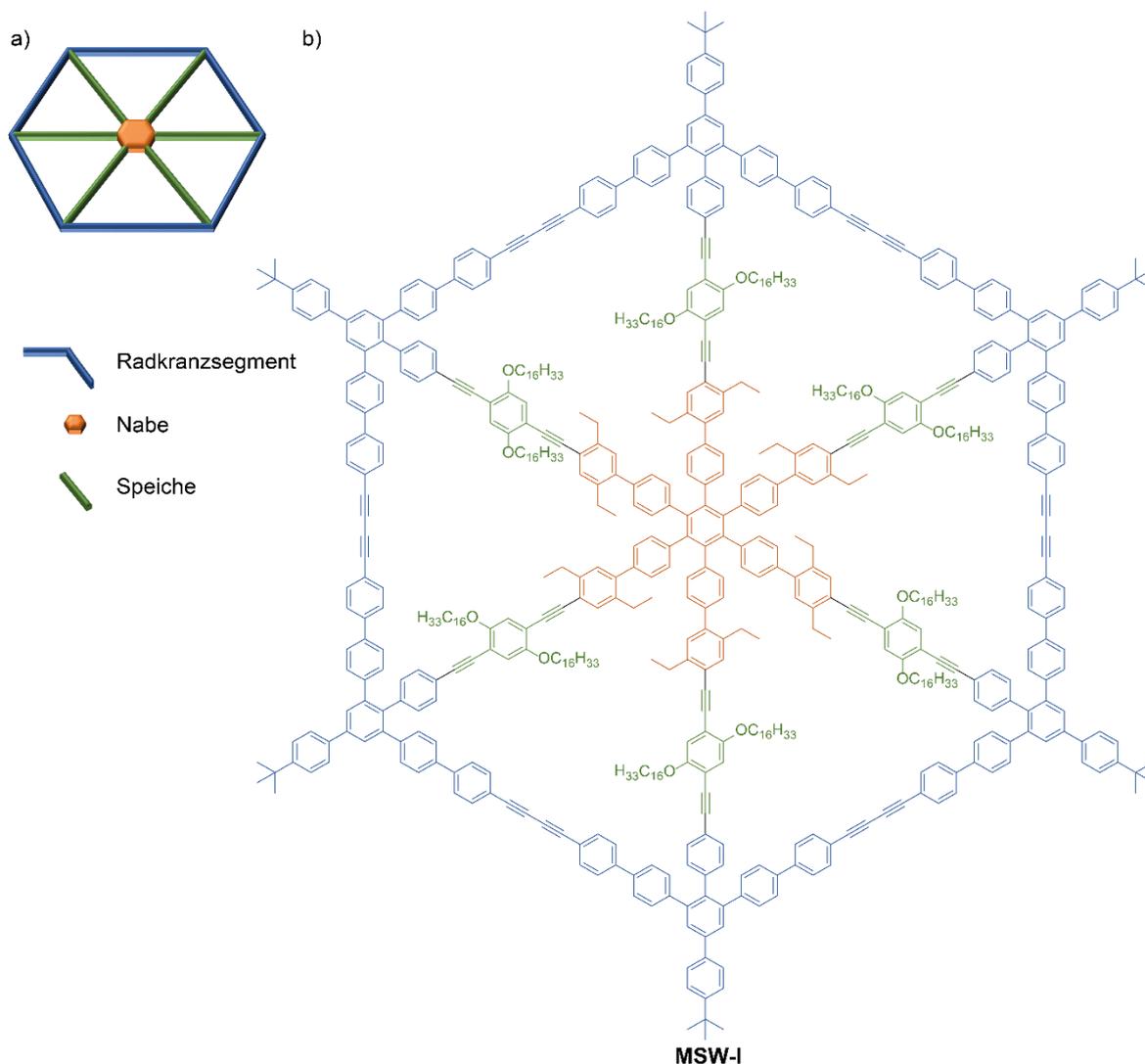
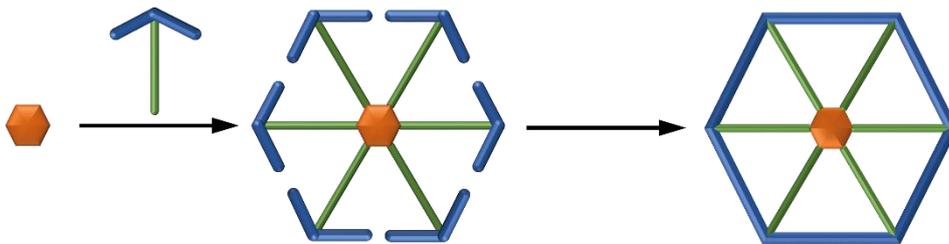


Abbildung 12: a) Schematische Darstellung eines MSWs und die Einteilung in die einzelnen Segmente. Zur Übersicht wurden mögliche Funktionalisierungen weggelassen. b) Strukturformel des ersten molekularen Speichenrades im Arbeitskreis Höger von Mössinger (2007) **MSW-I**.^[85,86] **MSW-I** ist entsprechend der Zerlegung in die Segmente Radkranz (Blau), Nabe (Orange) und Speiche (Grün) farblich gekennzeichnet.

Die Einteilung der MSWs in drei verschiedene Segmente ermöglicht eine unabhängige Synthese der einzelnen Bausteine. Dadurch können leichter einzelne Segmente variiert und Syntheserouten weiter optimiert werden. Für die Synthese zum offenen MSW-Vorläufer erfolgt zunächst eine sechsfache Kupplung des Radkranz-Speichen-Segments an die Nabe. Im Fall von **MSW-I** wurden dafür Pd-katalysierte C-C-Kreuzkupplungsreaktionen verwendet und der Vorläufer in guten Ausbeuten erhalten. Wie sich in der Vergangenheit herausgestellt hat, ist es sinnvoll, den Naben-Baustein nicht zu klein zu wählen. Dadurch wären die sechs Kupplungen an der Nabe räumlich sehr nah beieinander und könnten sich sterisch beeinträchtigen. Diese Beobachtung machte z.B. *Haley et al.* 2001 bei dem Versuch, ein sechsfach verstrebt MSW zu synthetisieren. Die sechsfache Kupplung sollte mittels *Sonogashira*-Kupplung an Hexaiodbenzol erfolgen. Allerdings konnten nie das gewünschte

Wagenrad oder der offene Vorläufer nachgewiesen werden. Als Grund wurde der zu große sterische Anspruch der Acetylen Schutzgruppen am Radkranz vermutet.^[87] Für **MSW-I** wurde daher eine vergrößerte Nabe gewählt und der sterische Anspruch der Kupplungsstellen damit verringert. Somit wurde z.B. das fünffach gekuppelte Nebenprodukt in weniger als 5 % Ausbeute erhalten. Der letzte Schritt, die intramolekulare Schließung des Radkranzes, erfolgte für **MSW-I** mittels *Glaser*-Kupplung unter *pseudo*-Hochverdünnungsbedingungen. Nach anschließender Isolierung von **MSW-I** mittels recGPC, konnte dieser in einer Ausbeute von 59 % erhalten werden. Diese Syntheseroute (s. Schema 8) verläuft nach dem Ansatz des kovalent gebundenem Templats und ist nicht auf spezielle Struktur motive, Bindungsbildungsreaktionen oder Größen der MSWs beschränkt. Um jedoch tatsächlich planare und nicht-schalenförmige Strukturen zu erhalten, muss das Radkranzsegment die gleiche Länge haben wie die Speichen. Für sechseckige MSWs bedeutet dies, dass die Anzahl der Bausteine wie Phenylen- und Ethinylen-Einheiten, innerhalb eines Randsegments gleich der Anzahl der entsprechenden Einheiten in den Speichen sein muss.^[83]



Schema 8: Die Syntheseroute von *Höger* für PEB-basierte MSWs verläuft über den templatvermittelten Ansatz. Zunächst werden Radkranz und Speiche zu einem Fragment vereinigt und anschließend sechsfach an die Nabe gekuppelt. Der daraus resultierende offene MSW-Vorläufer wird unter Ausbildung von sechs intramolekularen Bindungen zu einem MSW cyclisiert.^[83]

Um die Hypothese der erhöhten Formtreue durch die Speichen zu belegen, wurden von **MSW-I** moleküldynamische (MD) Simulationen berechnet. Diese ergaben, dass sich der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Atomen im zeitlichen Mittel kaum ändert (zwischen 48 – 50 Å). Zum Vergleich wurden ebenso Simulationen des offenen MSW-Vorläufers und des Makrozyklus ohne Speichen berechnet. Beide zeigen größere Flexibilität um mehrere Ångström auf, als das geschlossene MSW. Außerdem konnte auch die Molekülgestalt mittels MD-Simulationen untersucht werden. Hierbei weisen die Atome an den Positionen 1, 7 und 4 (s. Abbildung 13) im MSW einen Winkel zwischen 180° – 160° auf, was auf eine planare bis flache Boot Konformation zurückzuführen ist. Der Energieunterschied zwischen beiden Konformationen ist mit 2.3 kcal/mol nur sehr gering wobei die stabilere Form die Bootartige ist. Im Gegensatz zu Makrozyklen ohne Speichen, wurde keine stabile Sesselkonformation gefunden.^[86]

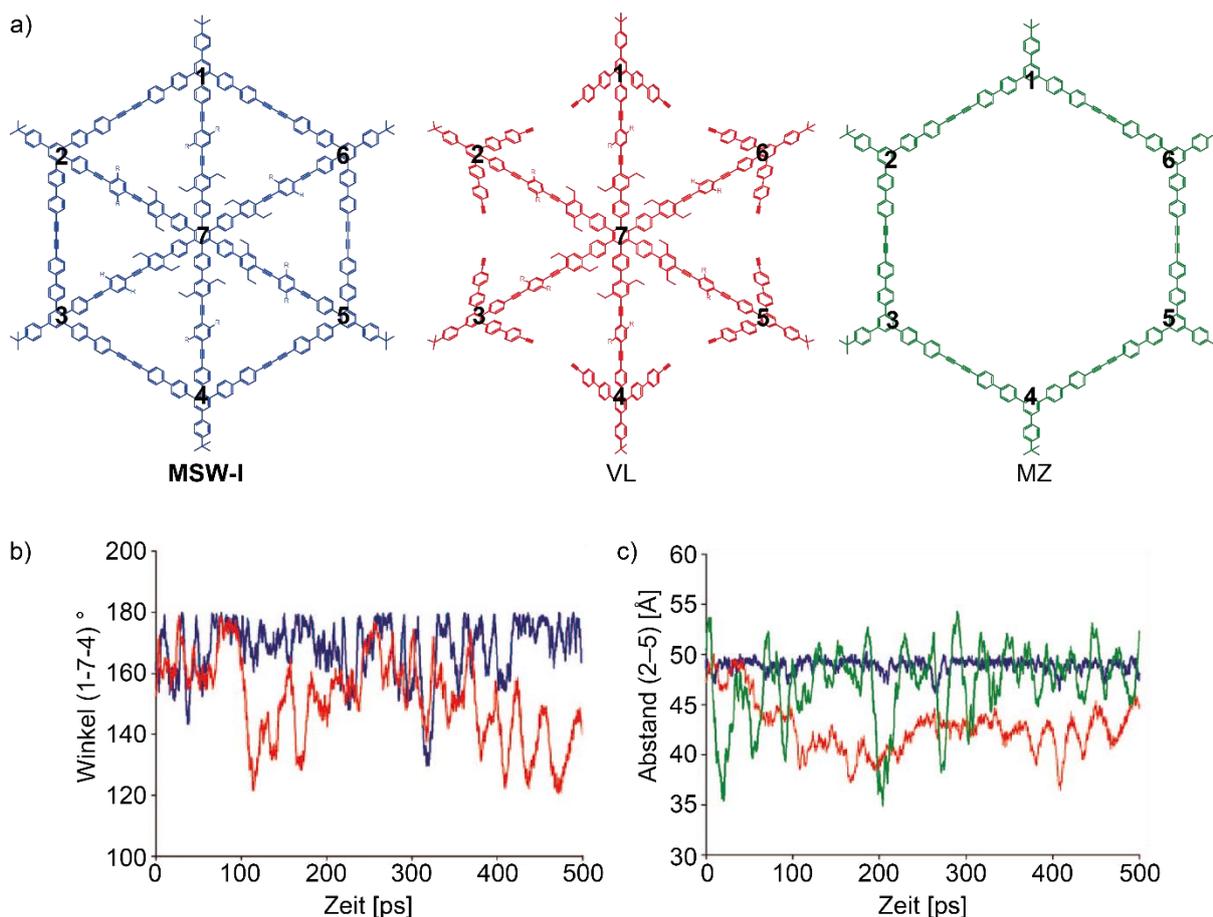
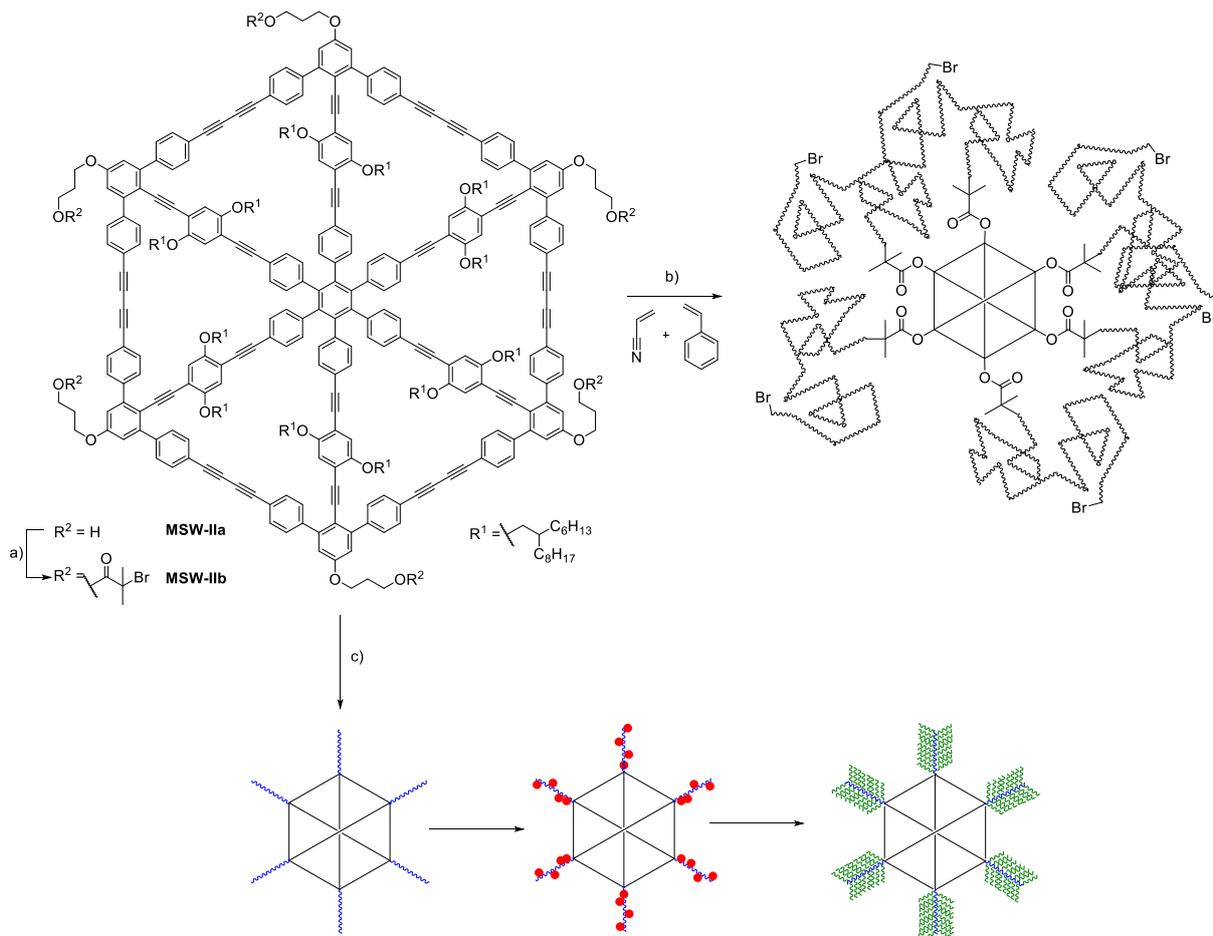


Abbildung 13: a) Reduzierte Strukturformel des **MSW-I** (blau), des Vorläufers (rot) und des Makrozyklus ohne Speichen und Nabe (grün). Für die MD-Simulation wurden die $\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$ -Gruppen gegen OCH_3 -Gruppen getauscht ($\text{R} = \text{OCH}_3$). Während der MD-Simulation wurden die markierten Positionen 1 – 7 betrachtet und daraus der Abstand der jeweils gegenüberliegenden Atome berechnet; b) Zeitliche Änderung des Winkels zwischen den Positionen 1 – 7 – 4 für **MSW-I** (blau) und den offenen Vorläufer (rot); c) Zeitliche Änderung des Durchmessers zwischen den Positionen 2 – 5. Deutlich sichtbar ist, dass der Makrozyklus (grün) die größte Flexibilität aufweist.^[86,85]

Die templatvermittelte, konvergente Synthesestrategie (s. Schema 6) nutzend, konnten im Arbeitskreis Höger mehrere MSWs in Mengen von mehreren hundert Milligramm synthetisiert werden. Untersucht wurden diese MSWs auf ihre Fähigkeit als Polymernanokomposit zu dienen. Bei Polymernanokompositen kommt es zu einer Mischung aus einem organischen Polymer und Füllmaterialien wie Schichtsilikat Partikel oder Glasfasern, um die Eigenschaften des Polymers, wie mechanische Belastbarkeit, zu verbessern. MSWs als Nanokomposite zu verwenden bietet den Vorteil, dass diese eine definierte Größe und Konformation haben und eine gute Mischbarkeit mit Polymeren erwartet wird. Dafür wurde ein Hexahydroxy-**MSW-IIa** synthetisiert (s. Schema 9), welches die Möglichkeit zur Funktionalisierung an den Alkoholfunktionen bietet. Dadurch kann durch Modifikation bereits hergestellter MSW eine Vielzahl an unterschiedlich substituierten MSW erhalten werden, ohne eine lange Syntheseroute durchführen zu müssen.^[88] Eines dieser MSWs ist **MSW-IIb**, welches sechs ATRP-Initiatoren (ATRP: Atom Transfer Radikalische Polymerisation) am Radkranz besitzt.

Neben **MSW-IIb** wurden einige andere MSWs mit Methyl- oder *tert*-Butyl-Gruppen am Radkranz und Alkylketten an den Speichen synthetisiert. Beide zeigten aber keine Mischbarkeit mit Polystyrol (PS).^[89] Um eine ausreichende Mischbarkeit von **MSW-IIb** mit PS zu gewährleisten, wurde **MSW-IIb** über die ATRP-Initiatoren mit PS-Ketten versehen. Dadurch konnten verschiedene MSW-Derivate hergestellt werden mit genau definierter Größe der PS-Reste.^[88]



Schema 9: Mit der Synthese von **MSW-IIa** wurde ein MSW mit sechs Hydroxy-Gruppen am Radkranz erhalten. Somit ist das MSW flexibel funktionalisierbar. Durch die sechsfache Addition eines ATRP-Initiators in Schritt a) zu **MSW-IIb** sind so ATRP-Reaktionen am MSW möglich. In Schritt b) wurde **MSW-IIb** mit PS-Ketten mittels ATRP-Reaktion versehen. Die PS-Ketten sollen für eine bessere Mischbarkeit mit PS sorgen.^[88] In Schritt c) wurden Flaschenbürstenartige, schrittweise verzweigte Polymerketten angebracht. Mittels AFM konnte beobachtet werden, dass sich die Polymerketten mit der Zeit vom MSW wieder abspalten.^[90]

Weitere Experimente mit **MSW-IIb** in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Matyjaszewski* ermöglichten eine Polymerisation mit (2-Trimethylsiloxyethyl)Methacrylat (HEMA-TMS). Diese wurden anschließend mit ATRP-aktiven Resten verestert, wodurch sechsarmige ATRP-Makroinitiatoren generiert wurden. Mit Poly(*n*-butylacrylat)-Seitenketten versehen, führte dies zu sogenannten sternförmigen molekularen Flaschenbürsten-artigen Makrozyklen. Untersuchung mittels Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy, kurz: AFM)

bestätigten die erfolgreiche Synthese dieser Polymere, zeigte aber auch, dass diese zu untypischen Seestern- oder Oktopus-artigen Topologien neigen. Außerdem zeigten AFM-Untersuchungen, dass eine langsame Abspaltung der Polymerarme vom MSW nach der Adsorption aus H₂O/2-Propanol auf eine Mica-Oberfläche erfolgte. Nach 24 Stunden waren fast keine Moleküle mit mehreren Armen übrig.^[90]

Das bisher größte im Arbeitskreis Höger synthetisierte MSW besitzt einen Durchmesser von 11.9 nm (von *tert*-Butyl zu gegenüberliegender *tert*-Butyl Gruppe). Um diese Größe zu erreichen, wurden Polymerhomologe Phenylen-Ethinylen-Butadienyl-Oligomere als Bausteine sowohl für die Speichen als auch für den Radkranz verwendet. STM-Aufnahmen konnten die Struktur dieses MSWs bestätigen und zeigten außerdem die Formtreue des MSWs, trotz der beachtlichen Größe. In Lösung konnte ein starkes Aggregationsverhalten festgestellt werden.^[91] **MSW-III** besitzt 12 identische Chromophore, da Speiche und Radkranz das gleiche Strukturmotiv aufweisen. Allerdings konnte mittels Fluoreszenz-Spektroskopie gezeigt werden, dass es sich wie ein einziges Chromophor verhält.^[92,93]

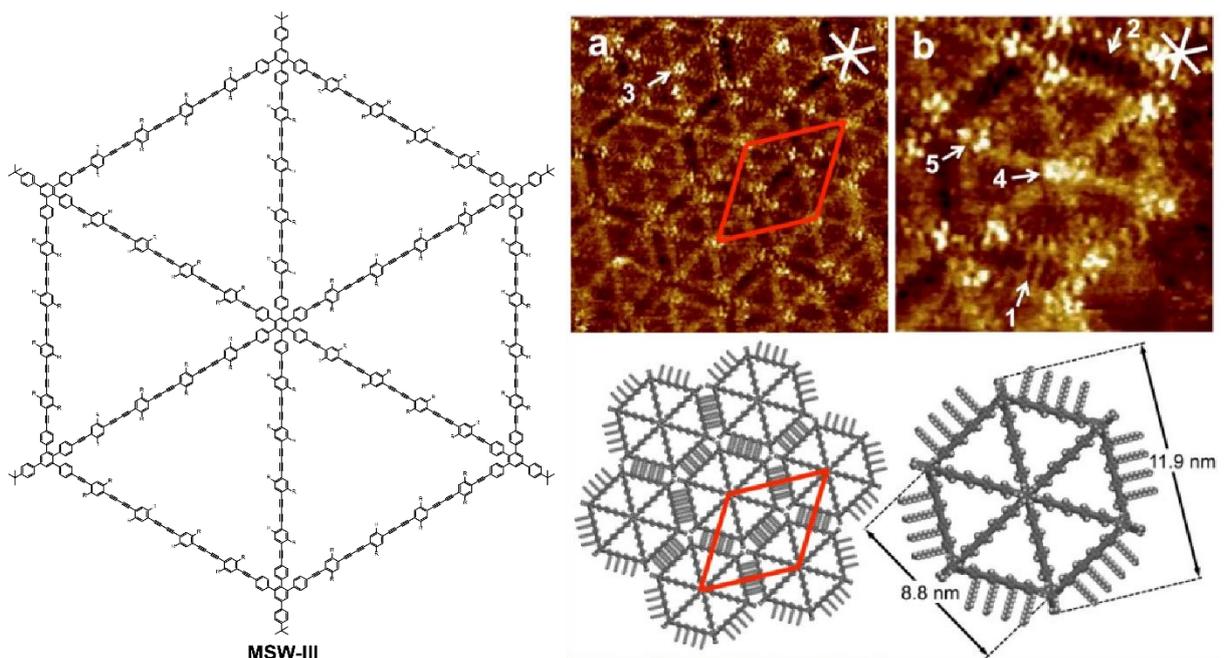
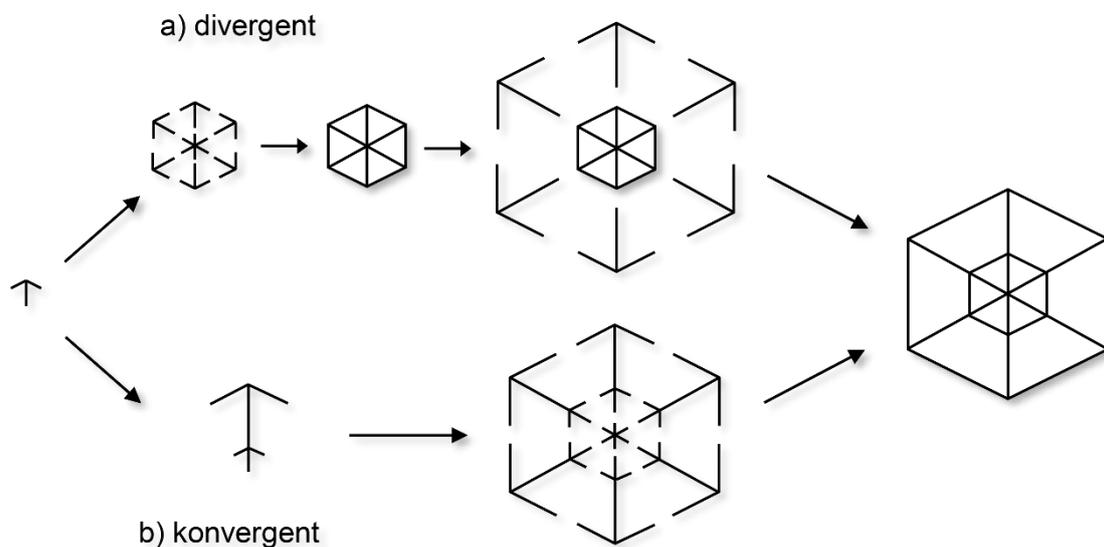


Abbildung 14: links: Strukturformel des 11.9 nm (von *t*-Butyl zu *t*-Butyl Gruppe) großen Wagenrads **MSW-III** von May, die löslichkeitsfördernden Ketten wurden zur Übersicht mit R abgekürzt: R = C₁₂H₂₅. Rechts oben: STM-Aufnahmen des **MSW-III**s (a, b) auf einer Octansäure (OA)/HOPG-Oberfläche. (a) Die STM-Aufnahme (33 x 33 nm²) zeigt die Ausbildung eines sechseckigen Musters des MSWs. Die Einheitszelle entspricht: a = b = (10,8 ± 0,2) nm und γ = (60 ± 2)°. (b) Hochaufgelöstes STM-Bild von einem einzelnen MSW-Molekül (15 x 15 nm²). Rechts unten: Modelle zu den jeweiligen STM-Bildern.^[93]

Da gezeigt wurde, dass die Synthese von besonders großen MSWs wie **MSW-III** möglich ist, wurde im Arbeitskreis Höger auch an einer Möglichkeit zur Synthese von MSWs zweiter Generation gearbeitet. Diese MSWs haben eine spinnennetzartige Struktur und wären über

zwei denkbare Synthesestrategien zugänglich. Die divergente Synthesestrategie a) (s. Schema 10) generiert zunächst ein am Radkranz funktionalisiertes MSW. Die Funktionalisierung ermöglicht z.B. das Anbringen von löslichkeitsfördernden Gruppen, aber lässt auch eine Vergrößerung des Systems zu. Hierbei scheiterte die Synthese allerdings an der sechsfachen Kupplung des äußeren Radkranzes an das MSW erster Generation. Die konvergente Synthesestrategie b) ermöglichte die Kupplung der beiden Radkranz-Speiche-Bausteine und anschließende Kupplung an die Nabe nur in geringer Ausbeute. Der offene MSW-Vorläufer konnte isoliert und entschützt werden, allerdings kam es zur Polymerisation des Vorläufers, nur eine Stufe vor dem gewünschten MSW zweiter Generation.^[85]



Schema 10: Mögliche Synthesestrategien für MSW der 2. Generation. a): die divergente Syntheseroute lieferte bisher keine MSWs zweiter Generation; b) bei der konvergenten Syntheseroute kam es zur Polymerisation bevor der Radkranz geschlossen werden konnte.

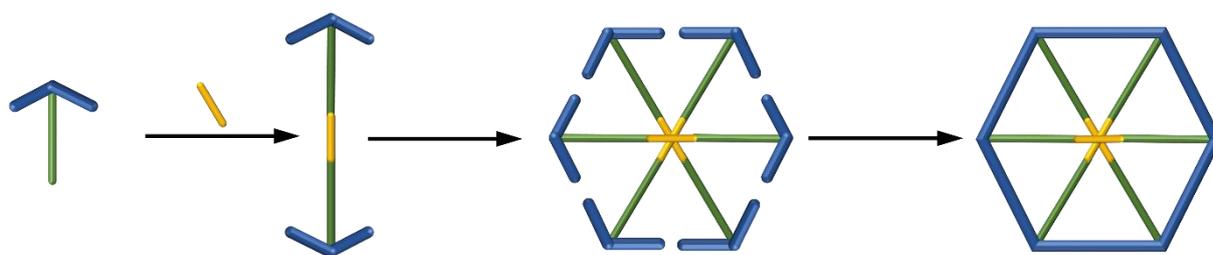
Die in diesem Kapitel gezeigten Beispiele aus dem Arbeitskreis Höger geben nur einen kleinen Einblick in die Vielzahl an synthetisierten Phenylen-Ethynlen-Butadiinylen basierten MSWs. Die ganz unterschiedlichen Eigenschaften der MSWs wie die Möglichkeit zur Polymerisation am Radkranz, flüssigkristallines Verhalten, Selbstassemblierung auf Monolagen oder die Synthese großer, planarer Strukturen definierter Größe zeigen, dass das Gebiet der MSWs noch viel überraschendes in sich birgt.

Durch die längere Lagerung der PEB-basierten MSWs, bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss, musste allerdings festgestellt werden, dass diese MSWs nicht alle stabil sind. Dabei könnten die Ethynlen- und Butadiinylen-Bausteine als potenzielle Schwachstellen in Frage kommen. So wurde mittels analytischer GPC festgestellt, dass es zur Bildung von höhermolekularen Verbindungen kommt, welche bisher nicht näher charakterisiert werden konnten.^[94]

1.2.3 Phenylen-basierte formtreue Speichenräder

Um, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, Schwachstellen am MSW-Grundgerüst zu vermeiden, wurde 2015 im Arbeitskreis *Höger* das erste rein Phenylen-basierte MSW synthetisiert.^[94]

Damit das MSW-Grundgerüst vollständig aus Phenylen-Einheiten aufgebaut ist, konnten die bisherigen Reaktionen wie *Glaser*- und *Sonogashira*-Kupplungen nicht mehr verwendet werden um den Radkranz zu schließen oder die Radkranz-Speichen-Segmente an die Nabe zu koppeln. Daher entwickelte *Idelson* eine neue Syntheseroute, welche zu Phenylen-basierten, C_6 -symmetrischen Wagenrädern führt. Wie bei der bereits beschriebenen Syntheseroute (s. Schema 8) wird auch hier das Wagenrad in Radkranz- und Speichensegmente unterteilt. Neu in dieser Route ist, dass die Synthese eines separaten Nabensegments nicht mehr notwendig ist, da es durch eine Co-katalysierte Cyclotrimerisierung erzeugt wird. Hierfür besitzt der doppelte Radkranz-Speiche-Baustein, auch Hantel genannt, einen zentralen Acetylenbaustein. In einer [2+2+2]-Cyclotrimerisierung wird dieser zu dem offenem Wagenradvorläufer umgesetzt. Somit entfällt die sechsfache Pd-katalysierte Kupplung am Nabenbaustein. Dadurch werden Probleme wie die Dehalogenierung des Nabenbausteins oder die Entstehung von Nebenprodukten, wie dem fünffach substituiertem Wagenradvorläufer, das nur schwer abzutrennen ist, vermieden. Im letzten Schritt erfolgt die Schließung des Radkranzes in einer *Yamamoto*-Kupplung.^[95] Die so generierten MSWs besitzen keine Acetylen-Einheiten und sind vollständig aus Phenylen-Einheiten aufgebaut. Damit wird eine höhere Stabilität der MSWs garantiert und eine Zersetzung, wie es bei PEB-MSWs in der Vergangenheit beobachtet wurde, verhindert.



Schema 11: Schematische Synthesestrategie eines Phenylen-basierten MSWs. Zwei Speiche-Radkranz-Segmente (grün-blau) werden über eine zentrale Acetylen-Einheit (gelb) miteinander verbunden. Durch eine Cyclotrimerisierung des Acetylens wird die zentrale Nabe und gleichzeitig der Vorläufer in einem Schritt gebildet. Anschließend findet die Schließung des Radkranzes mittels *Yamamoto*-Kupplung statt.

Idelson und *Sterzenbach* synthetisierten anhand dieser neu entwickelten Syntheseroute (s. Schema 11) drei Phenylen-basierte MSWs. Diese drei MSWs wurden in 12 Schritten synthetisiert und ihre Struktur mittels NMR und MALDI vollständig aufgeklärt. Der letzte Schritt der Synthese, die *Yamamoto*-Kupplung, verlief für alle drei Zielmoleküle in guten Ausbeuten (**MSW-IV**: 92 %; **MSW-V**: 74 %; **MSW-VI**: 87 %). Wie zuvor erwartet, ist in der

Yamamoto-Reaktion die intramolekulare Aryl-Aryl-Kupplung bevorzugt gegenüber einer intermolekularen Vernetzung der Vorläufer untereinander. Außerdem war es mit **MSW-VI** ebenfalls möglich ein Wagenrad zu synthetisieren, das am Radkranz löslichkeitsfördernde Ketten aufweist anstelle der Radecken.^[95]

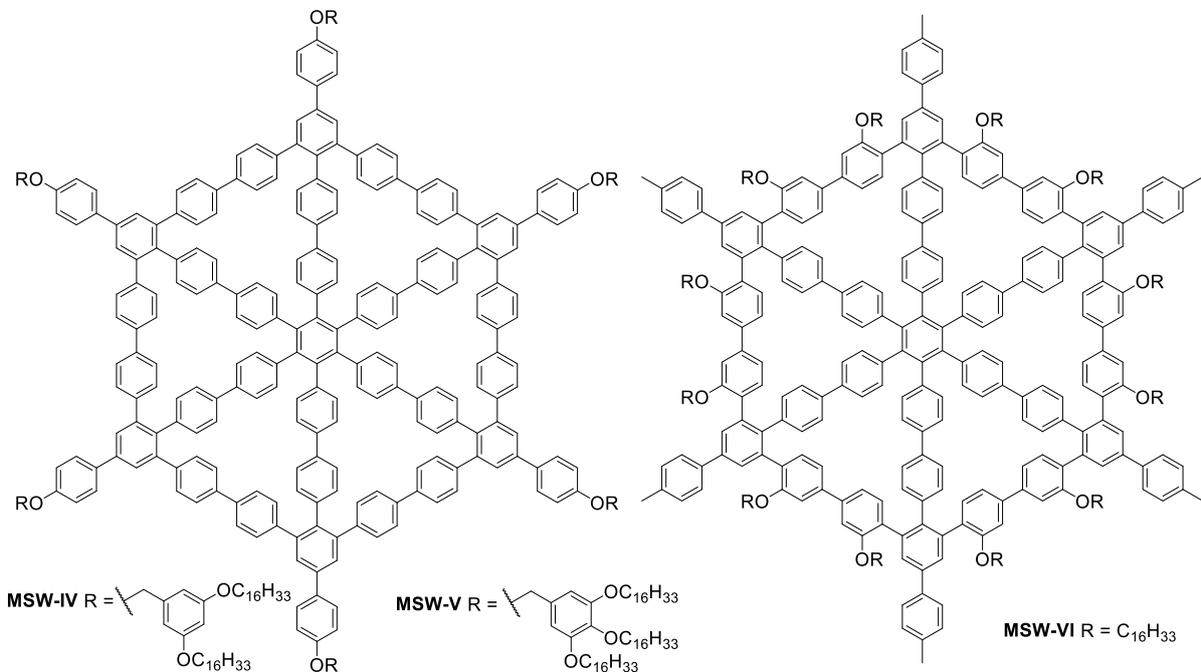


Abbildung 15: Von *Idelson* und *Sterzenbach* synthetisierte MSWs nach dem Syntheschema aus Schema 11.^[95]

Alle drei Wagenräder besitzen einen Durchmesser von 4 nm und bilden selbstassemblierte Monolagen an der Fest/Flüssig-Phasengrenze auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) in einem hexagonalen Muster (s. Abbildung 16). Die Alkoxyketten von **MSW-IV** greifen mit den Ketten der angrenzenden Moleküle ineinander und formen so eine ABAB-Packung. **MSW-V** zeigt ein ungewöhnliches Interdigitationsmuster, da die drei Alkoxygruppen der Benzylfunktion als Triplet in der Packung AAABBB verzahnen. Die Ketten von **MSW-VI** hingegen, tragen nicht zur Packung bei und zeigen in die Lösung.^[95]

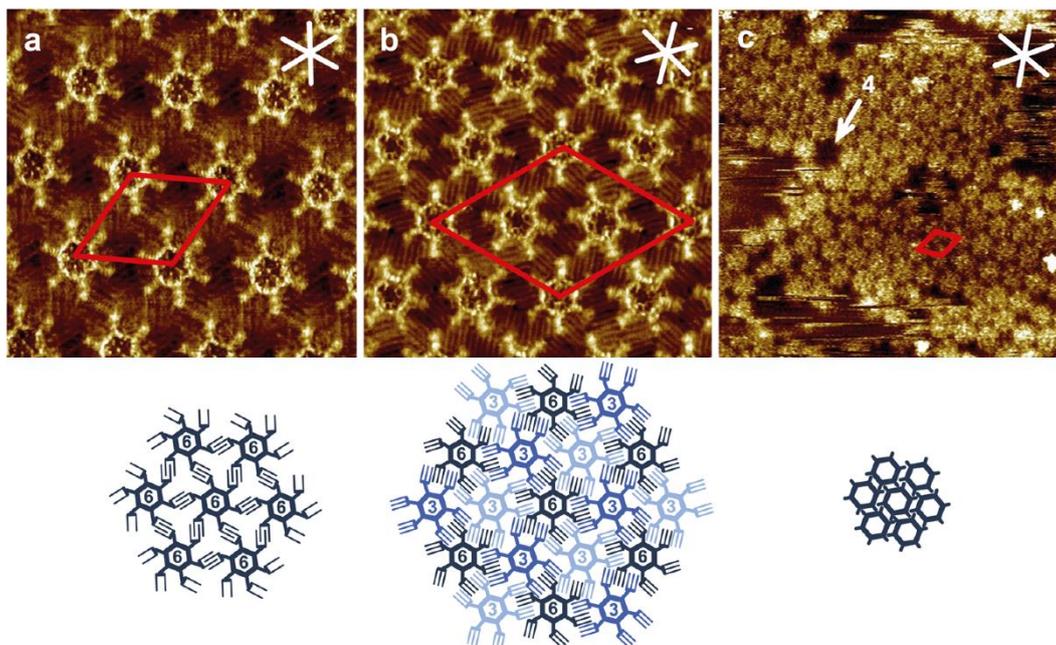


Abbildung 16: STM-Bilder und Modelle der von *Idelson* und *Sterzenbach* synthetisierten MSWs. STM-Bild a zeigt selbstassemblierte Monolage von **MSW-IV** ($c = 10^{-6}$ M in Octansäure), b zeigt **MSW-V** ($c = 10^{-6}$ M in 1-Phenylolactan) und c zeigt **MSW-VI** ($c = 3 \times 10^{-6}$ M in Oktansäure). In Rot sind die jeweiligen Einheitszellen eingezeichnet.

Ebenso wie bei den PEB-basierten MSWs, wurde auch bei den Phenylen-basierten MSWs untersucht, ob eine Vergrößerung der Struktur möglich ist. *Sterzenbach* nutzte dafür die neue Synthesestrategie um **MSW-VII** herzustellen. Allerdings konnte das gewünschte Produkt nie eindeutig mittels MALDI-Massenspektrometrie, NMR oder STM nachgewiesen werden. Außerdem wurde ebenfalls untersucht, ob die Synthese eines spinnennetzartigen MSWs zweiter Generation (**MSW-VIII**) möglich ist. *Sterzenbach* verwendete dabei die konvergente Synthesestrategie (s. Schema 10). Das bedeutet, dass zunächst beide Radkranz-Speichen-Segmente aneinander gekuppelt werden, durch die Cyclotrimerisierung die Bildung der Nabe erfolgt und anschließend in einer 12-fachen *Yamamoto*-Kupplung beide Radkränze geschlossen werden. Allerdings konnte auch hier nach der *Yamamoto*-Kupplung kein Produkt nachgewiesen werden. Somit scheiterten beide Synthesen für **MSW-VII** und **MSW-VIII** an der letzten Stufe, dem Ringschluss durch die *Yamamoto*-Kupplung. Eine mögliche Ursache wäre zum einen, dass der Ringschluss nicht unter *pseudo*-Ultrahochverdünnungsbedingungen durchgeführt werden kann. Die *Yamamoto*-Kupplung findet in einer Mikrowelle statt, weshalb sehr geringe Konzentrationen nicht erreicht werden konnten. Versuche, die *Yamamoto*-Kupplung außerhalb der Mikrowelle durchzuführen, scheiterten an der Stabilität des verwendeten Ni-Komplexes. Außerdem könnten die Speichen bei der hohen Reaktionstemperatur von 120 °C eine erhöhte Flexibilität aufweisen. Dadurch ist eine Kupplung mit weiter entfernten Radkranz-Segmenten möglich, wodurch höhere Oligomere entstehen. Die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen von 60 °C

lieferte jedoch keinen Umsatz. Somit wäre eine Versteifung der Speichen notwendig um größere Phenylen-basierte MSWs zu synthetisieren.^[96]

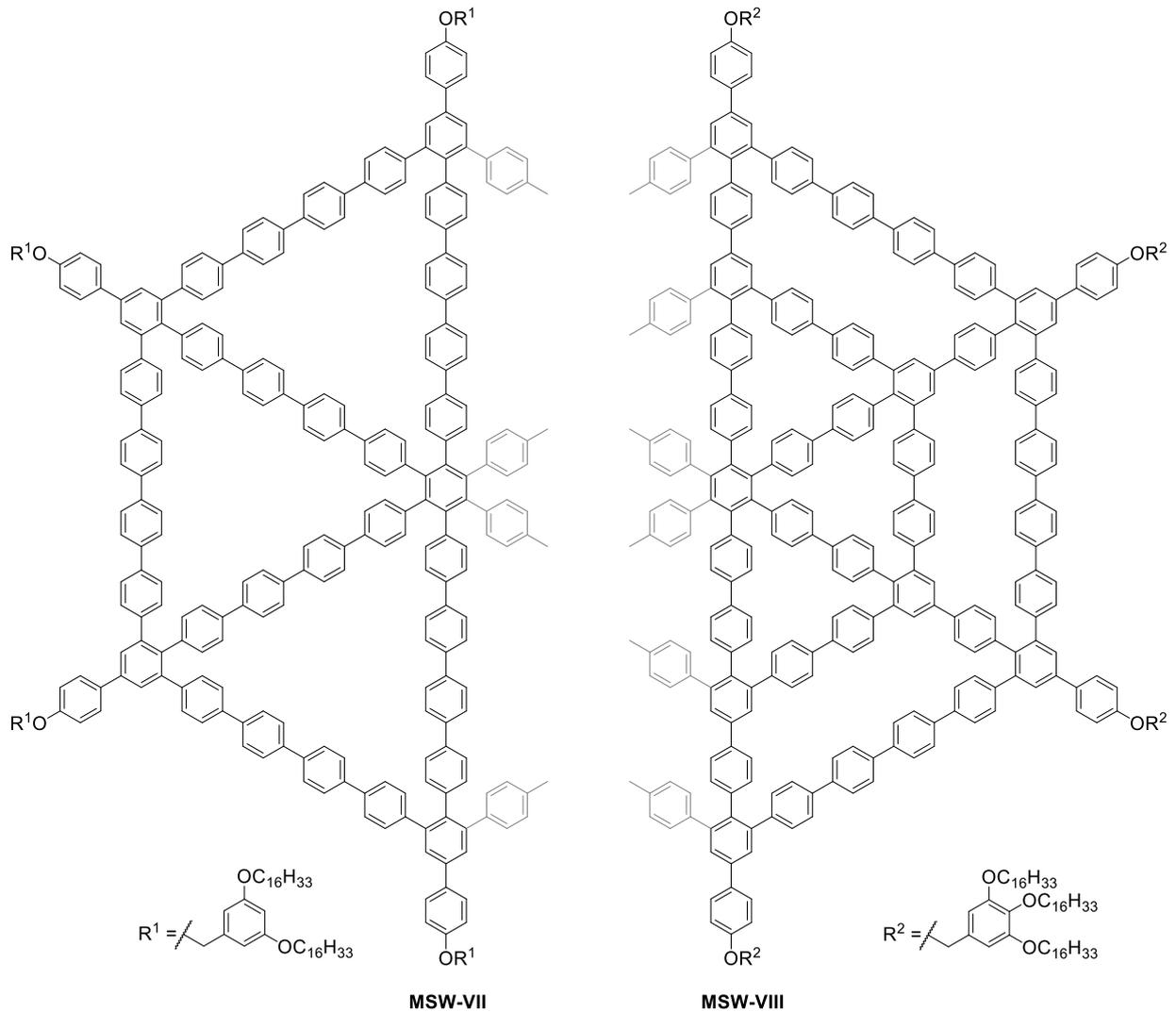


Abbildung 17: Ausschnitte der Strukturen für die Vergrößerung der Phenylen-basierten MSWs. Die Synthese beider Makrozyklen scheiterte an der letzten Stufe, der *Yamamoto*-Kupplung.^[96]

Sterzenbach gelang jedoch die kleinstmögliche Vergrößerung Phenylen-basierter MSWs zu synthetisieren. Hierbei wurden die bisher gängigen MSWs wie **MSW-IV** um eine Phenylen-Einheit vergrößert. Das bedeutet, dass sowohl Speiche als auch Radkranz drei, statt wie bei **MSW-VII** vier, Phenylen-Bausteine besitzen.^[96]

2 Vorarbeiten

2.1 C₆-symmetrische molekulare Speichenräder

Auf Basis der von *Idelson* entwickelten Syntheseroute habe ich während meines Vertiefungspraktikums und meiner Masterarbeit das erste komplett Phenylen-basierte Wagenrad ohne löslichkeitsfördernde Ketten oder Dendron-Bausteine hergestellt. **MSW-IX** konnte in elf Stufen erfolgreich synthetisiert werden. Hierfür wurde das Radkranz-Speichensegment mit TMS-Acetylen umgesetzt um den zentralen Acetylenbaustein einzuführen (s. Schema 11). Nach anschließender Entschützung und *Sonogashira*-Kupplung mit einem zweiten Radkranz-Speichensegment, konnte der hantelförmige Baustein **A** synthetisiert werden. Der offene Wagenradvorläufer konnte aus **A** in einer Cyclotrimerisierung mit 24 % Ausbeute erhalten werden. Die Schließung des Radkranzes mittels *Yamamoto*-Kupplung lieferte **MSW-IX** in einer Ausbeute von 27 %. Da durch fehlender löslichkeitsfördernder Alkoxy-Ketten eine Aufreinigung mittels recGPC nicht möglich war, wurde **MSW-IX** durch Umkristallisation aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan isoliert. **MSW-IX** konnte vollständig mittels NMR- und MALDI-Untersuchungen charakterisiert werden. Zusätzlich wurde **MSW-IX** mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. Auf HOPG bildet es an der Fest/Flüssig-Grenzfläche selbstassemblierte Monolagen.^[97,98] Dies ist besonders interessant, da die sonst angebrachten Alkyl- und Alkoxyketten nicht nur zur Löslichkeitsförderung eingesetzt werden, sondern auch zur Adsorption auf HOPG. Diese Ketten packen entlang der HOPG-Hauptachsen, interdigitieren und treiben so die Adsorption der Molekülspezies voran. **MSW-IX** besitzt keine solcher Ketten, dennoch war es möglich, Monolagen auf HOPG zu beobachten.^[99] Außerdem ist dieses Phenylen-basierte Wagenrad ohne Alkoxyketten interessant für die Generierung und Untersuchung von Graphit-ähnlichen Strukturen wie PAHs mittels Kondensationsreaktion. Hierbei entstehen neue C-C-Bindungen innerhalb des aromatischen Grundgerüst.^[100]

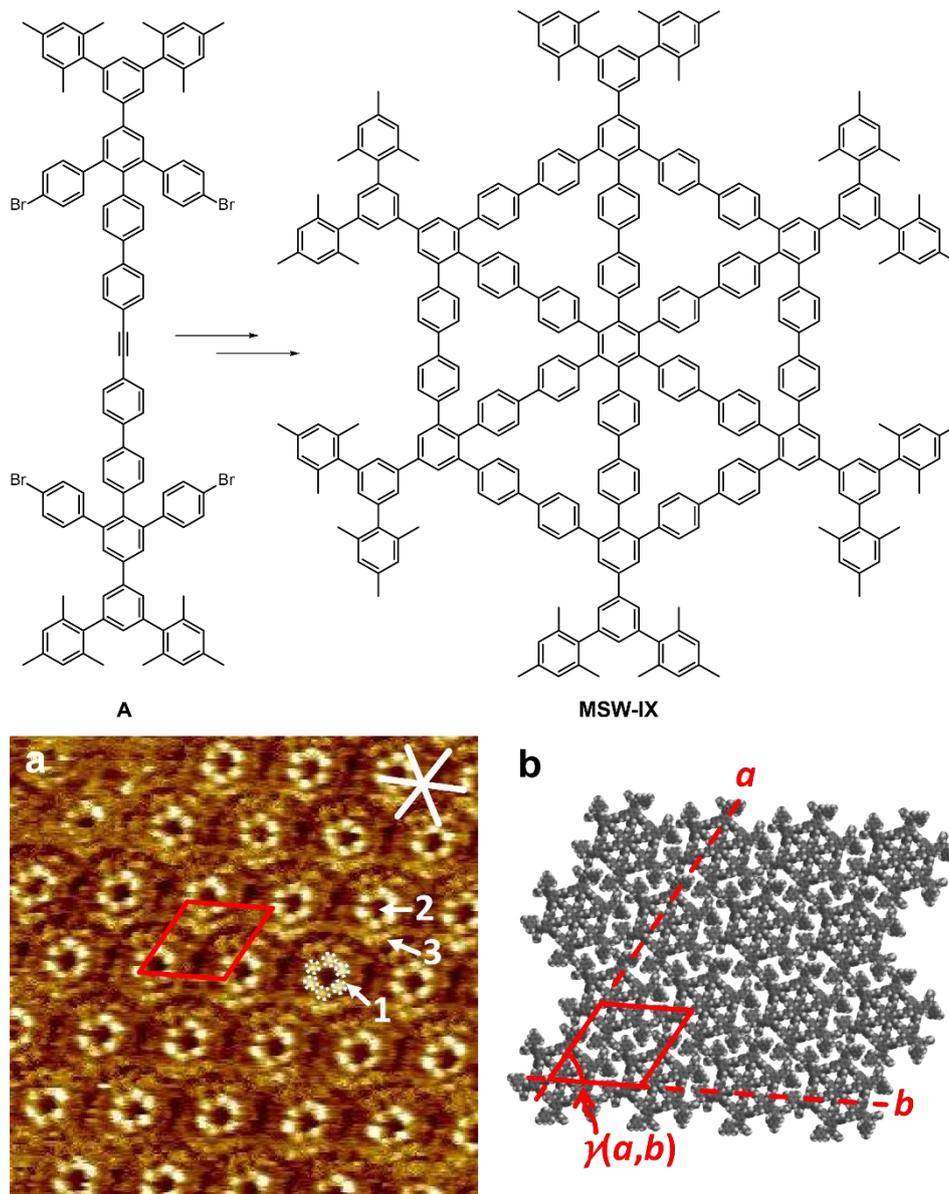
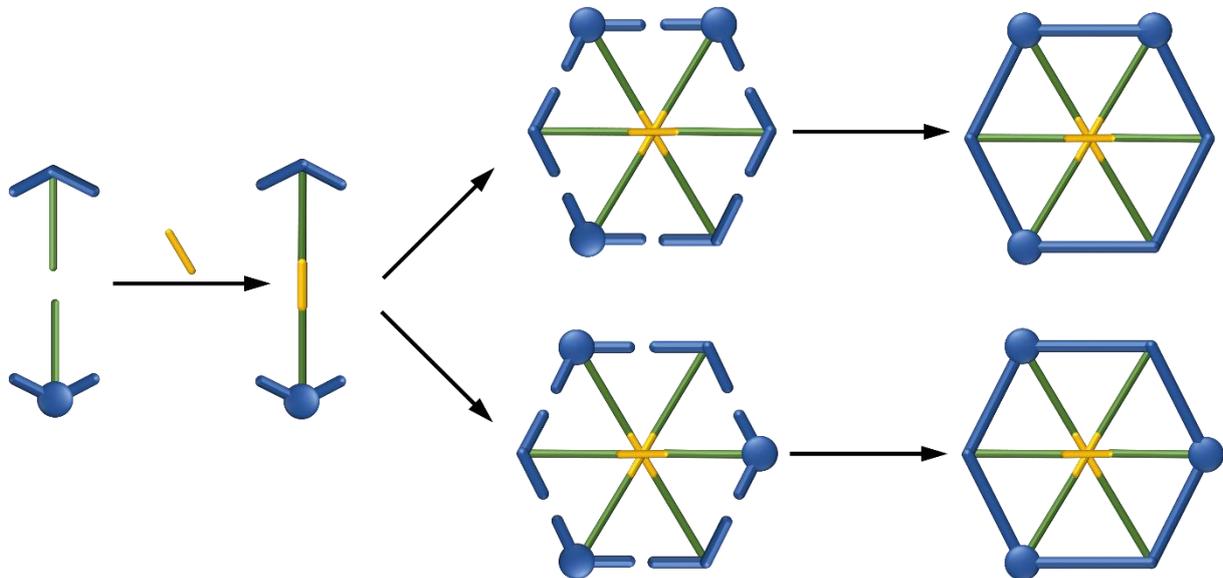


Abbildung 18: Oben: **MSW-IX** ausgehend von der symmetrischen Hantel **A**. Unten: (a) STM-Bild von **MSW-IX**, $c = 10^{-4}$ M in TCB, $I_t = 29$ pA, $V_s = -0.9$ V, 21.9×21.9 nm², getempert auf der HOPG-Oberfläche für 20 s bei 80 °C; (b) Supramolekulares Modell von **MSW-IX**, $a = b = (4.0 \pm 0.2)$ nm und $\gamma(a, b) = (60 \pm 2)^\circ$; die Einheitszelle und Winkel sind in Rot eingezeichnet; die weißen Linien zeigen die HOPG-Hauptachsen an.^[97,98]

2.2 Molekulare Speichenräder mit reduzierter Symmetrie

Sterzenbach und *Schneiders* entwickelten eine Synthesestrategie, die die Herstellung Phenylen-basierter Speichenräder mit reduzierter Symmetrie ermöglicht. Ähnlich zu der Synthesestrategie von *Idelson* wird auch hier das Wagenrad in Radkranz- und Speichensegmente unterteilt. Allerdings geht der Cyclotrimerisierung die Synthese eines unsymmetrischen Hantel-Bausteins voraus. Dieser liefert anschließend in der Co-katalysierten [2+2+2]-Cyclotrimerisierung zwei offene, isomere Wagenradvorläufer. Diese Isomere können

separat zu zwei verschiedenen Wagenrädern umgesetzt werden. Die so entstehenden Wagenräder besitzen keine C_6 -Symmetrie mehr, sondern eine D_{3h} - bzw. C_3 -Symmetrie.^[101]



Schema 12: Schematische Synthesestrategie zweier isomerer Phenylen-basierter MSWs. Zwei verschiedene Speiche-Radkranz-Segmente (grün-blau) werden über eine zentrale Acetylen-Einheit (gelb) miteinander verbunden und bilden einen unsymmetrischen Hantel-Baustein. Durch eine Cyclotrimerisierung des Acetylen wird die zentrale Nabe und gleichzeitig die isomeren Vorläufer in einem Schritt gebildet. Anschließend findet die Schließung des Radkranzes mittels *Yamamoto*-Kupplung statt. Mit Hilfe dieser Synthesestrategie wird ein C_3 -symmetrisches und ein unsymmetrisches MSW erhalten.

Mithilfe dieser Syntheseroute gelang es *Schneiders* in ihrer von *Sterzenbach* betreuten Bachelorarbeit die Wagenräder **MSW-X** und **MSW-XI** in 14 Stufen zu synthetisieren.^[102] Entlang der Syntheseroute gab es zwei verschiedene Radkranz-Speichen-Segmente aus denen der unsymmetrische Hantel-Baustein generiert wurde. Der Hantel-Baustein trägt auf der einen Seite einen löslichkeitsfördernden dendritischen Baustein und auf der anderen Seite eine Carbonsäuremethylestergruppe. Die anschließende Cyclotrimerisierung lieferte zwei isomere Wagenradvorläufer. Beide Vorläufer unterscheiden sich kaum in ihren hydrodynamischen Radien und konnten deshalb nicht mittels recGPC voneinander getrennt werden. Allerdings lieferte die stark polare Estergruppe den notwendigen Polaritätsunterschied zwischen den Isomeren, sodass eine Trennung mittels Säulenchromatographie möglich war.^[103] Die anschließende *Yamamoto*-Kupplung lieferte die Wagenräder in jeweils ca. 90 % Ausbeute. **MSW-X** und **MSW-XI** konnten vollständig mittels NMR- und MALDI-Untersuchungen charakterisiert werden. Zusätzlich wurden **MSW-X** und **MSW-XI** mittels Rastertunnelmikroskopie auf HOPG untersucht. An der Fest/Flüssig-Grenzfläche bilden sie selbstassemblierte Monolagen. Außerdem war es möglich, mittels STM-Untersuchungen das symmetrische und unsymmetrische MSW eindeutig zu erkennen. Dies war anhand von NMR-Untersuchungen und R_f -Werten nicht ausreichend möglich. Die drei bereits in den beiden

Wagenrädern eingeführten Estergruppen bieten dabei die Möglichkeit zur Änderung der Funktionalisierung am Radkranz. Daher wurden diese von *Sterzenbach* zur freien Säure hydrolysiert und anschließend zu Amiden umgesetzt. Verdünnungsexperimente mittels NMR zeigten bei den Wagenrädern **MSW-X** und **MSW-XI** sowie den Wagenrädern mit der Amidfunktion, dass ein starkes Aggregationsverhalten in DCM vorliegt.^[101] So konnte am Beispiel von **MSW-X** (s. Abbildung 20) gezeigt werden, dass nur bei einer sehr geringen Konzentration von $4.92 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ scharfe Signale in CD_2Cl_2 beobachtet werden konnten. Außerdem führt eine zunehmende Konzentration zu einer Hochfeld-Verschiebung der Hauptsignale.

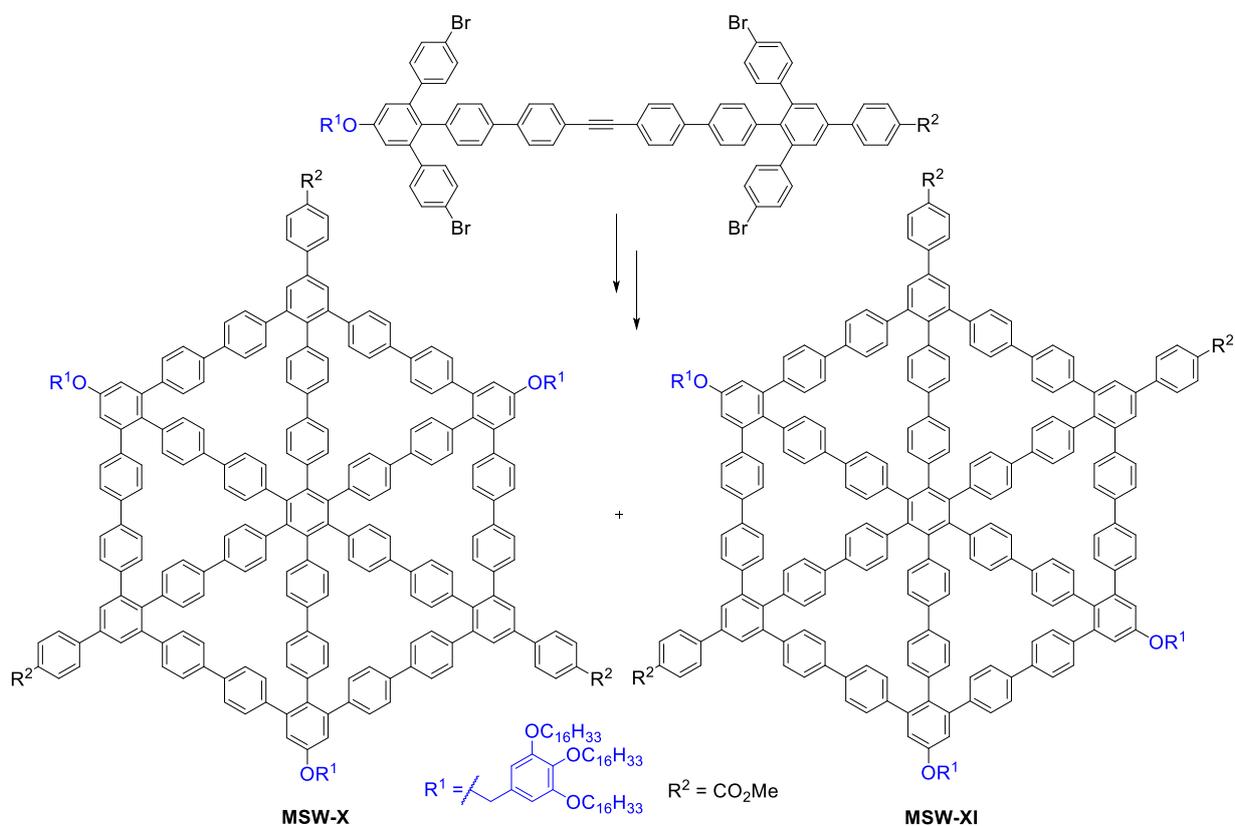


Abbildung 19: **MSW-X** und **MSW-XI** von *Schneiders* und *Sterzenbach* synthetisiert.^[103,102]

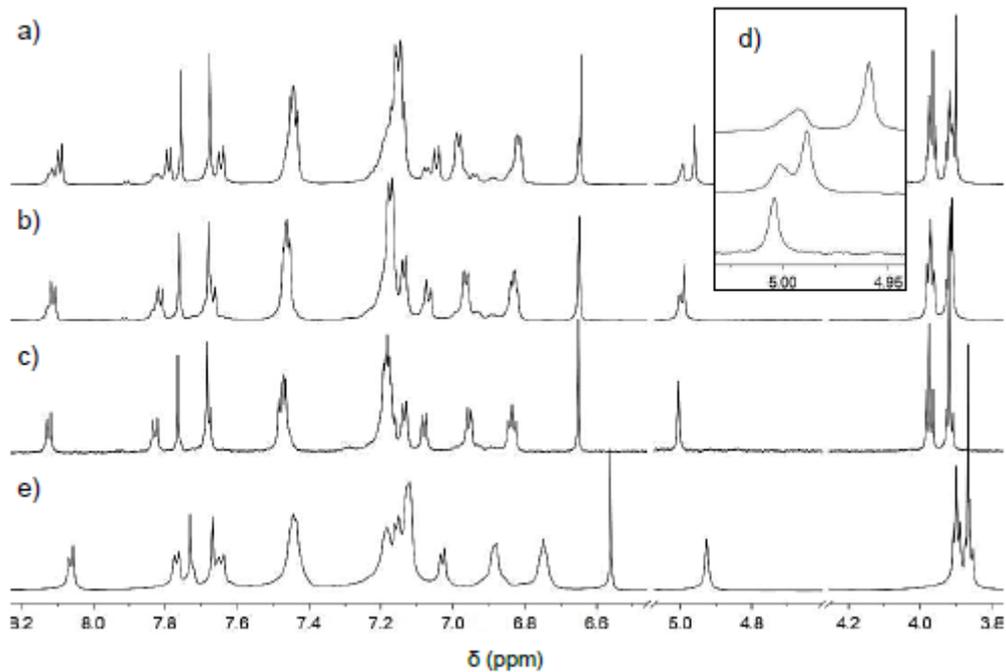


Abbildung 20: Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit von **MSW-X** mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. a - c) NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei unterschiedlichen Konzentrationen: a) $1.57 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; b) $3.93 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; c) $4.92 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; d) Vergrößerter Ausschnitt der Spektren a-c bei 5.00 ppm; e) NMR-Spektrum in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei $1.57 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.^[96]

In Bezug auf diese Ergebnisse hat *Kersten* die von ihm synthetisierten Wagenräder ebenfalls auf Aggregationsverhalten in CD_2Cl_2 untersucht.^[104] Diese Wagenräder besitzen das gleiche Grundgerüst wie bei *Sterzenbach* und wurden ebenfalls nach der Synthesestrategie aus Schema 12 synthetisiert. Da es sich hierbei erneut um MSWs mit reduzierter Symmetrie handelt, besitzen sie neben den löslichkeitsfördernden Dendronen auch Pyridylgruppen. *Kersten* konnte allerdings bei keinem der untersuchten Wagenräder ein konzentrationsabhängiges Aggregationsverhalten feststellen.^[104]

3 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuer Phenylen-basierter molekularer Speichenräder. Dabei sollten sowohl die von *Idelson* als auch von *Sterzenbach* entwickelten Synthesestrategien Anwendung finden. Dadurch lässt sich die Arbeit in zwei Teilziele unterscheiden. Dabei sollen alle synthetisierten Wagenräder anschließend mittels STM auf ihr Packungsverhalten an der Fest/Flüssig-Grenzfläche untersucht werden.

3.1 C₆-symmetrische rein Phenylen-basierte molekulare Speichenräder

Idelson hat bereits den Grundstein gelegt für die Synthese C₆-symmetrischer, Phenylen-basierter Wagenräder, wodurch ich in meiner Masterarbeit das erste Wagenrad synthetisieren konnte, das ganz ohne löslichkeitsfördernde Alkoxyketten oder Dendronbausteine auskommt. Hierzu soll die Synthese weiterer Wagenräder ohne Dendronbausteine durchgeführt werden. Besonders und neu an diesen Wagenrädern sind die sieben Hexaphenylbenzol(derivat) Einheiten (s. Abbildung 21). In den bisher im Arbeitskreis *Höger* synthetisierten Wagenrädern kam es durch die [2+2+2]-Cyclotrimerisierung lediglich zu der Bildung eines Hexaphenylbenzols (kurz: HPB) im Zentrum des Wagenrads, der sogenannten Nabe. Für die vorliegende Arbeit sollen MSWs mit sechs weiteren Hexaphenylbenzol Einheiten synthetisiert werden welche sich jeweils an den Ecken des Radkranzes befinden. Um diese zu erhalten, ist die Synthese von fünffach Phenylen substituierten Peryliumsalzen notwendig. Alle bisherigen Phenylen-basierten Wagenräder die im Arbeitskreis *Höger* synthetisiert wurden, wurden bisher aus maximal dreifach substituierten Peryliumsalzen generiert. Somit soll die Synthese dieser Peryliumsalze erschlossen und zusätzlich überprüft werden, ob Abwandlungen dieser Struktur möglich sind, um Hexaphenylderivate zu erzeugen. Ebenfalls soll mittels STM untersucht werden, zu welcher Art der Interdigitation es bei MSWs ohne Alkyl- oder Alkoxyketten auf der HOPG-Oberfläche kommt. Im Allgemeinen besitzen diese Ketten eine hohe Affinität für Graphit und tragen so maßgeblich zur Packungsbildung auf der Oberfläche bei. Ebenso wie bei **MSW-IX** wäre auch hier eine Kondensation im aromatischen Grundgerüst theoretisch möglich und von Interesse. Dadurch würden aus den sieben Hexaphenylbenzol Einheiten, sieben Hexabenzocoroneneinheiten entstehen und somit einer PAH-Struktur sehr nahekommen.

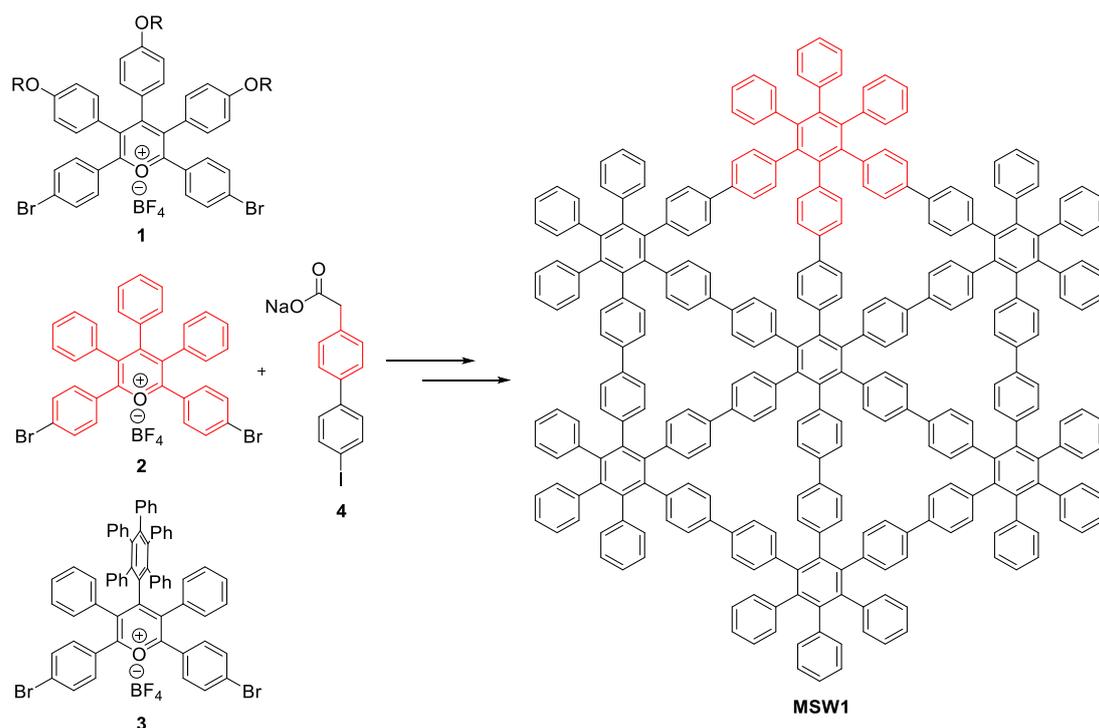


Abbildung 21: Geplantes MSW mit sechs HPB-Einheiten am Radkranz und eins in der Mitte. Zur Verdeutlichung wurde eine HPB-Einheit im geplanten MSW rot markiert. Die HPB-Einheiten am Radkranz werden durch ein fünffach substituiertes Pyryliumsalz und der Speiche generiert. Die zwei in Schwarz gezeigten Pyryliumsalze zeigen mögliche Variationen des in rot markierten Pyryliumsalzes.

Eine Herausforderung bei der Synthese von **MSW1** stellen die π - π -Wechselwirkungen dar, zu denen es mit zunehmendem aromatischen Grundgerüst ohne löslichkeitsfördernde Gruppen kommt.^[105] π - π -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen MSWs führen zu einer geringeren Löslichkeit und somit eingeschränkten analytischen Methoden in Lösung.

3.2 Molekulare Speichenräder mit reduzierter Symmetrie

Aufbauend auf der Synthesestrategie von *Sterzenbach* und dessen Ergebnissen bezüglich des Aggregationsverhaltens von MSWs in DCM sollen zwei weitere isomere Wagenräder mit reduzierter Symmetrie synthetisiert werden. Damit soll die entwickelte Synthesestrategie etabliert und auf weitere Moleküle angewendet werden. Beide Wagenräder besitzen jeweils drei 3,4-(Alkoxy)phenyl-Gruppen zur Löslichkeitsförderung und drei *tert*-Butyl(3-phenoxypropyl)carbamate-Gruppen. Letztere liefern mit Boc-geschützten Aminen die Möglichkeit die offenen, isomeren Wagenrad Vorläufer anhand ihrer unterschiedlichen Polaritäten zu trennen. Im symmetrischen Isomer gleichen sich die Dipolmomente auf Grund der gleichmäßigen Anordnung aus. Für das unsymmetrische Isomer ist dies nicht der Fall. Außerdem besteht an den geschützten Aminen die Möglichkeit zur Funktionalisierung am Radkranz der Wagenräder. Ähnlich wie bei *Sterzenbach* kann hier eine Amidfunktion

eingbracht werden und untersucht werden, ob die Amidgruppen einen Einfluss auf das Aggregationsverhalten der Wagenräder in Lösung besitzen.

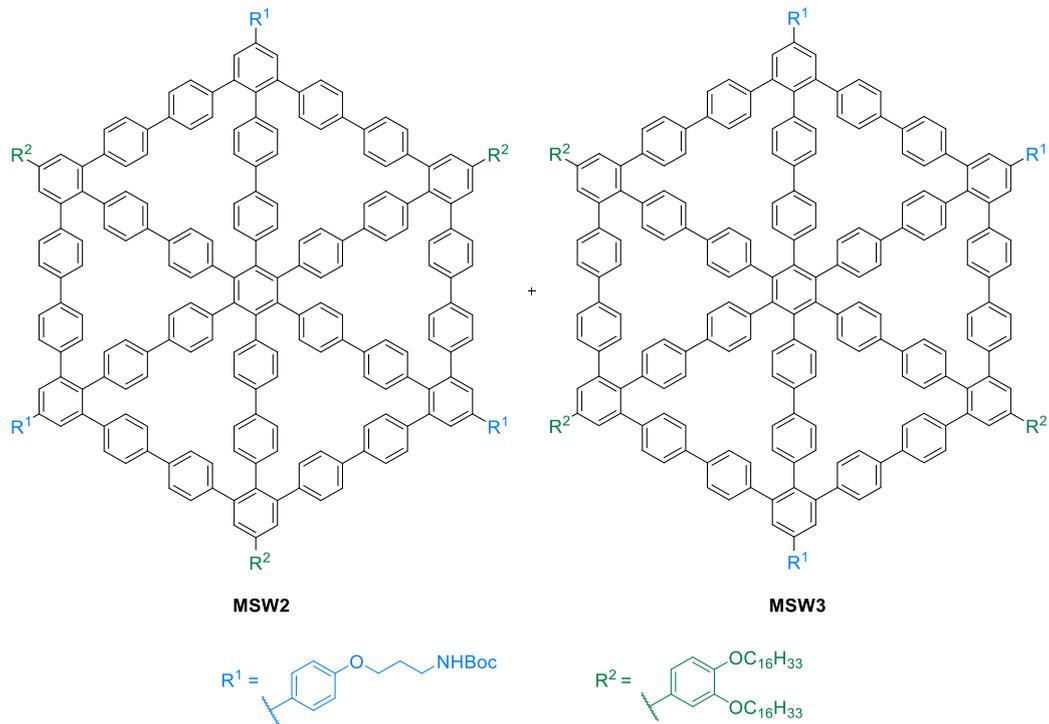
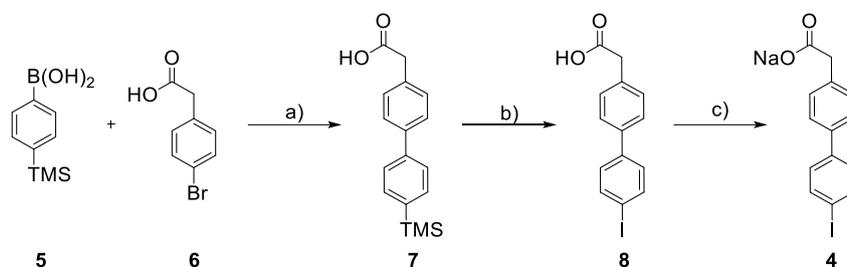


Abbildung 22: Zielstrukturen der beiden isomeren Wagenräder welche über die Synthesestrategie von *Sterzenbach* generiert werden sollen.

MSW2 und **MSW3** und daraus mögliche funktionalisierte MSWs sollen außerdem auf ihr Selbstassemblierungsverhalten auf HOPG an der Fest/Flüssig-Grenzfläche mittels STM untersucht werden.

4 Synthese der Speiche

Die Synthese des Speichensegments, welches für alle hier vorgestellten Wagenräder identisch ist, ist bereits literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift von *Idelson et al.* hergestellt.^[95]

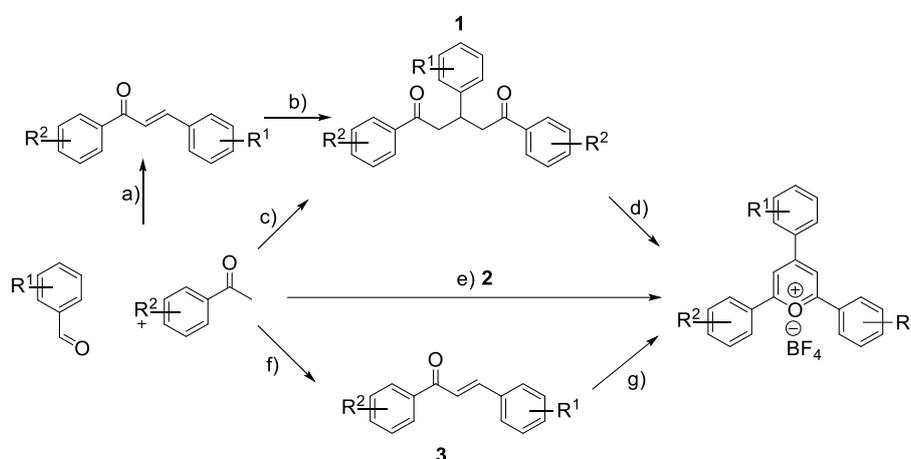


Schema 13: a) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, K_2CO_3 , $\text{H}_2\text{O}/\text{Toluol}$ (1/2), $88\text{ }^\circ\text{C}$, 3 d, 82 %; b) $0\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min, ICl , RT, 2 h, 70 %; c) MeOH , NaOMe , RT, 2 h, quant.

Zunächst beginnt die Syntheseroute mit den kommerziell erhältlichen Bausteinen **5** und **6**, welche in einer Pd-katalysierten *Suzuki-Miyaura*-Kupplung^[106,107] zu Baustein **7** reagieren. **7** konnte säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt werden. Anschließend wurde in einer TMS-Iod-Austauschreaktion **7** zu **8** umgesetzt, welches durch eine *pseudo*-Umkristallisation aufgereinigt wurde. Im letzten Schritt wurde mittels Natriummethanolat das Natriumsalz **4** hergestellt. Somit ist das Speichensegment für die hier vorgestellten Phenylen-basierten Wagenräder über drei Stufen in guten Ausbeuten zugänglich.

5 Pyryliumsalze als Grundbausteine

Pyryliumsalze bilden einen wichtigen Grundbaustein für die Konstruktion von organischen, makrozyklischen Strukturen.^[108] Sie bestehen aus einem sechsfachen, kationischen Heterozyklus, dessen positive Ladung delokalisiert ist. Durch katalysatorfreie Kondensationsreaktionen mit Natriumphenylacetaten können Pyryliumsalze unter anderem in 1,2,3,5-Tetraarylbenzol Derivate überführt werden. Diese bilden wegen ihrer starren Struktur und den definierten Winkeln gute Grundgerüste für Makrozyklen wie molekulare Speichenräder^[41], Rotaxane^[109] oder Bicyclophane^[110]. Pyryliumsalze selber eignen sich unter anderem als gute Lichtemitter^[111] und Photokatalysatoren^[112,113].



Schema 14: Die drei Hauptwege für die Synthese eines Pyryliumsalzes mit BF_4^- als Gegenion. Für Weg 1 gibt es zwei Möglichkeiten das 1,5-Diketon zu bilden: a) zunächst Bildung des Michaelakzeptors durch Zugabe eines Äquivalents Keton; b) Bildung des 1,5-Diketons durch Zugabe des zweiten Äquivalents Keton; c) direkte Bildung des 1,5-Diketons ohne Isolation des Michaelakzeptors; d) Bildung des Pyryliumsalzes durch Zugabe eines Hydridfängers. Für Weg 2: e) direkter Syntheseweg; Für Weg 3: f) Bildung des Michaelakzeptors; g) Bildung des Pyryliumsalzes durch die Zugabe eines weiteren Äquivalents des Ketons. Die Reste R^2 müssen bei Verwendung unterschiedlicher Ketone nicht identisch sein.

Für die Synthese von Pyryliumsalzen sind drei Hauptwege möglich. Bei den häufigsten in der Literatur bekannten Pyryliumsalzen handelt es sich um 2,4,6-Triarylpyryliumsalz Derivate. Der Syntheseweg 1 (s. Schema 14) verläuft über das 1,5-Diketon. Hier wird wahlweise der Aldehyd direkt mit zwei Äquivalenten (1c) oder zunächst nur mit einem Äquivalent Keton (1a) unter basischen Bedingungen umgesetzt. Die Zugabe von zwei Äquivalenten Keton (1c) liefert das 1,5-Diketon in einem Syntheseschritt. Möglich ist die Synthese des 1,5-Diketons auch über den Michaelakzeptor durch die Zugabe von nur einem Äquivalent Keton (1a). Wird der Michaelakzeptor als Zwischenstufe isoliert und aufgereinigt, werden Nebenreaktionen vermieden und die Ausbeute ggf. erhöht. Allerdings ist diese Variante auch zeitintensiver als die direkte Synthese des 1,5-Diketons. Der Ringschluss des Pyryliumsalz Vorläufers (1d) erfolgt durch die Zugabe von Triphenylmethanol oder Chalkon, als Hydridfänger, und auch das

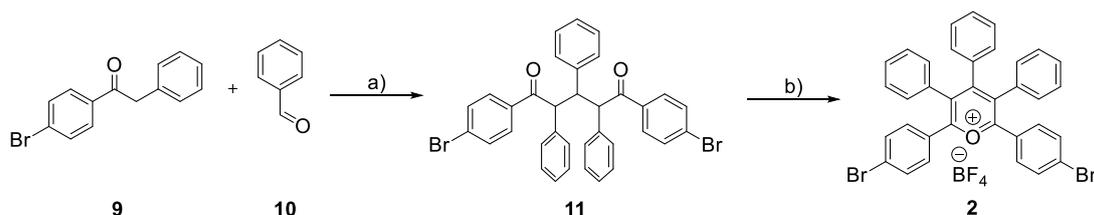
Gegenion wird erst im zweiten Schritt zugesetzt (z.B. HBF_4^\ominus). Dieser Syntheseweg liefert in der Theorie von allen drei die höchste Ausbeute.^[108] Eine zweite Option zur Pyryliumsalz Synthese ist der direkte Syntheseweg 2. Hier wird wieder der Aldehyd mit zwei Äquivalenten Keton umgesetzt und zusätzlich das Gegenion von Beginn an hinzugegeben (z.B. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$). Für diesen Syntheseweg sind hohe Temperaturen notwendig, weshalb häufig unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Außerdem dient der, während der Reaktion entstehende, Michaelakzeptor ebenfalls als Hydridfänger. Dadurch kann die Hälfte des Michaelakzeptors nicht weiter zum Pyryliumsalz reagieren, weshalb eine Ausbeute höher als 50 % nicht möglich ist.^[114] Der letzte Syntheseweg 3 verläuft über den Michaelakzeptor, in dem der Aldehyd zunächst nur mit einem Äquivalent Keton unter basischen Bedingungen umgesetzt wird (3f). Erst im zweiten Schritt erfolgt die Zugabe des zweiten Äquivalents des Ketons und des Gegenions (3g). Dadurch ist es möglich auch unsymmetrische Pyryliumsalze zu synthetisieren. Allerdings reagiert der Michaelakzeptor, wie für Syntheseweg 2, ebenfalls als Hydridfänger, weshalb auch hier eine Ausbeute höher als 50 % nicht möglich ist.^[115] Während meiner Arbeit zu Phenylen-basierten molekularen Speichenrädern, fanden die Synthesewege eins und zwei Anwendung.

6 Phenylen-basiertes Wagenrad MSW1

Die Synthese des Speichenrads **MSW1** beruht auf der Synthesestrategie von *Idelson et al.*^[95], verläuft allerdings, anders als bisher, über ein fünffach Phenylen substituiertes Pyryliumsalz. Dies führt zu einem komplett Phenylen-basierten Wagenrad ohne löslichkeitsfördernde Alkoxyketten. Infolge der fünffachen Substitution am Pyryliumsalz besitzt das gewünschte Wagenrad insgesamt sieben Hexaphenylbenzol Einheiten. Eine in der Mitte, entstanden durch die [2+2+2]-Cyclotrimerisierung und sechs am Radkranz, ausgehend vom fünffach substituiertem Pyryliumsalz. Die Synthese des Pyryliumsalzes mit fünffacher Substitution geschah im Arbeitskreis *Höger* zum ersten Mal.

6.1 Synthese & Charakterisierung von MSW1

Die Synthese des fünffach substituiertem Pyryliumsalz **2** war nicht über den direkten Syntheseweg möglich, sondern erfolgte über die Synthese des Diketons **11** (s. Schema 15).



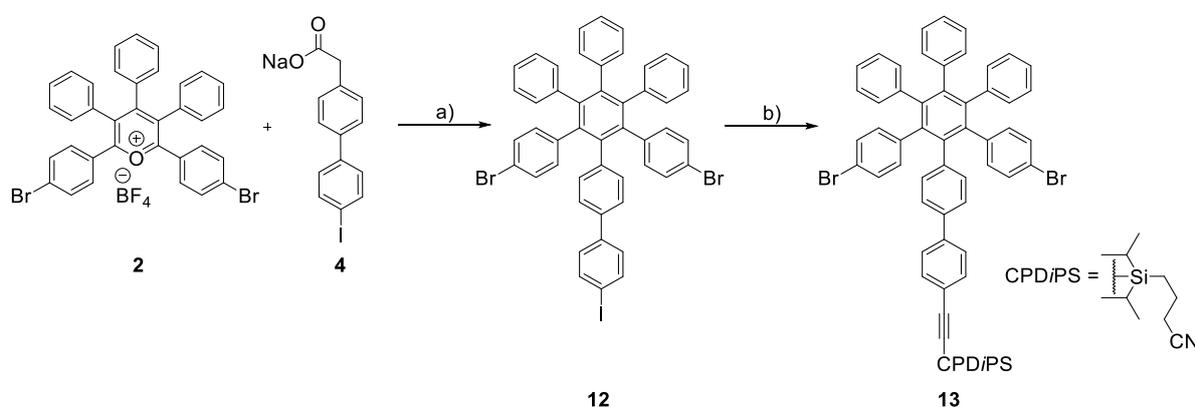
Schema 15: a) KOH, EtOH, RT, 4 d, 61 %; b) Ph₃COH, Essigsäureanhydrid, 60 °C, 10 min, dann: HBF₄ (48 % aq.), 120 °C, 15 min, dann: 100 °C, 2 d, ca. 82 %.

Die Synthese des Diketons **11** stellte sich zunächst als schwierig heraus. Es wurden verschiedene Reaktionsbedingungen angelehnt an *Liao et al.*^[116] und *Fortage et al.*^[117] untersucht (Tabelle 1). Die Verwendung von NaOH als Base führte zu keinem Erfolg. Ebenso blieb das Mörsern beider Edukte, anschließendes Refluxieren und die Verwendung des Isopropanol/H₂O Lösungsmittelgemischs ohne Erfolg. Erste Ergebnisse lieferte ein Gemisch aus H₂O und MeOH mit KOH als Base, welches refluxiert wurde. Doch erst die Verwendung von EtOH und KOH lieferte **11** mit 61 % in guter Ausbeute.

Tabelle 1: Zusammenfassung verschiedener Reaktionsbedingungen zur Synthese von **11**.

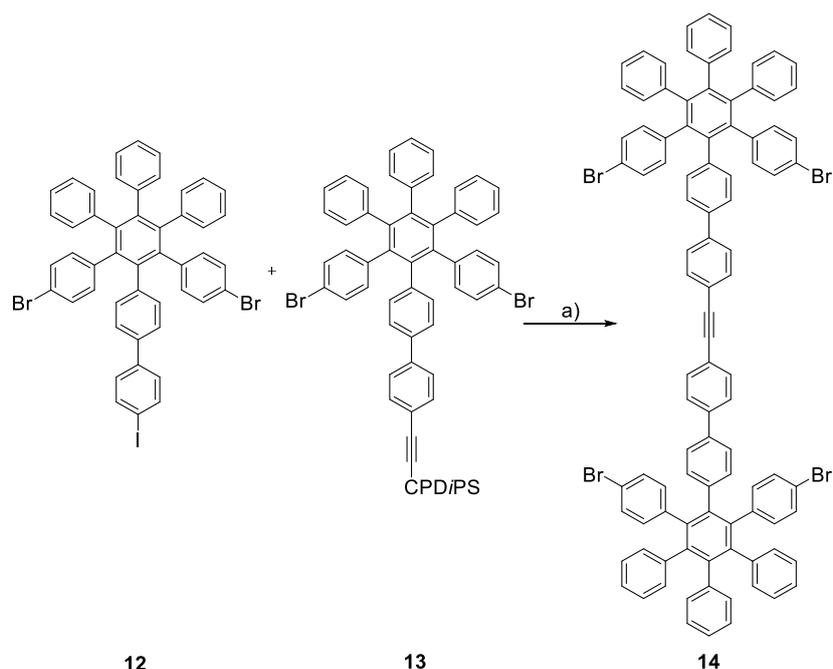
Ansatz	Lösungsmittel + Base	Temperatur + Zeit	Ausbeute
1	EtOH + NaOH	Reflux + 18 h	0 %
2	MeOH + KOH	Mörsern dann Reflux + 2 d	1 %
3	Isopropanol/H ₂ O (2/1) + KOH	Reflux + 18 h	0 %
4	H ₂ O/MeOH (5/4) + KOH	Reflux + 18 h	26 %
5	H ₂ O/MeOH (5/4) + KOH	Reflux + 40 h	32 %
6	EtOH + KOH	RT + 4 d	61 %

Das Pyryliumsalz konnte nun unter Verwendung von Ph₃COH als Hydridfänger in Essigsäureanhydrid hergestellt werden.^[117] Anschließend wurde es abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Allerdings war es nicht möglich, **2** vollständig sauber zu erhalten, weshalb für den Schritt von **11** zu **2** die Ausbeute nur auf ca. 82 % abgeschätzt werden kann. Darauf erfolgt eine *Zimmermann-Fischer*^[118] Kondensationsreaktion mit der Speiche **4** zu Radkranzbaustein **12** (s. Schema 16).



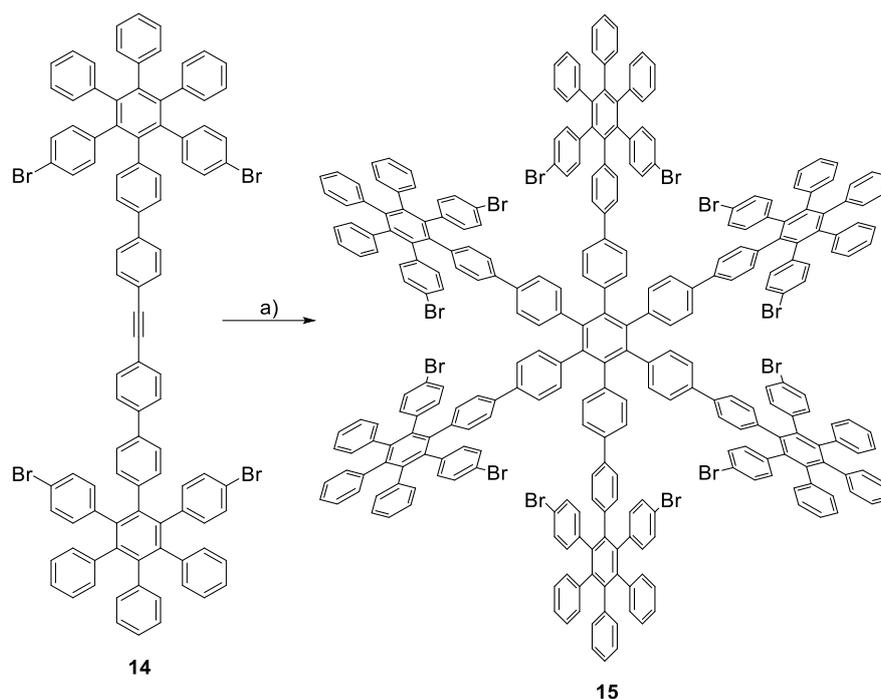
Schema 16: a) 4-(Trifluoromethyl)benzoesäureanhydrid, 5 h, 170 °C, 28 %; b) PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, PPh₃, CPD/PS-Acetylen, THF/Piperidin (1/2), RT, 18 h, 91 %.

12 wurde im darauffolgenden Schritt in einer *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung zu **13** umgesetzt. Bei der *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion handelt es sich um eine Palladiumkatalysierte C-C-Kreuzkupplungsreaktion, zwischen einem Arylhalogenid und einem endständigen Alkin.^[119] Als Kupplungsreagenz diente ein einseitig CPD/PS-geschütztes Acetylen. Diese Schutzgruppe erhöht die Polarität von **13**, wodurch das Produkt von möglichen Nebenprodukten oder Edukt abgetrennt werden kann.^[120] Umsetzungen von **12** mit TMS- oder TPS-Acetylen lieferten kein gewünschtes *Sonogashira*-Produkt. **13** konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 91 % erhalten werden.



Schema 17: a) TBAF, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, CuI, THF/Piperidin (1/2), 18 h, RT, 71 %.

12 und **13** wurden im nächsten Schritt in einer erneuten Pd-katalysierten *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung zu **14** umgesetzt. Als Base wurde Piperidin verwendet und THF als Lösungsmittel. Mit der Zugabe von TBAF wurde **13** *in-situ* entschützt und als endständiges Acetylen direkt umgesetzt. Dadurch ließen sich Nebenprodukte, wie das Produkt der *Glaser*-Kupplung, vermeiden. Auf Grund der schlechten Löslichkeit von **14**, konnte eine Aufreinigung mittels recGPC nicht stattfinden. Stattdessen wurde **14** in THF aufgenommen, aus DCM ausgefällt und mit THF gewaschen. Eine anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (DCM) lieferte **14** in 71 % Ausbeute.



Schema 18: a) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Toluol, 5 h, 88 °C, 54 %.

Der Makrozyklusvorläufer **15** wurde in einer [2+2+2]-Cyclotrimerisierung aus dem hantelförmigen Baustein **14** synthetisiert. In dieser Co-katalysierten Reaktion kommt es zur Bildung eines zentralen Phenylen-Rings aus drei Acetylen-Bausteinen (s. Schema 23). Das Reaktionsgemisch wurde bei 88 °C in Toluol gerührt und der Reaktionsumsatz mittels aGPC beobachtet. Nach 3.5 h war ein deutlicher Umsatz zu erkennen (s. Abbildung 23). Um das Edukt-Produkt Verhältnis weiter in Richtung Produkt zu verbessern, wurde die Reaktion insgesamt 5 h gerührt. Das Rohprodukt wurde anschließend mittels recGPC aufgereinigt. **15** konnte in einer Ausbeute von 54 % erhalten werden.

Der Vergleich der beiden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **14** und **15** zeigt eine Hochfeldverschiebung der aromatischen Signale (s. Abbildung 24). Außerdem fallen die einzelnen Signale für **15** näher zusammen und bilden Multipletts, wodurch eine genaue Zuordnung der Signale erschwert wird. Die Hochfeldverschiebung der aromatischen Signale wird aus der Struktur von **15** verstanden: alle Protonen liegen nun im Anisotropiekegel benachbarter Aromaten. Charakteristisch ist das Verschwinden des Acetylen-Signals im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **14** (s. Abbildung 52) zu **15** (s. Abbildung 54). Bei **14** ist das Signal bei 90.1 ppm ($^{13}\text{C-NMR}$, 500 MHz, CDCl_3) noch zu erkennen, wohingegen bei **15** kein Signal in diesem Bereich vorhanden ist.

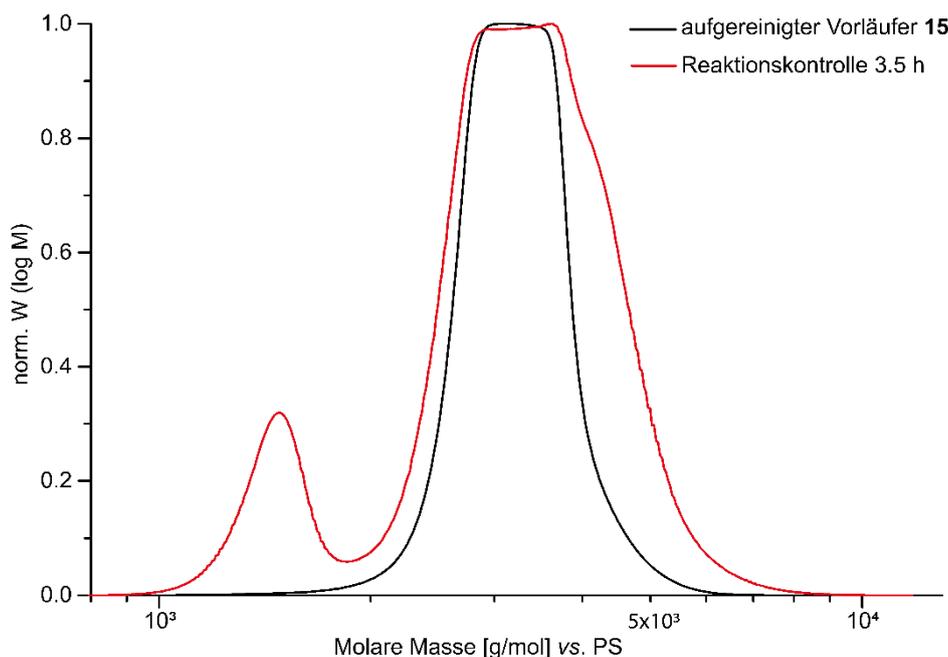


Abbildung 23: Molmassenverteilung der GPC-Analysen des Rohprodukts nach 3.5 h (Rot) und des isolierten Makrozyklus Vorläufers **15** (Schwarz). Das Signal der roten Kurve (bei ca. 1480 g/mol) entspricht dem Edukt **14**. Die flachen und breiten Maxima beider Kurven sind auf eine Übersättigung des Detektors zurückzuführen.

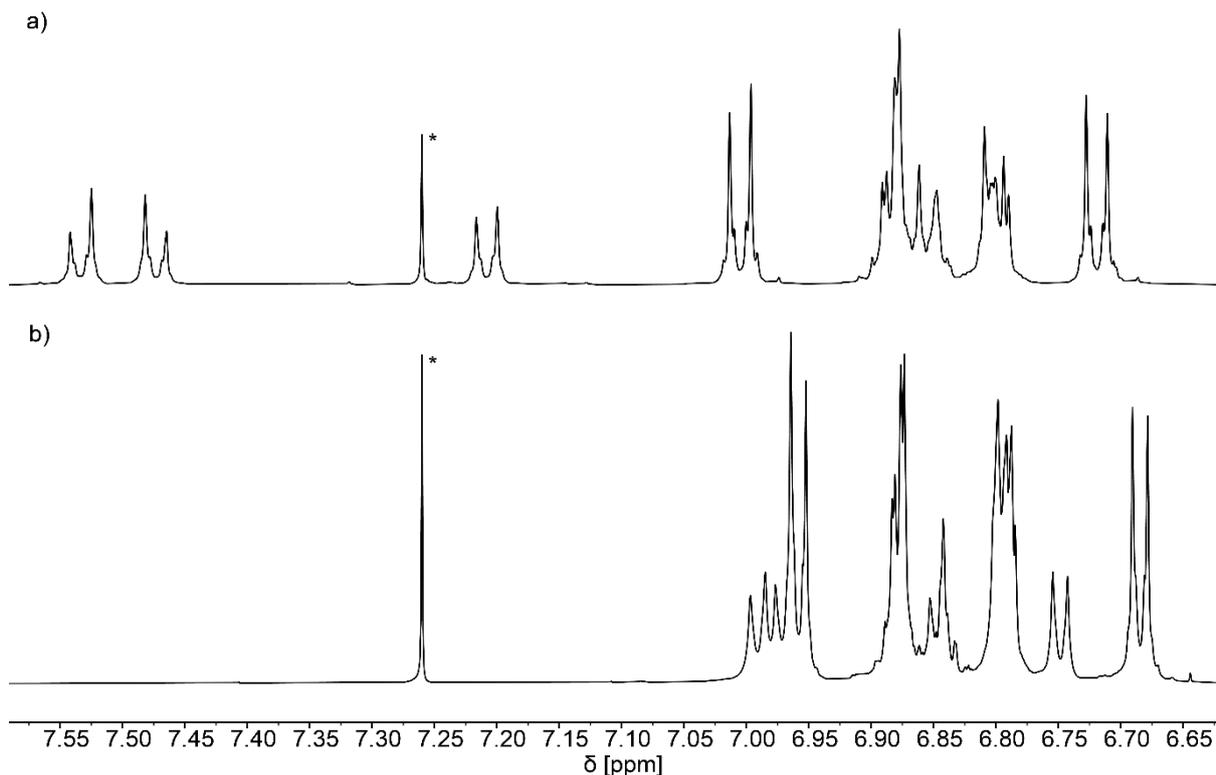


Abbildung 24: Ausschnitt des aromatischen Bereichs der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) **14** (500 MHz, CDCl_3) und b) **15** (700 MHz, CDCl_3).

Die Massenspektrometrie hingegen lieferte mittels UltrafleXtreme MALDI-TOF-Verfahren einen eindeutigen Nachweis für **15**. 4677.5 m/z konnte als Hauptsignal für $[\text{M}]^+$ ermittelt werden, sowie wenige, sehr kleine weitere Signale für Addukte.

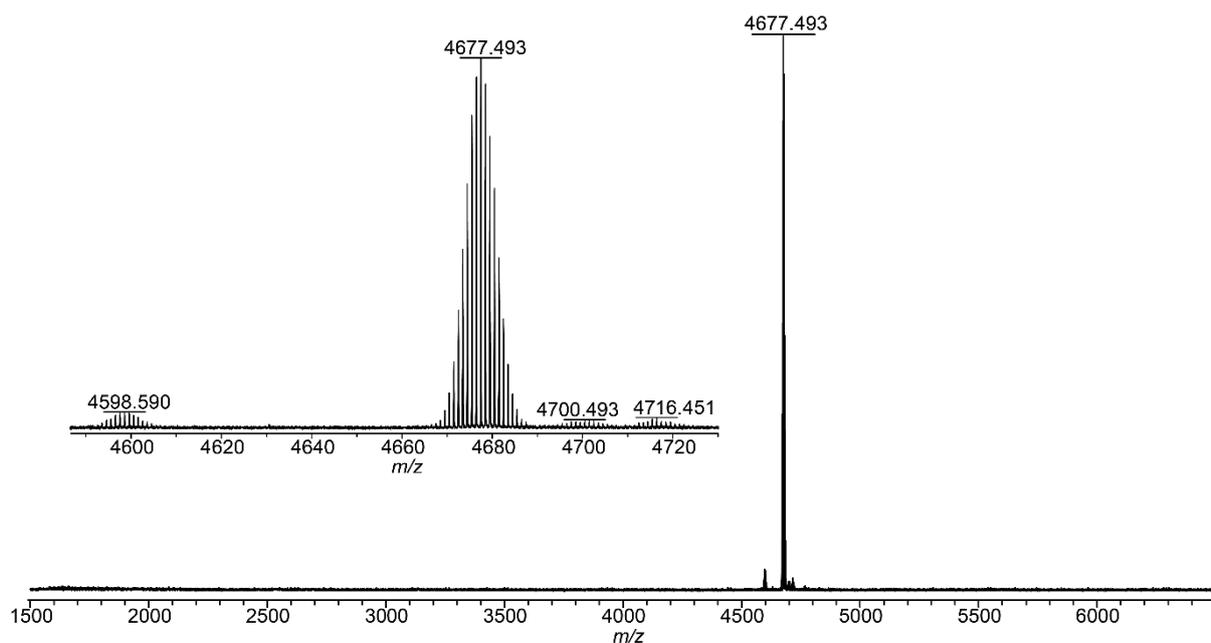
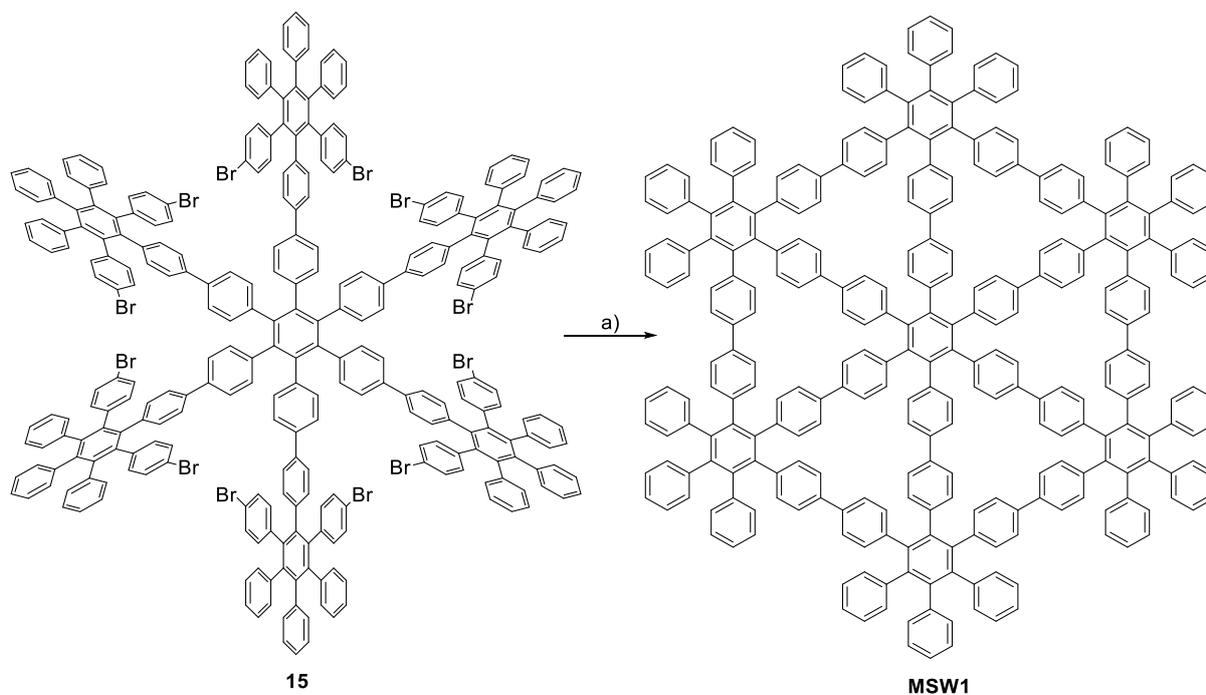


Abbildung 25: MALDI-Spektrum (Matrix: DCTB) der massenspektrometrischen Untersuchung von **15**. Mögliche Zuordnung der Signale: gefunden: 4755.4 m/z [M+Br]⁺, berechnet: 4756.4 m/z; 4700.5 m/z [M+Na]⁺, berechnet: 4700.5 m/z; 4677.5 m/z [M]⁺, berechnet: 4677.5 m/z; 4599.6 m/z [M-Br+H]⁺, berechnet: 4599.6 m/z.

In der abschließenden *Yamamoto*-Kupplung wurde **15** in einem Mikrowellen-Reaktor^[121] umgesetzt und **MSW1** in einer Ausbeute von 60 % erhalten. Diese Reaktionsbedingungen sind im Arbeitskreis *Höger* bereits etabliert und zeigten schon bei vorrangegangenen Arbeiten Erfolg.^[122]



Schema 19: a) Ni(COD)₂, 2,2'-Bipyridin, COD, THF, Mikrowellen-Reaktor, 120 °C, 12 min, 60 %.

Die Aufreinigung von **MSW1** gestaltete sich zunächst sehr schwierig. Da **MSW1** auf Grund fehlender Alkoxyketten sehr schlecht löslich ist, war es nicht möglich, Katalysatorreste über eine Filtersäule abzutrennen. Außerdem war eine Aufreinigung mittels recGPC nicht möglich, wodurch Edukt oder Nebenprodukte hätten abgetrennt werden können. Deshalb wurde nach der Reaktion zunächst das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der zurückgebliebene schwarze Feststoff mit DCM und MeOH versetzt. Die schwarze Suspension wurde abfiltriert und der Feststoff mit MeOH und THF gewaschen. Mittels massenspektrometrischer Untersuchung (UltrafleXtreme MALDI-TOF-Verfahren) konnte nachgewiesen werden, dass **MSW1** im Feststoff und nicht im Filtrat enthalten war. Zu dem Feststoff wurde anschließend 1,1,2,2-Tetrachlorethan gegeben und die Suspension refluxiert, wodurch **MSW1** in der Hitze gelöst wurde. Die Suspension wurde noch warm filtriert, sodass die unlöslichen Katalysatorreste im Filter zurückblieben und **MSW1** über das Filtrat isoliert werden konnte. Ein Nachweis mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie blieb, wegen der schlechten Löslichkeit, erfolglos. Es sind lediglich zwei Multipletts (Integralverhältnis: 1/3) zu erkennen, deren Intensität sehr gering ist (s. Abbildung 26). Auch eine $^1\text{H-NMR}$ spektroskopische Untersuchung bei höherer Temperatur lieferte keine schärferen Signale. Ebenso blieb eine Untersuchung mittels aGPC infolge der schlechten Löslichkeit erfolglos.

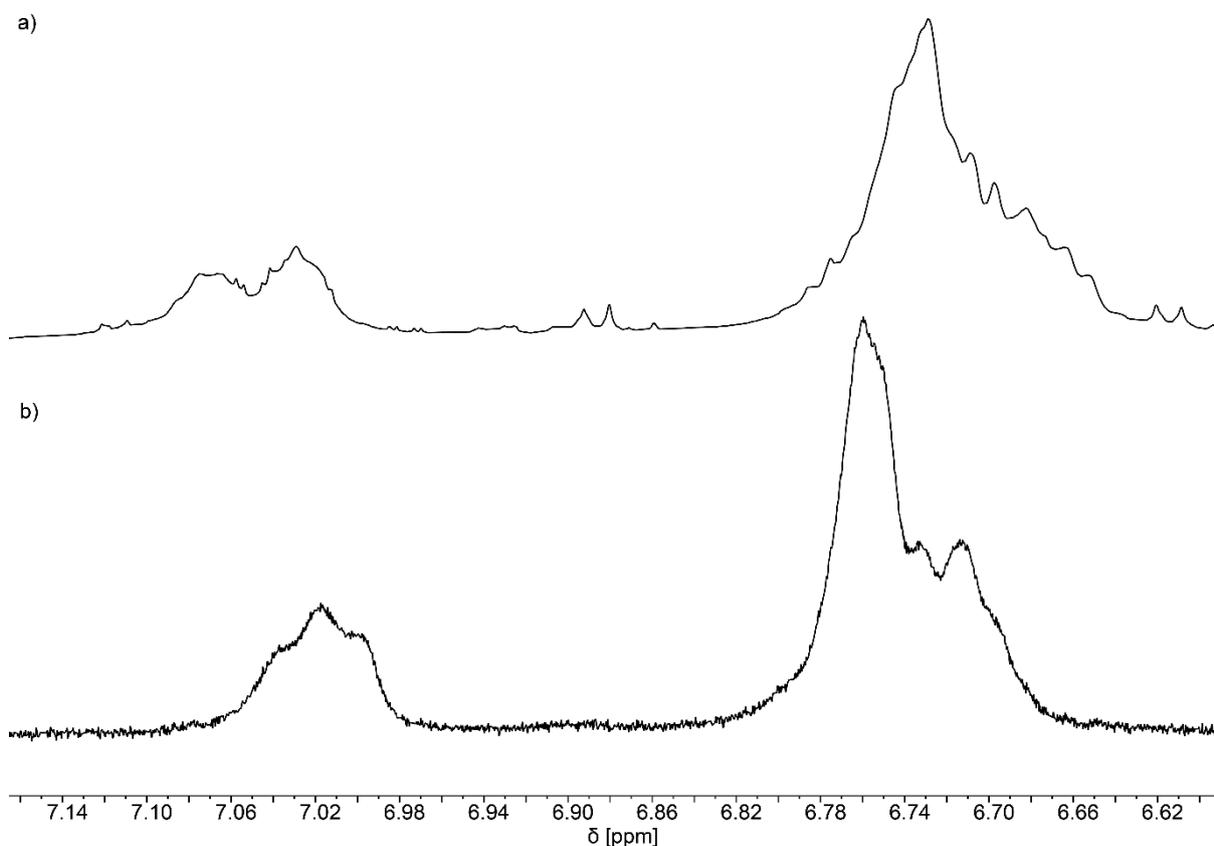


Abbildung 26: Ausschnitt des aromatischen Bereichs der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **MSW1** bei a) RT (700 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) und b) 80 °C (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$).

Die schlechte Löslichkeit von **MSW1** und die daraus resultierenden breiten Multipletts des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sind vermutlich zurückzuführen auf die stark gehinderte Rotation der Phenylyene sowie eine mögliche Aggregation der Moleküle. Dieses Verhalten konnte trotz der geringen Konzentration und der hohen Temperatur nicht überwunden werden. Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, waren Löslichkeit und Aggregation erwartete Probleme für **MSW1**.

Mit Hilfe der Massenspektrometrie konnte **MSW1** allerdings nachgewiesen werden. Der durch das UltrafleXtreme MALDI-TOF-Verfahren gemessene höchste Peak bei 3719.5 m/z konnte dem $[\text{M}+\text{H}]^+$ Hauptsignal zugeordnet werden.

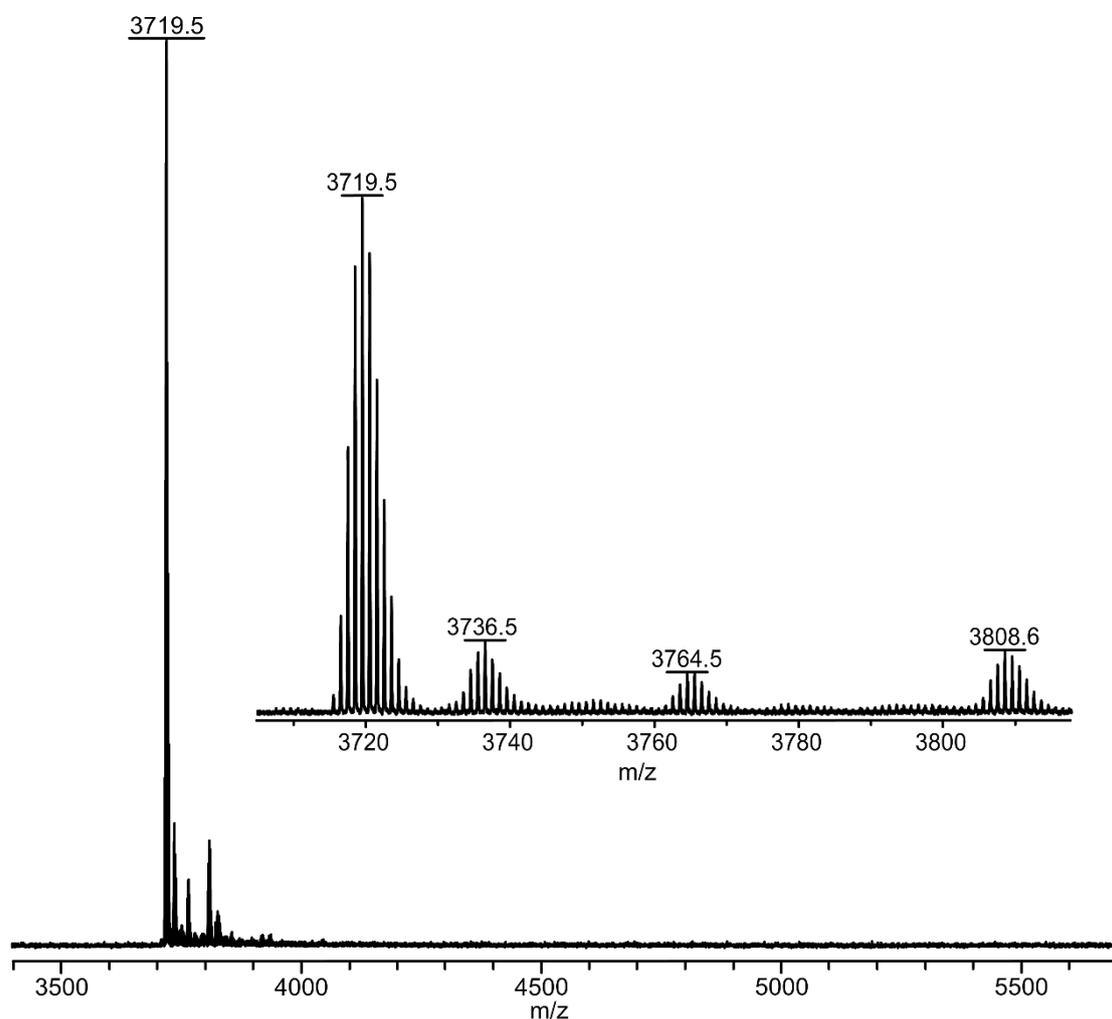


Abbildung 27: Ergebnis der MALDI-Spektrometrie von **MSW1**. Gezeigt wird eine Übersicht und ein Ausschnitt des Spektrums. Vorgeschlagene Zuordnung der Signale: gefunden: 3719.5 m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$, berechnet: 3719.5 m/z; gefunden: 3736.5 m/z $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, berechnet: 3736.5 m/z.

6.2 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von MSW1

Das isolierte Wagenrad **MSW1** wurde im Anschluss mittels STM untersucht. Diese Arbeit wurde von *Hofmeister* aus der Arbeitsgruppe *Jester* durchgeführt.

Die Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens von **MSW1** an der Fest/Flüssig-Grenzfläche zeigen, dass bei einer Konzentration von 1×10^{-5} M selbstassemblierte Monolagen auf HOPG ausgebildet werden. Zu erkennen ist außerdem, dass einige Bereiche des aromatischen Grundgerüsts heller erscheinen als andere. Diese Unterschiede im Kontrast führen dazu, dass einige Phenylringe dunkler erscheinen oder gar nicht zu sehen sind. Die Kontrastunterschiede entstehen durch zwei unterschiedliche Orientierungen der Phenylringe. Zum einen können die Phenylringe parallel zur Oberfläche ausgerichtet sein, zum anderen können sie aber auch gekippt sein. Für die gekippten Phenylringe ist der Abstand zur HOPG-Oberfläche kürzer und sie ragen zudem höher von der Oberfläche heraus. Während den STM-Messungen kann diese Orientierung mit einem geringeren Tunnelwiderstand korrespondieren, wodurch im Bild hinterher ein hellerer Bereich zu erkennen ist. Durch die Neigung einiger Phenylringe werden außerdem die parallel ausgerichteten Phenylringe weiter von der Oberfläche angehoben. Dadurch sind sie wahrscheinlich von der leitenden Oberfläche entkoppelt, was in einem höheren Tunnelwiderstand resultiert und dieser Bildbereich dunkler erscheint.^[101] Die Phenylringe im Zentrum der Hexaphenylbenzol Einheiten sind z.B. nicht in der Lage, eine gekippte Orientierung anzunehmen. Daher erscheinen diese Phenylringe dunkler. Die Biphenyl-Einheiten der Speichen hingegen können um ihre Bindungen rotieren und somit auch eine gekippte Orientierung annehmen. Diese Einheiten erscheinen daher im STM-Bild heller.

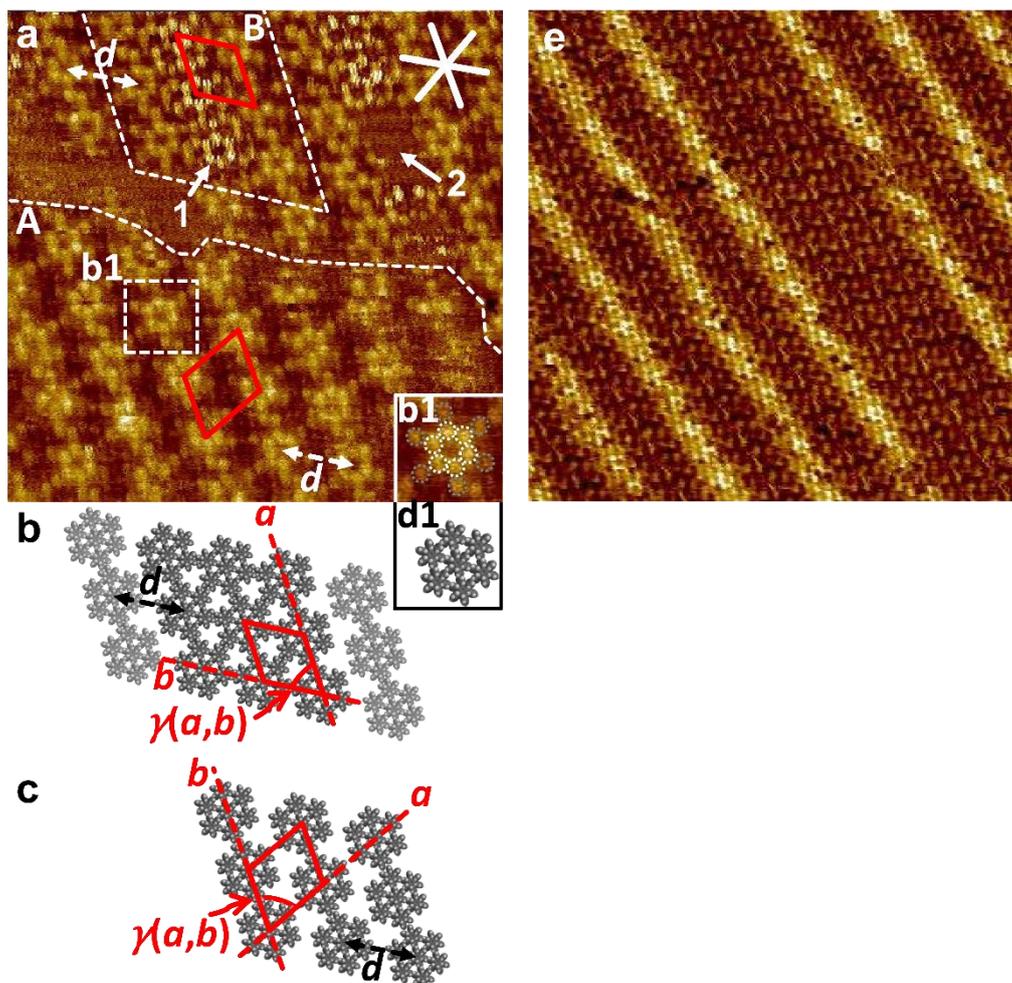


Abbildung 28: (a) STM-Bild von **MSW1**, $c = 10^{-5}$ M in TCB, $I_t = 30$ pA, $V_s = -1.85$ V, 30×30 nm², getempert auf der HOPG-Oberfläche für 20 s bei 80 °C; (b) Supramolekulares Modell von **MSW1** aus Abschnitt B, $a = (3.8 \pm 0.2)$ nm, $b = (3.6 \pm 0.2)$ nm und $\gamma(a, b) = (60 \pm 1)^\circ$; (c) Supramolekulares Modell von **MSW1** aus Abschnitt A, $a = (4.3 \pm 0.2)$ nm, $b = (3.9 \pm 0.2)$ nm und $\gamma(a, b) = (67 \pm 1)^\circ$; (e) STM-Übersichtsbild von **MSW1**, $c = 10^{-6}$ M in TCB, $I_t = 101$ pA, $V_s = -1.17$ V, 70×70 nm², getempert auf der HOPG-Oberfläche für 20 s bei 80 °C. Die Einheitszelle und Winkel sind in Rot eingezeichnet; die weißen Linien zeigen die HOPG-Hauptachsen an.

In Abbildung 28 sind in Rot die Einheitszellen eingezeichnet mit den Gitterparametern für Abschnitt A $a = (4.3 \pm 0.2)$ nm, $b = (3.9 \pm 0.2)$ nm und $\gamma(a, b) = (67 \pm 1)^\circ$ und für Abschnitt B $a = (3.8 \pm 0.2)$ nm, $b = (3.6 \pm 0.2)$ nm und $\gamma(a, b) = (60 \pm 1)^\circ$. Die Moleküle liegen entlang der HOPG-Hauptachsen und verzahnen trotz fehlender Ketten miteinander. In Abschnitt A kommt es, wie im Modell c gut sichtbar, zu einer Verzahnung entlang einer Hauptachse. Bildbereich b1 zeigt ein Einzelmolekül und d1 das entsprechende Modell dazu. Dieser Bildausschnitt kann als weiterer Strukturnachweis angesehen werden, da alle Einheiten sichtbar sind und das Molekül geschlossen vorliegt. Im unteren Bereich des Bildausschnitts ist außerdem die Verzahnung der Moleküle entlang einer Hauptachse gut sichtbar. Mit d ist der Abstand zwischen den einzelnen Molekülreihen eingezeichnet. Dieser beträgt ca. 4 nm. In Abschnitt B findet man ein anderes Polymorph. Die drei Molekülreihen liegen enger beieinander und der Abstand zwischen den einzelnen Reihen ist kleiner als d . Diese drei engeren Reihen

verzahnen nach demselben Muster wie in Abschnitt A. Auffällig ist aber, dass die mittlere Reihe heller erscheint als die beiden äußeren (markiert mit 1). Dieser Kontrastunterschied könnte dadurch entstehen, dass die äußeren beiden Reihen die Moleküle in der Mitte etwas hochdrücken, abschließend geklärt ist dieses Phänomen aber noch nicht. Diese Art der Selbstassemblierung kommt nicht nur in kleineren Abschnitten wie in B vor, sondern auch über einen größeren Bereich, wie im Übersichtsbild e zu sehen ist. Der mit 2 markierte Bereich zeigt eine Fehlstelle auf.

Mit **MSW1** (und auch schon mit **MSW-IX**) konnte eine neue Art der Interdigitation gezeigt werden. Die bisherigen im Arbeitskreis Höger synthetisierten Moleküle besaßen löslichkeitsfördernde Alkoxyketten oder Dendron Einheiten.^[103,104] Diese Ketten liegen normalerweise auf den Hauptachsen und es kommt zu einem Bienenwabennmuster. Die Ketten geben also die Packung auf der HOPG-Oberfläche vor. Da **MSW1** überhaupt keine Alkoxyketten besitzt, orientieren sich die Moleküle selbst entlang den Hauptachsen. Sie bilden trotz fehlender Ketten eine eng vernetzte Monolage.

6.3 Optische Eigenschaften

MSW1 wurde außerdem auf die optischen Eigenschaften untersucht. In Abbildung 29 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **MSW-IX** und **MSW1** zu sehen. Alle Spektren wurden in Chloroform bei RT aufgenommen. Die Absorptionsmaxima beider MSWs unterscheiden sich leicht. Für **MSW1** und **MSW-IX** liegen jeweils eine Bande und eine Schulter vor. Bei **MSW1** ist das Maximum bei $\lambda = 283.8$ nm und die Schulter langwellig verschoben bei ca. $\lambda = 298$ nm zu sehen. Für **MSW-IX** liegt das Maximum bei $\lambda = 300$ nm. Somit liegt die Schulter von **MSW1** genau im Bereich des Maximums von **MSW-IX**. **MSW-IX** weist außerdem eine Schulter auf, die kurzwellig verschoben bei ca. $\lambda = 284$ nm zu erkennen ist. Die Emissionsspektren spiegeln dieses Verhalten wider. Es ist ein nahezu identisches Maximum bei $\lambda = 383$ nm für **MSW1** und $\lambda = 384.5$ nm für **MSW-IX** zu erkennen. Allerdings ist für **MSW1** eine Schulter im Bereich von ca. $\lambda = 373$ nm und für **MSW-IX** bei $\lambda = 400$ nm zu erkennen. Auf Grund der leicht unterschiedlichen Absorptionsmaxima beider MSWs ist die Stokes-Verschiebung ebenfalls leicht unterschiedlich. Für **MSW1** beträgt sie 100 nm, für **MSW-IX** 84.5 nm. Die Absorption im Bereich von ca. $\lambda = 300$ nm und die Emission von ca. $\lambda = 400$ nm entsprechen den Erwartungen.

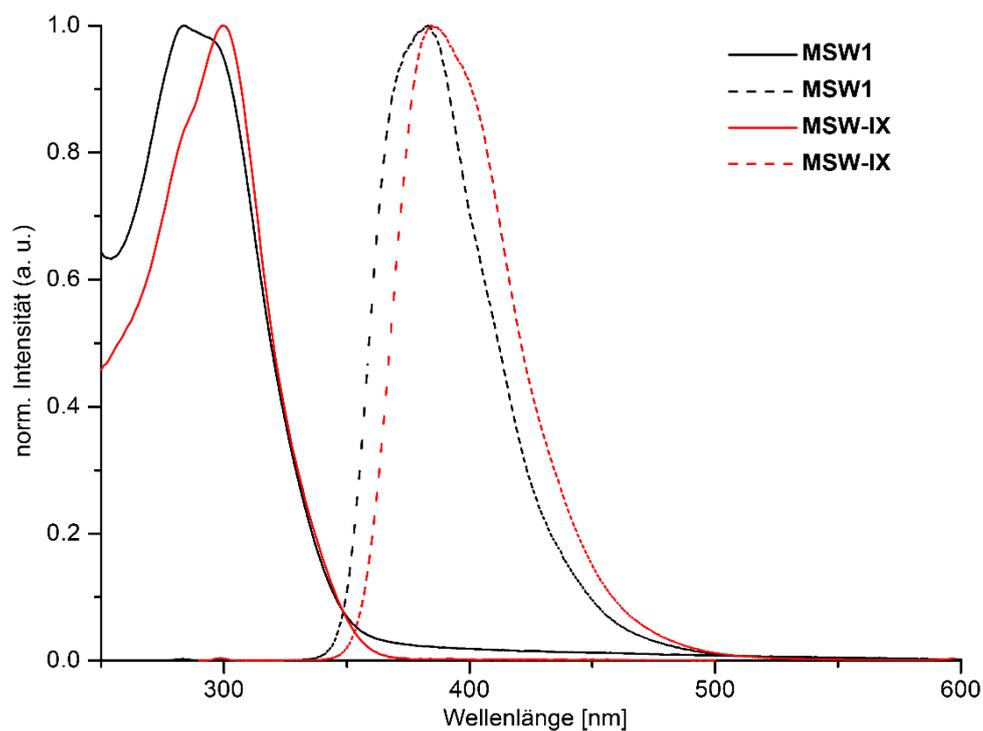


Abbildung 29: Optische Untersuchung der Wagenräder **MSW1** und **MSW-IX** in CHCl_3 bei RT. Die Maxima der UV/Vis-Absorptionsspektren (durchgezogene Linien) liegen bei: **MSW1** 283.8 nm und 298 nm; **MSW-IX** 300 nm. Die Maxima der Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) liegen bei: **MSW1** 383 nm; **MSW-IX** 384.5 nm.

7 Weitere Phenylen-basierte Wagenräder MSW4 & MSW5

Die Synthese von **MSW1** zeigte, dass es möglich ist, ein Phenylen-basiertes Wagenrad zu synthetisieren dessen Syntheseroute über ein fünffach Phenylen-substituiertes Pyryliumsalz verläuft. Dadurch besteht das Wagenrad final aus insgesamt sieben Hexaphenylbenzol Einheiten. Da **MSW1** schlecht löslich ist, war es das Ziel, weitere MSWs zu synthetisieren die auf dem gleichen Strukturmotiv basieren wie **MSW1**, aber löslichkeitsfördernde Gruppen besitzen. **MSW4** besteht daher aus dem gleichen Grundgerüst wie **MSW1**. Um die Löslichkeit zu erhöhen sollen hier jedoch insgesamt 18 C₁₆-Alkoxyketten eingeführt werden. Für **MSW5** soll die Löslichkeit durch das Einbringen weiterer Phenylyringe erhöht werden, welche sich aus der Wagenradebene herausdrehen können. Erreicht werden soll dies durch das Verwenden eines fünffach Phenylen-substituierten Benzaldehyds bei der Pyryliumsalz-Synthese.

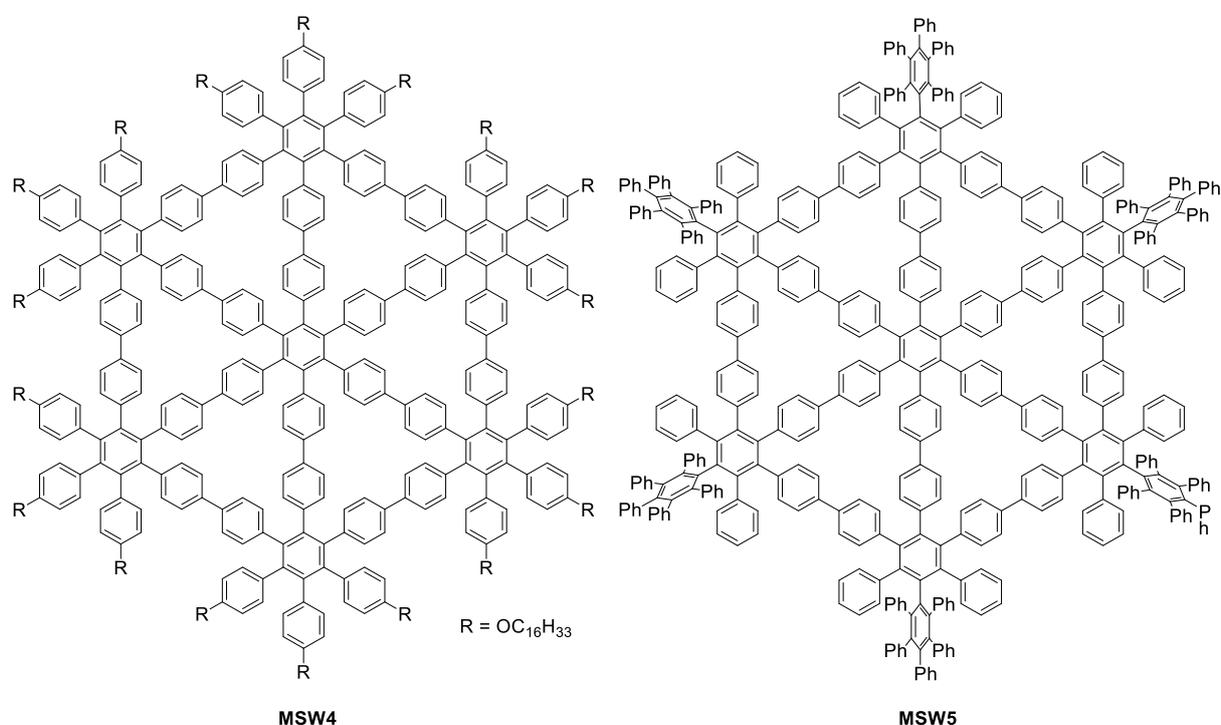
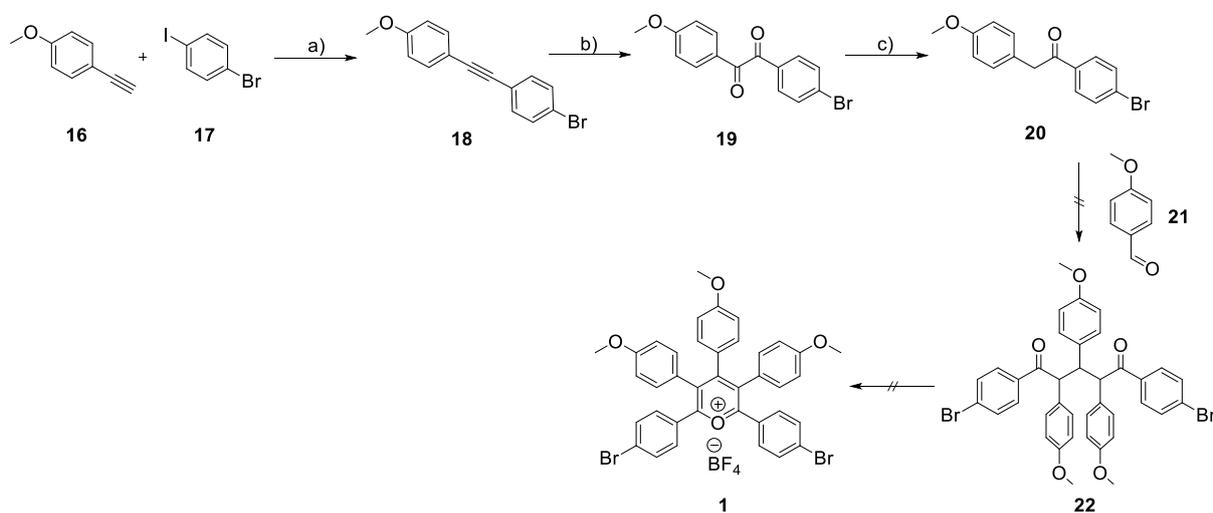


Abbildung 30: Strukturvorschläge für weitere Phenylen-basierte MSWs.

7.1 Synthese von MSW4

Die Synthese von **MSW4** beginnt zunächst mit der Synthese des Pyryliumsalzes. Da im Gegensatz zu **9** das benötigte Keton nicht kommerziell erhältlich ist, musste dieses zunächst synthetisiert werden. Hierfür wurde mittels *Sonogashira*-Kupplung aus den kommerziell erhältlichen Edukten **16** und **17**, das Diarylacetylen **18** hergestellt, welches in einer Ausbeute von 90 % erhalten werden konnte. Die Oxidation des Diarylacetylens **18** zum 1,2-Diketon Derivat **19** erfolgte nach einer Vorschrift von *Mousset et al.* mit PdI₂ und DMSO bei 140 °C für

5 h in guter Ausbeute.^[123] Die anschließende selektive Reduktion des unsymmetrischen Benzil-Derivats **19** wurde durch die Kombination aus Chlortrimethylsilan und NaI in Toluol ermöglicht.^[124] Nach *Yuan et al.* verläuft die regioselektive Reduktion über einen radikalischen Mechanismus. Hierbei ist es entscheidend, dass einer der beiden Phenylringe eine elektronenschiebende Gruppe (hier OMe) besitzt. Zu Beginn der Reaktion koordiniert TMSCl an eines der O-Atome des Diketons und I⁰ greift nucleophil an die entsprechende Carbonylfunktion an. Eine radikalische Fragmentierung liefert I[•] und das Siloxyketon, das erneut an der zweiten Carbonylfunktion mit TMSCl und I⁰ reagieren kann. Es kommt wiederholt zur Fragmentierung und zur Abspaltung von I[•] und Bildung des zweiten Siloxyketons. Ein drittes Äquivalent TMSCl koordiniert nun an das O-Atom, das dem elektronenreicheren Aromaten näher ist. Durch die elektronenschiebende Gruppe kann dieses das Intermediat TMSOTMS abspalten, wodurch die Regioselektivität erklärt wird. Eine darauffolgende I⁰-Addition und Hydrolyse liefert das Enol, welches mit NaI und anschließender Reduktion durch Bildung von I₂ zum gewünschten Keton reagiert.^[124] Da, wie schon beschrieben, die direkte Synthese zu dem fünffach Phenylen-substituiertem Pyryliumsalz **2** nicht möglich war, wurde auch hier der zweistufige Weg über das Diketon gewählt. Aus den Ergebnissen der verschiedenen Reaktionsbedingungen zur Synthese des Diketons **11** (s. Tabelle 1) wurde für die Synthese von **22** direkt die Reaktionsbedingungen mit der besten Ausbeute gewählt. Allerdings lieferte die Umsetzung mit KOH in EtOH kein Ergebnis.



Schema 20: a) PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, PPh₃, THF, Piperidin, 18 h, RT, 90 %; b) PdI₂, DMSO, 5 h, 140 °C, 89 %; c) NaI, TMSCl, Toluol, 18 h, RT, 34 %.

Im Vergleich zu **11**, also dem Diketon, das keine Methoxygruppen besitzt, verschlechtert sich die Ausbeute mit zunehmender Anzahl an Methoxygruppen bei Verwendung der gleichen Reaktionsbedingungen (KOH, EtOH). Um diese Aussage zu stützen, wurden deshalb zusätzlich zwei Diketone synthetisiert, welche nur eine bzw. zwei Methoxygruppen besitzen (s. Abbildung 31). **23** konnte zwar unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhalten werden,

allerdings war es nicht möglich das Produkt sauber aufzureinigen (Ausbeute ca. 10 %). **24** konnte ebenso wie **22** nicht erhalten werden. Somit zeigt sich eine Tendenz, dass mit zunehmender Anzahl der Methoxygruppen, die Ausbeuten für das Diketon sinken. Dabei macht es einen Unterschied, ob der Aldehyd oder das Keton die Methoxygruppe(n) einbringt. Allerdings wurden für **23**, **24** und **22** keine weiteren Reaktionsbedingungen untersucht und die Synthese für **MSW4** damit nicht weiterverfolgt. Da für **23** die Ausbeute bereits in der ersten Stufe mit 10 % sehr niedrig war und die darauffolgenden Schritte in der Regel ebenfalls nicht mit hohen Ausbeuten verlaufen, wurde auf die Synthese eines Wagenrads ausgehend von **23** verzichtet.

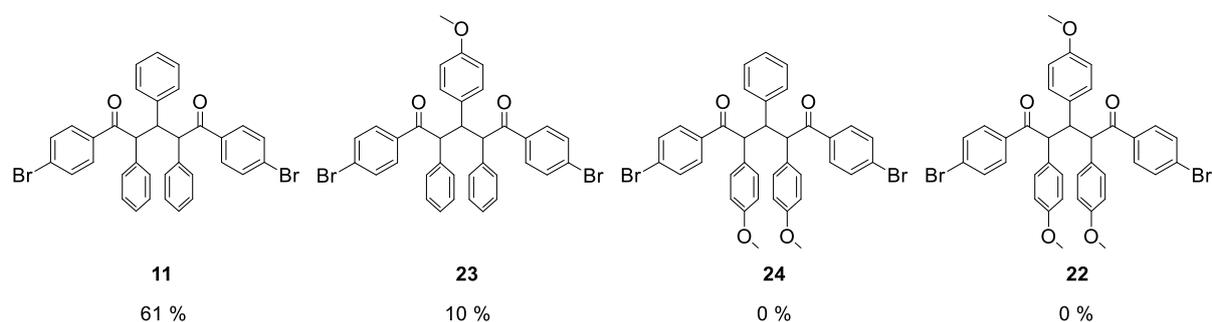


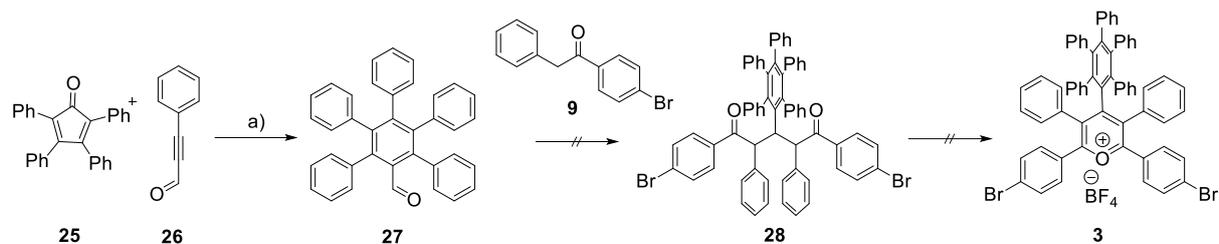
Abbildung 31: Ausbeuten der verschiedenen 1,5-Diketone mit unterschiedlich vielen Methoxygruppen.

7.2 Synthese von MSW5

Die Synthese von **MSW5** beginnt mit der Synthese des für das Pyryliumsalz benötigten Aldehyds **27**. Nach der Vorschrift von *Glass et al.*^[125] wurden Dien **25** und Dienophil **26** in *p*-Cymol gelöst und für 2 d unter Rückfluss gerührt. Der gewünschte Aldehyd **27** konnte anschließend in einer Ausbeute von 86 % isoliert werden. Ebenso wie für die Synthese von **22**, stellt auch hier die Synthese des Diketons ein Problem dar. Es war nicht möglich **28** in drei verschiedenen Ansätzen (s. Tabelle 2) herzustellen und es konnten nur die Edukte zurückgewonnen werden. Vermutlich ist der sterische Anspruch des fünffach Phenylen substituierten Benzolrings zu groß, obwohl sich dieser aus der Ebene des Diketons herausdrehen kann.

Tabelle 2: Verschiedene Ansätze für die Synthese von **28**.

Ansatz	Lösungsmittel + Base	Temperatur + Zeit	Ausbeute
1	EtOH + KOH	RT + 3 d	0 %
2	MeOH + KOH	Mörsern + 25 min	0 %
3	Toluol + KOH	Reflux + 3 d	0 %

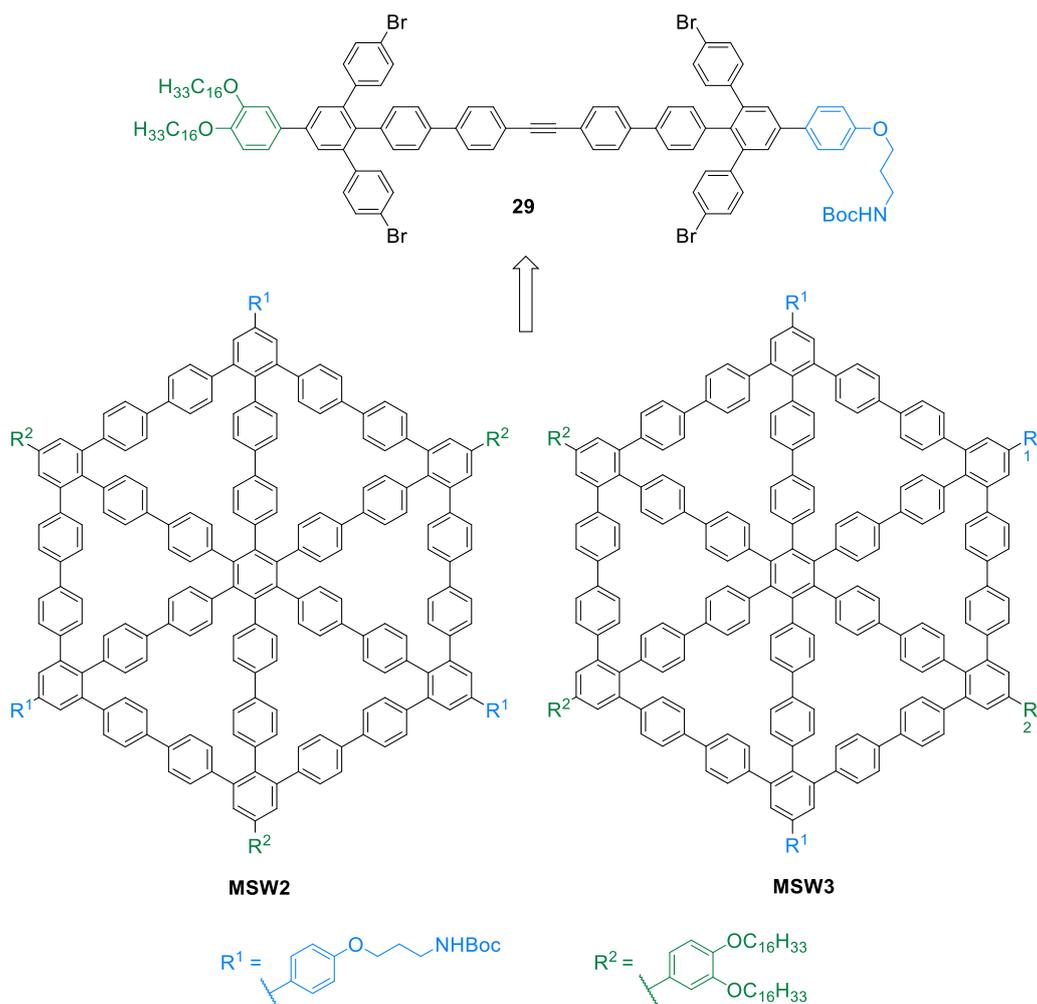


Schema 21: a) *p*-Cymol, 2 d, 177 °C, 86 %.

Somit scheiterten die Synthesen von **MSW4** und **MSW5** bereits jeweils an der Synthese des Diketons. Dies untermauert die Schwierigkeit der Synthese großer komplexer Strukturen, da bereits kleinere Bausteine schwer zugänglich sein können.

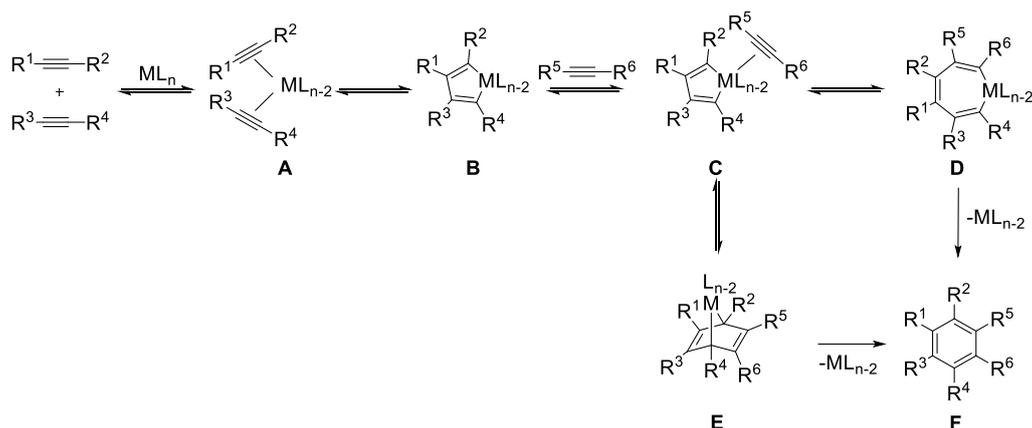
8 MSW2 & MSW3 Wagenräder mit reduzierter Symmetrie

Die Synthese der Speichenräder **MSW2** und **MSW3** beruhen auf der Synthesestrategie von *Sterzenbach* (s. Schema 12), bei der ein unsymmetrischer Hantel-Baustein in der Co-katalysierten [2+2+2]-Cyclotrimerisierung zu zwei isomeren Wagenradvorläufern umgesetzt wird. Nach anschließender Trennung der beiden Vorläufer mittels Säulenchromatographie liefern sie in der anschließenden *Yamamoto*-Reaktion zwei Wagenräder unterschiedlicher Symmetrie.



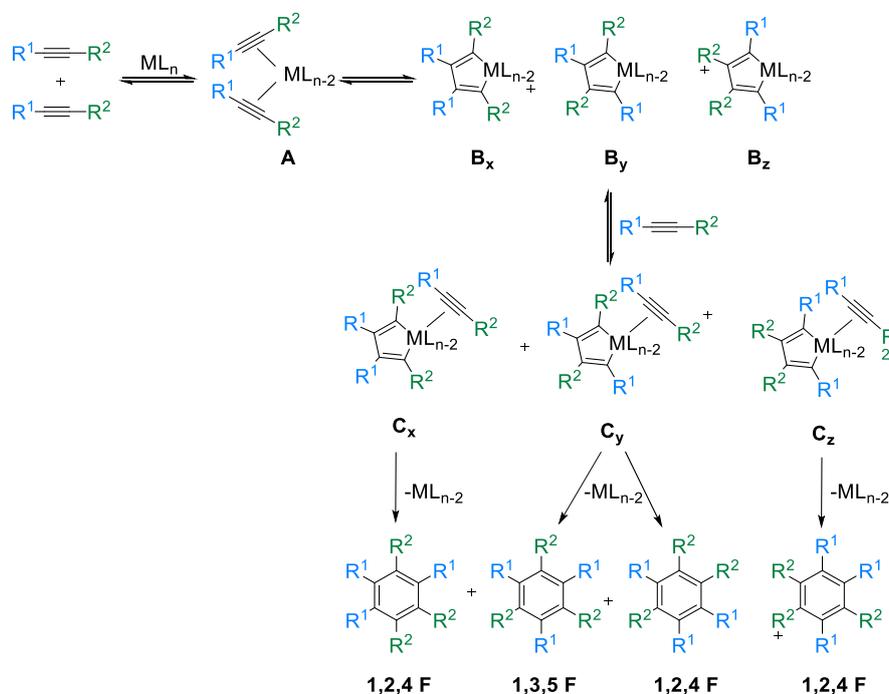
Schema 22: **MSW2** und **MSW3** werden aus der gleichen unsymmetrischen Hantel generiert.

Zentral für die Synthese der beiden Wagenräder **MSW2** und **MSW3** ist dementsprechend die Cyclotrimerisierung der entsprechenden Alkine. Alkintrimerisierungen wurden anfangs unter Verwendung sehr hoher Temperaturen (ca. 400 °C) durchgeführt, was zur Bildung von vielen Nebenprodukten führte.^[126] Mittlerweile sind viele Übergangsmetalle (z.B. Ni, Co, Fe, Ru) bekannt, die als Katalysatoren dienen können und so die Cyclotrimerisierung unter kontrollierten Bedingungen und Toleranz von vielen funktionellen Gruppen ablaufen lassen.^[127]



Schema 23: Mechanismus der [2+2+2] Cyclotrimerisierung.^[29,128]

Die Koordination von zwei Alkin-Einheiten am Metallzentrum bewirkt die Bildung eines Dialkinkomplexes **A** unter Austausch zweier Liganden. Durch Oxidation des Metalls wird **A** in ein Metallacyclopentadien **B** überführt, welches zur Bekräftigung des Mechanismus bereits isoliert und charakterisiert werden konnte. Es wird somit eine neue Koordinationsstelle am Übergangsmetallkomplex frei und es kann ein drittes Alkin am Metall koordinieren, unter Ausbildung der sehr reaktiven Spezies **C**. Im anschließenden Schritt kann entweder eine Alkin Insertion zum Metallacycloheptatrien **D** oder eine *Diels-Alder*-Cycloaddition zu **E** erfolgen. Reduktive Eliminierung der Spezies **D** und **E** liefern jeweils das Produkt **F**.^[29,128]

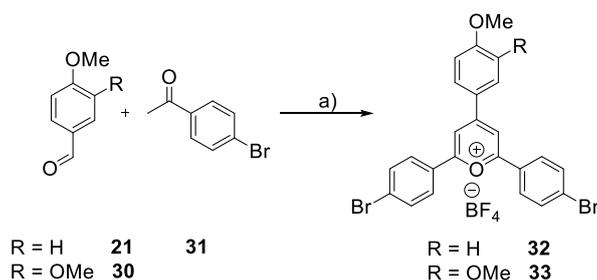


Schema 24: Mechanismus der [2+2+2] Cycloaddition bei unsymmetrischen Alkinen.

Werden Alkine mit unterschiedlichen Resten für die Cyclotrimerisierung verwendet, werden entsprechend drei verschiedene Metallacyclopentadiene (s. Schema 24: **B_x**, **B_y**, **B_z**) erhalten.

Nach erfolgter Koordination eines dritten Alkins am Metallzentrum und anschließender Insertion oder *Diels-Alder*-Cycloaddition, werden zwei verschiedene Produkte erhalten. Das **1,2,4 F** C_s -symmetrische und das **1,3,5 F** D_{3h} -symmetrische Produkt. Zu beachten ist hier, dass die Bildung von **1,2,4 F** statistisch bevorzugt ist, da sowohl C_x , C_y als auch C_z das unsymmetrischere Produkt bilden können. Lediglich C_y kann, je nach Ausrichtung des dritten Alkins, auch das symmetrische **1,3,5 F** Produkt bilden.^[129]

8.1 Synthese & Charakterisierung von MSW2 & MSW3



Schema 25: a) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 1,2-Dichlorethan, 80 °C, 3 h, **32**: 26 %; **33**: 11 %.

Beide für die Synthese benötigten 2,4,6-triarylsubstituierten Pyryliumsalze waren über den direkten Pyryliumsalz Syntheseweg zugänglich. Hierfür wurden die kommerziell erhältlichen 4-Methoxybenzaldehyd **21** bzw. 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **30** und 4-Bromacetophenon **31** nach einer Vorschrift von *Spiliopoulos et al.* in 1,2-Dichlorethan gelöst.^[130] Bortrifluoriddiethyletherat wurde als Lewis-Säure verwendet, um das Enolat von **31** zu erzeugen, das anschließend unter zweifachem nukleophilem Angriff mit **21**, unter Freisetzung von Wasser, zum Pyryliumsalz **32** reagiert (s. Schema 25). Nach Rühren über drei Stunden der Reaktionsmischung bei 80 °C und nachfolgender Ausfällung aus Ethylacetat wurde **32** in 26 % Ausbeute erhalten.^[95] Die Reaktion zum Pyryliumsalz **33** (s. Schema 25) erfolgte auf die gleiche Weise wie bei **32** und **33** wurde in 11 % Ausbeute erhalten.

Exkurs: Der Einfluss der Methoxygruppen auf die direkte Pyryliumsalz Synthese

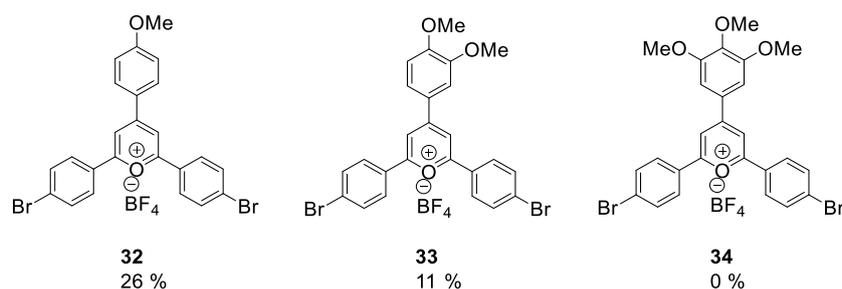
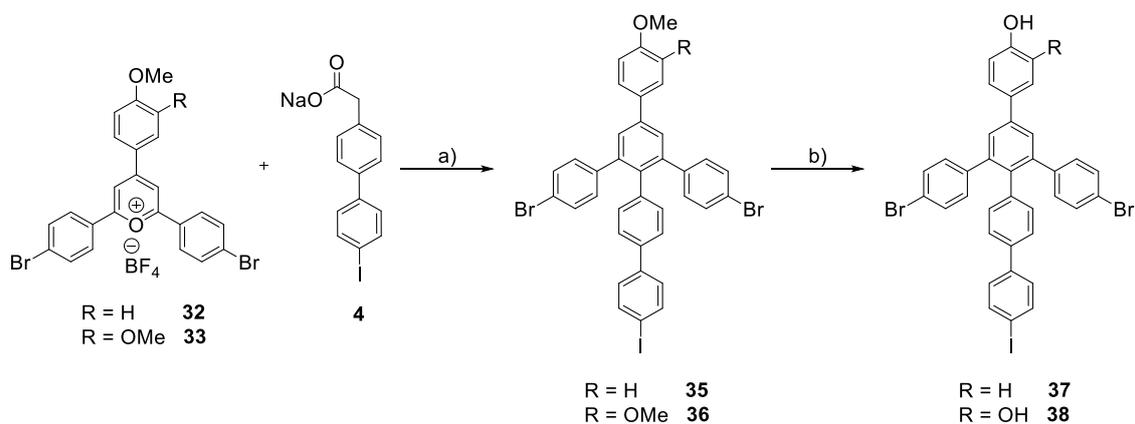


Abbildung 32: Vergleich der Ausbeuten der Pyryliumsalze mit einer unterschiedlichen Anzahl an Methoxygruppen.

Werden die Ausbeuten der direkten Pyryliumsalz Synthese von **32** und **33** miteinander verglichen, fällt auf, dass die Ausbeute mit zunehmender Anzahl der Methoxygruppen am Benzaldehyd sinkt. Verdeutlicht wird dieser Effekt, wenn auch die Synthese des Pyryliumsalzes **34** ausgehend von 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd betrachtet wird. *Denzer* gelang es während seines Vertiefungspraktikums nicht, **34** herzustellen. Vermutlich deaktivieren die Methoxygruppen mit ihrem +M-Effekt den Aldehyd und senken dessen Elektrophilie. Außerdem ist eine sterische Hinderung durch die Methoxygruppen in 3- und 5-Position möglich, die es dem Enolat erschweren, den Aldehyd anzugreifen. Lediglich in der zweistufigen Synthese über das Diketon konnte **34** in 2 % über zwei Stufen hergestellt werden.^[131]

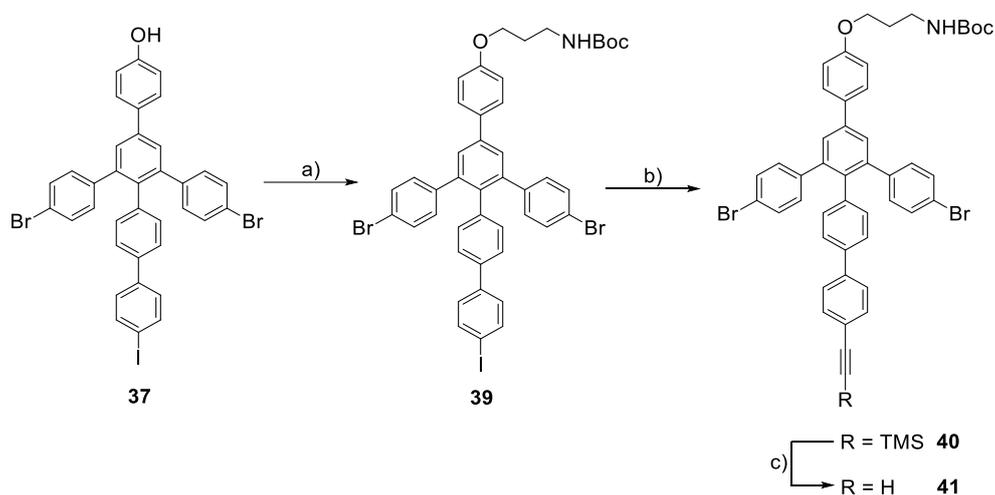
Die Pyryliumsalze **32** und **33** wurden mit der Speiche **4** zu den Radkranzmodulen **35** und **36** umgesetzt (s. Schema 26).



Schema 26: a) Benzoesäureanhydrid, 150 °C, 4 h, **35**: 26 %; **36**: 13 %; b) BBr₃, DCM, RT, 18 h, **37**: 75 %; **38**: 71 %.

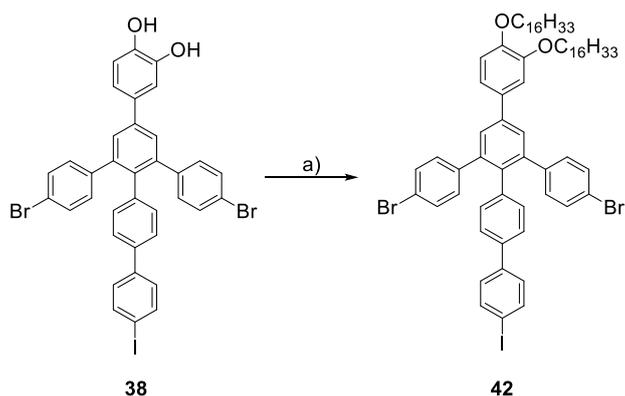
Diese *Zimmermann-Fischer*^[118] Kondensationsreaktion zwischen den Pyryliumsalzen und dem Natriumcarboxylat bei 150 °C für 4 h generierte **35** in 26 % und **36** in 13 % Ausbeute. **35** und

36 wurden mittels Säulenchromatographie gereinigt und anschließend aus DCM umkristallisiert. Im nächsten Schritt wurden die Methoxygruppen durch die Zugabe von BBr_3 zu einer Lösung aus **35** oder **36** in DCM zu den Phenolen entschützt. **37** und **38** wurden säulenchromatographisch gereinigt und in einer Ausbeute von 75 % für **37** und 71 % für **38** erhalten.



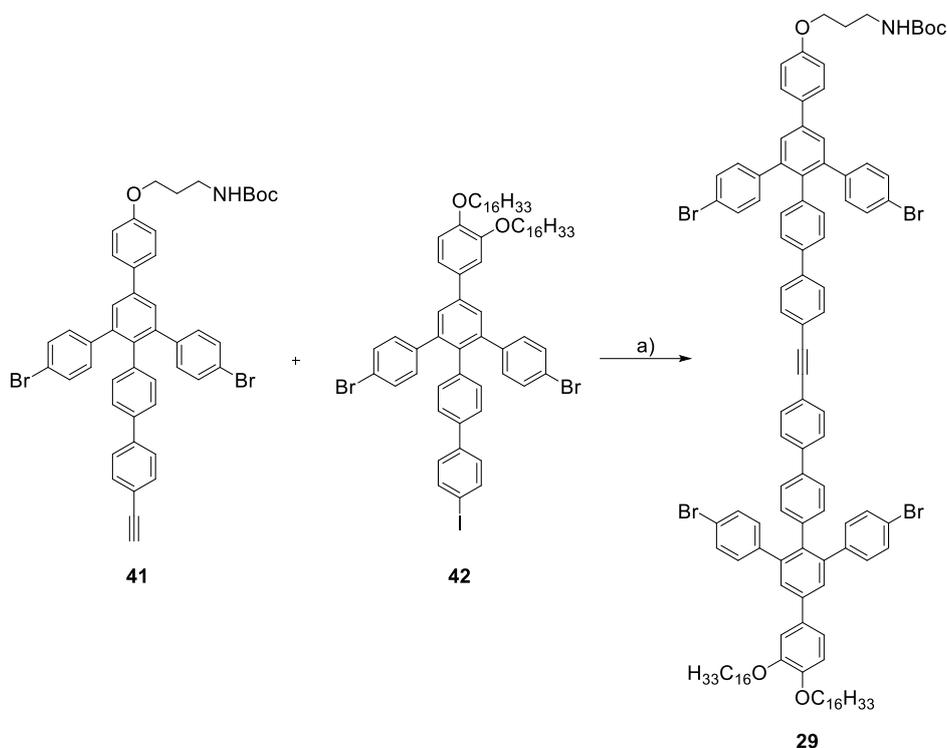
Schema 27: a) Cs_2CO_3 , KI, $\text{BrC}_3\text{H}_6\text{NHBoc}$, Aceton, 60 °C, 18 h, 95 %; b) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI, PPh_3 , TMS-Acetylen, THF/Piperidin (1/2), 94 %; c) K_2CO_3 , THF/MeOH (2/1), RT, 24 h, 94 %.

Die *Williamson*-Ethersynthese lieferte **39** in 95 % Ausbeute durch Zugabe von KI, Cs_2CO_3 und 3-(Boc-amino)propylbromid zu **37** in Aceton (s. Schema 27). Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h unter Rückfluss gerührt. KI wurde dem Reaktionsgemisch hinzugegeben um das Bromid von 3-(Boc-amino)propylbromid durch das Iodid in einer *Finkelstein*-Reaktion auszutauschen, da 3-(Boc-amino)propyliodid eine höhere Elektrophilie besitzt. In einer *Sonogashira*-Reaktion von **39** zu **40** wurde das Iodid durch Trimethylsilylacetylen in einer Reaktion von 18 h bei RT mit THF als Lösungsmittel und Piperidin als Base, ausgetauscht. Aufgrund der Brom-Iod Selektivität wird nur ein *Sonogashira*-Produkt erhalten. **40** wurde in einer Ausbeute von 94 % erhalten. Im nächsten Schritt wurde das Acetylen unter basischen Bedingungen für 24 h bei RT entschützt und **41** wurde in einer Ausbeute von 94 % erhalten.



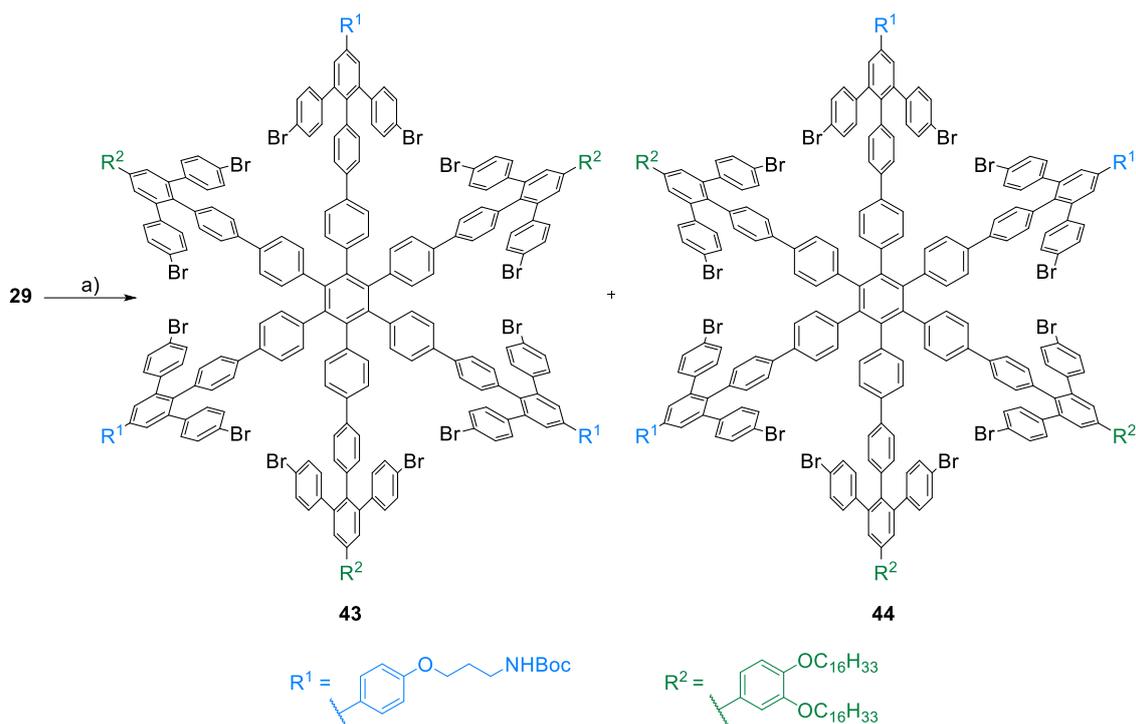
Schema 28: a) Cs_2CO_3 , KI, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$, Aceton, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 18 h, 99 %.

Die *Williamson*-Ethersynthese von **38** zu **42** lief unter denselben Bedingungen ab wie für **37** und **42** wurde in 99 % Ausbeute erhalten (s. Schema 28).



Schema 29: a) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI, THF/Piperidin (1/2), RT, 18 h, 75 %.

Der letzte Schritt zum hantelförmigen Baustein **29** (s. Schema 29) war eine erneute *Sonogashira*-Kupplungsreaktion unter den gleichen Bedingungen wie zuvor. Nach 18-stündigem Rühren des Reaktionsgemischs bei RT und säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (DCM) wurde die Hantel **29** in 75 % Ausbeute erhalten.



Schema 30: a) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Toluol, 18 h, Reflux, **43**: 10 %; **44**: 19 %.

Der Acetylenbaustein aus **29** konnte im nächsten Schritt in einer [2+2+2]-Cyclotrimerisierung zum offenen Makrozyklusvorläufer reagieren (s. Schema 30). Da die Hantel asymmetrisch ist, können zwei verschiedene Isomere gebildet werden: ein C_3 -symmetrischer Vorläufer **43** und dessen konstitutionelles unsymmetrisches Isomer **44**. Für die Co-katalysierte Cyclotrimerisierung wurde die Hantel **29** in Toluol 18 h unter Rückfluss gerührt. Der Reaktionsumsatz wurde mittels aGPC beobachtet (s. Abbildung 33). Nach 4 h ist ein deutlicher Umsatz sichtbar und es ist zu erkennen, dass es zu einer Zunahme des hydrodynamischen Radius kommt. Außerdem ist beobachtbar, dass anteilig auch höhere Oligomere entstehen, was typisch für die Cyclotrimerisierung ist. Das Rohprodukt wurde mittels recGPC gereinigt. Die Trennung der beiden Isomere war hierbei jedoch durch die recGPC aufgrund der annähernd gleichen hydrodynamischen Radien der Moleküle nicht möglich. Allerdings war in Anbetracht der unterschiedlichen Gesamtdipolmomente der beiden Isomere eine Trennung durch Säulenchromatographie an Kieselgel möglich. Das Isomer **43** ist auf Grund der

Symmetrie unpolarer als **44** und weist einen Retardationsfaktor (R_f) von 0.56 (DCM) auf, während das konstitutionelle Isomer **44** einen Retardationsfaktor (R_f) von 0.14 (DCM) aufweist.

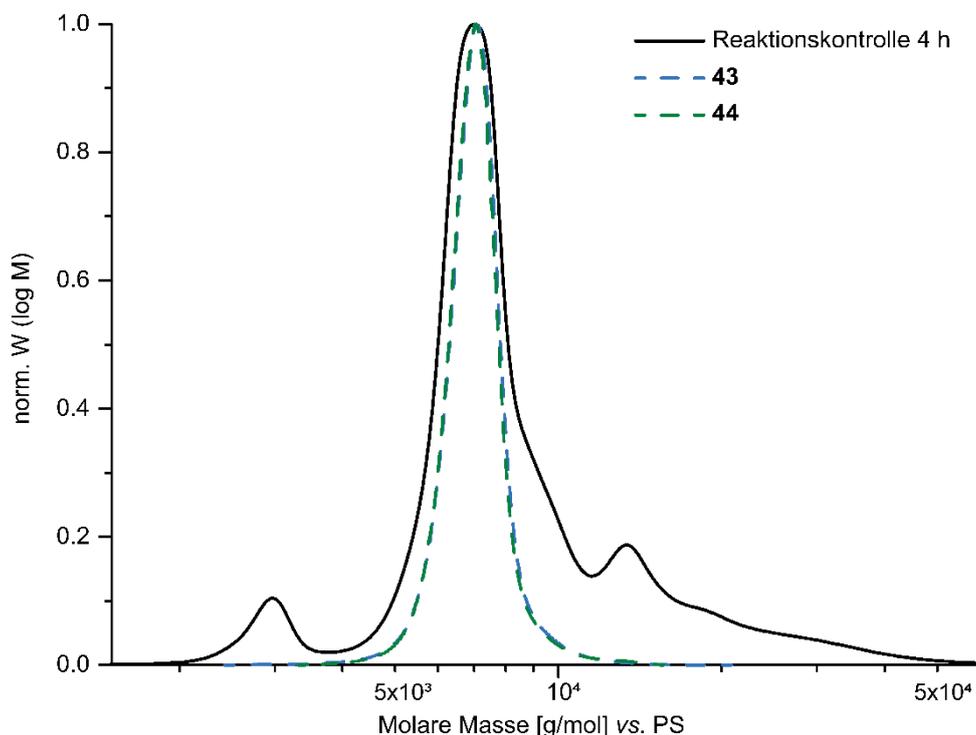


Abbildung 33: Molmassenverteilung der GPC-Analysen der Reaktionskontrolle (Schwarz) und der aufgereinigten Vorläufer (gestrichelt) **43** und **44**. Das symmetrische Isomer besitzt einen geringfügig größeren hydrodynamischen Radius als das unsymmetrische Isomer. Die Maxima der Verteilung sind: M_p (**43**) = 7079 g/mol; M_p (**44**) = 7045 g/mol. Die Molaren Massen der offenen Wagenrad Vorläufer werden um den Faktor 1.2 überschätzt.

Die $^1\text{H-NMR}$ - und $^1\text{H},^1\text{H-COSY}$ -Spektren (s. Anhang **43**: Abbildung 59; **44**: Abbildung 62) der beiden Isomere unterscheiden sich nur wenig. Es ist lediglich zu beobachten, dass die aromatischen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **44** unschärfer sind im Vergleich zu **43** (s. Abbildung 34). Dies lässt auf eine erste mögliche Zuordnung der Isomere hindeuten. Eindeutiger war die Zuordnung allerdings nur anhand der Polarität und der typischen 1:2-Verteilung, bei der das unsymmetrische Isomer als Hauptprodukt erhalten wird (s. Schema 24). Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Untersuchung (s. Anhang **43** Abbildung 60; **44**: Abbildung 63) zeigt, dass die Cyclotrimerisierung erfolgreich war, da kein Acetylsignal für **43** und **44** im Vergleich zum hantelförmigen Vorläufer ($\delta_{\text{Acetylen}} = 90.3$ ppm in CDCl_3) vorhanden ist. Außerdem zeigte die massenspektrometrische Untersuchung (MALDI-POS, DCTB) für beide Isomere eine

erfolgreiche Umsetzung mit 5725.9 m/z als $[M]^+$ Signal. Da beide MALDI-Spektren identisch sind, wird zur Übersicht nur das Spektrum von **43** gezeigt.

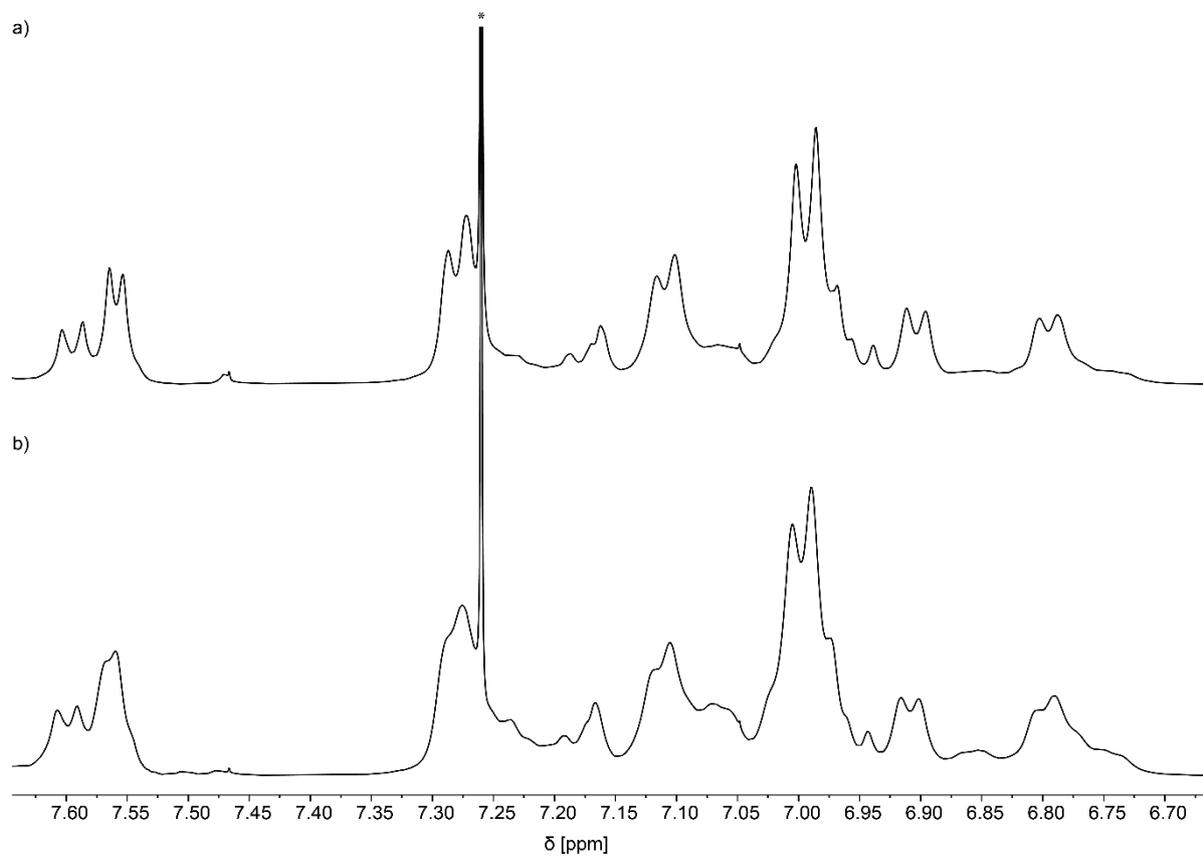


Abbildung 34: Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) **43** und b) **44** in CDCl_3 bei 500 MHz und RT. Die Signale von **44** sind etwas unschärfer als die Signale des symmetrischen Isomers **43**. Die schärferen Signale von **43** sind auf die symmetrische Struktur zurückzuführen.

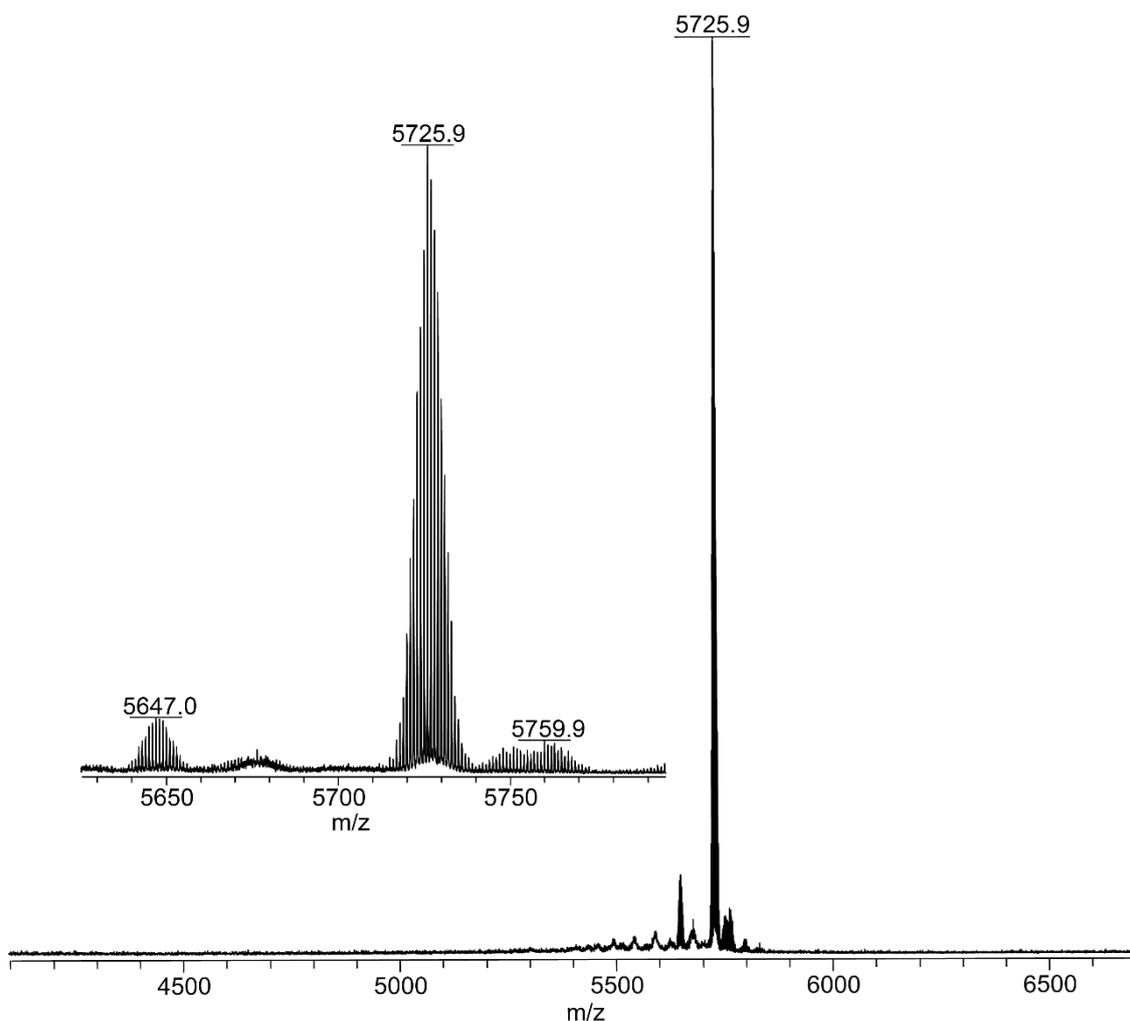
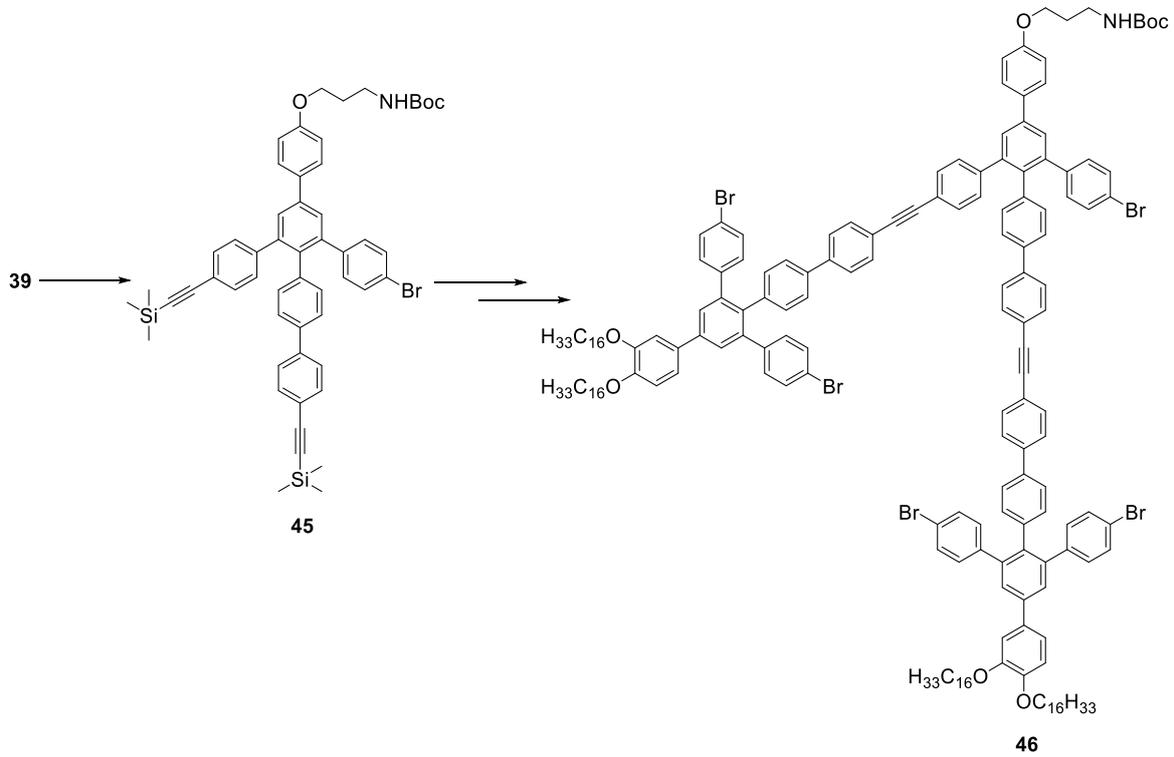


Abbildung 35: MALDI-Spektrum von **43** (für **44** annähernd identisch). Gezeigt werden eine Übersicht und ein Ausschnitt. Gefunden: 5759.9 m/z [M+K]⁺, berechnet: 5764.7 m/z; gefunden: 5725.9 m/z [M]⁺, berechnet: 5725.9 m/z; gefunden: 5647.0 m/z [M-Br+H]⁺, berechnet: 5646.9 m/z.

Exkurs: Nebenprodukte führen zu großen Problemen bei der Cyclotrimerisierung

Sind während der Cyclotrimerisierung Nebenprodukte mit weiteren Acetylen-Einheiten vorhanden, führt dies zu großen Problemen während der Cyclotrimerisierung. Eines der Nebenprodukte kann das *Glaser*-Nebenprodukt sein, welches bei der *Sonogashira*-Kupplung zum hantelförmigen Molekül **29** entstehen kann. Dies war in der vorliegenden Arbeit zwar nicht der Fall, wurde aber schon in anderen Arbeiten^[132] beobachtet. Daneben kann es zu einer weiteren Nebenreaktion kommen, welche große Auswirkungen auf die Cyclotrimerisierung hat, sollte das Nebenprodukt nicht sauber abgetrennt werden können. Während der *Sonogashira*-Kupplung zu Baustein **40**, wurde ebenfalls einmalig die Bildung von **45** beobachtet. Es fand eine zweite *Sonogashira*-Kupplung am Br-Atom statt, welche eigentlich durch die Iod-Brom Selektivität ausgeschlossen sein sollte. Durch Entschützung des Acetylens

bzw. der Acetylene und der zweiten *Sonogashira*-Kupplung entsteht dadurch das Nebenprodukt **46** (s. Schema 31).



Schema 31: Entstehung des Hantel-Nebenprodukts **46**.

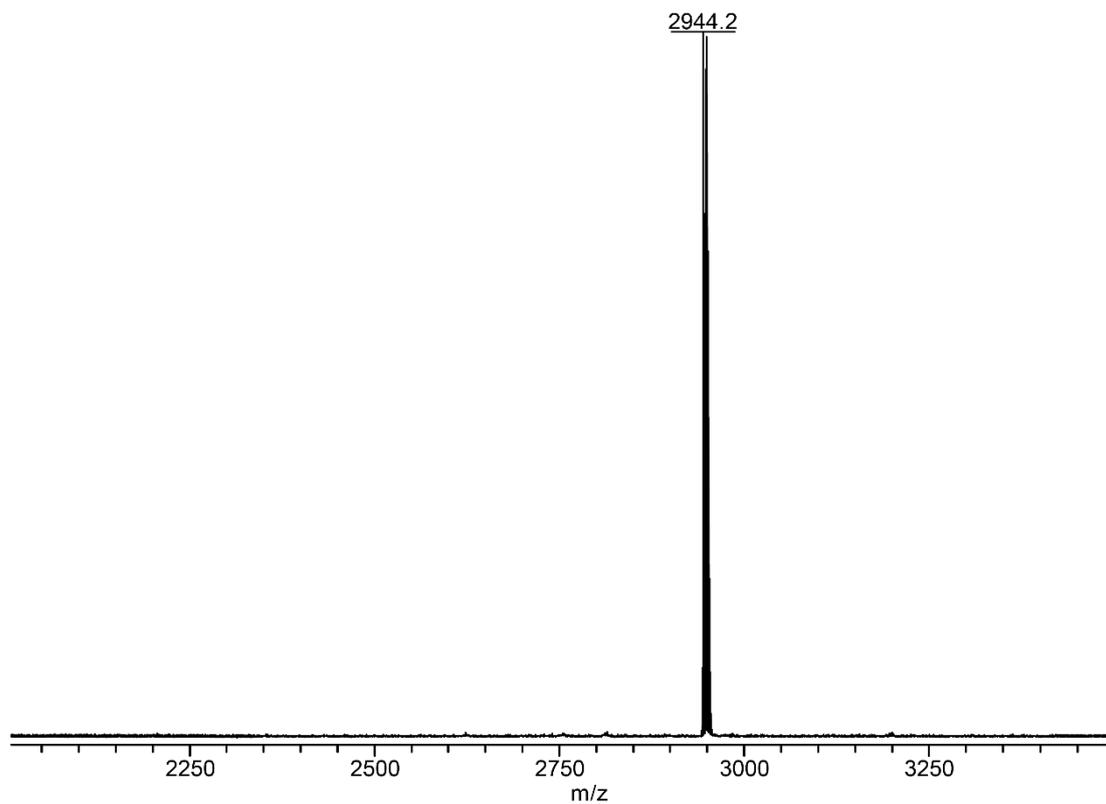


Abbildung 36: MALDI-Spektrum von **46**. Gefunden: 2949.2 m/z $[M]^+$, berechnet: 2949.2 m/z ; Die gekennzeichneten 2944.2 m/z entsprechen der exakten Masse von **46**.

Wird dieses Nebenprodukt nicht sauber abgetrennt und mit umgesetzt in der Cyclotrimerisierung, entstehen vermehrt höhere Oligomere, wodurch die Ausbeute sinkt und die Aufreinigung und Isolation des Hauptprodukts insgesamt erschwert wird. Dies ließ sich durch die Reaktionskontrolle mittels aGPC (s. Abbildung 37) nachweisen.

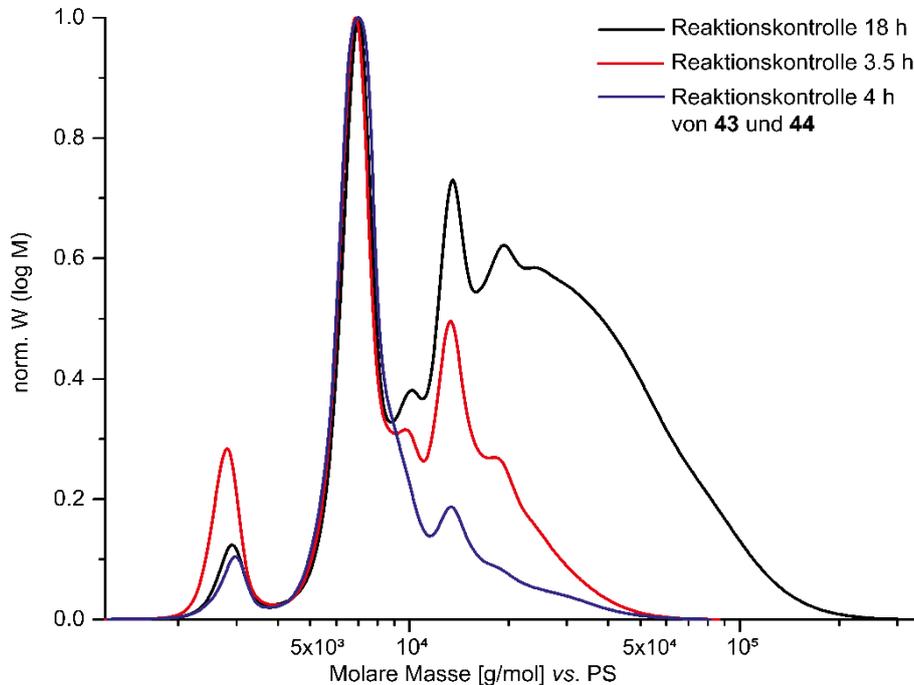
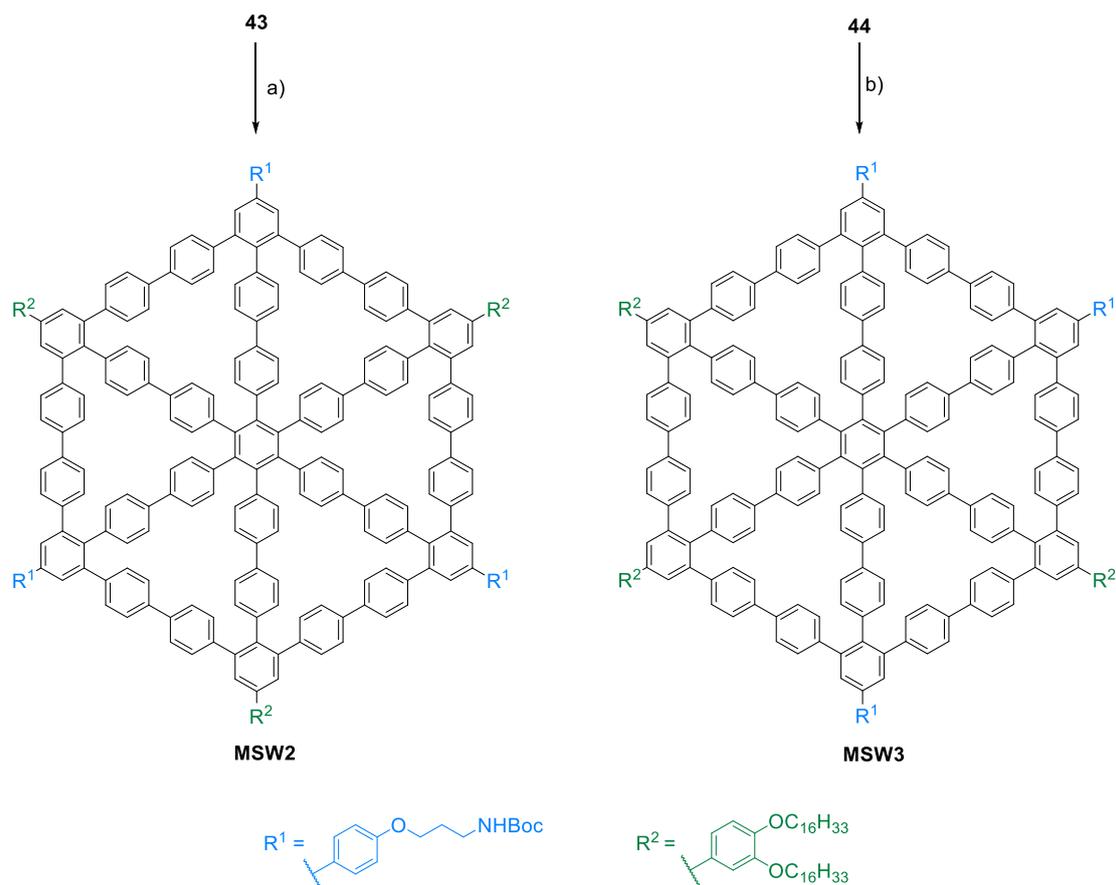


Abbildung 37: Molmassenverteilung der GPC-Analysen der Reaktionskontrolle nach 3.5 h und 18 h im Vergleich zur Reaktionskontrolle von **43** und **44**.

Werden die Reaktionskontrollen zu **43** und **44** mit und ohne Verunreinigung durch **46** miteinander verglichen, wird deutlich, dass vermehrt höhere Oligomere entstehen als bei der Reaktion ohne Verunreinigung. Außerdem ist ein guter Umsatz erst nach ca. 18 h erreicht im Vergleich zu 4 h ohne Nebenprodukt.

In der letzten Stufe, der *Yamamoto*-Kupplung, wurden **MSW2** und **MSW3** jeweils unter den im Arbeitskreis Höger bekannten Bedingungen in 64 % und 62 % Ausbeute erhalten. Die Rohprodukte wurden jeweils durch Säulenchromatographie und anschließender recGPC aufgereinigt.



Schema 32: Ringschlussreaktion zu **MSW2** und **MSW3**, a) und b) Ni(COD)₂, 2,2-Bipyridin, THF, COD, Mikrowelle, 120 °C, 12 min, **MSW2**: 64 %, **MSW3**: 62 %.

Ein Vergleich der analytischen GPC-Daten der Vorläufer mit **MSW2** und **MSW3**, zeigt eine Verkleinerung des hydrodynamischen Radius durch den Ringschluss (s. Abbildung 38). Diese Verkleinerung des hydrodynamischen Radius durch die *Yamamoto*-Kupplung ist charakteristisch und wurde schon in vorangegangenen Arbeiten beobachtet. Sie ist darauf zurückzuführen, dass die Schließung des Radkranzes die Rotation der einzelnen Radkranzsegmente verhindert. Außerdem ist zu erkennen, dass ebenso wie bei den Vorläufern **43** und **44**, das symmetrische Isomer einen etwas größeren hydrodynamischen Radius aufweist. Diese Vergrößerung des Systems beruht auf der symmetrischen Anordnung der C₁₆-Alkoxyketten. Dieses „Verhalten“ konnte unter anderem auch bei den MSWs mit reduzierter Symmetrie von *Sterzenbach* beobachtet werden.^[103] Das Molekulargewicht von **MSW2** und **MSW3** wird jeweils um den Faktor von ca. 1.4 überschätzt.

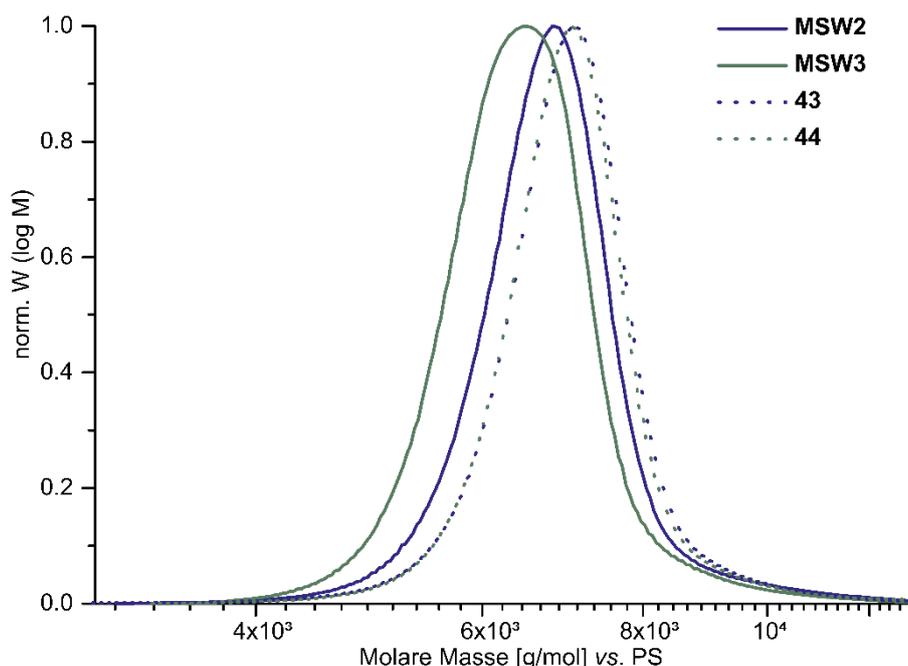


Abbildung 38: Molmassenverteilung der GPC-Analysen der aufgereinigten Vorläufer (gepunktet) **43** und **44** und der Wagenräder (Linie) **MSW2** und **MSW3**. Die Schließung des Radkranzes führt zu einer Verkleinerung des hydrodynamischen Radius. Die Maxima der Verteilung sind: M_p (**MSW2**) = 6824 g/mol; M_p (**MSW3**) = 6489 g/mol; M_p (**43**) = 7079 g/mol; M_p (**44**) = 7045 g/mol. Die Molare Masse der Vorläufer werden um den Faktor ca. 1.2 überschätzt, die der Wagenräder um ca. 1.4.

Die beobachteten Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmen jeweils mit der Struktur für **MSW2** und **MSW3** überein und konnten eine erfolgreiche Schließung des Radkranzes bestätigen. Die einzelnen Signale sind deutlich schärfer als die der Vorläufer **43** und **44**. Dies ist plausibel in Anbetracht der reduzierten Zahl an Rotameren der MSWs im Vergleich zu deren offenen Vorläufern. Außerdem liefern beide Isomere identische Spektren, es ist also kein Unterschied in der Signalbreite mehr zu erkennen. Deshalb wird im Folgenden zur Übersicht nur das Spektrum von **MSW2** gezeigt.

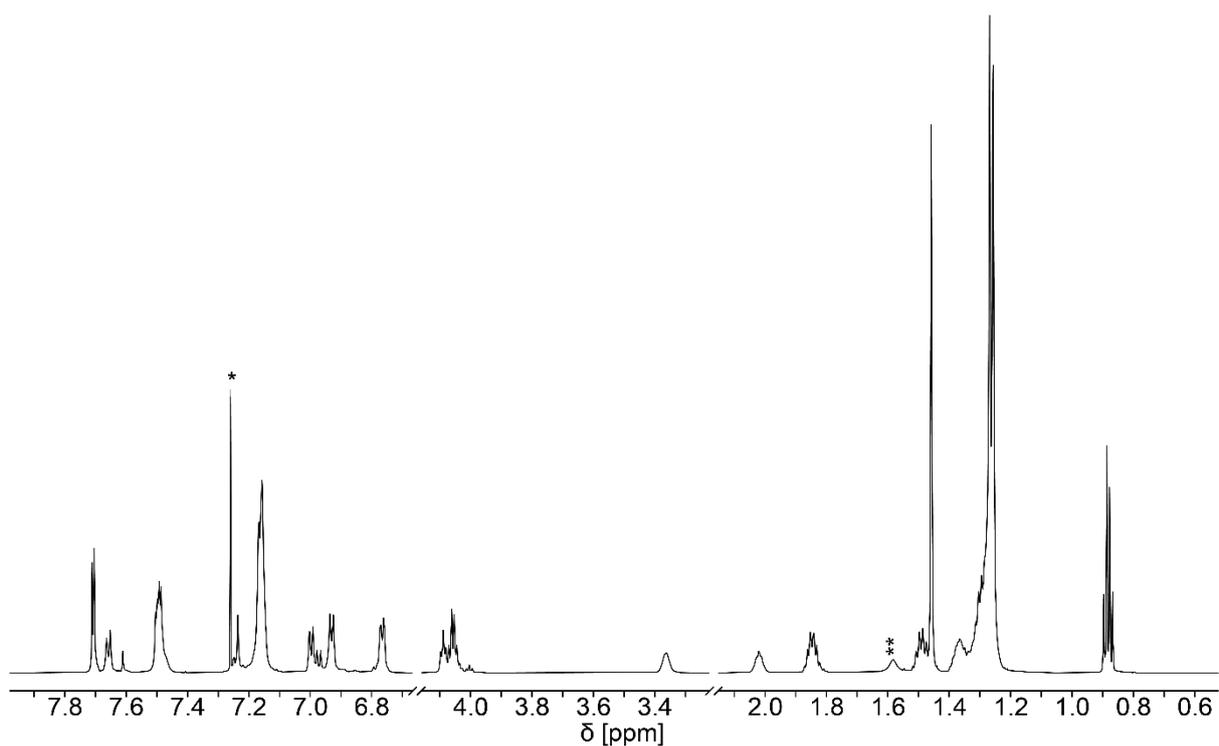


Abbildung 39: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **MSW2** (700 MHz, RT). * CDCl_3 ; ** H_2O .

Eine Zuordnung war ebenso mittels MALDI-TOF (POS, DCTB) möglich. Neben dem Hauptsignal bei 4767.9 m/z für $[\text{M}+\text{H}]^+$ wurde auch ein Signal bei 4784.9 m/z für $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ beobachtet. Auch hier sind die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen für beide Isomere identisch, weshalb nur das Ergebnis für **MSW2** gezeigt wird.

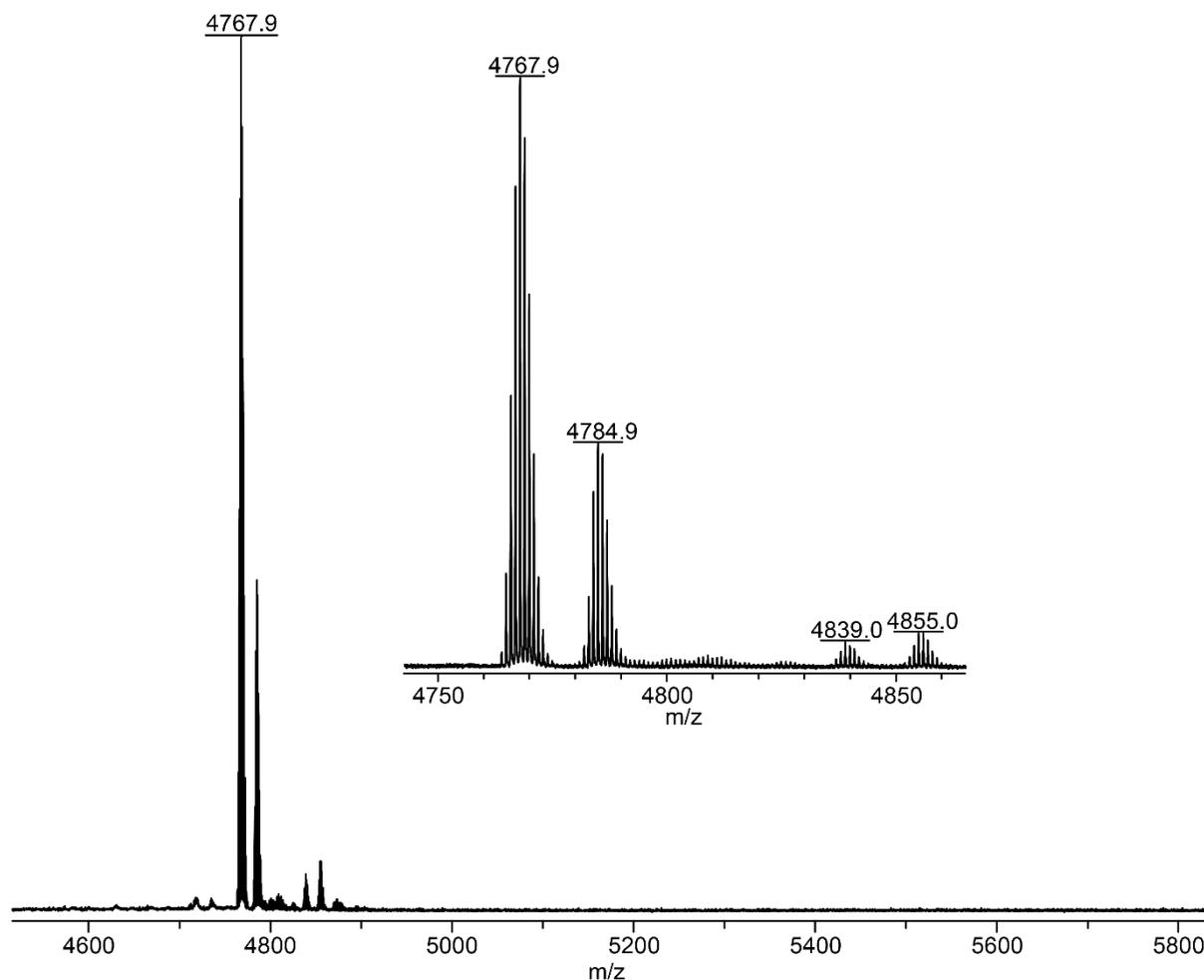


Abbildung 40: MALDI-Spektrum von **MSW2** (für **MSW3** identisch). Gezeigt werden eine Übersicht und ein Ausschnitt. Gefunden: 4767.9 m/z $[M+H]^+$, berechnet: 4767.9 m/z; gefunden: 4784.9 m/z $[M+NH_4]^+$, berechnet: 4784.8 m/z.

8.2 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von MSW2 & MSW3

Die isolierten Wagenräder **MSW2** und **MSW3** wurden im Anschluss mittels STM untersucht. Diese Arbeit wurde von *Hofmeister* aus der Arbeitsgruppe *Jester* durchgeführt.

Die Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens an der Fest/Flüssig-Grenzfläche zeigen, dass bei einer Konzentration von 1×10^{-5} M bzw. 1×10^{-6} M selbstassemblierte Monolagen auf HOPG ausgebildet werden. Beide Isomere weisen in ihren Messungen ähnliche Kontrastunterschiede auf wie **MSW1**. Das bedeutet, dass z.B. die Biphenylen Einheiten der Speichen heller erscheinen als die Phenylen Einheit der Nabe der MSWs. Für **MSW2** ist in Abbildung 41 in Rot die Einheitszelle eingezeichnet mit den Gitterparametern $a = (10.5 \pm 0.2)$ nm, $b = (4.75 \pm 0.2)$ nm und $\gamma(a, b) = (81 \pm 2)^\circ$. In Abbildung 41 sind außerdem in Blau (und in Grün spiegelverkehrt) die C_{16} -Alkoxyketten tragenden Phenylen Einheiten markiert. Eine der drei Alkoxy Einheiten zeigt in den dunkleren Bereich zwischen den Wagenradreihen. Die zweite

Einheit zeigt in den helleren Bereich zwischen den Reihen und verzahnt dort mit einer weiteren Kette eines gegenüberliegenden Wagenrads. Im Modell b ist zu erkennen, dass hier eine der beiden C₁₆-Ketten in Lösung zeigt. Bei der dritten Einheit (oberster blauer Kreis) zeigen beide C₁₆-Ketten in Lösung. Auch dies ist im Modell zu erkennen. Auf Grund dieser Anordnung der C₁₆-Ketten handelt es sich um das symmetrische Molekül. Somit liefern die STM-Experimente eine weitere Bestätigung dafür, dass es sich bei **MSW2** um das D_{3h}-Isomer handelt. Diese Zuordnung konnte vorher nur anhand der R_F-Werte der Vorläufer, der typischen 1:2 Umwandlung, den etwas unschärferen Signalen im ¹H-NMR-Spektrum von **44** und dem leicht größeren hydrodynamischen Radius von **MSW2** vermutet werden.

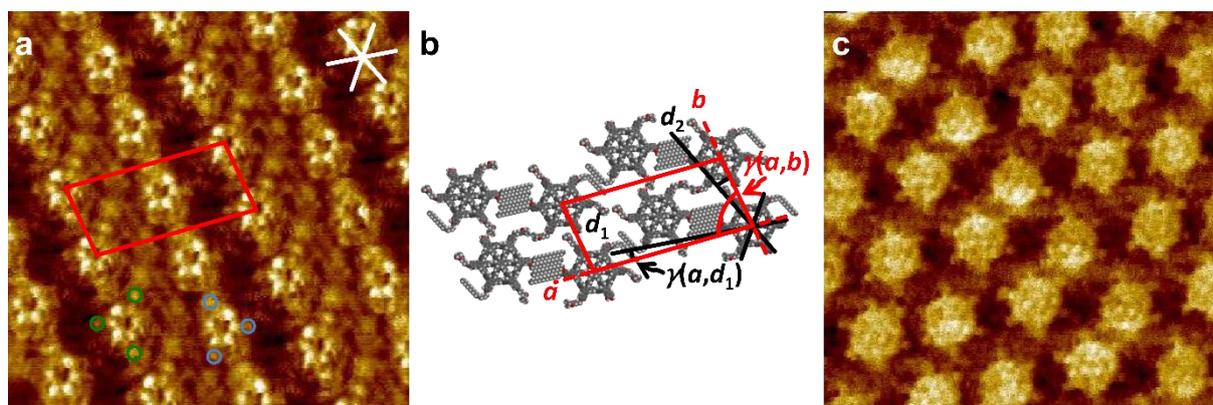
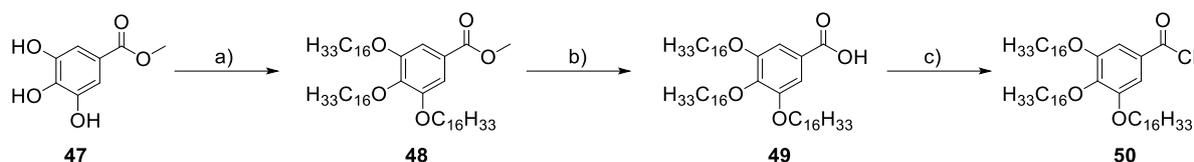


Abbildung 41: (a) STM-Bild von **MSW2**, $c = 10^{-6}$ M in TCB, $I_t = 25$ pA, $V_s = -1.0$ V, 25×25 nm², getempert auf der HOPG-Oberfläche für 20 s bei 80 °C; (b) Supramolekulares Modell von **MSW2**, $a = (10.5 \pm 0.2)$ nm, $b = (4.75 \pm 0.2)$ nm und $\gamma(a, b) = (81 \pm 2)^\circ$; die Einheitszelle und Winkel sind in Rot eingezeichnet; die weißen Linien zeigen die HOPG-Hauptachsen an; (c) STM-Bild von **MSW3**, $c = 10^{-5}$ M in TCB, $I_t = 4$ pA, $V_s = -1.2$ V, 23×23 nm², getempert auf der HOPG-Oberfläche für 20 s bei 80 °C.

8.3 Weitere Funktionalisierungen von MSW2 & MSW3

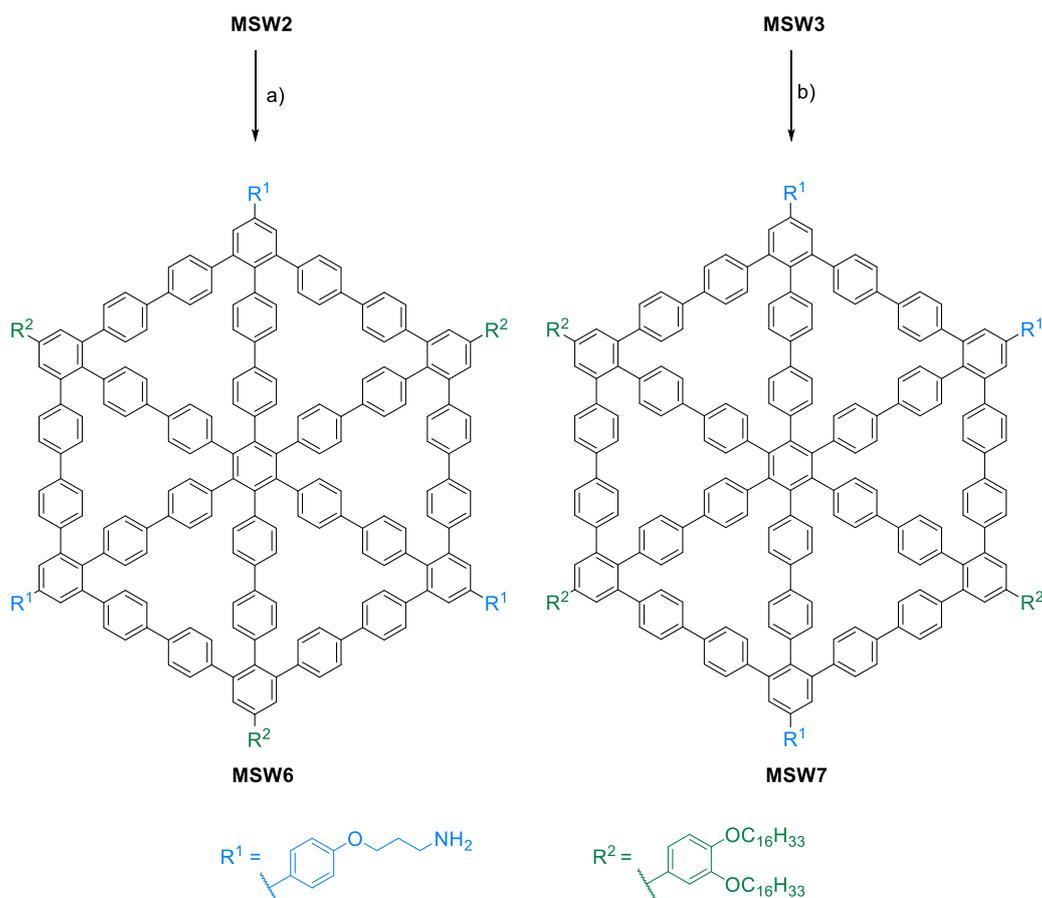
Anlehnend an die Arbeit von *Sterzenbach*^[103], sollte anhand der Wagenräder **MSW2** und **MSW3** überprüft werden, ob das Einbringen einer Amidfunktion die Wechselwirkung zwischen den Molekülen steigert. Um diese Amidgruppe generieren zu können, wurde Baustein **50** synthetisiert. Mittels Carbonsäurechloridfunktion erfolgt die Knüpfung einer Amid-Bindung einfacher als mittels Carbonsäure, da die Mesomeriestabilisierung der Carbonsäure bei 14 kcal/mol liegt, wohingegen das Carbonsäurechlorid keine Mesomeriestabilisierung aufweist.^[133] Dadurch zählen Carbonsäurechloride zu den stärksten Acylierungsmitteln. Zudem besitzt **50** drei C₁₆-Alkoxyketten um die Löslichkeit der Makrozyklen zu erhöhen. Die Synthese des Bausteins **50** erfolgte zunächst über eine *Williamson*-Ethersynthese ausgehend vom kommerziell erhältlichem Gallussäuremethylester. Die anschließende Entschützung zu der Carbonsäure **49** mittels LiOH verlief mit guter Ausbeute. Der letzte Schritt dieser

dreistufigen Synthese lieferte das Carbonsäurechlorid **50** durch die Zugabe von SOCl_2 und DMF.



Schema 33: a) K_2CO_3 , KI, $\text{BrC}_{16}\text{H}_{33}$, Aceton, 50°C , 3 d, 7 %; b) $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, THF, H_2O , Reflux, 18 h, 94 %; c) SOCl_2 , THF, DMF, 18 h, RT, 75 %.

Die Boc-geschützten Amine an **MSW2** und **MSW3** wurden unter Verwendung von TFA zu freien Aminen entschützt. Infolge der schlechten Löslichkeit und der hohen Polarität, konnten **MSW6** und **MSW7** weder säulenchromatographisch (an Kieselgel) noch mittels recGPC aufgereinigt werden. Allerdings konnte mittels Dünnschichtchromatographie beobachtet werden, dass das Edukt vollständig umgesetzt wurde und keine weiteren Spots (einfach, zweifach entschützt) vorhanden waren. Da außerdem bei der Boc-Entschützung mittels TFA nur leicht flüchtige Nebenprodukte entstehen, wurde auf eine Aufreinigung verzichtet.



Schema 34: a) und b) TFA, DCM, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 2 h, **MSW6** und **MSW7**: quant.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit von **MSW6** und **MSW7** war die Zuordnung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie schwierig. Die beste Löslichkeit konnte mit $\text{THF-}d_8$ erzielt werden, allerdings war auch hier die Konzentration der gelösten Wagenräder sehr gering. Die Intensitäten der einzelnen Peaks in beiden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren liegen im Bereich der Lösungsmittel Satelliten. Um die Qualität der Spektren zu erhöhen, wurden diese bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen statt bei RT, mit der Erwartung, dass bei höheren Temperaturen eine bessere Löslichkeit vorliegt. Ein deutlicher Unterschied ist in der Peakbreite und Auflösung von **MSW6** im Vergleich zu **MSW7** zu erkennen (s. Abbildung 42 a). Die Signale von **MSW6** sind wesentlich breiter und zeigen eine schlechtere Signalschärfe. Besonders deutlich wird dies im aromatischen Bereich. Dieses Verhalten ist für das D_{3h} Isomer ungewöhnlich, da es angesichts der Symmetrie in der Regel leicht schärfere Signale liefert. Eventuell liegt hier bereits ein größeres Aggregationsverhalten in Lösung vor als bei dem unsymmetrischen Isomer. Insgesamt liefern aber beide Spektren keine scharfen, einzelnen Signale, sodass eine genaue Zuordnung der einzelnen aromatischen Peaks nicht möglich war. Deutlich zu erkennen ist, dass das Singulett der Boc-Schutzgruppe (1.38 ppm in $\text{THF-}d_8$, vollständige Spektren im Anhang) fehlt. Das ist ein eindeutiges Zeichen für die vollständige Entschützung.

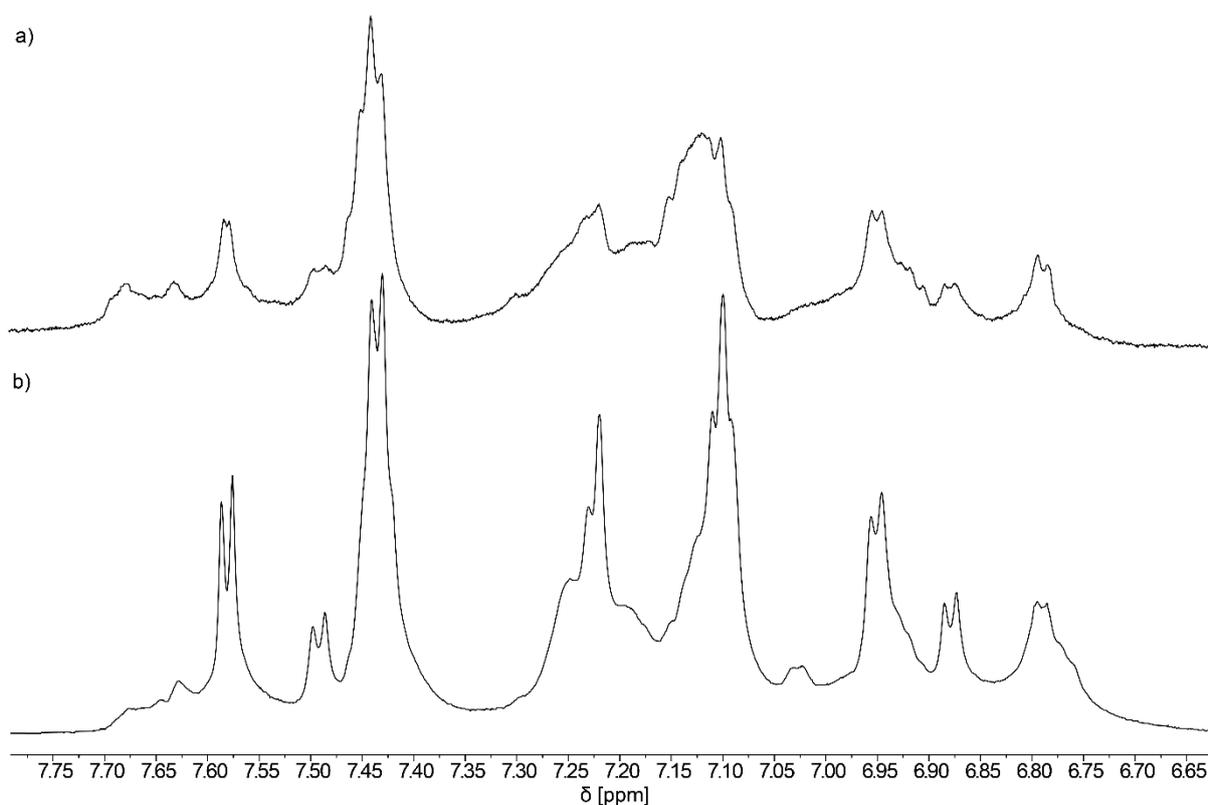


Abbildung 42: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $\text{THF-}d_8$ (700 MHz) von a) **MSW6** und b) **MSW7**. Zur Übersicht wird nur der aromatische Bereich gezeigt. Die vollständigen Spektren befinden sich im Anhang.

Die Analyse beider Moleküle mittels MALDI-TOF-Verfahren lieferte für beide Isomere jeweils das $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Addukt bei 4467.7 bzw. 4467.8 m/z (berechnet: 4467.7 m/z). Abbildung 43 zeigt

das Spektrum von **MSW6**. Da sich beide MALDI-Spektren stark ähneln wird hier der Übersicht halber nur eins gezeigt. Die Signale bei 4411.6 m/z und 4428.7 m/z sind auf Fragmentierungen durch die C₃H₆NH₂-Kette zurückzuführen. Höhere Signale werden vermutlich durch Addukte wie [M+NH₄]⁺ (gefunden: 4485.7 m/z, berechnet: 4484.7 m/z) oder [2M+H+Boc]²⁺ (gefunden: 4517.7 m/z, berechnet: 4518.3 m/z) gebildet. Allerdings war eine eindeutige Zuordnung nicht für alle Signale möglich.

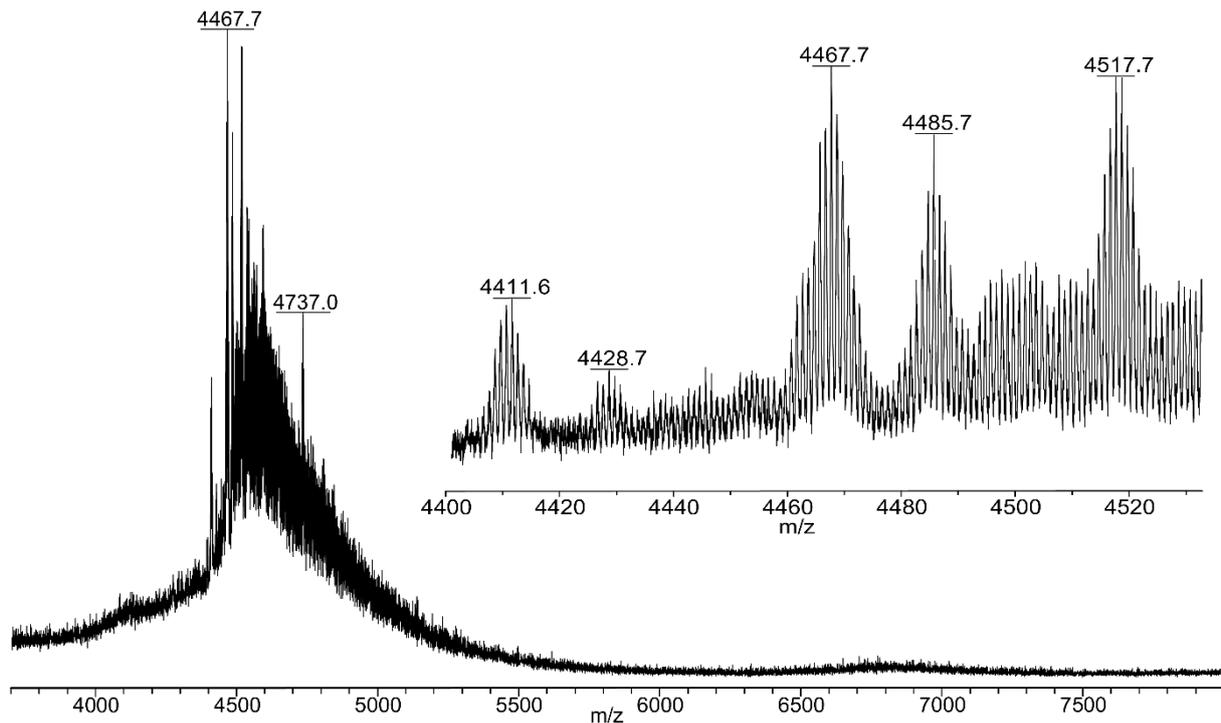
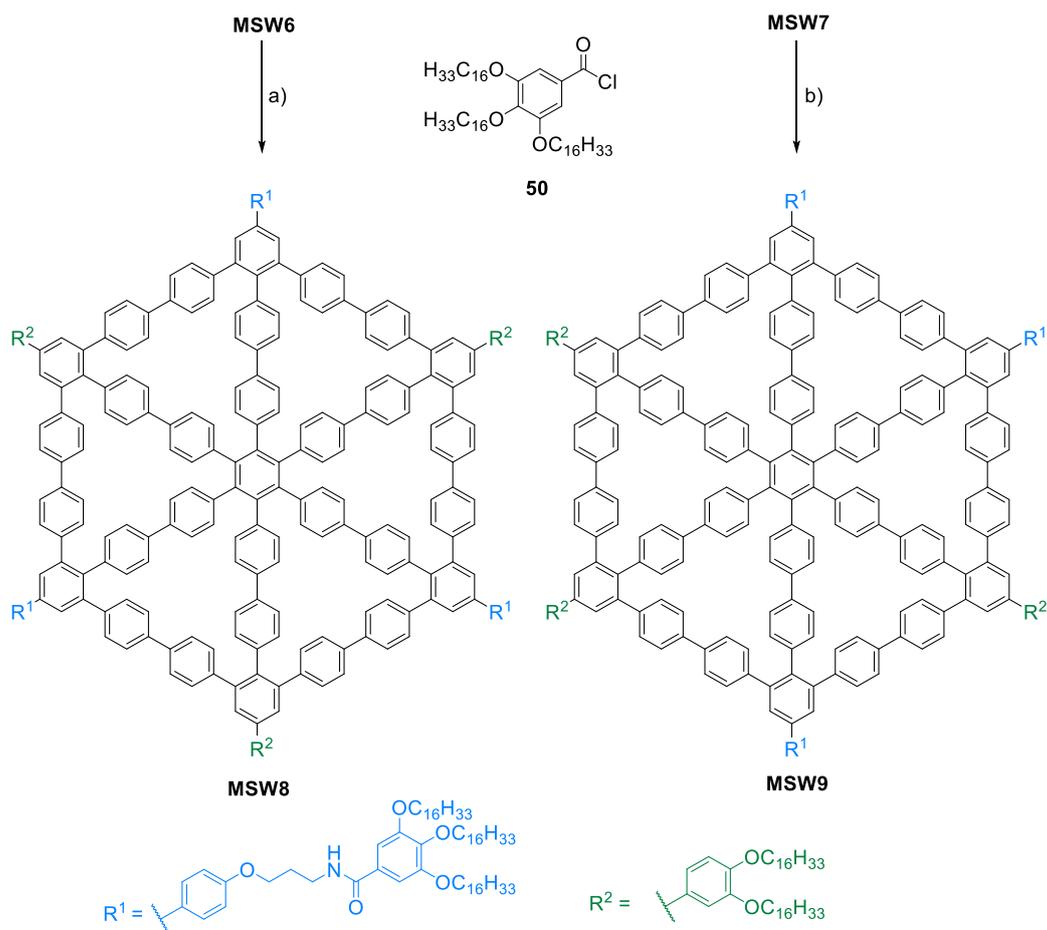


Abbildung 43: Ergebnis der MALDI-Spektrometrie von **MSW6**. Gezeigt wird eine Übersicht und ein Ausschnitt. Vermutliche Zuordnung der Signale: gefunden: 4517.7 m/z [2M+H+Boc]²⁺, berechnet: 4518.3 m/z; gefunden: 4485.7 m/z [M+NH₄]⁺, berechnet: 4484.7 m/z; 4467.7 m/z [M+H]⁺, berechnet: 4467.7 m/z; gefunden: 4428.7 m/z [M-C₂H₇N+Li]⁺, berechnet: 4428.7 m/z; 4411.6 m/z [M-C₃H₆NH₂+H]⁺, berechnet: 4409.6 m/z.

Der letzte Schritt zu den funktionalisierten Wagenrädern ist die Kupplung mit **50** und somit die Bildung der gewünschten Amidfunktionen. Diese erfolgte in THF mit NEt₃ als Base bei 0 °C.



Schema 35: a) und b) **50**, NEt_3 , THF, $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 18 h, **MSW8**: 13 %, **MSW9**: 49 %.

Aufgrund der zusätzlich eingebrachten Alkoxyketten war die Löslichkeit ausreichend um beide Wagenräder mittels recGPC aufzureinigen. Die recGPC-Eluogramme beider MSWs zeigten neben dem Produktpeak auch eine kleinere Schulter vor dem Produkt, sowie ein Nebenprodukt Peak, der mit der Zeit aus dem Hauptsignal herauswächst. Alle drei Signale konnten voneinander getrennt werden. Die Untersuchung dieser drei Peaks mittels MALDI-TOF-Spektrometrie identifizierte das Hauptsignal als Produktpeak ($[\text{M}]^{+}$: **MSW8** gefunden: 6943.1 m/z, berechnet: 6943.1 m/z; **MSW9** gefunden: 6944.2 m/z, berechnet: 6943.1 m/z). Außerdem konnten einige der Adduktssignale zugeordnet werden, wie z.B. das $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ Addukt bei **MSW8**: 6961.1 m/z und **MSW9**: 6961.2 m/z (s. Abbildung 44). Auffällig ist, dass das Spektrum für **MSW8** schärfer ist und die Isotopenmuster deutlicher zu erkennen sind als bei **MSW9**. Zudem sind nicht alle Adduktssignale in beiden Spektren identisch. Um welche Verbindungen es sich bei den Nebenproduktpeaks handelt wurde nicht näher untersucht.

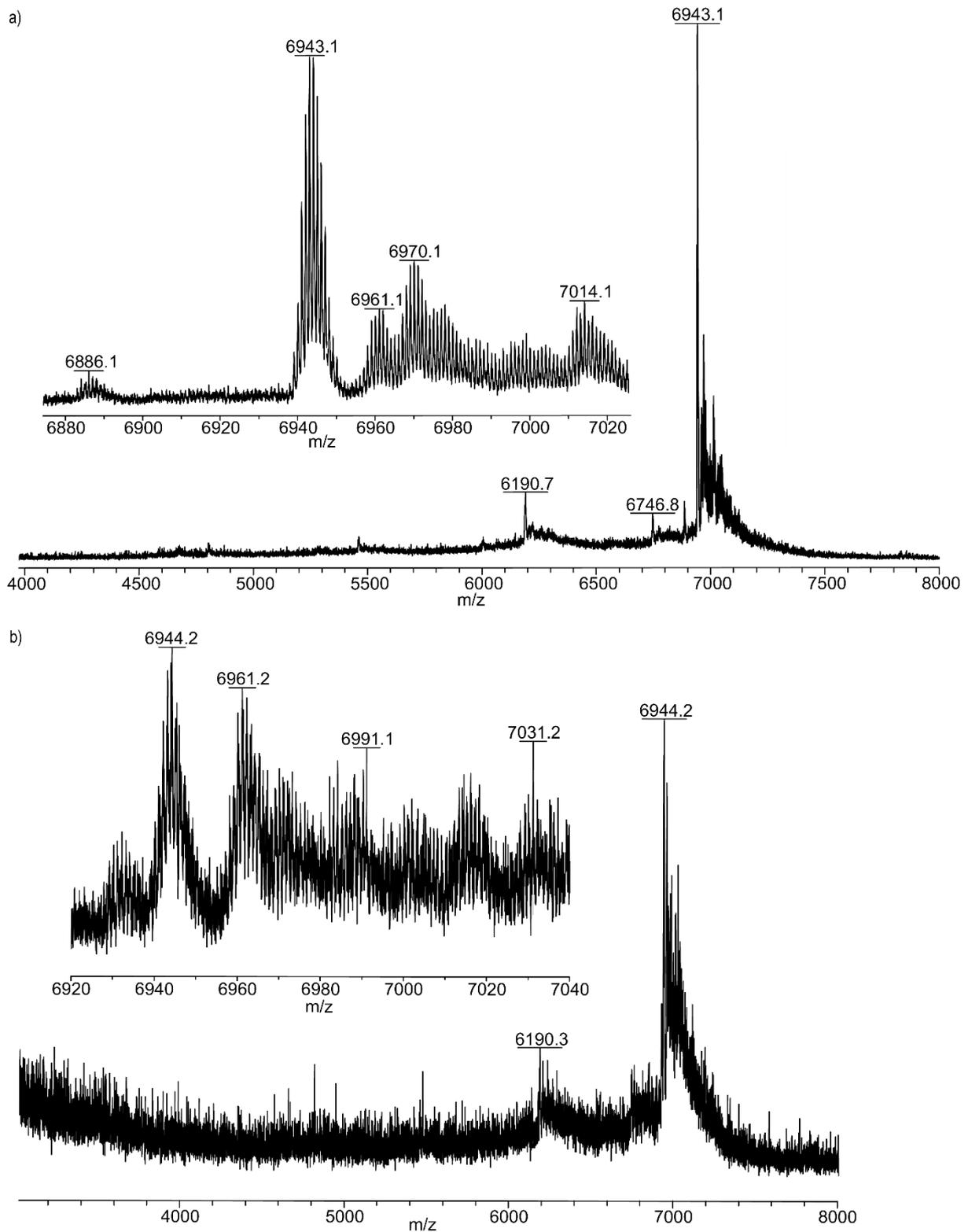


Abbildung 44: Ergebnis der MALDI-Spektrometrie von **MSW8** und **MSW9**. Vermutliche Zuordnung der Signale: a) **MSW8:** gefunden: 7014.1 m/z $[2M+Ag+K]^{2+}$, berechnet: 7016.9 m/z; gefunden: 6970.1 m/z $[M+CO]^+$, berechnet: 6970.1 m/z; gefunden: 6961.1 m/z $[M+NH_4]^+$, berechnet: 6961.0 m/z; gefunden: 6943.1 m/z $[M]^{++}$, berechnet: 6943.0 m/z. b) **MSW9:** gefunden: 6961.2 m/z $[M+NH_4]^+$, berechnet: 6961.0 m/z; 6944.2 m/z $[M]^{++}$, berechnet: 6943.0 m/z.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **MSW8** und **MSW9** zeigen im aromatischen Bereich keine eindeutigen scharfen Signale, sondern vor allem Multipletts. Die zusätzlichen, neuen C_{16} -Alkoxyketten aus **50** fallen mit ihren Protonensignalen mit denen der bereits vorhandenen Alkoxyketten (teilweise) zusammen. Zur Untersuchung auf ein mögliches Aggregationsverhalten von **MSW8** und **MSW9** wurden, analog zu *Sterzenbach*^[103], Verdünnungsreihen beider Isomere in CD_2Cl_2 mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vermessen. Für **MSW8** und **MSW9** wurden dabei jeweils Spektren mit Konzentrationen von $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol/L und $7.2 \cdot 10^{-4}$ mol/L bei RT aufgenommen. Beide Isomere zeigen mit zunehmender Konzentration zum Teil leicht unterschiedliche Veränderungen in den Spektren (s. Abbildung 45). Es sind, ebenso wie bei *Sterzenbach*, insgesamt schärfere Signale im aromatischen Bereich bei geringerer Konzentration zu erkennen. Außerdem erfahren die meisten Signale beider Isomere (Ausnahme Signal 5) eine zum Teil leichte Hochfeldverschiebung mit zunehmender Konzentration.

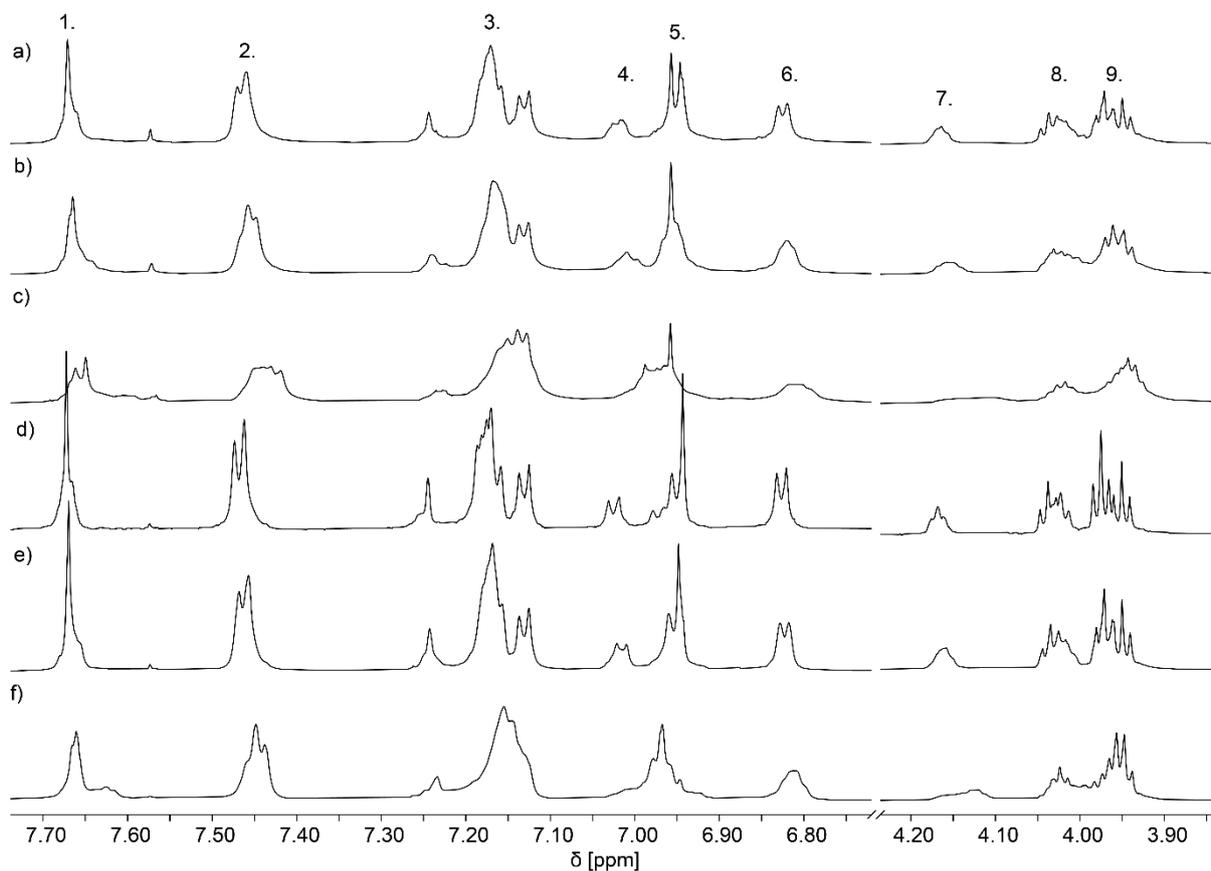


Abbildung 45: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Verdünnungsreihen in CD_2Cl_2 (700 MHz). Zur Übersicht und besseren Auflösung der wichtigen Signale wurden die Spektren zugeschnitten. Ein vollständiges Spektrum für **MSW8** und **MSW9** befindet sich im Anhang. Für **MSW8** a) $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; b) $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol/L; c) $7.2 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Für **MSW9** d) $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; e) $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol/L; f) $7.2 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Die Nummern 1-9 über den Signalen geben die Nummerierung an, die im Text zur Beschreibung verwendet wird.

Erhofft wird, dass bei niedriger Konzentration **MSW8** und **MSW9** als Monomere in Lösung vorliegen und mit steigender Konzentration das Gleichgewicht zu Dimeren bzw. höheren

Aggregaten verschoben wird. Signal 1 zeigt dieses Verhalten deutlich. Bei geringerer Konzentration (zur besseren Übersicht s. Abbildung 46 a und d) ist das Signal schärfer und weist Schultern auf. Mit zunehmender Konzentration erfährt das Signal eine Hochfeldverschiebung und es entstehen weitere breite Signale. Diese deuten auf Dimere und höhere Aggregate hin.

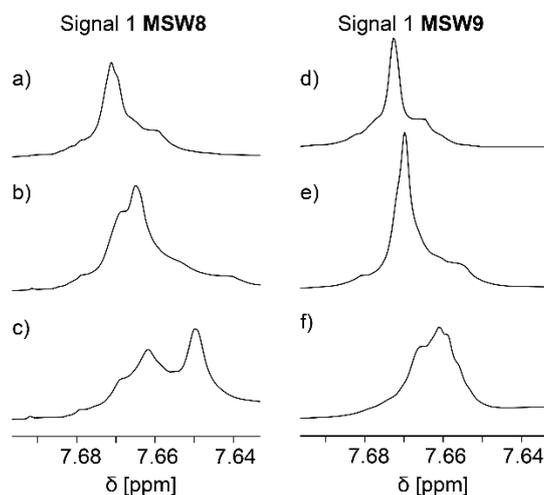


Abbildung 46: Vergrößerung von Signal 1 aus Abbildung 45 (^1H -NMR-Verdünnungsreihen in CD_2Cl_2 (700 MHz)). Für **MSW8** a) $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; b) $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol/L; c) $7.2 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Für **MSW9** d) $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; e) $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol/L; f) $7.2 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Neben den Ergebnissen aus den Verdünnungsreihen, wurden weitere ^1H -NMR-Experimente durchgeführt. Hierzu wurden beide Isomere bei einer Konzentration von $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol/L bei verschiedenen Temperaturen vermessen (Bereich von $100\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$). Um eine Messung auch im oberen Temperaturbereich zu ermöglichen, musste dafür CD_2Cl_2 gegen $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ als Lösungsmittel getauscht werden. Außerdem war es nicht möglich, auf Grund der hohen Temperatur die NMR-Spektren bei 700 MHz aufzunehmen, sondern lediglich bei 500 MHz. Diese Änderung bewirkt, dass die einzelnen Signale nicht ganz so aufgelöst erscheinen. Dadurch sind beide NMR-Versuche (Verdünnungsreihe in CD_2Cl_2 und Temperaturbereiche in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) nicht direkt miteinander vergleichbar. Die Spektrenreihen beider Isomere unterscheiden sich nur in Details, weshalb in Abbildung 47 zur Übersicht nur die Spektren von **MSW8** gezeigt werden. Durch die Aufnahme von mehreren ^1H -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen kann ein mögliches Aggregationsverhalten auch in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Es wird allgemein erwartet, dass bei niedrigeren Temperaturen das Aggregationsverhalten größer ist als bei höheren Temperaturen.^[25] Demnach sollten die einzelnen Peaks bei niedrigeren Temperaturen breiter und weniger scharf sein als bei höheren Temperaturen. Besonders deutlich wird dies z.B. für Signal 3. Insgesamt weisen fast alle Signale eine Hochfeldverschiebung mit abnehmender Temperatur auf (Ausnahme Signal 2). Außerdem sind im ^1H -Spektrum beider Isomere bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ kaum noch

Signale zu erkennen, weshalb dieses Spektrum nicht gezeigt wird. Vermutlich sind durch die geringe Temperatur die MSWs in der NMR-Probe ausgefallen.

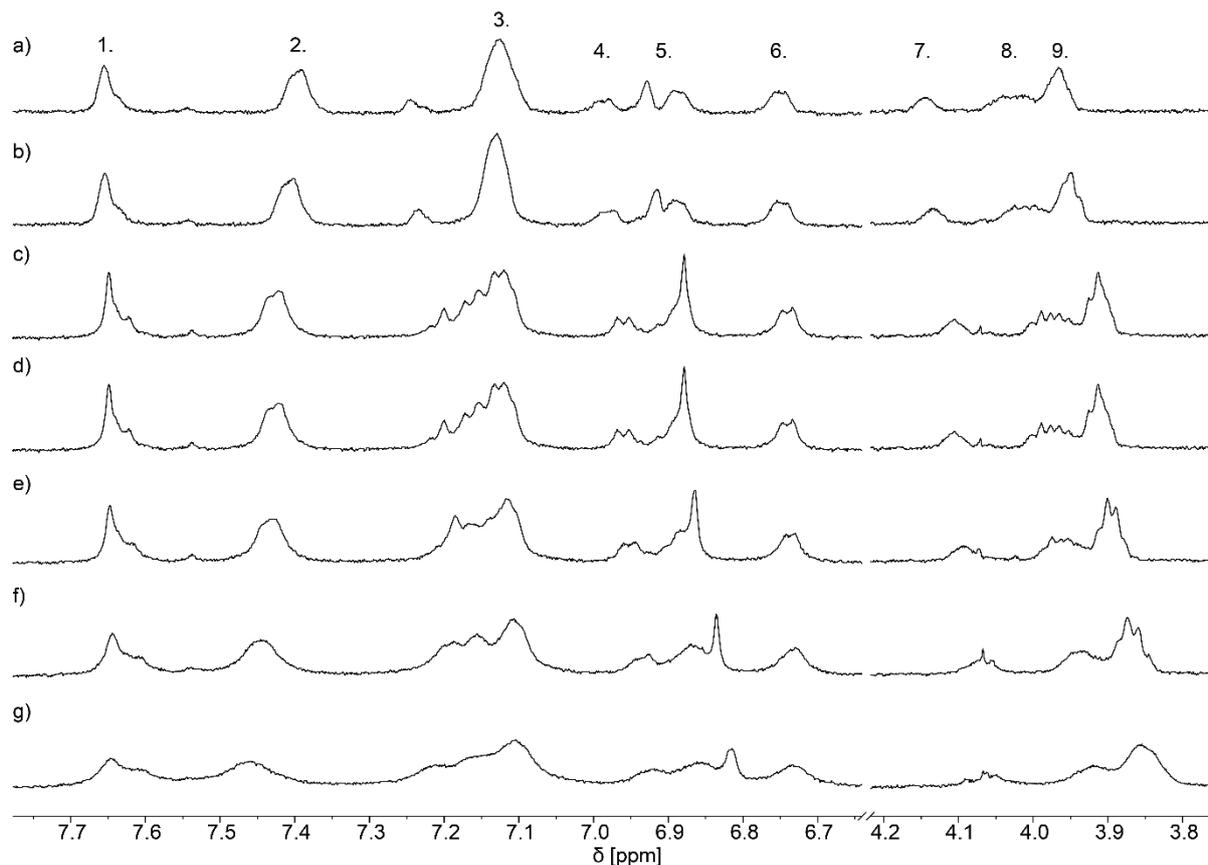


Abbildung 47: Änderung des ¹H-NMR-Spektrums von **MSW8** mit steigender Temperatur. Alle Spektren wurden in C₂D₂Cl₄ bei 500 MHz und einer Konzentration von 1.8·10⁻⁴ mol/L aufgenommen. a) 100 °C; b) 80 °C; c) 60 °C; d) 40 °C; e) 25 °C; f) 0 °C; g) -20 °C.

Für **MSW8** war es nicht möglich ein ¹³C-NMR-Spektrum aufzunehmen, da die Konzentration der NMR-Probe zu gering war. Allerdings war es möglich für **MSW9** ein ¹³C-NMR-Spektrum zu vermessen. Auffällig ist, dass einige Signale sehr breit und schlecht aufgelöst sind. Zum einen liegt das natürlich an den vielen ¹³C-Kernen, die eine fast identische Verschiebung aufweisen, zum anderen könnte es auch auf eine Aggregation hindeuten.

8.3.1 Optische Eigenschaften

MSW2, **MSW3**, **MSW6**, **MSW7**, **MSW8** und **MSW9** wurden ebenfalls auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Alle Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden dabei in Chloroform aufgenommen. Das Ergebnis zeigt ein typisch charakteristisches Absorptionsverhalten wie es generell für cyclische Oligophenylene beobachtet wird.^[134] Dabei sind alle hier synthetisierten, isomeren MSWs in ihrem Absorptionsverhalten nahezu identisch. Die Hauptbande liegt bei ca. λ = 301 nm und weist eine Schulter bei ca. λ = 283.5 nm auf.

Somit haben die Boc-Schutzgruppe, das freie Amin und das Amid mit zusätzlichen C₁₆-Alkoxyketten keinen Einfluss auf das Absorptionsverhalten. Ebenso wie die Absorptionsspektren, sind auch die Fluoreszenzspektren für alle MSWs nahezu identisch. Das Maximum liegt bei ca. $\lambda = 384.5$ nm und es ist eine Schulter bei ca. $\lambda = 400$ nm zu erkennen. Die Stokes-Verschiebung ist mit ca. 83.5 nm demnach für alle MSWs annähernd gleich.

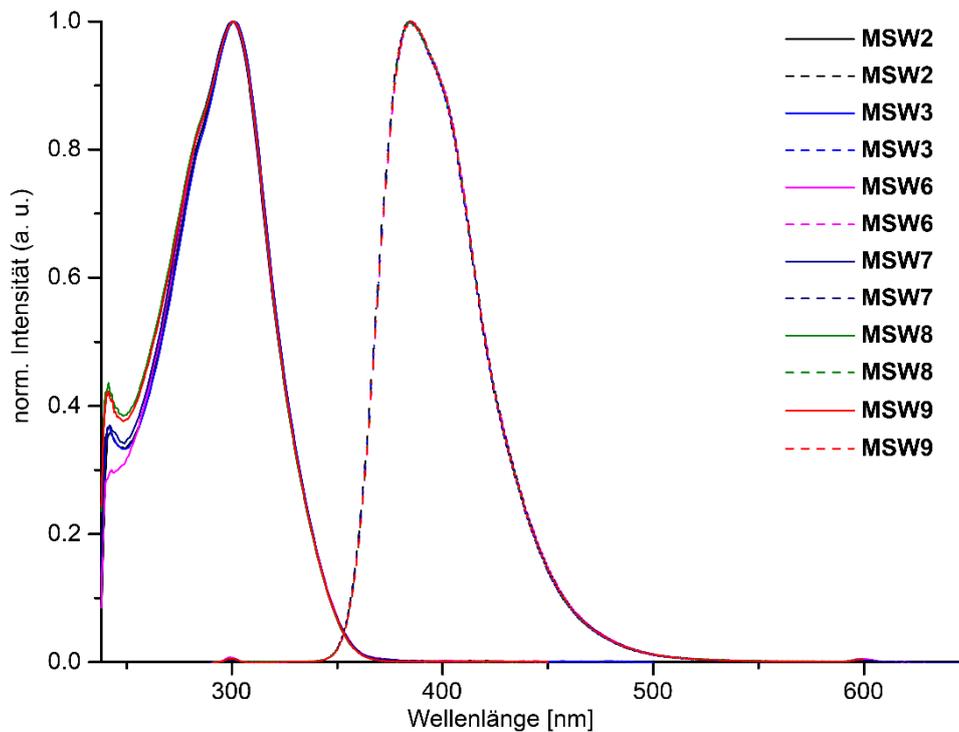
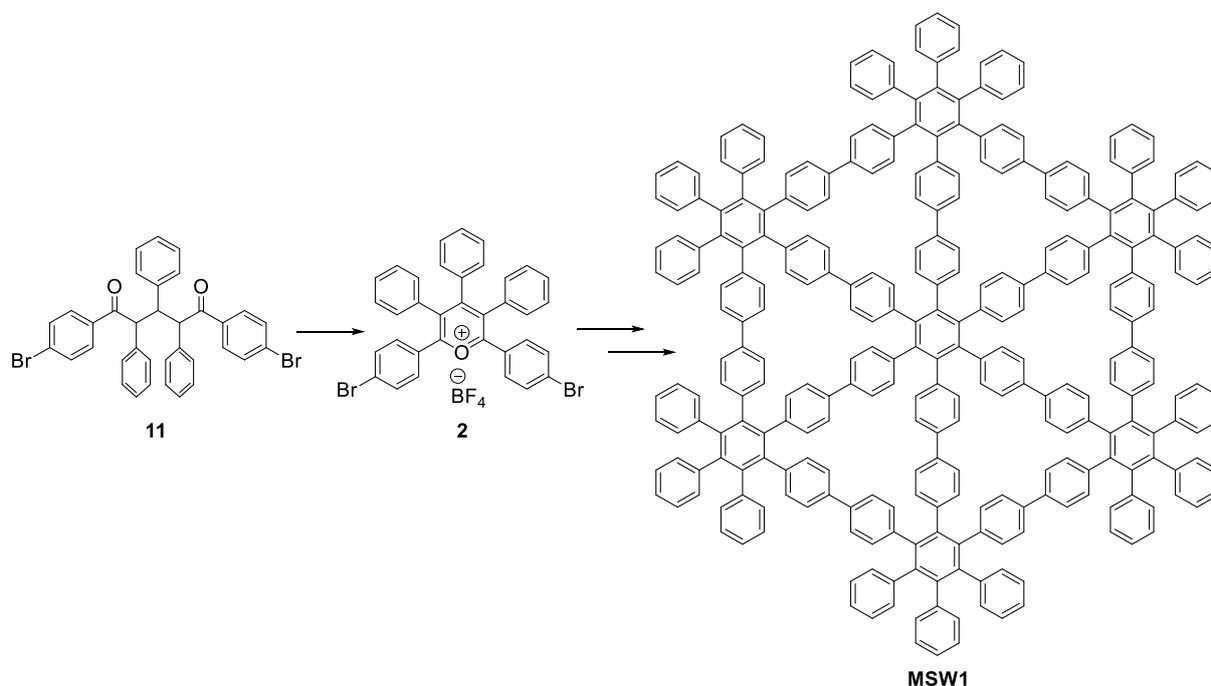


Abbildung 48: Optische Untersuchung der Wagenräder **MSW2**, **MSW3**, **MSW6**, **MSW7**, **MSW8** und **MSW9** in CHCl₃ bei RT. Die Maxima der UV/Vis-Absorptionsspektren (durchgezogene Linien) liegen bei: **MSW2** 301 nm; **MSW3** 301 nm; **MSW6** 300.5 nm; **MSW7** 300.5 nm; **MSW8** 301 nm; **MSW9** 300.5 nm. Die Maxima der Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) liegen bei: **MSW2** 384.5 nm; **MSW3** 384.5 nm; **MSW6** 385.5 nm; **MSW7** 385.5 nm; **MSW8** 384 nm; **MSW9** 385 nm.

9 Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Synthese von Phenylen-basierten molekularen Speichenrädern (kurz: MSWs), welche sieben Hexaphenylbenzol Einheiten aufweisen. Eines dieser Einheiten befindet sich, wie schon bei vorangegangenen MSWs, im Zentrum und bildet die Nabe des MSWs. Die sechs weiteren Einheiten sind am Radkranz jeweils an den Radecken angeordnet. Für diese Struktur wurde im Arbeitskreis Höger erstmals ein fünffach substituiertes Pyryliumsalz dargestellt. Es stellte sich heraus, dass das Pentaphenyl-substituierte Pyryliumsalz **2** ohne löslichkeitsfördernde Ketten nur über die Diketon Synthese zugänglich ist. Das Einbringen von Methoxy-Gruppen gelang nicht oder nur mit geringer Ausbeute. Die erfolgreiche Synthese von **11** ermöglichte allerdings die Synthese von **MSW1**.



Schema 36: Das Diketon **11** als Vorläufer für das pentaphenyl-substituierte Pyryliumsalze **2**, welches die Synthese von **MSW1** zugänglich machte.

MSW1 konnte außerdem mittels MALDI-Massenspektrometrie charakterisiert werden. Es ist damit das erste rein Phenylen-basierte MSW, welches keine zusätzlichen Alkyl- oder Alkoxyketten trägt. STM-Untersuchungen der Verbindung an der Fest/Flüssig-Phasengrenze zeigten, dass es zu einer neuen Form der Interdigitation kommt. Die Moleküle ordnen sich dabei entlang der HOPG-Hauptachsen an und verzahnen miteinander entlang einer Achse. Angesichts der fehlenden Alkylketten kommt es nicht zu dem für MSWs häufig beobachteten Bienenwabenmuster.

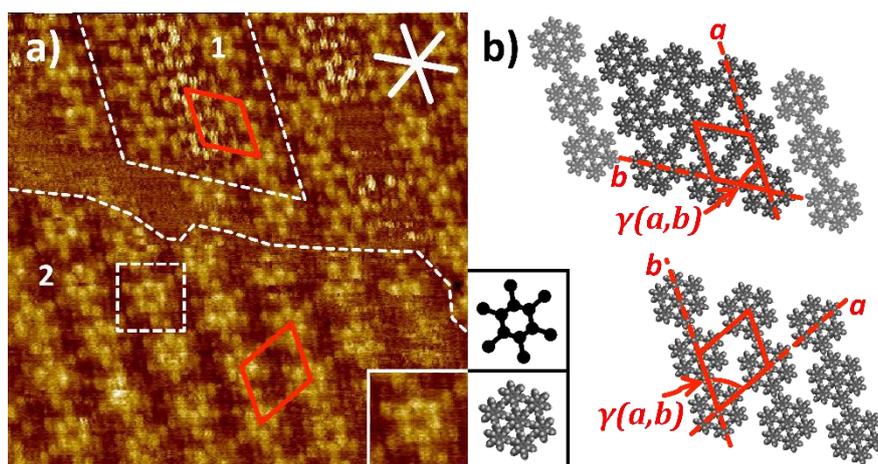
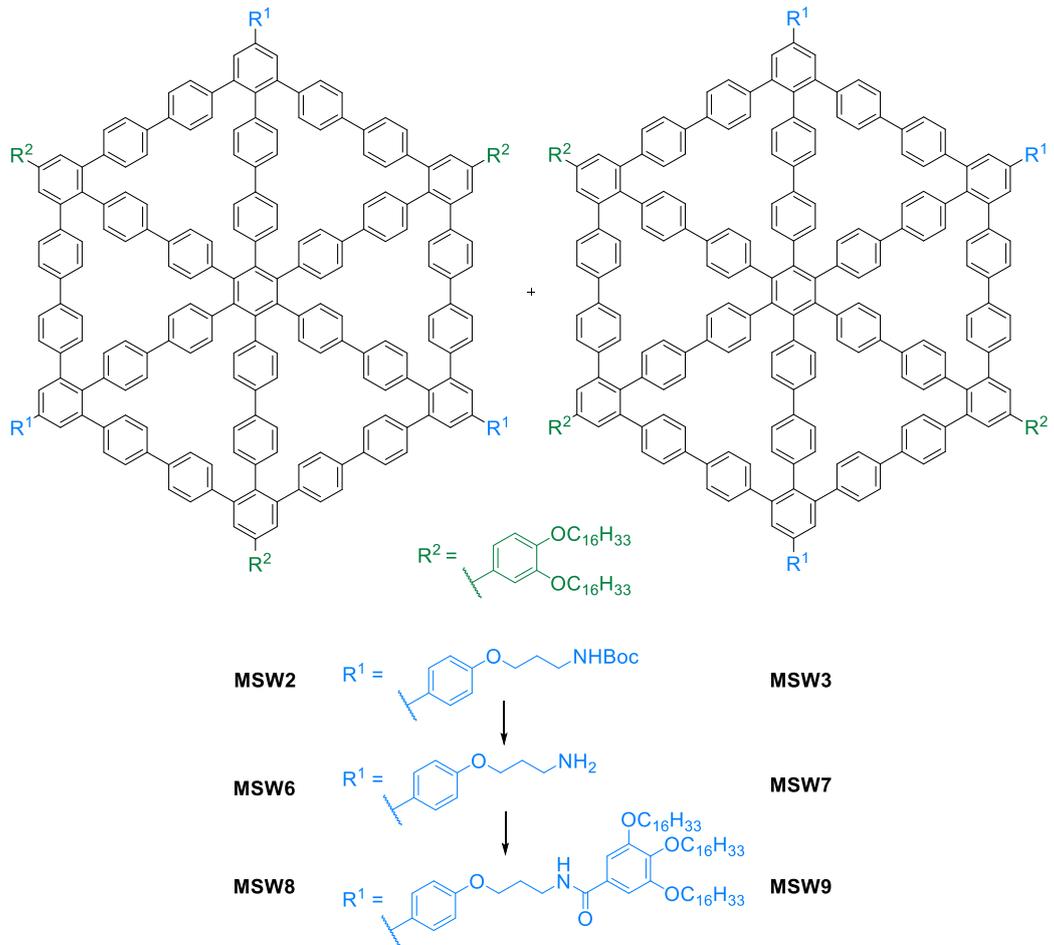


Abbildung 49: a) STM-Bild von MSW1, $c = 10^{-5}$ M in TCB, $I_t = 30$ pA, $V_s = -1.85$ V, 30×30 nm², getempert auf der HOPG-Oberfläche für 20 s bei 80 °C; b) Supramolekulares Modell von **MSW1** aus Abschnitt 1 und Supramolekulares Modell von **MSW1** aus Abschnitt 2. Die Einheitszellen und Winkel sind in Rot eingezeichnet, die weißen Linien zeigen die HOPG-Hauptachsen an.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Synthese zweier isomerer Wagenräder nach der Synthesestrategie von *Sterzenbach*. Dabei konnten die beiden offenen Wagenrad Vorläufer **43** und **44** mittels Säulenchromatographie voneinander getrennt werden und zu den entsprechenden Wagenrädern **MSW2** und **MSW3** umgesetzt werden. **MSW2** und **MSW3** wurden mittels recGPC aufgereinigt und konnten anschließend mittels NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF Massenspektrometrie charakterisiert werden. Beide Isomere bilden an der Fest/Flüssig-Phasengrenze selbstassemblierte Monolagen auf HOPG und die STM-Untersuchungen konnten die C_s- und D_{3h}-Symmetrie bestätigen. Nach der Boc-Entschützung wurden die freien, schwer löslichen Amine zu den Amidien umgesetzt, die eine sehr gute Löslichkeit aufweisen. Infolge der hohen Polarität der freien Amine und der verringerten Löslichkeit im Vergleich zu **MSW2** und **MSW3**, konnten **MSW6** und **MSW7** nicht mittels recGPC oder Säulenchromatographie aufgereinigt werden. Ebenso war eine Charakterisierung mittels ¹H-NMR schwierig, allerdings konnten mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie **MSW6** und **MSW7** bestimmt werden. Die Kupplung zum Amid erhöhte die Löslichkeit für **MSW8** und **MSW9** wieder, da weitere Alkoxyketten eingebracht wurden. Somit war eine Aufreinigung mittels recGPC möglich.

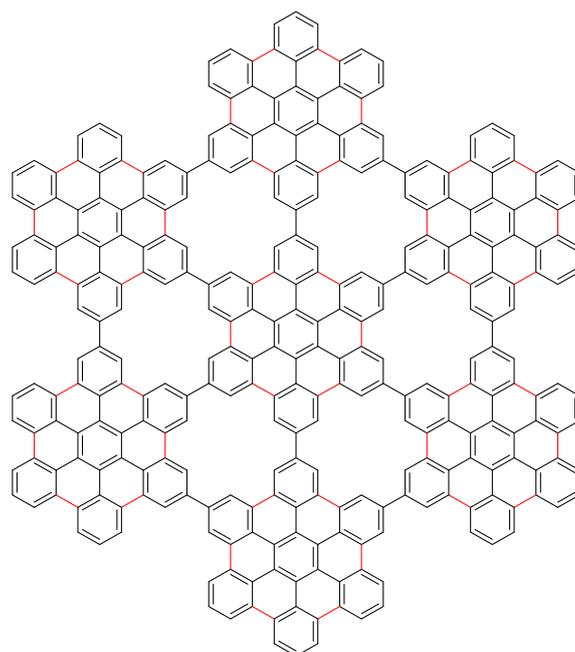
MSW8 und **MSW9** wurden auf ihr Aggregationsverhalten in Lösung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Dafür wurde von beiden Isomeren je eine Verdünnungsreihe in CD₂Cl₂ vermessen. Dabei zeigte sich mit zunehmender Konzentration eine Veränderung der Spektren, die auf ein komplexes Monomer/Dimer/Oligomer Aggregationsverhalten hindeutet.



Schema 37: Die Zielstrukturen der isomeren Wagenräder. Das geschützte Amin am Rest R^1 kann funktionalisiert werden. Der Rest R^2 bleibt dabei unverändert und trägt zusätzliche Alkoxyketten zur Löslichkeitsförderung.

10 Ausblick

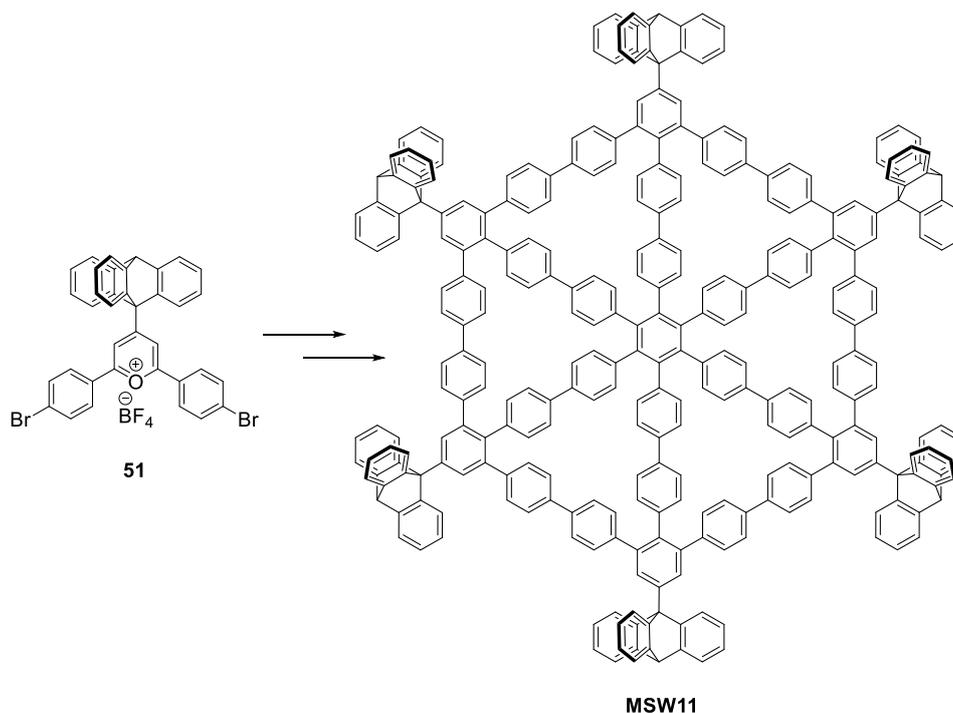
Mit der Synthese von **MSW1** wurde, neben **MSW-IX**, eines der ersten Wagenräder im Arbeitskreis *Höger* synthetisiert, welches vollständig ohne löslichkeitsfördernde Gruppen, wie Alkoxyketten, auskommt. Solche rein Phenylen-basierten MSWs könnten als Ausgangssubstanz für die Synthese von PAHs dienen. Um PAHs definierter Größe über die Bottom-up-Methode zu generieren, könnten die sieben Hexaphenylbenzol Einheiten in **MSW1** zu sieben Hexabenzocoronen Einheiten kondensiert werden. Wie bereits in Schema 2 gezeigt, ist diese Kondensation für Hexaphenylbenzol Derivate möglich. Anwendung findet dabei die *Scholl*-Reaktion, welche eine der meistgenutzten Reaktionen ist, um C-C-Bindungen zwischen Aryl-Gruppen aufzubauen. In der Literatur ist eine Vielzahl an verschiedensten Reaktionsbedingungen für die *Scholl*-Kondensation bekannt.^[135] Häufig wird z.B. AlCl₃ als Lewis-Säure verwendet, aber auch oberflächengestützte *Scholl*-Reaktionen mit Au(111) sind möglich (s. Schema 1).^[26] Eine oberflächengestützte Reaktion bietet dabei den Vorteil, dass eine Aggregation der PAHs, zu der es häufig in Lösung kommt, vermieden wird. Eine solche *Scholl*-Kondensation würde für **MSW1** 42 neue C-C-Bindungen liefern (s. Abbildung 50). Eine große Herausforderung stellt dabei die schlechte Löslichkeit dar. Bereits **MSW1** besitzt eine geringe Löslichkeit, doch eine Kondensation und somit weitere Versteifung des Wagenrads würde die Löslichkeit noch weiter verringern. Dadurch würde der Nachweis mit den gängigen analytischen Methoden erschwert werden, wie es ebenso bei C₂₂₂ der Fall war (s. Schema 2 c)). Daher soll sich in Zukunft auf die oberflächenunterstützte Scholl-Reaktion konzentriert werden.



MSW10

Abbildung 50: Eine oxidative Kondensation von **MSW1** zu **MSW10** würde 42 neue C-C-Bindungen (hier rot markiert) liefern. Dabei entstehen sieben Hexabenzocoroneneinheiten. **MSW10** würde durch die neu generierten Aryl-Aryl-Bindungen zu der Gruppe der PAHs gehören.

Für zukünftige Projekte wäre es daher von Interesse, leicht zugängliche MSWs zu generieren, welche auch als Wagenrad noch eine gute Löslichkeit besitzen. Ein möglicher Strukturvorschlag wäre ein MSW mit sechs Triptycenen-Gruppen an den Radkranzecken.

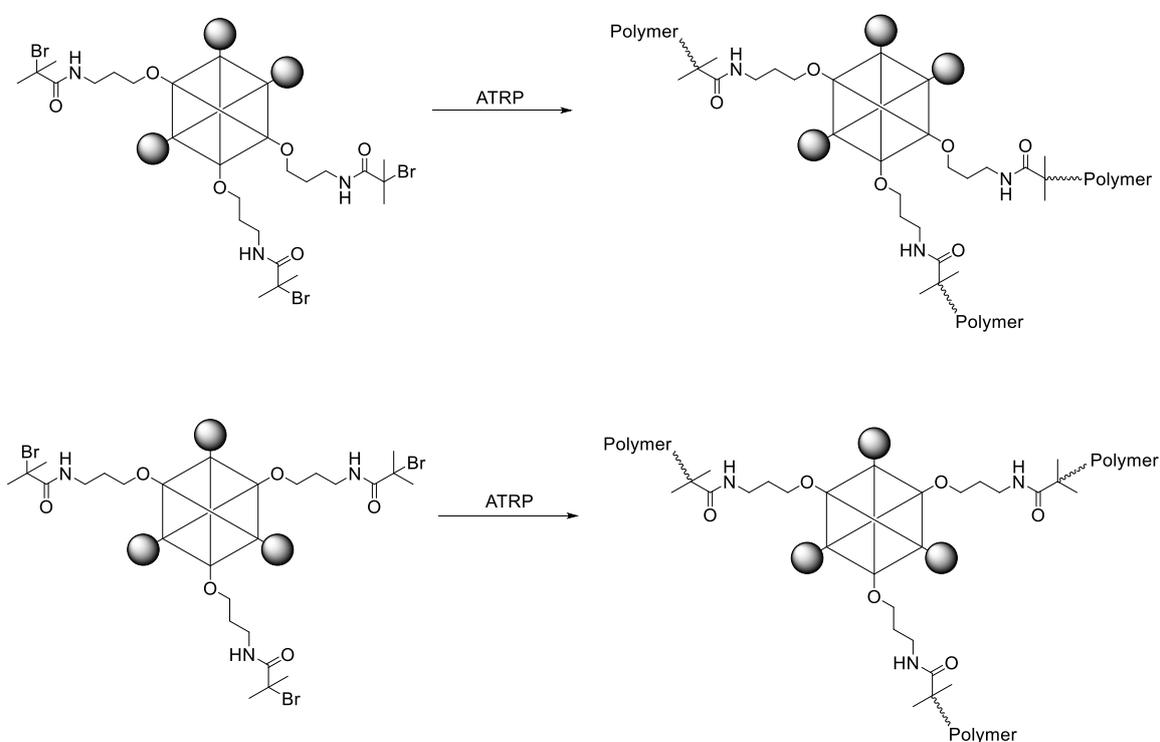


MSW11

Schema 38: Ein möglicher Strukturvorschlag für ein weiteres Phenylen-basiertes MSW.

Ein Vorteil ist, dass der für das Pyryliumsalz **51** benötigte Triptycen-9-carbaldehyd in drei Stufen gut zugänglich ist.^[136] Außerdem besitzt der Aldehyd einen deutlich geringeren sterischen Anspruch als **27**, wodurch die Synthese eines dreifach substituierten Pyryliumsalzes theoretisch denkbar wäre. Die Triptycen Gruppen selbst besitzen eine freie Rotierbarkeit und könnten sich wie ein Propeller am MSWs frei drehen. Selbst nach einer Kondensation bleibt diese Rotierbarkeit bestehen, wodurch die Hoffnung auf bessere Löslichkeit besteht.

Die Synthese von **MSW2** und **MSW3** liefert die Möglichkeit, MSWs mit Phenylen-basiertem Grundgerüst mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen an den Radkranzecken zu synthetisieren. Anstelle einer wie in dieser Arbeit verwendeten Amidgruppe (**MSW8** und **MSW9**) könnten diverse andere funktionelle Gruppen in das Wagenrad eingebracht werden. Eine Möglichkeit wäre das Anbringen von ATRP-Initiatoren ähnlich wie bei *Aggarwal*.^[88] Im Gegensatz zu *Aggarwal* wären mit **MSW2** und **MSW3** allerdings nur drei, statt sechs Initiatoren am MSW angebracht. Die ATRP-Initiatoren ermöglichen das Anbringen von Polymerketten, welche die Löslichkeit des MSWs im Polymer erhöhen sollen. Damit kann es als Polymer-Nanokomposit dienen und somit die Polymereigenschaften verändern. Zusätzlich wäre zu untersuchen, ob die Aminogruppen mit entsprechenden Dialdehyden in einer dynamisch kovalenten Synthese auf der Oberfläche vernetzbar sind.



Schema 39: **MSW2** (unten) und **MSW3** (oben) (hier nur schematisch dargestellt) besitzen die Möglichkeit zur Anbringung von ATRP-Initiatoren. Mit Hilfe dieser Initiatoren könnte an beide MSWs Polymerketten angebracht werden.

11 Experimenteller Teil

11.1 Allgemeines

Kommerziell erhältliche Chemikalien und p.a.-Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufreinigung für Reaktionen und Aufarbeitungen verwendet. Lösungsmittel ohne p.a.-Qualität (DCM, CH, EE) wurden mittels Destillation gereinigt.

Trockene Lösungsmittel (DCM, THF, Toluol) wurden über eine Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH (Garching) erhalten.

Reaktionen die sauerstoff- und/oder feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden unter einer Argonschutzgasatmosphäre (Ar: 99.995 %, kommerziell bezogen von Sigma Aldrich (St. Louis)) in ausgeheizten Glasgeräten und mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Dies wird im Folgenden als Schlenkbedingungen bezeichnet. Piperidin und Triethylamin wurden über CaH_2 und unter Argonatmosphäre getrocknet und destilliert. Die Reaktionen in der Mikrowelle wurden mit getrocknetem, unstabiliertem THF der Firma Sigma-Aldrich (St. Louis) durchgeführt.

Die STM-Messungen, Auswertungen und Modellierungen wurden von *Dr. S.-S. Jester* und *D. Hofmeister* durchgeführt.

11.2 Geräte & Methoden

Säulenchromatographie

Säulen: Glassäulen mit eingesetzter Glasfritte, verschiedene Durchmesser (1-10 cm).

Stationäre Phase: Kieselgel 60 (0.040–0.062 mm, Merck KGaA (Darmstadt)).

Mobile Phase: destilliertes DCM, CH, EE.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Aluminiumfolien: Alugram® (Alugramm SIL G/UV₂₅₄, 0.20 mm) Macherey-Nagel (Düren).

Detektion: Eigenfluoreszenz der Substanzflecken bei $\lambda = 366 \text{ nm}$
Fluoreszenzlöschung des Eigenindikators bei $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Glovebox

Gerät: Unilab 1200/780, O₂-Sensor: MB-OX-SE1, H₂O-Sensor: MB-MO-SE1, Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH (Garching).

Inertgas: Argonatmosphäre, O₂ und H₂O ≤ 0.1 ppm.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker Avance I 300 MHz (¹H: 300 MHz, ¹³C: 75.5 MHz), Bruker Avance I 400 MHz (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100 MHz), Bruker Avance I 500 MHz (¹H: 500 MHz, ¹³C: 126 MHz), Bruker Avance III HD Ascend 500 MHz (¹H: 500 MHz, ¹³C: 126 MHz), Bruker Avance III HD Ascend 700 MHz (¹H: 700 MHz, ¹³C: 176 MHz).

Referenz[ppm]: CD₂Cl₂ (δ_H = 5.32 ppm, δ_C = 53.8 ppm), DMSO-d₆ (δ_H = 2.50 ppm, δ_C = 39.5 ppm), CDCl₃ (δ_H = 7.26 ppm, δ_C = 77.1 ppm).^[137,138]

Lösungsmittel: Deutero GmbH (Kastellaun) oder Merck KGaA (Darmstadt).

Das Programm MestReNova von Mestrelab Research (Santiago de Compostela) wurde verwendet um die NMR-Spektren zu untersuchen.^[139]

Massenspektrometrie

EI-MS: ThermoQuest MAT 90 oder MAT 95 XL Sektorfeldgerät, Thermo Finnigan (Bremen).

ESI-MS: micrOTOF-Q Flugzeitspektrometer, Bruker Daltonik (Bremen) mit HPLC-Anlage Agilent 1200 Series, Agilent Technologies (Santa Clara).

MALDI-TOF-MS: ultrafleXtreme TOF/TOF Flugzeitspektrometer, Bruker Daltonik (Bremen).

Gelpermeationschromatographie (GPC), analytisch Anlage 1

Firma Agilent Technologies (Santa Clara).

Pumpe: IsoPump G1310A.

Autosampler: ALS G1329A.

UV-Detektor: VWD G1314B, λ = 254 nm.

RI-Detektor: RID G1362A, 35 °C.

Säulen:	4 Säulen, Polystyrol, 8 mm x 300 mm, Porosität: 10^2 \AA , 10^3 \AA , 10^5 \AA , 10^6 \AA , mit Vorsäule, PSS Polymer Standard Service GmbH (Mainz).
Eluent:	THF stabilisiert mit 2.5 ppm BHT, Flussrate 1 mL/min. 35 °C.
Kalibrierung:	Polystyrol-Standards, PSS Polymer Standard Service GmbH (Mainz).

Gelpermeationschromatographie (GPC), analytisch Anlage 2

Firma Agilent Technologies (Santa Clara).

Pumpe:	IsoPump G1310A.
Autosampler:	ALS G1329A.
UV-Detektor:	DADG1314B, $\lambda_1 = 254 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 366 \text{ nm}$.
Säulen:	3 Säulen, Polystyrol, 8 mm x 300 mm, Porosität: 10^2 \AA , 10^3 \AA , 10^5 \AA , mit Vorsäule, PSS Polymer Standard Service GmbH (Mainz).
Eluent:	THF stabilisiert mit 2.5 ppm BHT, Flussrate 1 mL/min. 35 °C.
Kalibrierung:	Polystyrol-Standards, PSS Polymer Standard Service GmbH (Mainz).

Rezyklisierende Gelpermeationschromatographie (recGPC), präparativ

Firma Shimadzu (Kyōto).

Pumpe:	LC-20AD.
Autosampler:	SIL-20A HT.
UV-Detektor:	SPD-20A, $\lambda_1 = 254 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 366 \text{ nm}$.
Entgaser:	DGU-20A ₃ .
Säulenofen:	CTO-20A, 35 °C.
Fraktionssammler:	FRC-10A.
Umschaltventile:	FCV-20AH ₂ .
Säulen:	3 Säulen-Set (Polystyrol) PSS SDV präparativ in THF mit Porosität 1000 \AA (20 mm x 300 mm) mit Vorsäule PSS SDV präparativ (20 mm x 50 mm), PSS Polymer Standard Service GmbH (Mainz).
	3 Säulen-Set (Polystyrol) PSS SDV präparativ linear S in THF (20 mm x 300 mm) mit Vorsäule PSS SDV präparativ (20 mm x 50 mm), PSS Polymer Standard Service GmbH (Mainz).

Eluent: THF stabilisiert mit 2.5 ppm BHT, Flussrate 5 mL/min.

Mikrowelle

1. Gerät: Discover Labmate, Firma CEM (Kamp-Lintfort), 10 mL Druckgefäß mit Teflonseptum.
2. Gerät: Discover SP, DC-8938, Firma CEM (Kamp-Lintfort), 10 mL Druckgefäß mit Teflonseptum.

Rastertunnelmikroskopie (STM)

- STM Gerät: Agilent 5500 SPM System, Firma Agilent Technologies (Santa Clara), auf aktiv geregelter Schwingungsdämpfer (Halcyonics Workstation, Firma Halcyonics (Göttingen)) montiert in selbstgebaute Schalldämpfungsschrank.
- Spitze: Pt/Ir (80/20)-Draht ($\varnothing = 0.25$ mm), mechanisch geschnitten.
- Oberfläche: HOPG (ZYB-Qualität, Firmen MikroMasch (Tallinn) und TipsNano (Tallinn)) nach mechanischer Exfolierung mit Klebeband.
- Basis-Spannung: -0.4 V – -1.6 V.
- Soll-Stromwert: 3 pA – 100 pA.
- Software: SPIP 5.1.2 (scanning probe image processor), Image Metrology A/S (Hørsholm)
- Modellierungssoftware: Spartan '08 (Version 1.2.0, Firma Wavefunction Inc.(Irvine)) und UCSF Chimera (Version 1.13rc (San Francisco)).

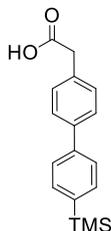
Optische Spektroskopie

- UV/Vis: Lambda 18, Firma Perkin Elmer (Waltham).
- Fluoreszenz: LS 50B, Firma Perkin Elmer (Waltham).
- Küvetten: 10 mm-Quarzküvetten QS, Firma Hellma Analytics (Müllheim).

11.3 Synthese

11.3.1 Speiche

7 (LzH2)



6 (5.54 g, 25.6 mmol, 1.00 Äq.), **5** (4.99 g, 25.6 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (10.7 g, 77.3 mmol, 3.00 Äq.) wurden in Toluol (50.0 mL) und Wasser (20.0 mL) gelöst und die Lösung wurde mit Argon gesättigt. Anschließend wurde $Pd_2(dba)_3$ (0.23 g, 0.26 mmol, 0.01 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 d bei 88 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit HCl (10 %) und DCM versetzt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde mit HCl (10 %), Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (EE; $R_f = 0.33$) gereinigt. **7** (5.97 g, 21.0 mmol, 82 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_{17}H_{20}O_2Si$.

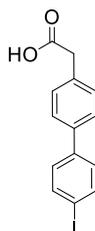
Molekulargewicht: 284.43 g/mol.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 7.61 – 7.55 (m, 6H), 7.37 (d, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, 2H), 3.71 (s, 2H), 0.31 (s, 9H).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 177.2, 141.2, 140.5, 139.5, 134.0, 132.5, 130.0, 127.6, 126.6, 40.6, 0.9.

MS (ESI+) m/z (%) = 283.1 (30) $[M-H]^+$, 239.1 (100) $[M-CO_2H]^+$. Berechnete exakte Masse: 284.12 m/z .

8 (LzH3)



7 (5.97 g, 21.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde in DCM (250 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst und für 30 min bei 0 °C mit Argon gesättigt. Anschließend wurde ICl (1.06 mL, 21.0 mmol,

1.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktion für 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit NaHSO₃ (10 %) verdünnt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Entfernen des Lösungsmittels und Rekrystallisation aus DCM ergab **8** (4.99 g, 14.8 mmol, 70 %) als weißen Feststoff.

Summenformel: C₁₄H₁₁IO₂.

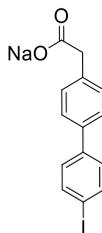
Molekulargewicht: 338.14 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 12.37 (br, 1H), 7.81 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H), 7.60 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 2H), 7.47 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 7.35 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 2H), 3.61 (s, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 172.6, 139.4, 137.6, 137.3, 134.8, 130.1, 128.8, 126.4, 93.5, 40.3.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 337.9 (100) [M]⁺, 292.9 (98) [M-CO₂H]⁺, 164.9 (73) [M-CH₂O₂I]⁺.
Berechnete exakte Masse: 337.98 m/z.

4 (LzH4)



8 (4.99 g, 14.8 mmol, 1.00 Äq.) wurde in MeOH (85.0 mL) gelöst, NaOMe (2.90 mL, 15.6 mmol, 5.40 M in MeOH, 1.10 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 2 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **4** (5.41 g, 14.8 mmol, quant.) als weißer Feststoff erhalten.

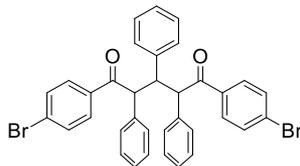
Summenformel: C₁₄H₁₀INaO₂.

Molekulargewicht: 360.12 g/mol.

Auf Grund der hohen Ähnlichkeit zu **8**, wurden keine weiteren analytischen Untersuchungen durchgeführt.

11.3.2 Phenylen-basierte MSW1, MSW4 & MSW5

11 (LZH84)



Benzyl-(4-bromophenyl)-keton (3.31 g, 12.0 mmol, 2.00 Äq.) und KOH (1.69 g, 30.1 mmol, 5.00 Äq.) wurden zu EtOH (75 mL) gegeben. Anschließend wurde Benzaldehyd (0.61 mL, 6.02 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und die Suspension für 4 d bei RT gerührt. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit MeOH gewaschen. **11** (2.35 g, 3.69 mmol, 61 %) wurde als cremefarbener Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₅H₂₆Br₂O₂.

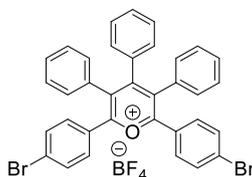
Molekulargewicht: 638.39 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.56 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2H), 7.44 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2H), 7.40 – 7.35 (m, 6H), 7.12 (t, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 2H), 7.07 – 7.04 (m, 3H), 7.02 – 6.94 (m, 7H), 6.92 – 6.88 (m, 1H), 5.14 (d, ³J_{H,H} = 10.4 Hz, 1H), 4.97 (d, ³J_{H,H} = 7.88 Hz, 1H), 4.84 (dd, ³J_{H,H} = 7.87 Hz, 7.87 Hz, 1H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 197.6, 197.3, 140.2, 136.5, 136.0, 135.9, 135.2, 131.8, 131.3, 130.3, 130.0, 129.9, 129.8, 129.1, 128.2, 128.1, 127.8, 127.6, 127.1, 126.4, 59.1, 56.2, 50.9.

MS (ESI+), m/z (%) = 639.0 (6) [M+H]⁺, 282.3 (100) [C₂₂H₁₈]⁺, 273.2 (65) [C₂₁H₂₀+H]⁺.
Berechnete exakte Masse: 636.03 m/z.

2 (LZH85)



11 (2.36 g, 3.69 mmol, 1.00 Äq.), Triphenylmethanol (1.16 g, 4.44 mmol, 1.20 Äq.) und Essigsäureanhydrid (12.3 mL, 130 mmol, 35.0 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre bei 60 °C für 10 min erhitzt. Nach Zugabe von HBF₄ (2.3 mL, 48 % wäss. Lösung, 17.8 mmol, 4.80 Äq.) wurde das Gemisch bei 120 °C für 15 min erhitzt und anschließend bei 100 °C für 2 d gerührt. Die entstandene Suspension wurde filtriert, das Filtrat eingengt und zu Diethylether (150 mL)

gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen. **2** (2.16 g, 82 % verunreinigt) wurde als oranger Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_{35}H_{23}Br_2OBF_4$.

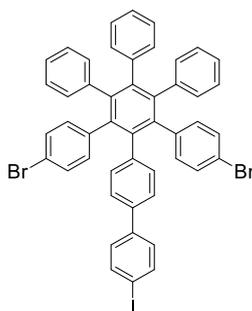
Molekulargewicht: 706.18 g/mol.

1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ [ppm] = 7.48 – 7.45 (m, 2H), 7.39 – 7.34 (m, 4H), 7.08 – 7.06 (m, 2H), 7.03 – 6.97 (m, 7H), 6.88 – 6.81 (m, 8H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ [ppm] = 144.8, 142.3, 137.6, 137.2, 136.8, 135.7, 134.6, 131.4, 130.2, 130.2, 130.1, 129.3, 127.4, 126.8, 121.0.

MS (ESI+), m/z (%) = 619.0 (100) $[M-BF_4]^+$, 541.1 (4) $[M-BF_4-Br]^+$. Berechnete exakte Masse: 704.01 m/z .

12 (LzH86)



4-(Trifluoromethyl)benzoesäureanhydrid (0.579 g, 1.59 mmol, 7.00 Äq.), **2** (0.161 g, 0.227 mmol, 1.00 Äq.) und **4** (82.2 mg, 0.227 mmol, 1.00 Äq.) wurden für 5 h bei 170 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf RT, wurde das Reaktionsgemisch in DCM/CH (1/3) gelöst und säulenchromatographisch (DCM/CH (1/3); $R_f = 0.45$) gereinigt. **12** (56.4 mg, 63.1 μ mol, 28 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_{48}H_{31}Br_2I$.

Molekulargewicht: 894.49 g/mol.

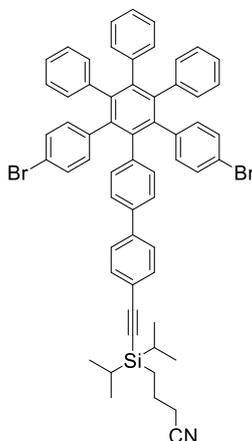
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 7.69 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 7.20 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 7.13 (d, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, 2H), 7.00 (d, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, 4H), 6.91 – 6.83 (m, 11H), 6.81 – 6.77 (m, 6H), 6.70 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 4H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 141.0, 140.9, 140.3, 140.2, 140.0, 139.6, 139.5, 139.4, 139.3, 137.7, 137.0, 133.1, 132.0, 131.4, 131.3, 130.1, 128.7, 127.0, 126.7, 125.6, 125.5, 125.4, 119.7, 92.9.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB): $m/z = 893.9$ (100) $[M]^+$. Berechnete exakte Masse: 891.98 m/z .

GPC (in THF, vs. PS): $M_p = 5.9 \cdot 10^2$ g/mol.

13 (LzH149)



12 (129 mg, 0.144 mmol, 1.00 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (6.0 mg, 8.64 μmol , 0.06 Äq.), PPh_3 (6.8 mg, 25.9 μmol , 0.18 Äq.) und CuI (27.4 mg, 0.144 mmol, 1.00 Äq.) wurden unter Schlenkbedingungen in Piperidin (26 mL) und THF (13 mL) gelöst, welche zuvor mit Argon gesättigt wurden. CPD/PS-Acetylen (32.8 mg, 0.157 mmol, 1.10 Äq.) wurde langsam hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für 18 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM und Wasser verdünnt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Nachdem die vereinigte organische Phase mit Wasser, HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen wurde, wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (DCM/CH (2/1); $R_f = 0.49$) gereinigt. **13** (127 mg, 0.131 mmol, 91 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{60}\text{H}_{51}\text{Br}_2\text{NSi}$.

Molekulargewicht: 973.97 g/mol.

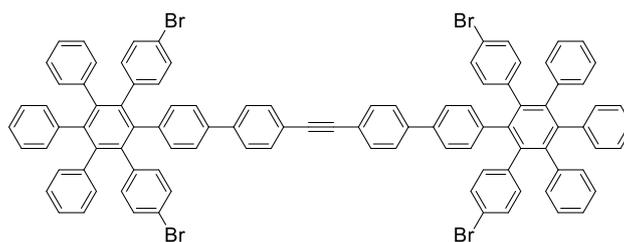
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.47 – 7.40 (m, 4H), 7.18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H), 7.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 4H), 6.90 – 6.82 (m, 11H), 6.80 – 6.77 (m, 6H), 6.71 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 4H), 2.42 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2H), 1.90 – 1.82 (m, 2H), 1.12 – 1.04 (m, 14H), 0.86 – 0.81 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 141.0, 140.9, 140.3, 140.2, 139.8, 139.7, 139.4, 139.2, 137.1, 133.1, 132.5, 131.8, 131.4, 130.0, 127.0, 126.7, 126.6, 125.7, 125.6, 125.6, 121.8, 119.8, 119.7, 108.0, 90.1, 67.9, 21.3, 20.8, 18.4, 18.0, 11.8, 9.8.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB): $m/z = 994.2$ (40) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 928.2 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$. Berechnete exakte Masse: 971.22 m/z .

GPC (in THF, vs. PS): $M_p = 9.6 \cdot 10^2$ g/mol.

14 (LzH92)



12 (223 mg, 0.248 mmol, 1.00 Äq.), **13** (262 mg, 0.269 mmol, 1.10 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (10.5 mg, 14.9 μmol, 0.06 Äq.), CuI (33.1 mg, 0.175 mmol, 0.7 Äq.) und PPh₃ (11.8 mg, 44.9 μmol, 0.18 Äq.) wurden unter Schlenkbedingungen in Piperidin (16 mL) und THF (8 mL) gelöst und mit Argon gesättigt. Anschließend wurde TBAF (0.5 mL, 1 M in THF, 0.499 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 18 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit DCM und Wasser verdünnt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit Wasser, HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch die Zugabe von THF ausgefällt und anschließend säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. **14** (275 mg, 0.175 mmol, 71 %) wurde als weiß-gelblicher Feststoff erhalten.

Summenformel: C₉₈H₆₂Br₄.

Molekulargewicht: 1559.19 g/mol.

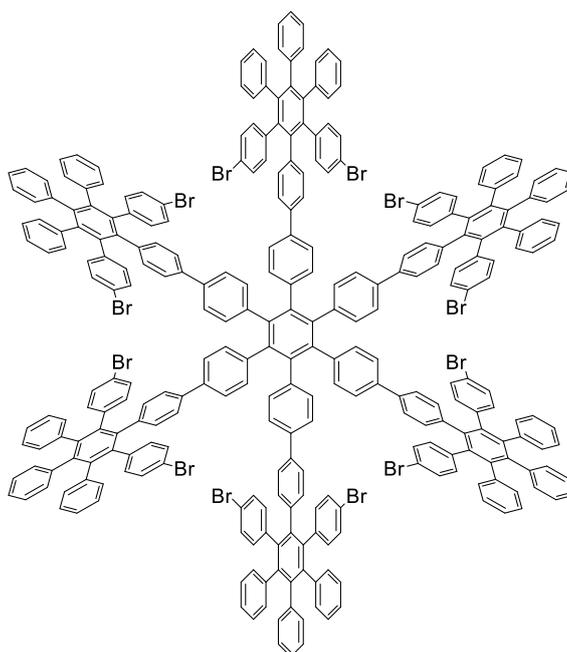
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 7.54 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 4H), 7.50 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 4H), 7.25 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 4H), 7.02 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 8H), 6.94 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4H), 6.92 – 6.90 (m, 12H), 6.89 – 6.84 (m, 18H), 6.79 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 8H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 141.2, 141.1, 140.8, 140.7, 140.5, 140.0, 140.0, 139.9, 139.6, 137.3, 133.5, 132.1, 131.6, 131.6, 131.5, 130.1, 127.2, 127.0, 127.0, 125.9, 125.8, 125.7, 122.4, 120.1, 90.2.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB): m/z = 1558.2 (100) [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 1554.16 m/z.

GPC (in THF, vs. PS): M_p = 1.6 · 10³ g/mol.

15 (LzH94)



14 (275 mg, 0.175 mmol, 1.00 Äq.) und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (12.0 mg, 35.1 μmol , 0.200 Äq.) wurden in Toluol (12 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst und mit Argon gesättigt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 h auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und zu dem Rohprodukt DCM und Wasser gegeben. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigte organische Phase mit Wasser, HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch vorgereinigt (DCM). Nachfolgend wurde das Rohprodukt in DCM gelöst und durch die Zugabe von MeOH ausgefällt und abfiltriert. Der Feststoff wurde mittels recGPC (THF, vs. PS) gereinigt und **15** (146 mg, 31.5 μmol , 54 %) wurde als gelblicher Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{294}\text{H}_{186}\text{Br}_{12}$.

Molekulargewicht: 4677.57 g/mol.

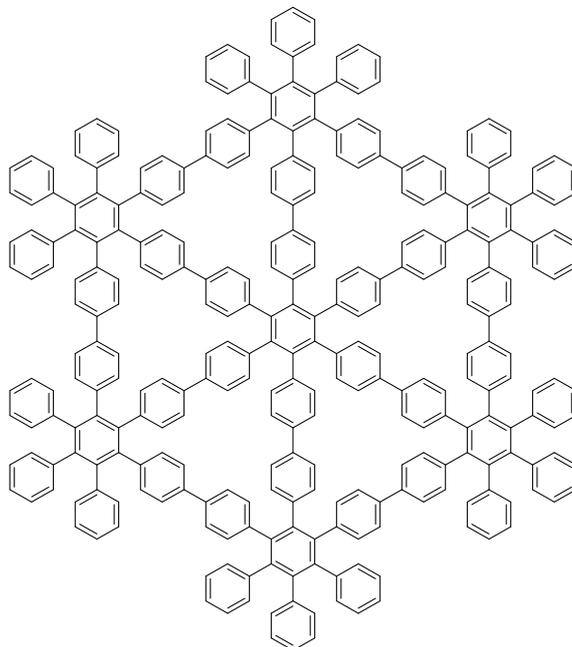
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.00 – 6.93 (m, 48H), 6.88 – 6.87 (m, 36H), 6.86 – 6.83 (m, 18H), 6.81 – 6.78 (m, 48H), 6.73 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 12H), 6.67 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 24H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 140.7, 140.7, 140.4, 140.2, 140.2, 139.9, 139.7, 139.2, 138.4, 138.0, 137.2, 133.0, 131.8, 131.7, 131.4, 130.1, 127.0, 126.8, 125.6, 125.5, 125.5, 125.4, 125.2, 125.2, 119.6.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB): m/z = 4677.5 (100) $[\text{M}]^+$. Berechnete exakte Masse: 4662.48 m/z .

GPC (in THF, vs. PS): $M_p = 3.3 \cdot 10^3$ g/mol.

MSW1 (LzH161)



15 (10.4 mg, 2.22 μ mol, 1.00 Äq.), Ni(COD)₂ (12.0 mg, 43.5 μ mol, 19.0 Äq.) und 2,2'-Bipyridin (6.0 mg, 38.3 μ mol, 17.0 Äq.) wurden in THF (8.00 mL) und COD (0.25 mL) unter Argonatmosphäre in einem Mikrowellenröhrchen unter Lichtausschluss gelöst. Die Reaktionslösung wurde in der Mikrowelle bei 120 °C für 12 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und zu dem Rohprodukt DCM und MeOH gegeben. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit MeOH gewaschen. Anschließend wurde zu dem Feststoff 1,1,2,2-Tetrachlorethan gegeben und die Suspension für 3 h unter Rückfluss gerührt. Der Feststoff wurde erneut abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. **MSW1** (5.1 mg, 1.35 μ mol, 60 %) wurde als blassgrauer Feststoff erhalten.

Summenformel: C₂₉₄H₁₈₆.

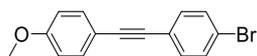
Molekulargewicht: 3718.72 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, HT): δ [ppm] = 7.05 – 6.96 (m, 46H), 6.81 – 6.66 (m, 140H).

Auf Grund der schlechten Löslichkeit war die Messung eines ¹³C-NMRs nicht möglich.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB): $m/z = 3719.5$ (100) [M+H]⁺, 3736.5 (26) [M+NH₄]⁺. Berechnete exakte Masse: 3715.46 m/z .

Auf Grund der schlechten Löslichkeit war die Messung eines GPC Elugramms nicht möglich.

18 (LzH105)

1-Brom-4-iodbenzol (500 mg, 1.77 mmol, 1.00 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (74.4 mg, 0.106 mmol, 0.06 Äq.), PPh_3 (83.4 mg, 0.317 mmol, 0.18 Äq.) und CuI (34.0 mg, 0.176 mmol, 0.1 Äq.) wurden in THF (45 mL) und Piperidin (90 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst und mit Argon gesättigt. 1-Ethynyl-4-methoxybenzol (0.22 mL, 1.77 mmol, 1.00 Äq.) wurde zu dem Reaktionsgemisch geben und für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit DCM und Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigte organische Phase mit Wasser, HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (CH/DCM (2/1); $R_f = 0.57$). Das Produkt **18** (455 mg, 1.57 mmol, 90 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

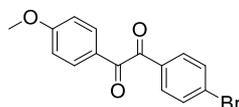
Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrO}$.

Molekulargewicht: 287.16 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.48 – 7.45 (m, 4H), 7.37 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2H), 6.87 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 2H), 3.82 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 159.8, 133.1, 133.0, 131.6, 122.6, 122.2, 115.0, 114.1, 90.6, 87.2, 55.5.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 287.9 (100) $[\text{M}]^+$, 272.9 (48) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Berechnete exakte Masse: 286.00 m/z .

19 (LzH106)

18 (455 mg, 1.57 mmol, 1.00 Äq.) und PdI_2 (11.4 mg, 31.4 μmol , 0.02 Äq.) wurden in DMSO (11 mL) gelöst und das Reaktionsgemisch wurde für 5 h bei 140 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und Ethylacetat verdünnt und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit Wasser, HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (DCM; $R_f = 0.7$) gereinigt. Das Produkt **19** (450 mg, 1.41 mmol, 90 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₁₅H₁₁BrO₃.

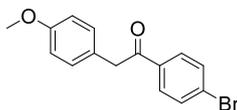
Molekulargewicht: 319.14 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.94 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 2H), 7.83 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2H), 7.64 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2H), 6.97 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 2H), 3.90 (s, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 193.7, 192.4, 165.3, 132.5, 132.4, 132.0, 131.3, 130.3, 125.9, 114.6, 55.7.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 319.9 (1.5) [M]⁺, 184.9 (22) [C₇H₄BrO]⁺, 154.9 (20) [C₆H₄Br]⁺, 134.9 (100) [C₈H₇O₂]⁺, 107.0 (58) [C₇H₇O]⁺, 92.0 (44) [C₆H₄O]⁺, 77.0 (75) [C₆H₅]⁺, 64.0. Berechnete exakte Masse: 317.99 m/z.

20 (LzH119)



19 (396 mg, 1.24 mmol, 1.00 Äq.) und NaI (927 mg, 6.19 mmol, 5.00 Äq.) wurden in Toluol (24 mL) gelöst und mit Argon gesättigt. TMSCl (0.78 mL, 6.19 mmol, 5.00 Äq.) wurde langsam zu der Reaktionslösung getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei RT gerührt und anschließend mit DCM und Natriumhydrogensulfid-Lösung verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigte organische Phase mit Wasser, HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (CH/EE (3/1); R_f = 0.51) gereinigt. Das Produkt **20** (128 mg, 0.418 mmol, 34 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

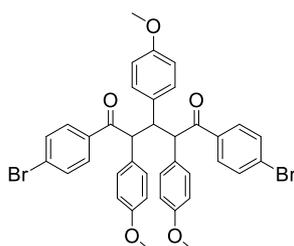
Summenformel: C₁₅H₁₃BrO₂.

Molekulargewicht: 305.16 g/mol.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.86 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2H), 7.57 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2H), 7.15 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2H), 6.87 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2H), 4.17 (s, 2H), 3.77 (s, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 197.0, 158.6, 135.4, 131.9, 130.5, 130.1, 128.4, 126.2, 114.2, 55.2, 44.7.

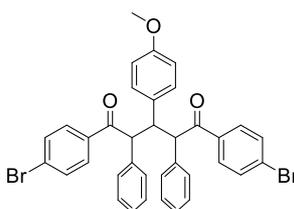
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 303.9 (8) [M]⁺, 182.9 (20) [C₇H₄BrO]⁺, 121.0 (100) [C₈H₉O]⁺. Berechnete exakte Masse: 304.01 m/z.

22 (LzH117)

20 (120 mg, 0.392 mmol, 2.00 Äq.) und KOH (55.2 mg, 0.983 mmol, 5.00 Äq.) wurden in EtOH (3 mL) gelöst und 4-Methoxybenzaldehyd (0.03 mL, 0.197 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei RT gerührt. Die entstandene Suspension wurde anschließend abfiltriert. **22** konnte nicht als Produkt identifiziert werden.

Summenformel: C₃₈H₃₂Br₂O₅.

Molekulargewicht: 728.48 g/mol.

23 (LzH125)

Benzyl-(4-bromophenyl)-keton (1.00 g, 3.62 mmol, 2.00 Äq.) und KOH (0.509 g, 9.09 mmol, 5.00 Äq.) wurden in EtOH (60 mL) gelöst und 4-Methoxybenzaldehyd (0.22 mL, 1.82 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 d bei RT gerührt. Die entstandene Suspension wurde anschließend abfiltriert und **23** (116 mg, 10 % verunreinigt) wurde als Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₆H₂₈Br₂O₃.

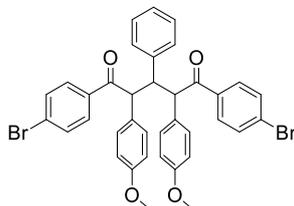
Molekulargewicht: 668.43 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 7.57 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H), 7.45 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H), 7.41 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2H), 7.40 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 2H), 7.27 – 7.26 (m, 1H), 7.24 – 7.23 (m, 2H), 7.11 – 7.09 (m, 2H), 7.08 – 7.05 (m, 1H), 7.05 – 7.02 (m, 2H), 7.02 – 6.98 (m, 2H), 6.52 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H), 5.09 (d, ³J_{H,H} = 10.2 Hz, 1H), 4.95 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1H), 4.84 – 4.77 (m, 1H), 3.62 (s, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 197.8, 197.5, 158.2, 137.0, 136.2, 136.1, 135.6, 134.9, 132.2, 132.1, 131.7, 130.5, 130.3, 130.2, 130.0, 130.0, 129.1, 129.0, 128.4, 127.2, 127.2, 113.1, 59.7, 56.6, 55.3, 45.8.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 182.9 (100) $[C_7H_4BrO]^+$. Berechnete exakte Masse: 666.04 m/z .

24 (LzH112)

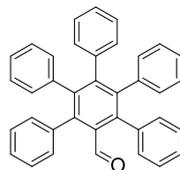


20 (31.4 mg, 0.103 mmol, 2.00 Äq.) und KOH (14.4 mg, 0.257 mmol, 5.00 Äq.) wurden in EtOH (5 mL) gelöst und Benzaldehyd (5.20 μ L, 0.0515 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei RT gerührt. Anschließend wurde MeOH (2 mL) zu dem Reaktionsgemisch gegeben und der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert. **24** konnte nicht als Produkt identifiziert werden.

Summenformel: $C_{37}H_{30}Br_2O_4$.

Molekulargewicht: 698.45 g/mol.

27 (LzH136)



Zu Tetraphenylcyclopentadienon (4.70 g, 12.1 mmol, 1.00 Äq.) wurden Phenylpropynal (1.50 mL, 12.1 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-Cymol (56 mL) unter Argonatmosphäre hinzugegeben und für 2 d bei 177 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT fiel ein Feststoff aus dem Reaktionsgemisch aus. Dieser wurde abfiltriert und anschließend bei 80 °C unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt **27** (5.09 g, 10.5 mmol, 86 %) wurde als blassrosaner Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_{37}H_{26}O$.

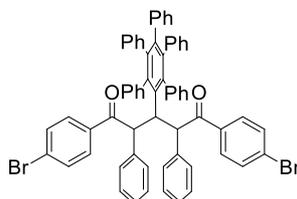
Molekulargewicht: 486.61 g/mol.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 9.81 (s, 1H), 7.17 – 7.12 (m, 6H), 7.10 – 7.06 (m, 4H), 6.87 – 6.84 (m, 9H), 6.80 – 6.77 (m, 6H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 194.9, 144.9, 141.7, 141.5, 139.7, 139.0, 138.4, 134.7, 131.3, 130.8, 130.8, 127.6, 126.9, 126.9, 126.8, 125.9, 125.7.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 486.1 (100) $[M]^+$, 409.1 (80) $[M-C_6H_5]^+$. Berechnete exakte Masse: 486.20 m/z .

28 (LzH137)



Benzyl-(4-bromophenyl)-keton (295 mg, 1.06 mmol, 2.00 Äq.) und KOH (151 mg, 2.69 mmol, 5.00 Äq.) wurden in EtOH (18 mL) gelöst und **27** (261 mg, 0.537 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei RT gerührt. Die entstandene Suspension wurde anschließend abfiltriert. **28** konnte nicht als Produkt identifiziert werden.

(LzH147)

Benzyl-(4-bromophenyl)-keton (226 mg, 0.822 mmol, 2.00 Äq.), KOH (115 mg, 2.06 mmol, 5.00 Äq.) und **27** (200 mg, 0.411 mmol, 1.00 Äq.) wurden in einem Mörser gegeben und für 15 min gemörsert. Anschließend wurde MeOH (10 mL) hinzugegeben und das Gemisch für weitere 10 min gemörsert. Durch die Zugabe von DCM und Wasser, wurde das Reaktionsgemisch verdünnt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit DCM wurde die vereinigte organische Phase mit Wasser, HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten nur die Edukte zurückgewonnen werden und somit konnte **28** nicht als Produkt identifiziert werden.

(LzH150)

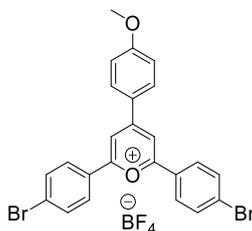
Benzyl-(4-bromophenyl)-keton (227 mg, 0.826 mmol, 2.00 Äq.), KOH (115 mg, 2.06 mmol, 5.00 Äq.) und **27** (200 mg, 0.411 mmol, 1.00 Äq.) wurden zusammen mit Toluol (25 mL) in einen Kolben gegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 3 d refluxiert. Der ausgefallene Feststoff wurde anschließend abfiltriert und mit Toluol gewaschen. **28** konnte weder im Feststoff, noch im Filtrat nachgewiesen werden.

Summenformel: $C_{65}H_{46}Br_2O_2$.

Molekulargewicht: 1018.89 g/mol.

11.3.3 MSW2 & MSW3 mit reduzierter Symmetrie

32 (LzH16)



4-Methoxybenzaldehyd (10.0 g, 73.5 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-Bromacetophenon (29.2 g, 147 mmol, 2.00 Äq.) wurden in 1,2-Dichlorethan (25.0 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst. Danach wurde Bortrifluoriddiethyletherat (23.3 mL, 184 mmol, 2.50 Äq.) hinzugegeben und die Reaktion für 3 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit DCM verdünnt und aus Ethylacetat (200 mL) ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **32** (11.1 g, 19.0 mmol, 26 %) als oranger Feststoff erhalten.

Summenformel: C₂₄H₁₇BBr₂F₄O₂.

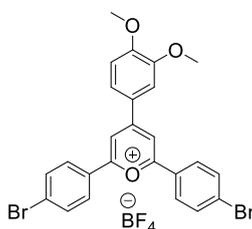
Molekulargewicht: 584.00 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 9.06 (s, 2H), 8.70 (d, ³J_{H,H} = 9.1 Hz, 2H), 8.46 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H), 7.99 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H), 7.32 (d, ³J_{H,H} = 9.1 Hz, 2H), 4.00 (s, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 168.0, 166.2, 163.7, 133.3, 132.7, 130.3, 129.1, 128.5, 124.3, 115.6, 113.6, 56.2.

MS (ESI+) m/z (%) = 496.9 (100) [M-BF₄]⁺. Berechnete exakte Masse: 581.96 m/z.

33 (LzH22)



3,4-Dimethoxybenzaldehyd (12.1 g, 73.4 mmol, 1.00 Äq.) und *p*-Bromacetophenon (29.2 g, 146 mmol, 2.00 Äq.) wurden in 1,2-Dichloroethan (25.0 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst. BF₃·OEt₂ (23.3 mL, 184 mmol, 2.50 Äq.) wurde zu der Reaktionslösung hinzugegeben, welche dann für 3 h bei 80 °C gerührt wurde. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit DCM verdünnt und in Ethylacetat (200 mL) ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit

Ethylacetat gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **33** (5.08 g, 8.27 mmol, 11 %) als roter Feststoff erhalten.

Summenformel: C₂₅H₁₉BBr₂F₄O₃.

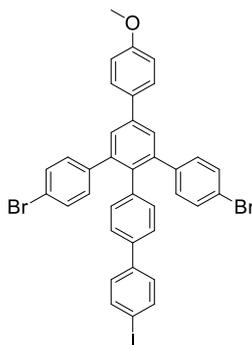
Molekulargewicht: 614.03 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 9.03 (s, 2H), 8.55 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 1H), 8.4 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 1H), 8.5 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H), 8.3 (dd, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H), 8.01 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H), 4.02 (s, 3H), 4.00 (s, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 167.8, 163.8, 156.4, 149.8, 133.0, 132.8, 130.2, 129.0, 128.4, 126.6, 124.5, 113.7, 112.4, 56.5, 56.5.

MS (ESI+) m/z (%) = 526.9 (100) [M-BF₄]⁺. Berechnete exakte Masse: 611.97 m/z.

35 (LzH17)



Benzoessäureanhydrid (60.2 g, 266 mmol, 14.0 Äq.), **4** (6.84 g, 19.0 mmol, 1.00 Äq.) und **32** (11.1 g, 19.0 mmol, 1.00 Äq.) wurden für 4 h bei 150 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf RT wurde das Reaktionsgemisch in DCM/CH (1/1) gelöst und säulenchromatographisch (CH/DCM (1/1); R_f = 0.73) gereinigt. Anschließend wurde das Rohprodukt aus DCM umkristallisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und **35** (3.83 g, 4.96 mmol, 26 %) als weißer Feststoff erhalten.

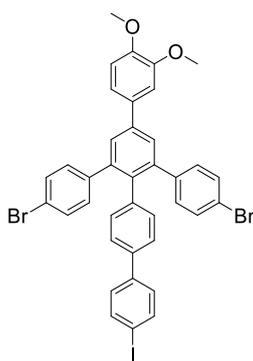
Summenformel: C₃₇H₂₅Br₂IO.

Molekulargewicht: 772.31 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.71 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 7.62 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 8H), 7.01 – 6.98 (m, 6H), 6.88 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 159.6, 141.4, 140.7, 140.4, 140.0, 138.4, 137.8, 137.6, 136.8, 132.6, 132.3, 131.6, 131.1, 128.7, 128.2, 128.1, 126.1, 120.9, 114.4, 93.0, 55.5.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 771.9 (100) [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 769.93 m/z.

36 (LzH23)

Benzoessäureanhydrid (18.7 g, 82.7 mmol, 10.0 Äq.), **4** (2.98 g, 8.27 mmol, 1.00 Äq.) und **33** (5.08 g, 8.27 mmol, 1.00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre für 4 h bei 150 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf RT wurde das Reaktionsgemisch in DCM/CH (1/1) gelöst und säulenchromatographisch (CH/DCM (1/1); $R_f = 0.32$) gereinigt. Anschließend wurde das Rohprodukt aus DCM umkristallisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und **36** (0.881 g, 1.09 mmol, 13 %) als weißer Feststoff erhalten.

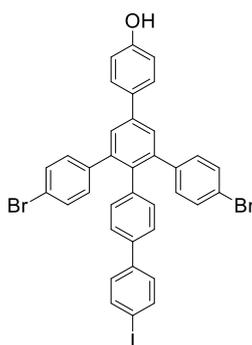
Summenformel: $C_{38}H_{27}Br_2IO_2$.

Molekulargewicht: 802.33 g/mol.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 7.73 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.31 (d, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, 4H), 7.30 – 7.27 (m, 4H), 7.22 (d, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, $^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, 1H), 7.17 (d, $^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, 1H), 7.02 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 4H), 6.96 (d, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, 1H), 6.88 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H), 3.94 (s, 3H), 3.93 (s, 3H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 149.5, 149.1, 141.4, 140.8, 140.5, 140.0, 138.2, 137.8, 137.0, 133.1, 132.1, 131.5, 131.0, 128.7, 128.7, 126.1, 121.0, 119.7, 111.6, 110.5, 93.0, 56.2, 56.1.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 801.9 (100) $[M]^{+}$, 676.1 (20) $[M-I]^{+}$. Berechnete exakte Masse: 799.94 m/z .

37 (LzH18)

35 (3.83 g, 4.96 mmol, 1.00 Äq.) wurde in DCM (150 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. BBr_3 (10.0 mL, 9.93 mmol, 2.00 Äq.) wurde langsam hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit DCM und Wasser verdünnt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit DCM wurde die vereinigte organische Phase mit Wasser, HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM; $R_f = 0.48$) gereinigt. **37** (2.82 g, 3.72 mmol, 75 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

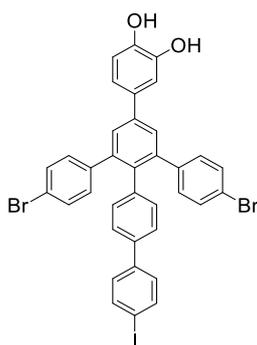
Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{IO}$.

Molekulargewicht: 758.28 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.71 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.57 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2H), 7.32 – 7.25 (m, 8H), 7.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 4H), 6.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 2H), 6.88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 155.7, 141.4, 140.8, 140.3, 140.0, 138.2, 137.8, 137.6, 136.7, 132.9, 132.3, 131.5, 131.1, 128.7, 128.6, 128.2, 126.1, 121.0, 116.0, 93.1.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 757.8 (100) $[\text{M}]^+$. Berechnete exakte Masse. 755.92 m/z .

38 (LzH24)

36 (823 mg, 1.03 mmol, 1.00 Äq.) wurde in DCM (30.0 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. BBr_3 (2.00 mL, 2.05 mmol, 2.00 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit DCM und Wasser verdünnt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit Wasser, HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (DCM; $R_f = 0.12$) und Entfernen des Lösungsmittels wurde **38** (565 mg, 0.729 mmol, 71 %) als weißer Feststoff erhalten.

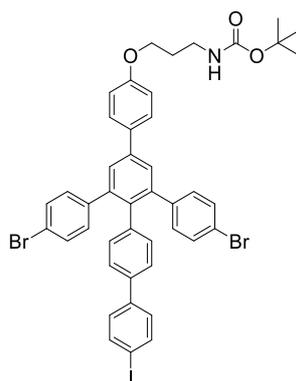
Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{IO}_2$.

Molekulargewicht: 774.28 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.71 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 4H), 7.30 – 7.24 (m, 4H), 7.22 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1H), 7.13 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1H), 7.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, 4H), 6.96 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1H), 6.89 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 144.1, 143.7, 141.5, 140.6, 140.2, 140.0, 138.2, 137.9, 137.6, 137.0, 133.6, 132.1, 131.5, 131.1, 128.7, 128.7, 126.1, 121.0, 120.0, 116.0, 114.4, 93.0.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 1023.1 (100) $[\text{M}+\text{DCTB}]^+$, 772.0 (84) $[\text{M}]^+$. Berechnete exakte Masse: 771.91 m/z .

39 (LzH25)

37 (500 mg, 0.658 mmol, 1.00 Äq.), Cs₂CO₃ (644 mg, 1.98 mmol, 3.00 Äq.), KI (3.3 mg, 19.8 µmol, 0.03 Äq.) und 3-(Boc-amino)propylbromid (0.344 g, 1.45 mmol, 2.20 Äq.) wurden in Aceton (70.0 mL) gelöst und für 18 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit DCM und Wasser verdünnt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit DCM wurde die vereinigte organische Phase mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (DCM; *R_f* = 0.55) und Umkristallisation aus Methanol gereinigt. **39** (575 mg, 0.627 mmol, 95 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: C₄₄H₃₈Br₂INO₃.

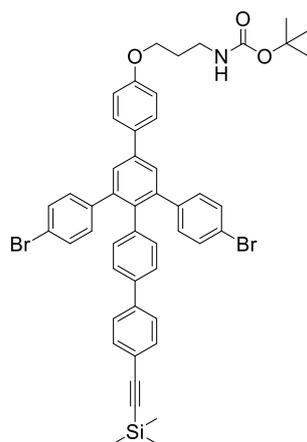
Molekulargewicht: 915.49 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.71 (d, ³*J*_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 7.61 (d, ³*J*_{H,H} = 8.8 Hz, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.30 (d, ³*J*_{H,H} = 8.5 Hz, 4H), 7.30 – 7.25 (m, 4H), 7.01 – 6.98 (m, 6H), 6.90 (d, ³*J*_{H,H} = 8.5 Hz, 2H), 4.77 (br, 1H), 4.08 (t, ³*J*_{H,H} = 5.8 Hz, 2H), 3.40 – 3.30 (m, 2H), 2.00 (t, ³*J*_{H,H} = 6.1 Hz, 2H), 1.44 (s, 9H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 158.9, 156.2, 141.4, 140.8, 140.2, 140.0, 138.2, 137.8, 137.6, 136.8, 132.6, 132.1, 131.5, 131.1, 128.7, 128.2, 128.2, 126.0, 121.0, 115.1, 93.1, 38.2, 31.6, 29.6, 28.6.

MS (MALDI-POS) *m/z* (%) = 913.1 (38) [M]⁺, 814.1 (91) [M-Boc]⁺, 756.0 (100) [M-C₃H₆NHBoc]⁺. Berechnete exakte Masse: 913.03 *m/z*.

40 (LzH27)



39 (200 mg, 0.218 mmol, 1.00 Äq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (9.2 mg, 13.1 μmol, 0.06 Äq.), PPh₃ (10.3 mg, 39.3 μmol, 0.18 Äq.) und CuI (83.2 mg, 0.437 mmol, 2.00 Äq.) wurden unter Schlenkbedingungen in Piperidin (20.0 mL) und THF (10.0 mL) gelöst und mit Argon gesättigt. TMS-Acetylen (40.0 μL, 0.262 mmol, 1.20 Äq.) wurde langsam hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für 18 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM und Wasser verdünnt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Nachdem die vereinigte organische Phase mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen wurde, wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (DCM; *R_f* = 0.50) gereinigt. **40** (183 mg, 0.207 mmol, 94 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

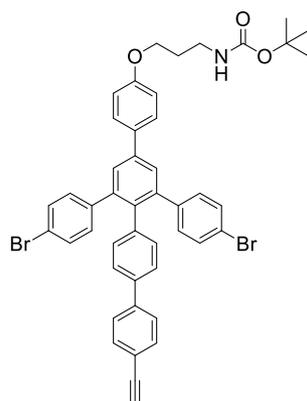
Summenformel: C₄₉H₄₇Br₂NO₃Si.

Molekulargewicht: 885.80 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.62 – 7.58 (m, 4H), 7.58 – 7.44 (m, 4H), 7.33 – 7.27 (m, 6H), 7.02 – 6.96 (m, 6H), 6.93 – 6.88 (m, 2H), 4.75 (br, 1H), 4.08 (t, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H), 3.38 – 3.32 (m, 2H), 2.00 (t, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2H), 1.44 (s, 9H), 0.07 (s, 9H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 158.9, 156.2, 141.4, 140.7, 138.5, 137.9, 136.7, 132.6, 132.5, 132.1, 132.2, 131.5, 131.1, 128.2, 128.1, 126.7, 126.7, 126.1, 120.9, 115.1, 95.0, 29.6, 28.5, 1.2.

MS (MALDI-POS) *m/z* (%) = 883.2 (100) [M]⁺, 784.2 (40) [M-Boc]⁺, 749.5 (25) [M-(TMS-Acetylen)]⁺, 726.2 (60) [M-C₃H₆NHBoc]⁺. Berechnete exakte Masse: 883.17 *m/z*.

41 (LzH28)

40 (183 mg, 0.205 mmol, 1.00 Äq.) und K_2CO_3 (228 mg, 1.64 mmol, 8.00 Äq.) wurden in THF (12.0 mL) und MeOH (6.00 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst, mit Argon gesättigt und für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit DCM und Wasser verdünnt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Nachdem die vereinigte organische Phase mit Wasser gewaschen wurde, wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (DCM; $R_f = 0.60$) gereinigt. **41** (158 mg, 0.193 mmol, 94 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_{46}H_{39}Br_2NO_3$.

Molekulargewicht: 813.62 g/mol.

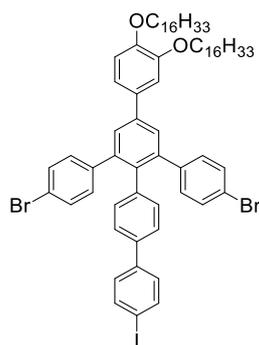
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 7.62 – 7.57 (m, 4H), 7.53 – 7.46 (m, 4H), 7.33 – 7.29 (m, 6H), 7.03 – 6.97 (m, 6H), 6.92 – 6.86 (d, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, 2H), 4.77 (br, 1H), 4.07 (t, $^3J_{H,H} = 6.1$ Hz, 2H), 3.38 – 3.31 (m, 2H), 3.11 (s, 1H), 2.06 – 1.96 (m, 2H), 1.44 (s, 9H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 162.1, 158.9, 156.2, 141.4, 140.8, 140.3, 138.4, 137.9, 137.7, 132.4, 132.1, 131.5, 131.1, 128.2, 128.2, 126.7, 126.1, 121.1, 120.9, 115.1, 83.6, 77.8, 38.2, 31.2, 29.9, 28.6.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 811.1 (100) $[M]^+$, 712.1 (49) $[M-Boc]^+$, 654.1 (74) $[M-C_3H_6NHBoc]^+$. Berechnete exakte Masse: 811.13 m/z .

GPC (in THF, vs. PS) $M_p = 8.5 \cdot 10^2$ g/mol.

42 (LzH26)



38 (200 mg, 0.257 mmol, 1.00 Äq.), Cs₂CO₃ (253 mg, 0.775 mmol, 6.00 Äq.), KI (1.29 mg, 7.75 μmol, 0.06 Äq.) und 1-Bromhexadecan (346 mg, 1.14 mmol, 4.40 Äq.) wurden in Aceton (30.0 mL) gelöst und für 18 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit DCM und Wasser verdünnt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit Wasser, HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus Methanol ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch (CH/DCM (1/1); *R_f* = 0.88) gereinigt und **42** (314 mg, 0.257 mmol, 99 %) als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: C₆₈H₈₇Br₂IO₂.

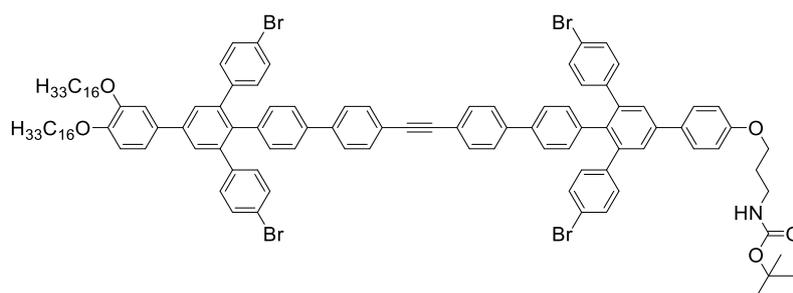
Molekulargewicht: 1223.13 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.74 – 7.71 (m, 2H), 7.60 – 7.54 (m, 2H), 7.34 – 7.27 (m, 8H), 7.22 – 7.15 (m, 2H), 7.02 – 6.95 (m, 4H), 6.94 (d, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, 1H), 6.93 – 6.87 (m, 2H), 4.08 – 3.97 (m, 4H), 1.87 – 1.78 (m, 4H), 1.50 – 1.44 (m, 4H), 1.30 – 1.20 (m, 48H), 0.90 – 0.85 (m, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 149.7, 149.5, 141.5, 140.7, 140.6, 140.6, 140.0, 138.4, 137.8, 136.7, 133.0, 132.1, 131.7, 131.6, 131.1, 128.7, 128.3, 120.9, 119.9, 114.1, 113.2, 93.0, 69.5, 69.4, 52.4, 32.1, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.5, 29.5, 29.5, 29.4, 29.4, 26.2, 26.2, 26.1, 22.9, 14.3.

MS (MALDI-POS) *m/z* (%) = 1222.4 (100) [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 1220.41 *m/z*.

GPC (in THF, vs. PS) *M_p* = 1.4 · 10³ g/mol.

29 (LzH29)

42 (100 mg, 81.9 μmol , 1.00 Äq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (3.40 mg, 4.91 μmol , 0.06 Äq.), CuI (31.1 mg, 0.164 mmol, 2.00 Äq.) und PPh_3 (3.86 mg, 14.7 μmol , 0.18 Äq.) wurden unter Schlenkbedingungen in Piperidin (8.00 mL) gelöst und mit Argon gesättigt. **41** (70.0 mg, 86.1 μmol , 1.10 Äq.) wurde in THF (4.00 mL) unter Schlenkbedingungen gelöst, mit Argon gesättigt und zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 18 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit DCM und Wasser verdünnt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit Wasser und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM; $R_f = 0.68$) gereinigt und das Produkt **29** (117 mg, 61.3 μmol , 75 %) als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{114}\text{H}_{125}\text{Br}_4\text{NO}_5$.

Molekulargewicht: 1908.83 g/mol.

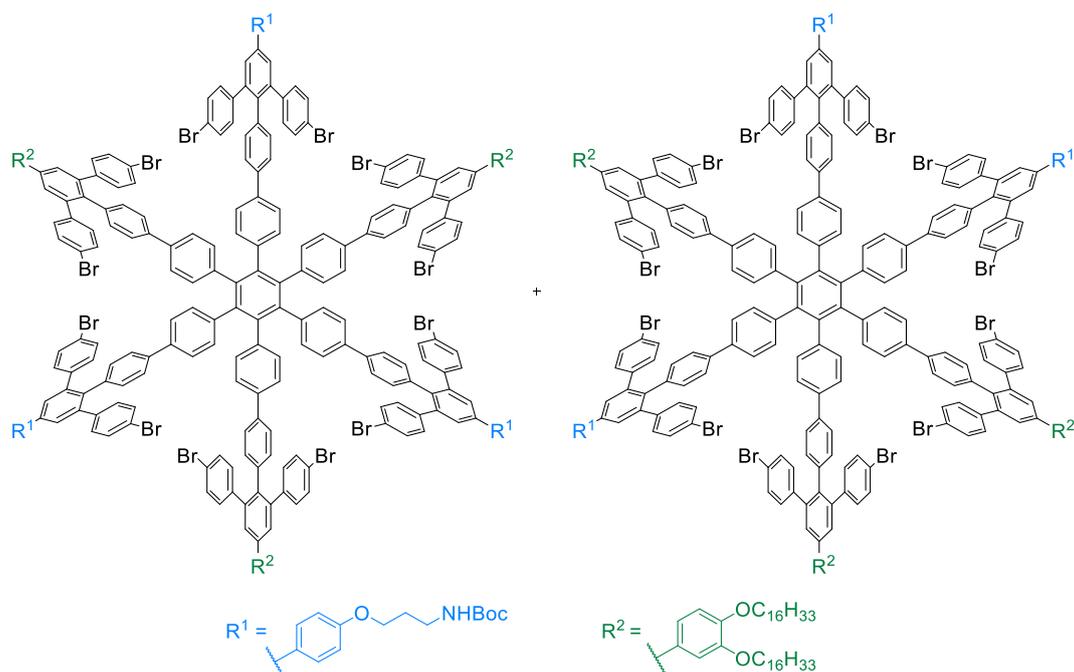
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.63 – 7.52 (m, 14H), 7.36 – 7.30 (m, 12H), 7.22 – 7.17 (m, 2H), 7.01 – 6.96 (m, 11H), 6.94 – 6.89 (m, 4H), 4.76 (br, 1H), 4.11 – 4.02 (m, 6H), 3.40 – 3.32 (m, 2H) 2.02 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 2H), 1.89 – 1.78 (m, 4H), 1.52 – 1.47 (m, 4H), 1.46 (s, 9H), 1.34 – 1.24 (m, 48H), 0.89 – 0.86 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 158.9, 156.2, 149.5, 149.4, 141.5, 141.4, 140.7, 140.7, 140.7, 140.3, 140.2, 138.3, 138.3, 137.9, 136.9, 136.9, 133.1, 132.6, 132.1, 132.0, 131.7, 131.7, 131.1, 128.2, 128.2, 128.1, 126.7, 126.2, 122.2, 120.9, 119.9, 115.1, 114.1, 113.2, 90.3, 90.3, 69.6, 69.4, 32.1, 29.9, 29.7, 29.7, 29.5, 29.5, 29.5, 29.4, 29.4, 28.6, 26.1, 22.9, 14.3.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 1908.7 (100) $[\text{M}]^+$. Berechnete exakte Masse: 1903.63 m/z .

GPC (in THF, vs. PS) $M_p = 3.0 \cdot 10^3$ g/mol.

43 und 44 (LzH30)



Toluol (6.00 mL), welches mit Argon gesättigt wurde, und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (4.20 mg, 12.3 μmol , 0.20 Äq.) wurden zu **29** (117 mg, 61.3 μmol , 1.00 Äq.) unter Schlenkbedingungen gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 18 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit DCM und Wasser verdünnt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels recGPC (THF, vs. PS) und Säulenchromatographie (DCM; R_f (**43**) = 0.56; R_f (**44**) = 0.14) gereinigt. **43** (10.8 mg, 1.89 μmol , 10 %) und **44** (19.5 mg, 3.41 μmol , 19 %) wurden als weiße Feststoffe erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{342}\text{H}_{375}\text{Br}_{12}\text{N}_3\text{O}_{15}$.

Molekulargewicht: 5726.50 g/mol.

Analytik für Verbindung **43**:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.63 – 7.53 (m, 15H), 7.32 – 7.27 (m, 18H), 7.25 – 7.04 (m, 36H), 7.04 – 6.82 (m, 48H), 6.82 – 6.68 (m, 12H), 4.75 (br, 3H), 4.10 – 4.01 (m, 18H), 3.38 – 3.31 (m, 6H), 2.05 – 1.96 (m, 6H), 1.89 – 1.76 (m, 12H), 1.53 – 1.46 (m, 12H), 1.45 (s, 27H), 1.39 – 1.33 (m, 12H), 1.27 – 1.22 (m, 132H), 0.89 – 0.86 (m, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 158.7, 156.2, 149.6, 149.4, 141.5, 141.4, 140.9, 140.4, 140.1, 139.7, 138.7, 137.3, 136.9, 133.1, 132.8, 132.0, 131.7, 131.0, 128.2, 128.1, 126.0, 125.5, 120.9, 119.7, 115.0, 114.2, 113.1, 69.7, 69.5, 32.1, 29.9, 29.7, 29.5, 29.5, 29.4, 28.7, 26.1, 22.8, 14.3.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 5759.9 (5) $[M+K]^+$, 5725.9 (100) $[M]^+$, 5647.0 (10) $[M-Br+H]^+$.
Berechnete exakte Masse: 5710.89 m/z .

GPC (in THF, vs. PS) $M_p = 7.1 \cdot 10^3$ g/mol.

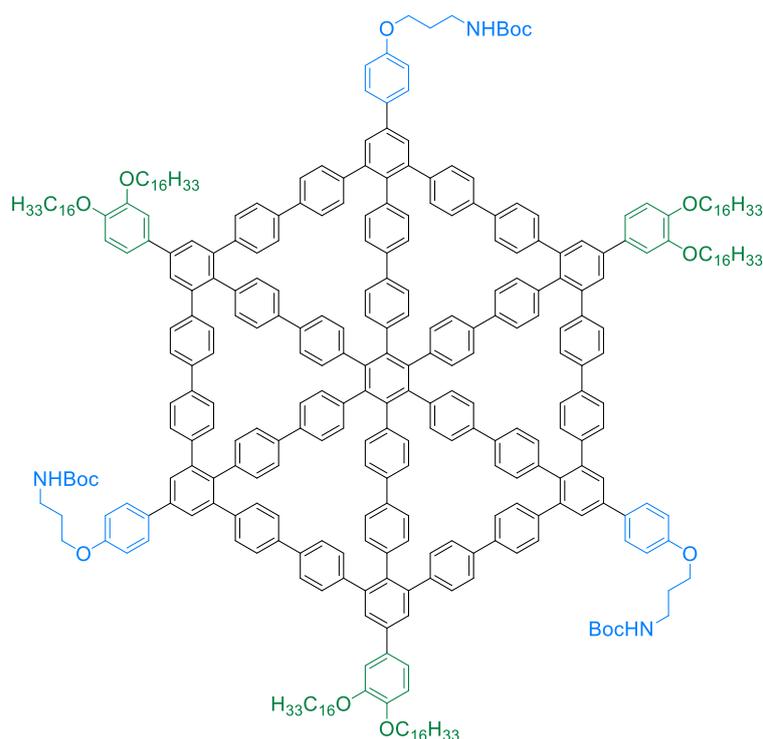
Analytik für Verbindung **44**:

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 7.64 – 7.52 (m, 15H), 7.33 – 7.27 (m, 18H), 7.24 – 7.03 (m, 36H), 7.03 – 6.82 (m, 48H), 6.82 – 6.69 (m, 12H), 4.77 (br, 3H), 4.11 – 3.98 (m, 18H), 3.38 – 3.30 (m, 6H), 2.05 – 1.98 (m, 6H), 1.87 – 1.80 (m, 12H), 1.53 – 1.46 (m, 12H), 1.44 (s, 27H), 1.30 – 1.22 (m, 144H), 0.91 – 0.84 (m, 18H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 158.8, 156.2, 149.5, 149.3, 141.4, 141.3, 140.9, 140.4, 140.1, 139.7, 138.6, 137.3, 136.9, 133.1, 132.8, 132.0, 131.7, 131.0, 128.2, 128.1, 126.2, 125.5, 120.9, 119.7, 115.1, 114.1, 113.2, 69.6, 69.4, 32.1, 29.9, 29.7, 29.5, 29.5, 29.4, 28.6, 26.1, 22.8, 14.3.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 5761.8 (5) $[M+K]^+$, 5725.9 (100) $[M]^+$, 5647.9 (9) $[M-Br+H]^+$.
Berechnete exakte Masse: 5710.89 m/z .

GPC (in THF, vs. PS) $M_p = 7.0 \cdot 10^3$ g/mol.

MSW2 (LzH82)

43 (10.0 mg, 1.75 μmol , 1.00 \AA q.), $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (10.0 mg, 36.4 μmol , 19.7 \AA q.) und 2,2'-Bipyridin (5.00 mg, 32.0 μmol , 18.3 \AA q.) wurden in THF (8.00 mL) und COD (0.25 mL) unter Argonatmosphäre in einem Mikrowellenröhrchen unter Lichtausschluss gelöst. Die Reaktionslösung wurde in der Mikrowelle bei 120 °C für 12 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (DCM) und recGPC (in THF, vs. PS) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **MSW2** (5.34 mg, 1.12 μmol , 64 %) als cremefarbener Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{342}\text{H}_{375}\text{N}_3\text{O}_{15}$.

Molekulargewicht: 4767.66 g/mol.

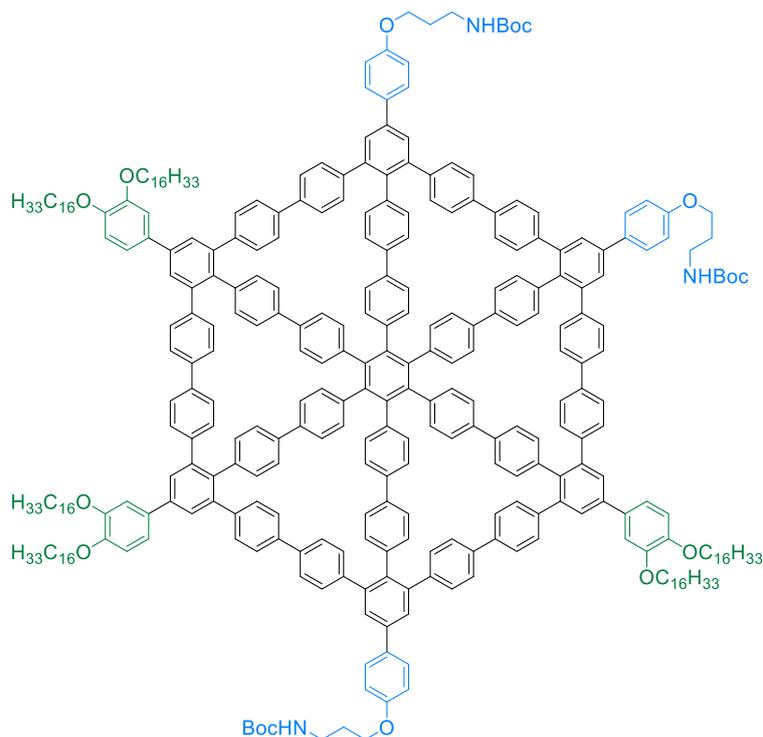
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.71 – 7.69 (m, 12H), 7.66 – 7.63 (m, 6H), 7.50 – 7.45 (m, 24H), 7.24 – 7.23 (m, 6H), 7.19 – 7.14 (m, 48H), 7.02 – 6.90 (m, 21H), 6.80 – 6.73 (m, 12H), 4.78 (br, 3H), 4.10 – 4.03 (m, 18H), 3.39 – 3.34 (m, 6H), 2.03 – 2.00 (m, 6H), 1.88 – 1.80 (m, 12H), 1.51 – 1.47 (m, 12H), 1.46 (s, 27H), 1.38 – 1.33 (m, 12H), 1.30 – 1.25 (m, 132H), 0.88 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 158.7, 156.2, 149.6, 149.2, 142.2, 142.2, 141.2, 140.1, 140.0, 139.7, 139.5, 138.3, 138.1, 137.3, 137.2, 136.4, 135.9, 133.6, 133.3, 131.7, 131.3, 130.5, 130.3, 128.4, 127.4, 125.4, 125.0, 124.3, 119.8, 115.0, 114.3, 113.1, 79.4, 69.6, 69.5, 66.1, 38.2, 32.1, 32.1, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.5, 29.5, 29.5, 28.6, 26.2, 26.2, 22.8, 22.8, 14.3.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 4784.9 (39) $[M+NH_4]^+$, 4767.9 (100) $[M+H]^+$. Berechnete exakte Masse: 4763.87 m/z .

GPC (in THF, vs. PS) $M_p = 6.7 \cdot 10^3$ g/mol.

MSW3 (LzH83)



44 (9.30 mg, 1.62 μmol , 1.00 Äq.), $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (10.0 mg, 36.4 μmol , 22.5 Äq.) und 2,2'-Bipyridin (5.00 mg, 32.0 μmol , 19.8 Äq.) wurden in THF (8.00 mL) und COD (0.25 mL) unter Argonatmosphäre in einem Mikrowellenröhrchen unter Lichtausschluss gelöst. Die Reaktionslösung wurde in der Mikrowelle bei 120 °C für 12 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (DCM) und recGPC (THF, vs. PS) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **MSW3** (4.79 mg, 1.00 μmol , 62 %) als cremefarbener Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{342}\text{H}_{375}\text{N}_3\text{O}_{15}$.

Molekulargewicht: 4767.66 g/mol.

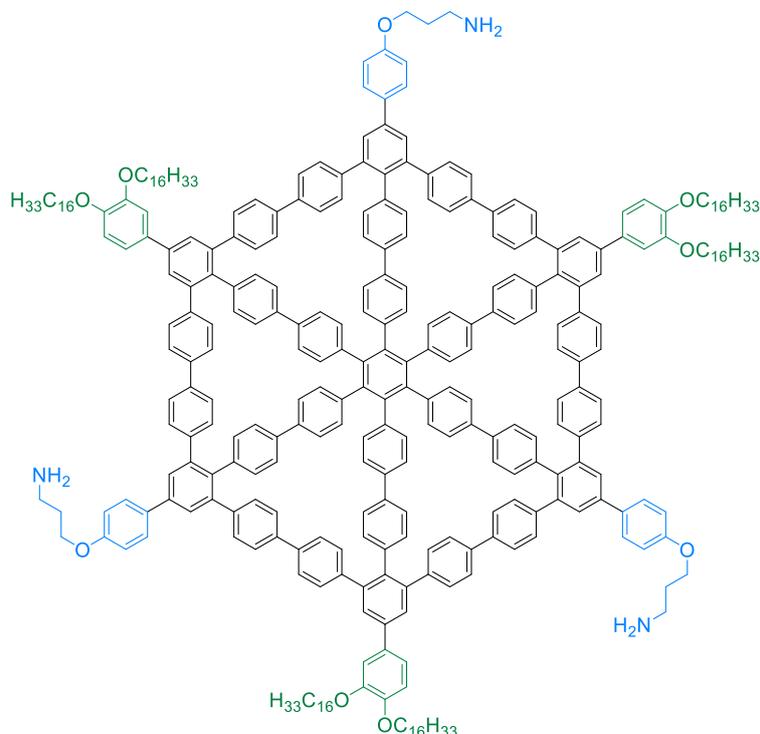
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.72 – 7.68 (m, 12H), 7.68 – 7.65 (m, 6H), 7.52 – 7.46 (m, 24H), 7.26 – 7.23 (m, 6H), 7.19 – 7.12 (m, 48H), 7.02 – 6.90 (m, 21H), 6.79 – 6.74 (m, 12H), 4.77 (br, 3H), 4.11 – 4.03 (m, 18H), 3.39 – 3.34 (m, 6H), 2.05 – 2.00 (m, 6H), 1.87 – 1.82 (m, 12H), 1.51 – 1.46 (m, 12H), 1.45 (s, 27H), 1.40 – 1.33 (m, 12H), 1.31 – 1.25 (m, 132H), 0.89 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 158.7, 156.2, 149.6, 149.2, 142.2, 142.2, 141.2, 140.1, 140.0, 139.7, 139.5, 138.3, 138.1, 137.3, 137.2, 136.4, 135.9, 133.6, 133.3, 131.7, 131.2, 130.5, 130.3, 128.4, 127.4, 125.4, 125.0, 124.3, 119.8, 115.0, 114.3, 113.1, 79.4, 69.6, 69.5, 66.1, 38.2, 32.1, 32.1, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.5, 29.5, 29.5, 28.6, 26.2, 26.2, 22.8, 22.8, 14.3.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 4784.9 (49) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, 4767.9 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$. Berechnete exakte Masse: 4763.87 m/z .

GPC (in THF, vs. PS) $M_p = 6.5 \cdot 10^3$ g/mol.

MSW6 (LzH167)



MSW2 (13.1 mg, 2.75 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$) wurde in DCM (10 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. TFA (1.70 mL) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und **MSW6** (12.3 mg, 2.75 μmol , quant.) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{327}\text{H}_{351}\text{N}_3\text{O}_9$.

Molekulargewicht: 4467.42 g/mol.

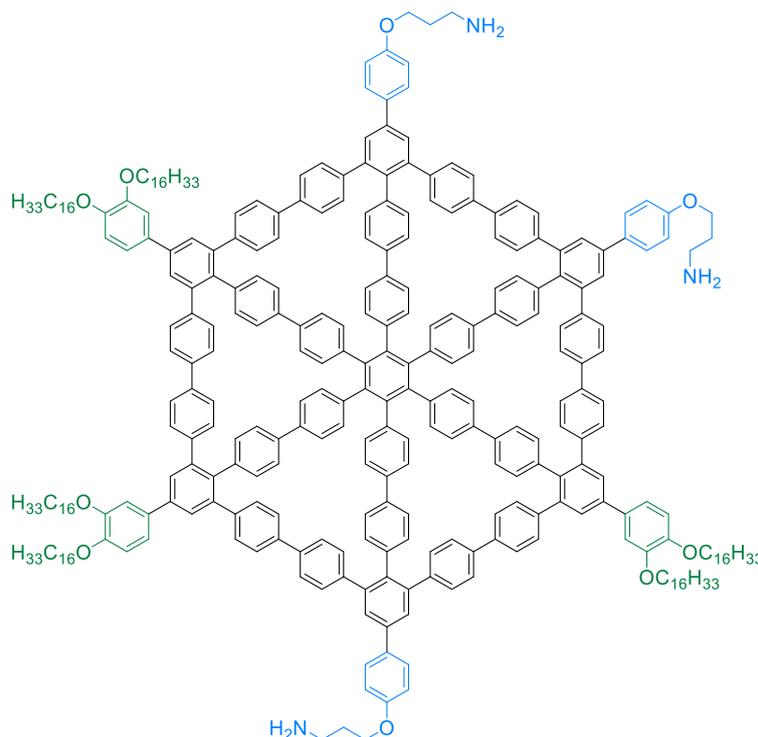
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, THF-d_8 , 60 °C): δ [ppm] = 7.62 – 7.52 (m, 12H), 7.50 – 7.40 (m, 30H), 7.28 – 7.08 (m, 54H), 7.04 – 6.73 (m, 33H), 4.17 – 4.11 (m, 6H), 4.07 – 3.96 (m, 18H), 3.26 – 3.22 (m, 6H), 1.57 – 1.54 (m, 12H), 1.51 – 1.46 (m, 12H), 1.45 – 1.41 (m, 12H), 1.30 – 1.27 (m, 132H), 0.89 – 0.86 (m, 18H).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Substanz in den gängigen organischen NMR Lösungsmitteln, war es nicht möglich, ein verwertbares ^{13}C -NMR-Spektrum aufzunehmen.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 4593.9 (70) $[\text{M}+\text{NH}_3+\text{Ag}]^+$, 4537.7 (73) $[\text{2M}+\text{Ag}+\text{K}]^{2+}$, 4517.8 (97) $[\text{2M}+\text{H}+\text{Boc}]^{2+}$, 4485.8 (85) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, 4467.8 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 4428.7 (28) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_7\text{N}+\text{Li}]^+$, 4410.8 (46) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_8\text{N}+\text{H}]^+$. Berechnete exakte Masse: 4463.71 m/z .

GPC (in THF, vs. PS) $M_p = 5.8 \cdot 10^3$ g/mol.

MSW7 (LzH168)



MSW3 (27.6 mg, 5.80 μmol , 1.00 Äq.) wurde in DCM (21 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. TFA (3.60 mL) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und **MSW7** (26.0 mg, 5.80 μmol , quant.) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{327}\text{H}_{351}\text{N}_3\text{O}_9$.

Molekulargewicht: 4467.42 g/mol.

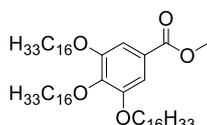
^1H -NMR (700 MHz, $\text{THF}-d_8$, 60 °C): δ [ppm] = 7.60 – 7.56 (m, 12H), 7.51 – 7.48 (m, 6H), 7.44 – 7.41 (m, 24H), 7.25 – 7.21 (m, 24H), 7.12 – 7.07 (m, 30H), 6.97 – 6.93 (m, 15H), 6.89 – 6.85 (m, 6H), 6.80 – 6.76 (m, 12H), 4.13 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.02$ Hz, 6H), 4.04 – 3.95 (m, 18H), 3.25 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.22$ Hz, 6H), 1.58 – 1.55 (m, 12H), 1.50 – 1.47 (m, 12H), 1.44 – 1.41 (m, 12H), 1.31 – 1.27 (m, 132H), 0.88 – 0.85 (m, 18H).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Substanz in den gängigen organischen NMR Lösungsmitteln, war es nicht möglich, ein verwertbares ^{13}C -NMR-Spektrum aufzunehmen.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 4593.9 (70) $[\text{M}+\text{NH}_3+\text{Ag}]^+$, 4540.9 (100) $[2\text{M}+\text{Ag}+\text{K}]^{2+}$, 4517.8 (75) $[2\text{M}+\text{H}+\text{Boc}]^{2+}$, 4485.8 (90) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, 4467.8 (94) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 4428.7 (20) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_7\text{N}+\text{Li}]^+$, 4410.8 (24) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_8\text{N}+\text{H}]^+$. Berechnete exakte Masse: 4463.71 m/z .

GPC (in THF, vs. PS) $M_p = 5.6 \cdot 10^3$ g/mol.

48 (LzH171)



Gallussäuremethylester (3.00 g, 16.3 mmol, 1.00 Äq.), KI (271 mg, 1.63 mmol, 0.10 Äq.) und K_2CO_3 (9.00 g, 65.2 mmol, 4.00 Äq.) wurden in Aceton (150 mL) vorgelegt und $\text{BrC}_{16}\text{H}_{33}$ (20.0 mL, 64.0 mmol, 4.00 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch in DCM aufgenommen und mit Wasser versetzt. Anschließend wurde die organische Phase mit Wasser, 10 % HCl und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (DCM) gereinigt und anschließend aus MeOH ausgefällt, abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt **48** (1.00 g, 1.17 mmol, 7 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

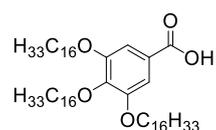
Summenformel: $\text{C}_{56}\text{H}_{104}\text{O}_5$.

Molekulargewicht: 857.44 g/mol.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.25 (s, 2H), 4.03 – 3.99 (m, 6H), 3.89 (s, 3H), 1.84 – 1.76 (m, 4H), 1.76 – 1.70 (m, 2H), 1.50 – 1.42 (m, 6H), 1.37 – 1.33 (m, 6H), 1.26 (s, 66H), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.90$ Hz, 9H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 167.1, 153.0, 142.4, 124.8, 108.0, 73.5, 69.2, 52.3, 32.1, 30.5, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 26.2, 26.1, 22.9, 14.3.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 856.8 (100) $[\text{M}]^+$, 632.5 (20) $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{32}]^+$, 409.3 (10) $[\text{M}-2\text{C}_{16}\text{H}_{32}]^+$, 184.0 (30) $[\text{M}-3\text{C}_{16}\text{H}_{32}]^+$. Berechnete exakte Masse: 856.79 m/z .

49 (LzH173)

48 (934 mg, 1.09 mmol, 1.00 Äq.) wurde zusammen mit LiOH·H₂O (915 mg, 21.8 mmol, 20.0 Äq.) in THF (50 mL) und H₂O (5 mL) für 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch in DCM aufgenommen und mit Wasser versetzt. Anschließend wurde die organische Phase mit Wasser, 10 % HCl und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **49** (868 mg, 1.03 mmol, 94 %) als weißer Feststoff erhalten.

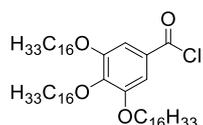
Summenformel: C₅₅H₁₀₂O₅.

Molekulargewicht: 843.42 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.30 (s, 2H), 4.06 – 4.00 (m, 6H), 1.86 – 1.79 (m, 4H), 1.79 – 1.70 (m, 2H), 1.50 – 1.44 (m, 6H), 1.38 – 1.33 (m, 6H), 1.26 (s, 66H), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.90 Hz, 9H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 170.9, 153.0, 143.3, 123.5, 108.6, 73.6, 69.4, 32.1, 30.5, 29.9, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.1, 26.1, 22.9, 14.3.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 865.8 (34) [M+Na]⁺, 842.8 (100) [M]⁺, 825.8 (75) [M-OH]⁺.
Berechnete exakte Masse: 842.77 m/z.

50 (LzH174)

49 (678 mg, 0.81 mmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (25 mL) und DMF (0.08 mL, 0.97 mmol, 1.20 Äq.) unter Argonatmosphäre gelöst und SOCl₂ (0.07 mL, 0.97 mmol, 1.20 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Eis beendet und die organische Phase mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **50** (518 mg, 0.60 mmol, 75 %) als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: C₅₅H₁₀₁ClO₄.

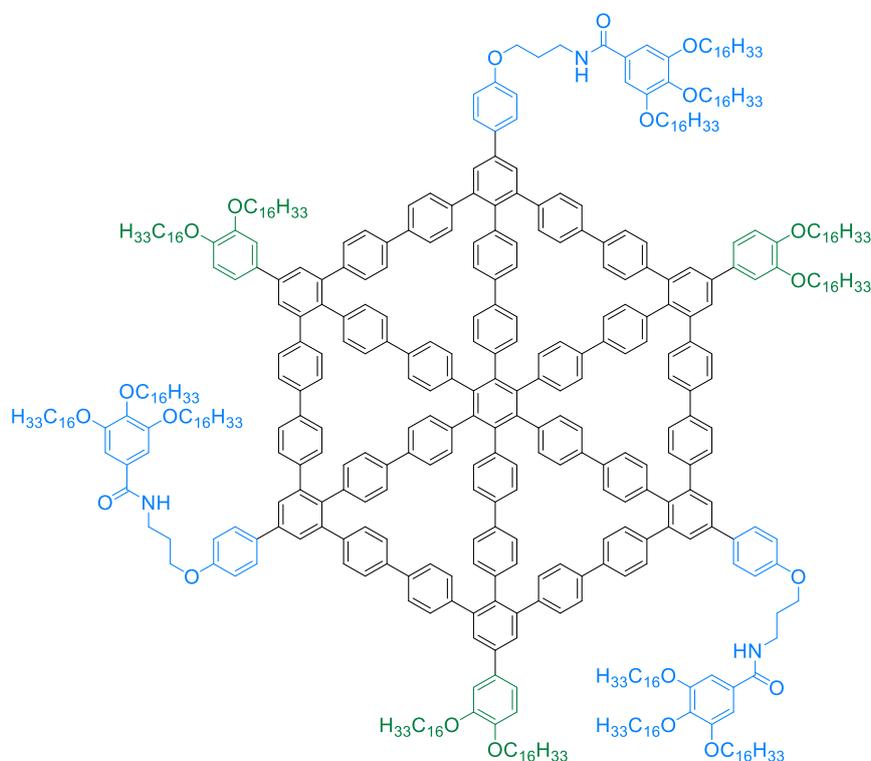
Molekulargewicht: 861.86 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.33 (s, 2H), 4.03 – 4.00 (m, 6H), 1.84 – 1.80 (m, 4H), 1.76 – 1.72 (m, 2H), 1.48 – 1.44 (m, 6H), 1.38 – 1.33 (m, 6H), 1.26 (s, 66H), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.78 Hz, 9H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 167.9, 153.0, 144.8, 127.3, 110.2, 73.9, 69.4, 31.1, 30.5, 29.9, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.7, 29.4, 29.2, 26.2, 26.0, 22.8, 14.3.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 870.8 (90) [M-H+B]⁺, 842.8 (25) [C₅₅H₁₀₂O₅]⁺, 825.8 (100) [M-Cl]⁺.
Berechnete exakte Masse: 860.74 m/z.

MSW8 (LzH176)



MSW6 (12.3 mg, 2.75 μmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (20 mL) und NEt₃ (0.10 mL) unter Argonatmosphäre gelöst und auf 0 °C abgekühlt. **50** (21.0 mg, 24.4 μmol, 9.00 Äq.) wurde zu der Reaktionslösung gegeben. Die Reaktion wurde für 18 h bei zunächst 0 °C gerührt, wobei das Reaktionsgemisch im Laufe der Zeit auf RT auftaute. Anschließend fiel bei der Zugabe von Wasser ein weißer Feststoff aus, welcher abfiltriert wurde. Das Rohprodukt wurde mittels recGPC (THF, vs. PS) aufgereinigt und **MSW8** (2.50 mg, 0.36 μmol, 13 % über zwei Stufen) als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: C₄₉₂H₆₅₁N₃O₂₁.

Molekulargewicht: 6943.62 g/mol.

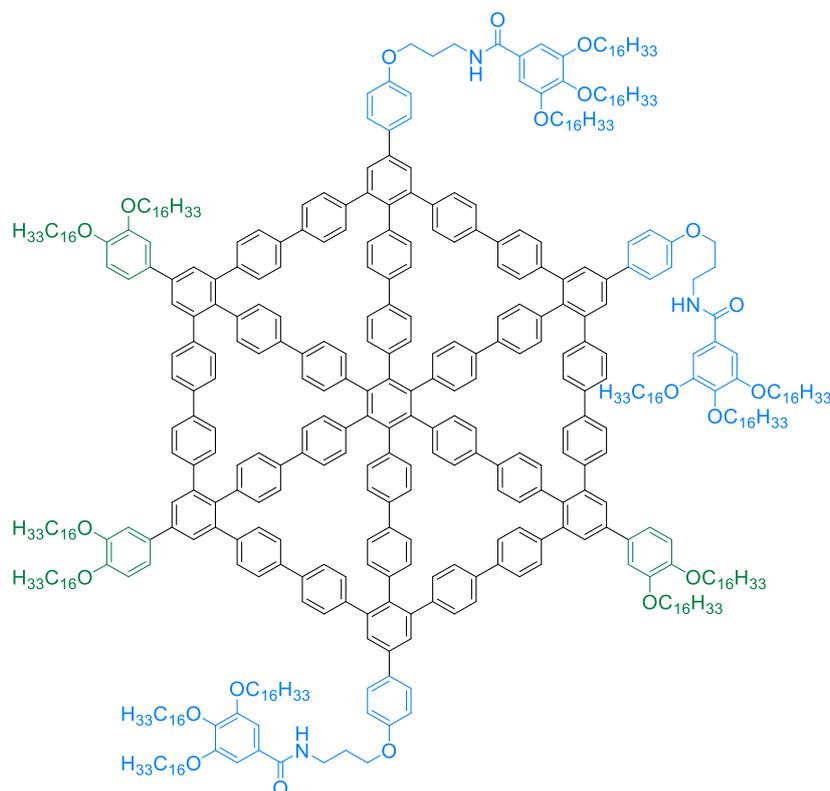
¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 7.67 – 7.56 (m, 18H), 7.46 – 7.38 (m, 21H), 7.27 – 7.06 (m, 54H), 7.01 – 6.91 (m, 27H), 6.90 – 6.86 (m, 3H), 6.84 – 6.77 (m, 12H), 4.18 – 4.06 (m, 6H), 4.05 – 3.91 (m, 30H), 3.65 – 3.60 (m, 6H), 2.13 – 2.08 (m, 6H), 1.80 – 1.66 (m, 30H), 1.48 – 1.43 (m, 30H), 1.38 – 1.33 (m, 30H), 1.30 – 1.22 (m, 333H), 0.90 – 0.85 (m, 45H).

Auf Grund der geringen Konzentration von **MSW8** in der NMR Probe war keine Messung eines ¹³C-NMRs möglich.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 7014.1 (32) [2M+Ag+K]²⁺, 6970.1 (42) [M+CO]⁺, 6961.1 (30) [M+NH₄]⁺, 6943.1 (100) [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 6938.00 m/z.

GPC (in THF, vs. PS) $M_p = 1.1 \cdot 10^4$ g/mol.

MSW9 (LzH178)



MSW7 (26.0 mg, 5.80 μmol, 1.00 Äq.) wurde in THF (40 mL) und NEt₃ (0.20 mL) unter Argonatmosphäre gelöst und auf 0 °C abgekühlt. **50** (46.5 mg, 53.9 μmol, 9.00 Äq.) wurde zu der Reaktionslösung gegeben. Die Reaktion wurde für 18 h bei zunächst 0 °C gerührt, wobei das Reaktionsgemisch im Laufe der Zeit auf RT auftaute. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser, HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde

mittels recGPC (THF, vs. PS) aufgereinigt und **MSW9** (19.6 mg, 2.82 μ mol, 49 %) als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_{492}H_{651}N_3O_{21}$.

Molekulargewicht: 6943.62 g/mol.

1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.70 – 7.59 (m, 18H), 7.48 – 7.42 (m, 21H), 7.27 – 7.11 (m, 54H), 7.04 – 6.90 (m, 27H), 6.90 – 6.78 (m, 15H), 4.18 – 4.09 (m, 6H), 4.04 – 3.91 (m, 30H), 3.64 – 3.61 (m, 6H), 2.15 – 2.08 (m, 6H), 1.83 – 1.66 (m, 30H), 1.50 – 1.42 (m, 30H), 1.37 – 1.32 (m, 30H), 1.27 – 1.24 (m, 333H), 0.89 – 0.84 (m, 45H).

^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 167.7, 167.6, 159.2, 159.0, 154.3, 153.5, 150.2, 150.0, 150.0, 149.7, 142.7, 141.8, 141.4, 140.7, 140.1, 139.0, 138.6, 137.6, 137.2, 133.7, 132.1, 131.5, 130.9, 130.6, 128.6, 127.6, 126.0, 125.8, 125.1, 120.5, 120.2, 116.5, 115.5, 115.2, 114.3, 113.2, 106.0, 73.9, 70.0, 69.6, 67.1, 56.2, 32.4, 31.0, 31.0, 30.4, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.1, 30.1, 30.1, 30.1, 30.0, 30.0, 30.0, 26.8, 26.8, 26.7, 26.7, 26.7, 26.6, 26.6, 23.3, 14.5.

MS (MALDI-POS) m/z (%) = 6961.2 (88) $[M+NH_4]^+$, 6944.2 (100) $[M+H]^+$. Berechnete exakte Masse: 6938.00 m/z.

GPC (in THF, vs. PS) $M_p = 1.0 \cdot 10^4$ g/mol.

12 Literaturverzeichnis

- [1] A. Hirsch, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 868–871.
- [2] V. Gold, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [3] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1913**, *89*, 277–291.
- [4] A. W. Hull., *Phys. Rev.* **1917**, *10*, 661–696.
- [5] E. H. L. Falcao, F. Wudl, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82*, 524–531.
- [6] N. V. Novikov, A. P. Podoba, S. V. Shmegeera, A. Witek, A. M. Zaitsev, A. B. Denisenko, W. R. Fahrner, M. Werner, *Diam. Relat. Mater.* **1999**, *8*, 1602–1606.
- [7] D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 1475–1489.
- [8] R. Hoffmann, A. A. Kabanov, A. A. Golov, D. M. Proserpio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10962–10976.
- [9] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [10] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1101–1123.
- [11] R. E. Smalley, *Rev. Mod. Phys.* **1997**, *69*, 723–730.
- [12] V. A. Reznikov, Y. S. Polekhovskii, *Tech. Phys. Lett.* **2000**, *26*, 689–693.
- [13] M. A. Cordiner, H. Linnartz, N. L. J. Cox, J. Cami, F. Najarro, C. R. Proffitt, R. Lallement, P. Ehrenfreund, B. H. Foing, T. R. Gull et al., *Astrophys. J.* **2019**, *875*, 1-7.
- [14] J. Nelson, *Mater. Today* **2011**, *14*, 462–470.
- [15] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [16] S. K. Tiwari, V. Kumar, A. Huczko, R. Oraon, A. de Adhikari, G. C. Nayak, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2016**, *41*, 257–317.
- [17] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [18] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- [19] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- [20] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Chemie unserer Zeit* **2011**, *45*, 240–249.
- [21] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, J. N. Coleman, *Small* **2010**, *6*, 864–871.
- [22] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132–145.
- [23] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558–1565.
- [24] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc et al., *Science* **2009**, *324*, 1312–1314.
- [25] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.

- [26] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng et al., *Nature* **2010**, *466*, 470–473.
- [27] E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1959**, 142–147.
- [28] M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099–2109.
- [29] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 539–556.
- [30] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98–122.
- [31] R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenböck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 2202–2209.
- [32] L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472–1484.
- [33] X. Gao, H. Liu, D. Wang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 908–936.
- [34] R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687–6699.
- [35] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3256–3258.
- [36] S. W. Cranford, D. B. Brommer, M. J. Buehler, *Nanoscale* **2012**, *4*, 7797–7809.
- [37] O. Š. Miljanić, K. P. Vollhardt, G. D. Whitener, *Synlett* **2002**, 29–34.
- [38] T. Yoshimura, A. Inaba, M. Sonoda, K. Tahara, Y. Tobe, R. V. Williams, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2933–2936.
- [39] O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraith, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3614–3625.
- [40] C. A. Johnson, Y. Lu, M. M. Haley, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3725–3728.
- [41] Y. Liu, A. Narita, J. Teyssandier, M. Wagner, S. de Feyter, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15539–15542.
- [42] C. Sterzenbach, T. J. Keller, D. Kraus, J. M. Lupton, S.-S. Jester, S. Höger, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 4980–4985.
- [43] J. L. Atwood, J. W. Steed, B. Diederich, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, 1. Aufl., Boca Raton, **2004**.
- [44] H. Schwierz, F. Vögtle, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2000**, *37*, 309–329.
- [45] F. M. Menger, S. Brocchini, X. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1492–1493.
- [46] M. Rothe, M. Lohmüller, U. Breuksch, G. Schmidtberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1960–1961.
- [47] M. Iyoda, J. Yamakawa, M. J. Rahman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10522–10553.
- [48] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [49] S. Höger, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2685–2698.
- [50] T. Kawase, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2664–2666.
- [51] W. Zhang, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4416–4439.
- [52] H. A. Staab, K. Neunhoeffler, *Synthesis* **1974**, *1974*, 424.
- [53] J. S. Moore, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 922–924.
- [54] S. Höger, V. Enkelmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *34*, 2713–2716.
- [55] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1400–1403.
- [56] D. Zhao, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3548–3554.

- [57] P.-H. Ge, W. Fu, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, C. Campana, R. D. Adams, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3607–3610.
- [58] W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 329–335.
- [59] W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12796.
- [60] S. Holding, *Endeavour* **1984**, 8, 17–20.
- [61] S. Höger, *Nachrichten aus der Chemie* **2011**, 453–455.
- [62] V. Hensel, K. Lützow, A.-D. Schlüter, J. Jacob, K. Gessler, W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2654–2656.
- [63] H. A. Staab, F. Binnig, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 319–321.
- [64] Y. Fujioka, *BCSJ* **1984**, 57, 3494–3506.
- [65] H. A. Staab, F. Binnig, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 889–892.
- [66] G.-B. Pan, X.-H. Cheng, S. Höger, W. Freyland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4218–4219.
- [67] J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9701–9702.
- [68] R. Thakuria, N. K. Nath, B. K. Saha, *Crystal Growth & Design* **2019**, 19, 523–528.
- [69] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525–5534.
- [70] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3430–3434.
- [71] S. E. Wheeler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10854–10855.
- [72] R. P. Matthews, T. Welton, P. A. Hunt, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2014**, 16, 3238–3253.
- [73] S. Höger, V. Enkelmann, K. Bonrad, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2268–2270.
- [74] S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1320–1329.
- [75] Natalia Shabelina, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2010**.
- [76] F. Zhang, G. Götz, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6632–6635.
- [77] P. K. Hansma, J. Tersoff, *J. Appl. Phys.* **1987**, 61, R1-R24.
- [78] S.-S. Jester, A. Idelson, D. Schmitz, F. Eberhagen, S. Höger, *Langmuir* **2011**, 27, 8205–8215.
- [79] C. Grave, A. D. Schlüter, *Liebigs Ann. Chem.* **2002**, 2002, 3075–3098.
- [80] P. Müller, I. Usón, V. Hensel, A. D. Schlüter, G. M. Sheldrick, *HCA* **2001**, 84, 778–785.
- [81] A. Ziegler, W. Mamdouh, an Ver Heyen, M. Surin, H. Uji-i, M. M. S. Abdel-Mottaleb, F. C. de Schryver, S. de Feyter, R. Lazzaroni, S. Höger, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5670–5683.
- [82] S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11062–11065.

- [83] D. Mössinger, J. Hornung, S. Lei, S. De Feyter, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6802–6806.
- [84] D. Mössinger, D. Chaudhuri, T. Kudernac, S. Lei, S. de Feyter, J. M. Lupton, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1410–1423.
- [85] Dennis Rolf Mössinger, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2009**.
- [86] S. Lei, an Ver Heyen, S. de Feyter, M. Surin, R. Lazzaroni, S. Rosenfeldt, M. Ballauff, P. Lindner, D. Mössinger, S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2518–2535.
- [87] W. B. Wan, M. M. Haley, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3893–3901.
- [88] Anant Vikas Aggarwal, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2012**.
- [89] A. V. Aggarwal, S.-S. Jester, S. M. Taheri, S. Förster, S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4480–4495.
- [90] J. Burdyńska, Y. Li, A. V. Aggarwal, S. Höger, S. S. Sheiko, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12762–12770.
- [91] R. May, S.-S. Jester, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16732–16735.
- [92] D. Würsch, R. May, G. Wiederer, S.-S. Jester, S. Höger, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Chem. Commun.* **2016**, *53*, 352–355.
- [93] Robert May, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2014**.
- [94] Alissa Idelson, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2015**.
- [95] A. Idelson, C. Sterzenbach, S.-S. Jester, C. Tschierske, U. Baumeister, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4429–4434.
- [96] Christopher Sterzenbach, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**.
- [97] L. zur Horst, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2018**.
- [98] L. zur Horst, *Vertiefungsbericht*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2018**.
- [99] G. Poluektov, T. J. Keller, A. Jochemich, A. Krönert, U. Müller, S. Spicher, S. Grimme, S.-S. Jester, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 27264–27270.
- [100] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900–9930.
- [101] T. J. Keller, C. Sterzenbach, J. Bahr, T. L. Schneiders, M. Bursch, J. Kohn, T. Eder, J. M. Lupton, S. Grimme, S. Höger et al., *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9352–9358.
- [102] T. L. Schneiders, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2017**.

- [103] C. Sterzenbach, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**.
- [104] M. Kersten, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2021**.
- [105] D. Wasserfallen, M. Kastler, W. Pisula, W. A. Hofer, Y. Fogel, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1334–1339.
- [106] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [107] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [108] Y. Li, H. Wang, X. Li, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12249–12268.
- [109] K. Becker, P. G. Lagoudakis, G. Gaefke, S. Höger, J. M. Lupton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3450–3455.
- [110] G. Ohlendorf, C. W. Mahler, S.-S. Jester, G. Schnakenburg, S. Grimme, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12086–12090.
- [111] J. J. Koh, C. I. Lee, M. A. Ciulei, H. Han, P. K. Bhowmik, V. Kartazaev, S. K. Gayen, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1171*, 458–465.
- [112] M. Riener, D. A. Nicewicz, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2625–2629.
- [113] I. K. Sideri, E. Voutyritsa, C. G. Kokotos, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 4596–4614.
- [114] A. M. Bello, L. P. Kotra, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9271–9274.
- [115] G. N. Dorofeenko, L. B. Olekhovich, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1972**, *8*, 800–802.
- [116] J. Liao, T. Kojima, S. Takahashi, S. Hiraoka, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 2057–2060.
- [117] J. Fortage, C. Peltier, C. Perruchot, Y. Takemoto, Y. Teki, F. Bedioui, V. Marvaud, G. Dupeyre, L. Pospíšil, C. Adamo et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2691–2705.
- [118] T. Zimmermann, G. W. Fischer, *J. Prakt. Chem.* **1987**, *329*, 975–984.
- [119] K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Hagihara **1975**, *Tetrahedron Lett.*, 4467–4470.
- [120] G. Gaefke, S. Höger, *Synthesis* **2008**, *2008*, 2155–2157.
- [121] K. R. Carter, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6757–6759.
- [122] Christian Wolfgang Mahler, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2011**.
- [123] C. Mousset, O. Provot, A. Hamze, J. Bignon, J.-D. Brion, M. Alami, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4287–4294.
- [124] L.-Z. Yuan, D. Renko, I. Khelifi, O. Provot, J.-D. Brion, A. Hamze, M. Alami, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3238–3241.
- [125] R. S. Glass, D. L. Smith, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3712–3715.
- [126] P. E. M. Berthelot, *Ann. Chem.* **1866**, 272–282.
- [127] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 1–8.
- [128] M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49–92.
- [129] N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119.
- [130] I. K. Spiliopoulos, J. A. Mikroyannidis, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2149–2156.

- [131] Nils Denzer, *Report to focusing laboratory course*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**.
- [132] Nils Denzer, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**.
- [133] Reinhard Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg, **2015**.
- [134] M. J. Rahman, J. Yamakawa, A. Matsumoto, H. Enozawa, T. Nishinaga, K. Kamada, M. Iyoda, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5542–5548.
- [135] R. S. Jassas, E. U. Mughal, A. Sadiq, R. I. Alsantali, M. M. Al-Rooqi, N. Naeem, Z. Moussa, S. A. Ahmed, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 32158–32202.
- [136] D. K. Frantz, A. Linden, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1528–1535.
- [137] Hugo E. Gottlieb, Vadim Kotlyar, Abraham Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 7512–7515.
- [138] Gregory R. Fulmer, Alexander J. M. Miller, Nathaniel H. Sherden, Hugo E. Gottlieb, Abraham Nudelman, Brian M. Stoltz, John E. Bercaw, Karen I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *9*, 2176–2179.
- [139] Mestrelab Research S. L., MestReNova©, **2012**.

13 Anhang

13.1 NMR-Spektren

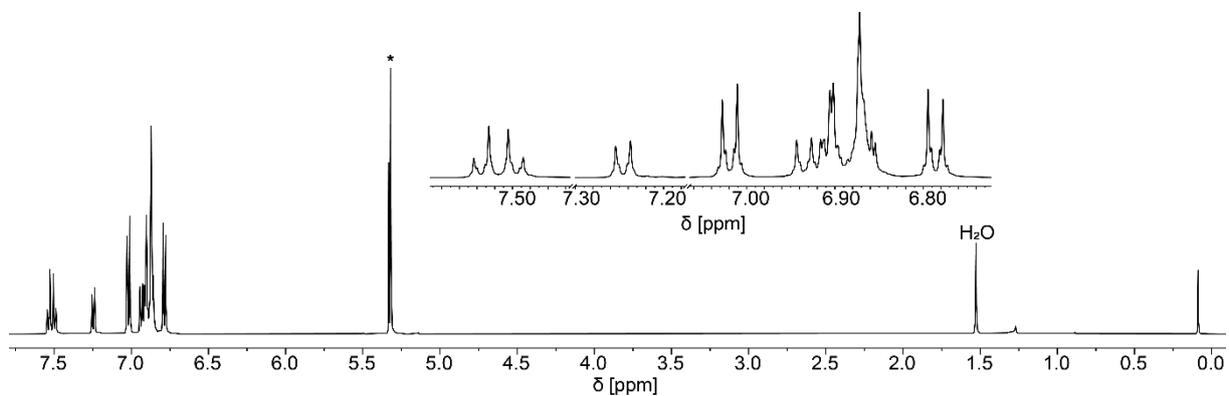


Abbildung 51: ^1H -NMR-Spektrum von **14** in CD_2Cl_2^* .

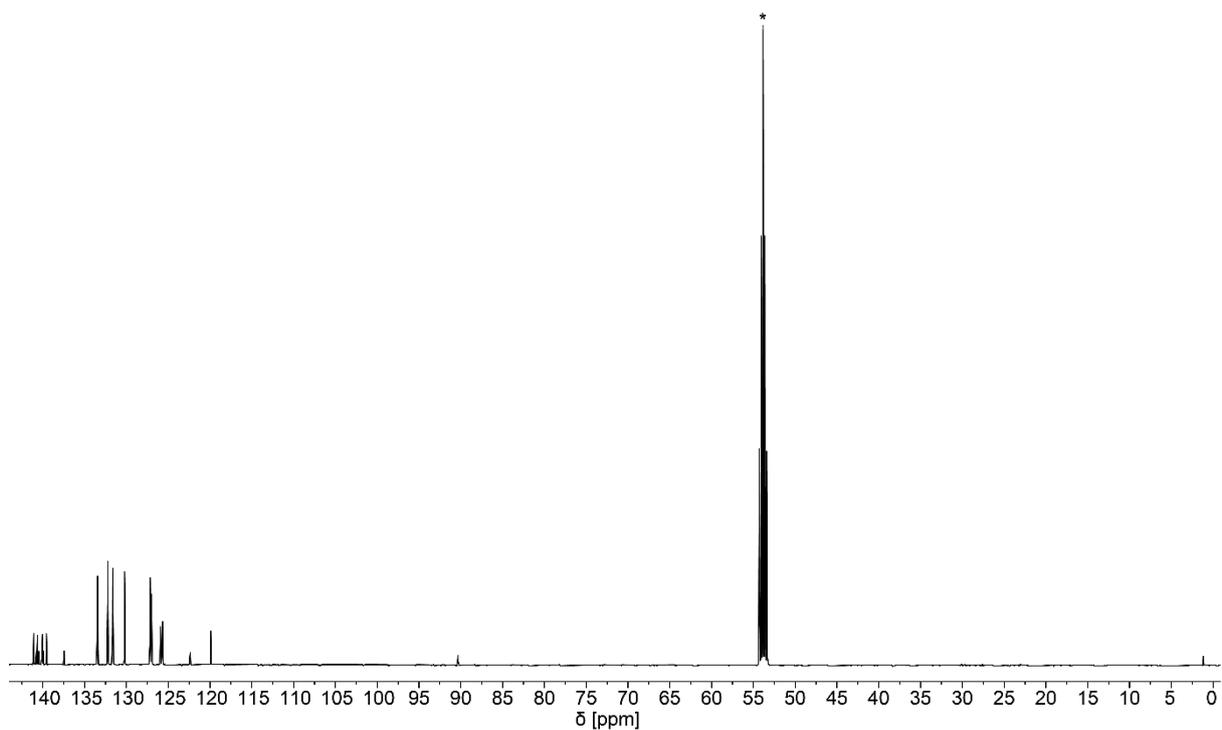


Abbildung 52: ^{13}C -NMR-Spektrum von **14** in CD_2Cl_2^* .

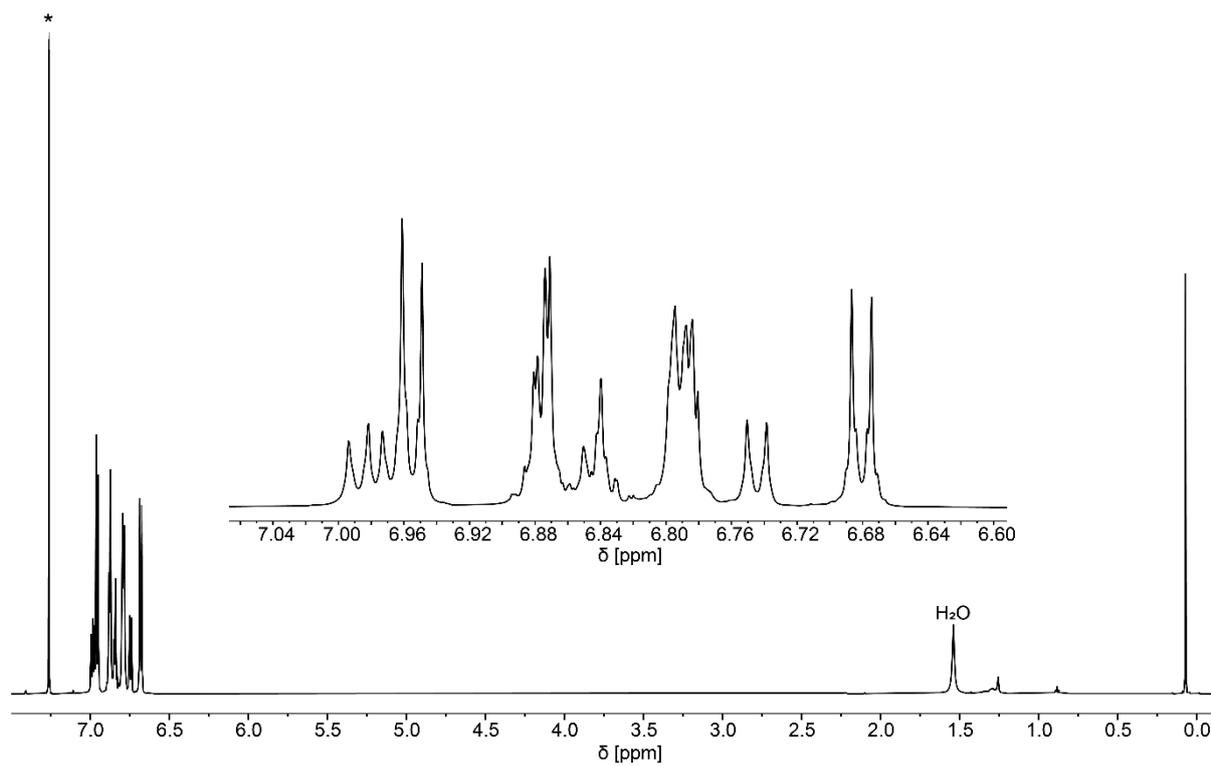


Abbildung 53: ^1H -NMR-Spektrum von **15** in CDCl_3 .

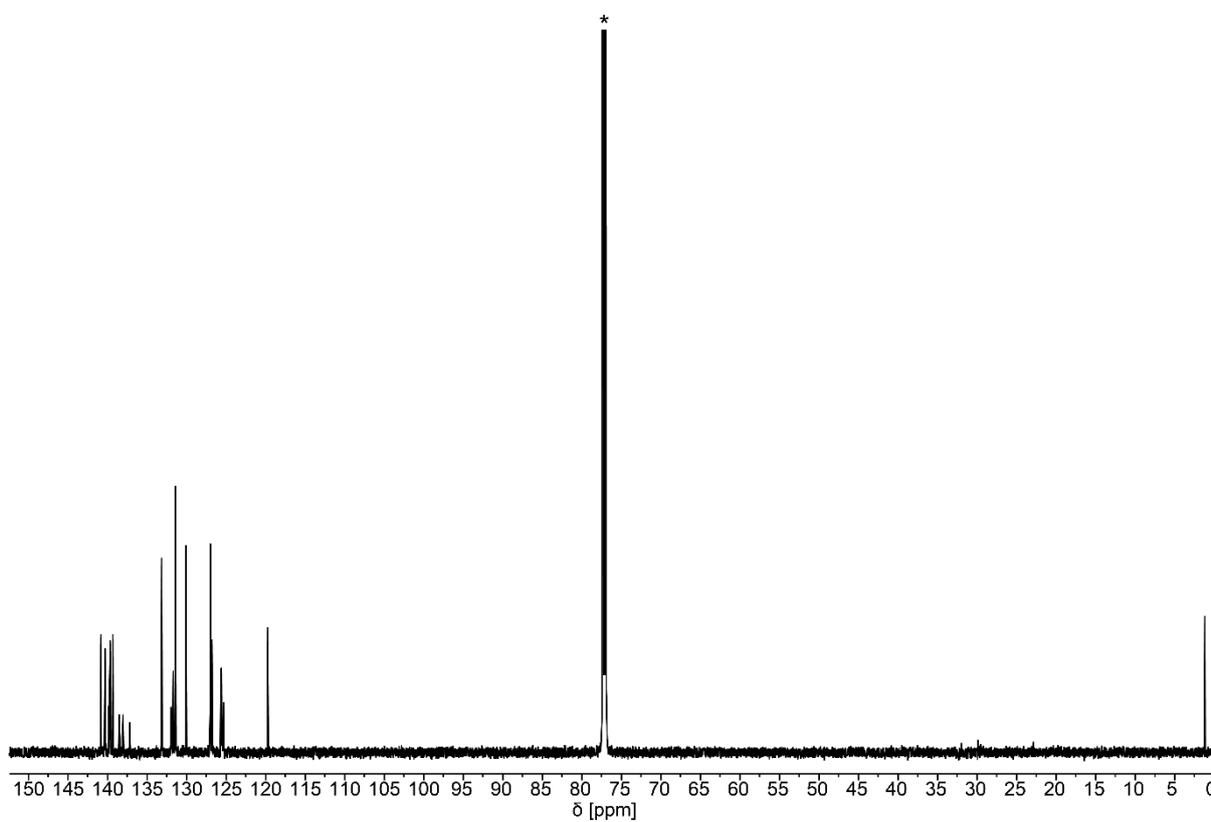


Abbildung 54: ^{13}C -NMR-Spektrum von **15** in CDCl_3 .

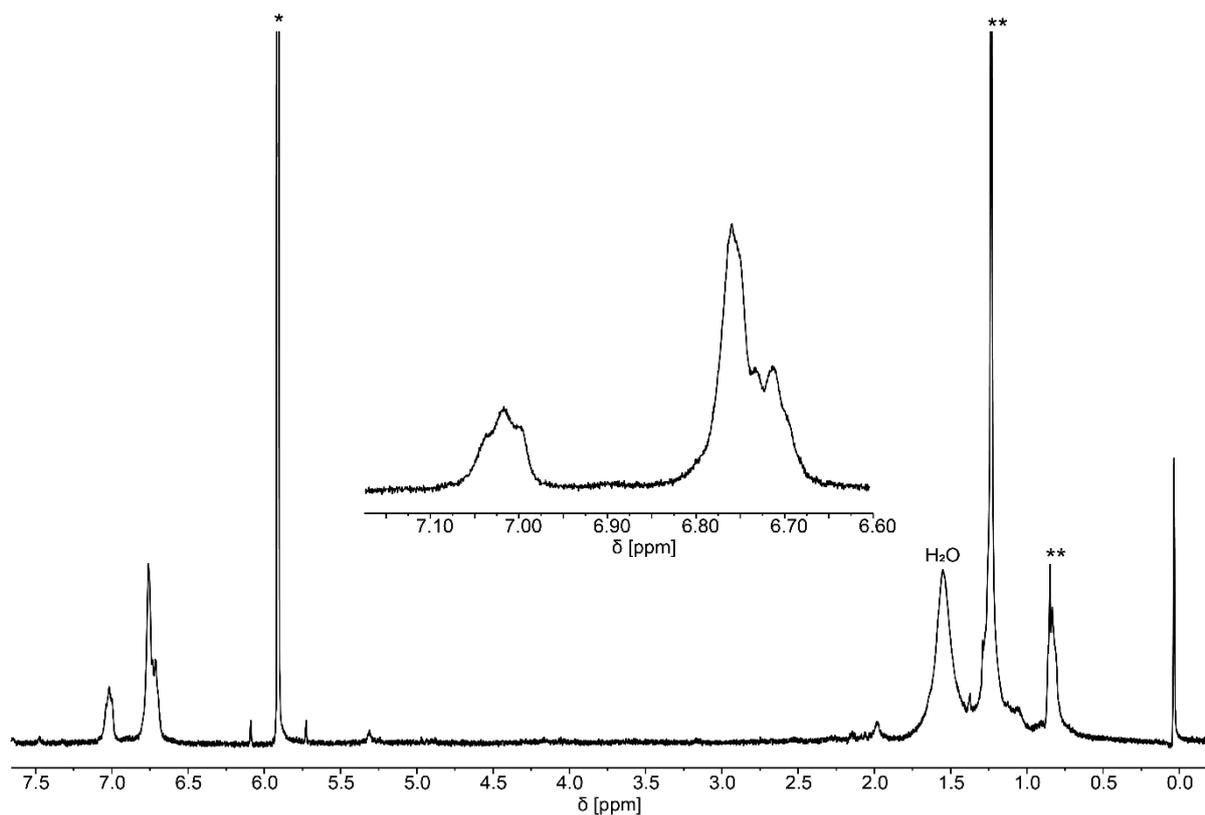


Abbildung 55: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **MSW1** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4^*$ (^1H grease).

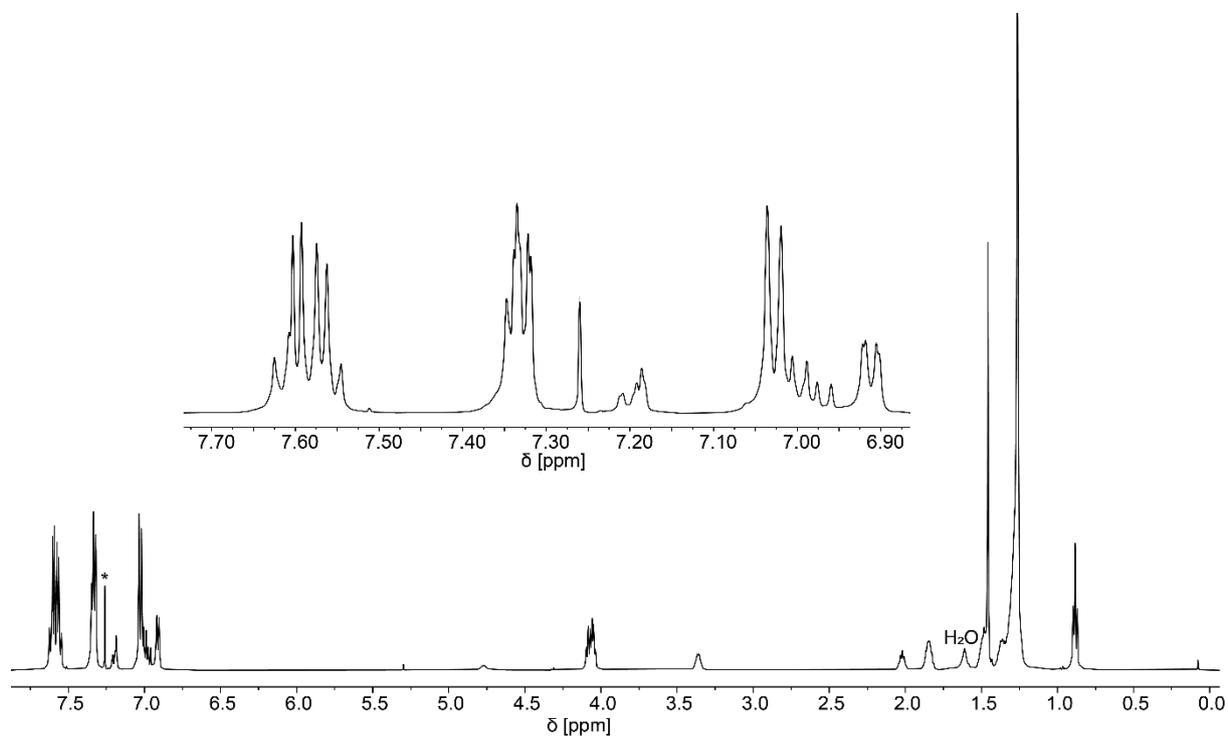


Abbildung 56: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **29** in CDCl_3 .

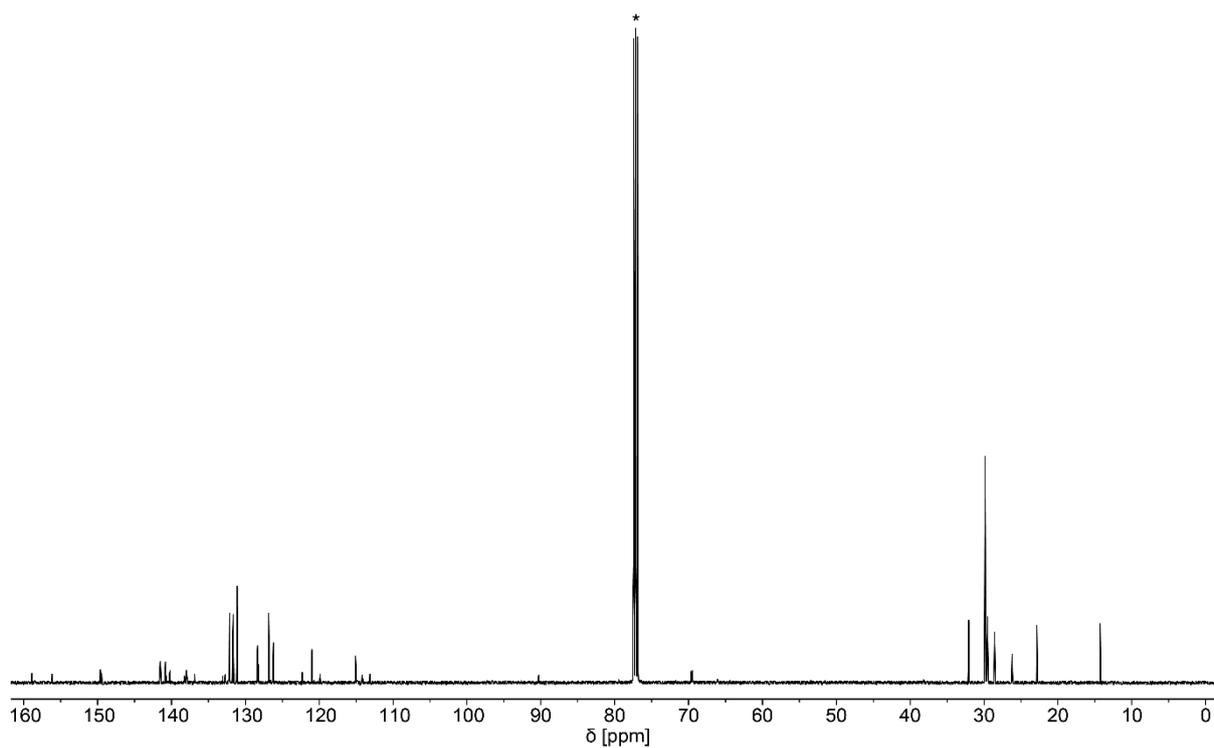


Abbildung 57: ^{13}C -NMR-Spektrum von **29** in CDCl_3 .

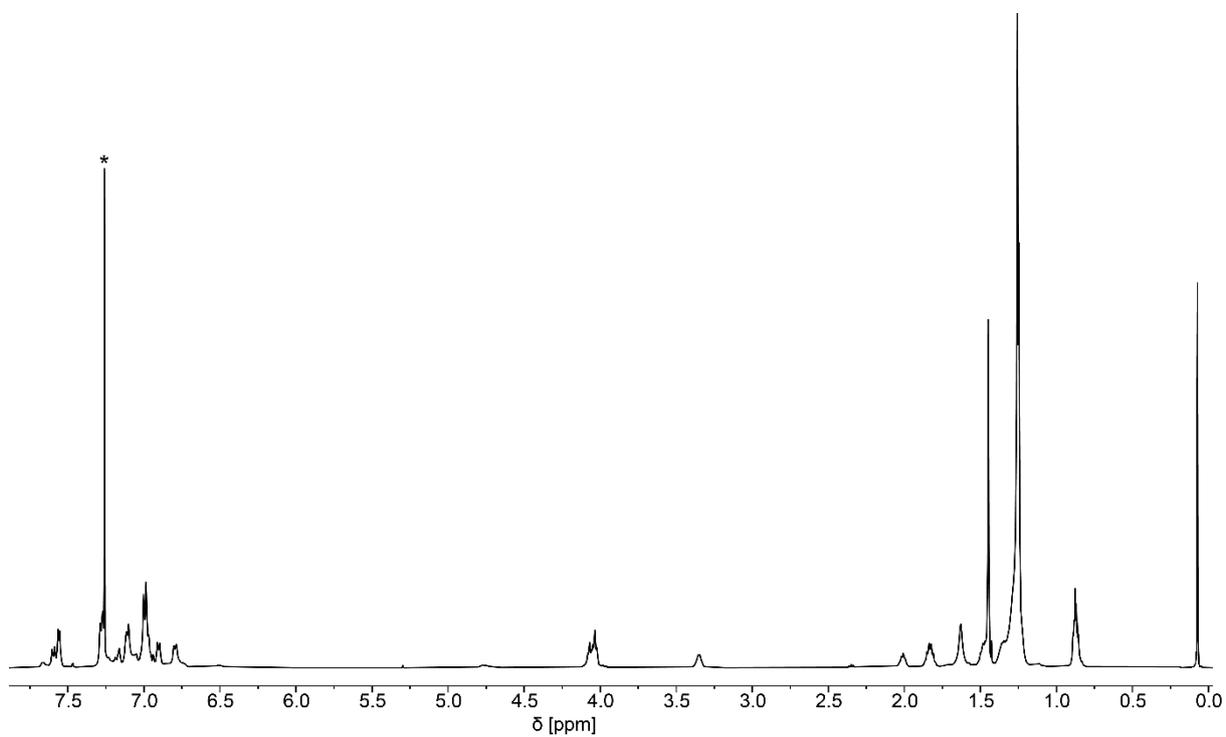


Abbildung 58: ^1H -NMR-Spektrum von **43** in CDCl_3 .

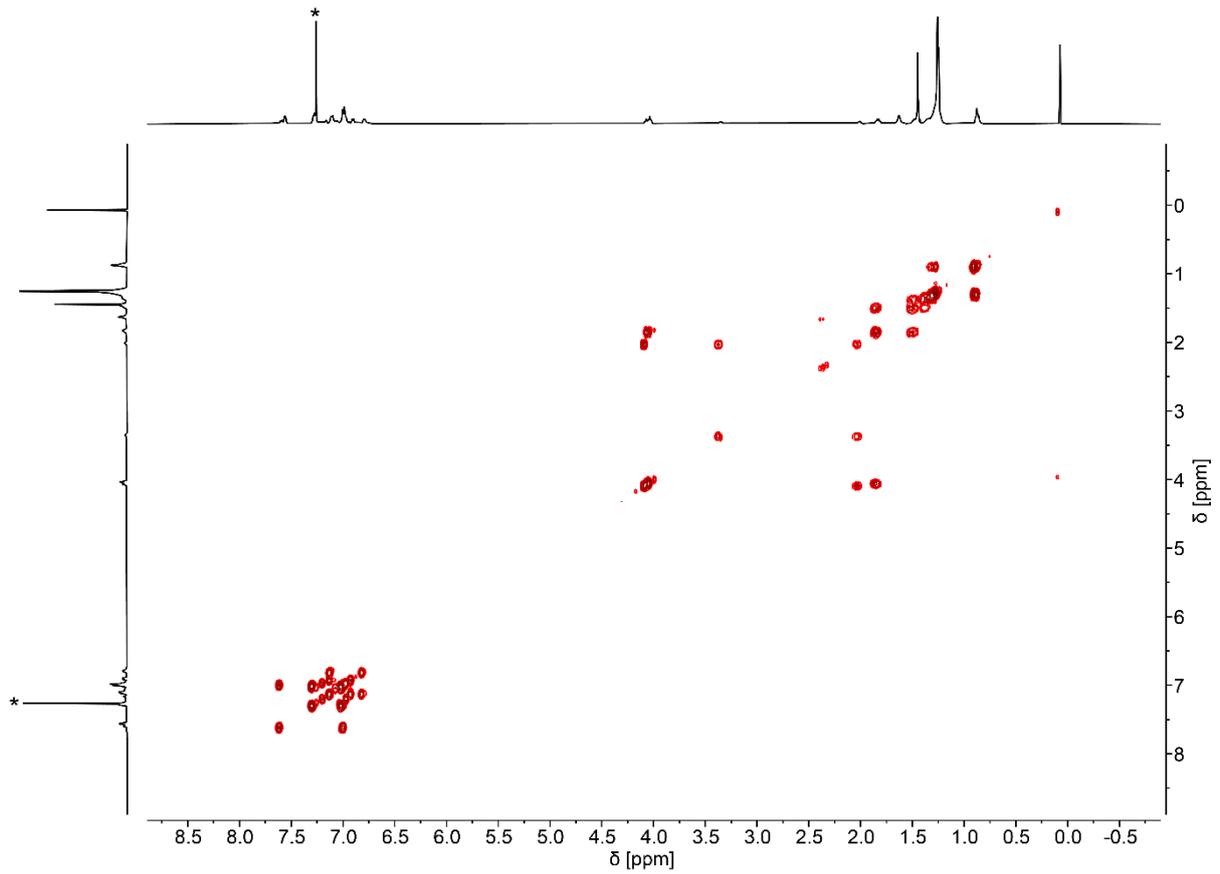


Abbildung 59: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von **43** in CDCl_3 .

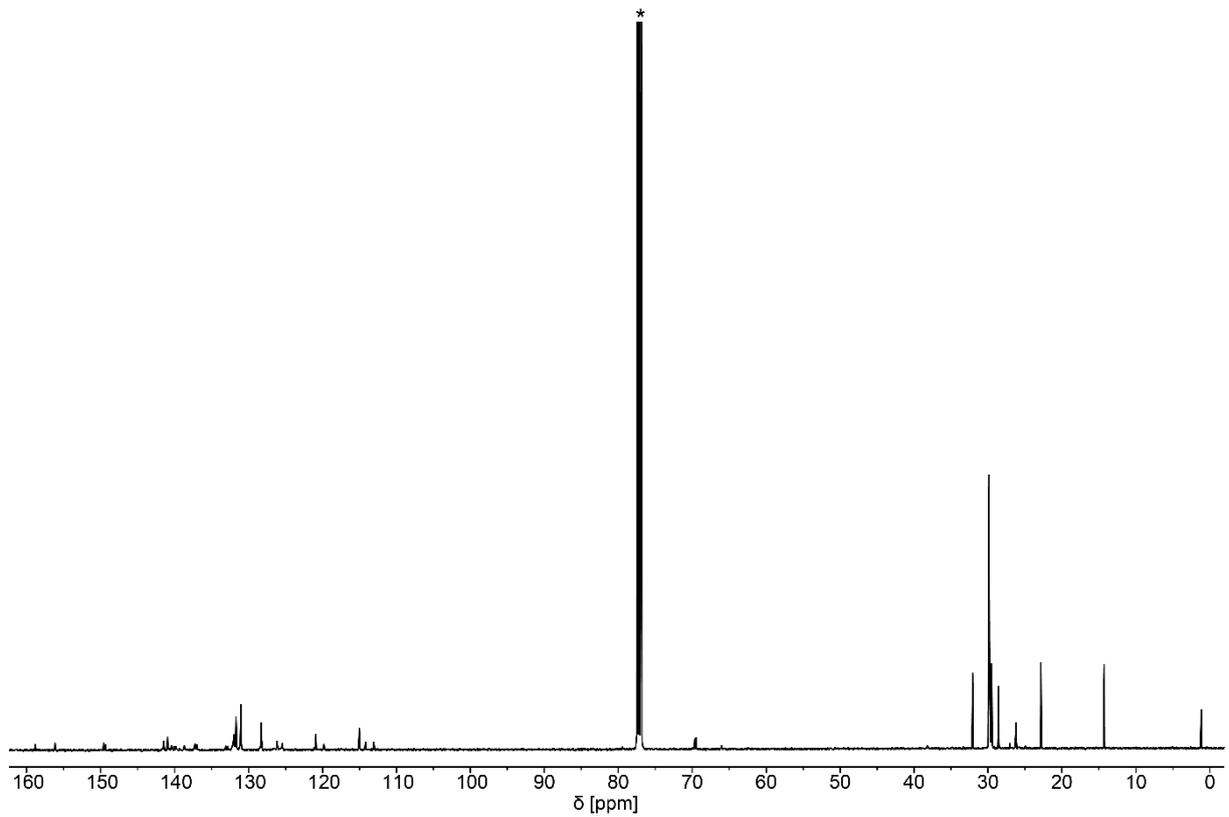


Abbildung 60: ^{13}C -NMR-Spektrum von **43** in CDCl_3 .

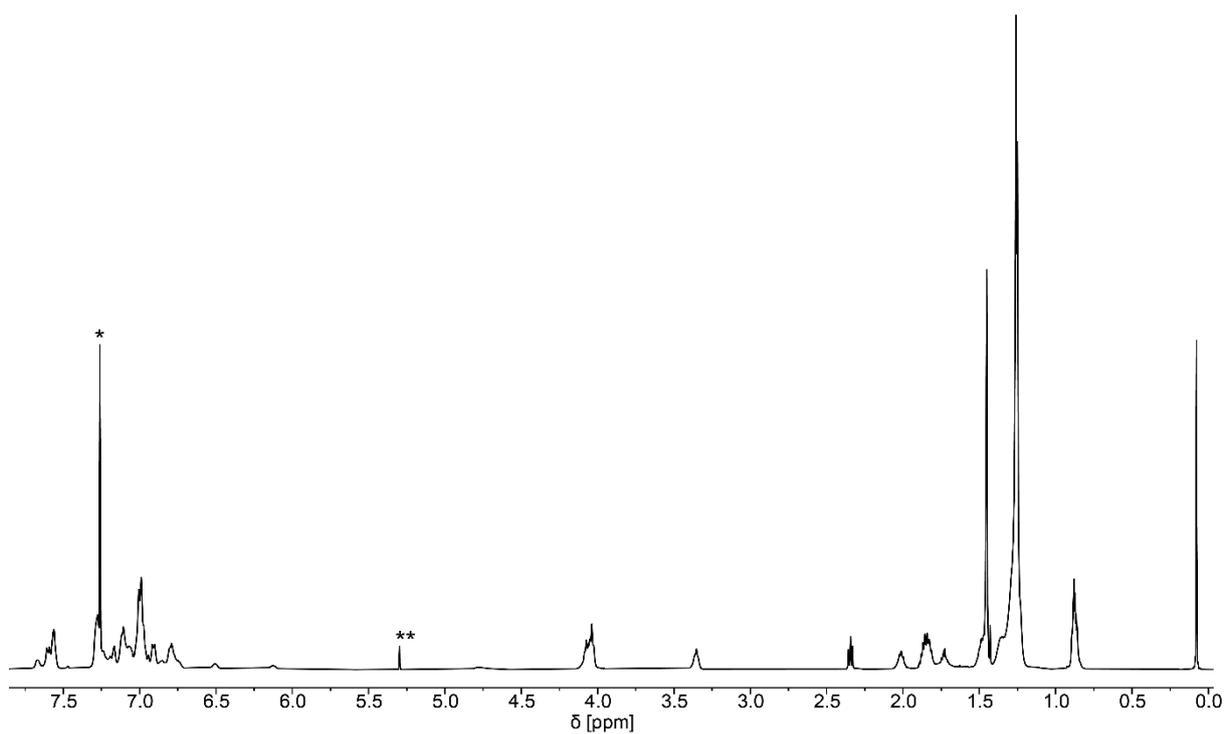


Abbildung 61: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **44** in CDCl_3 (**DCM).

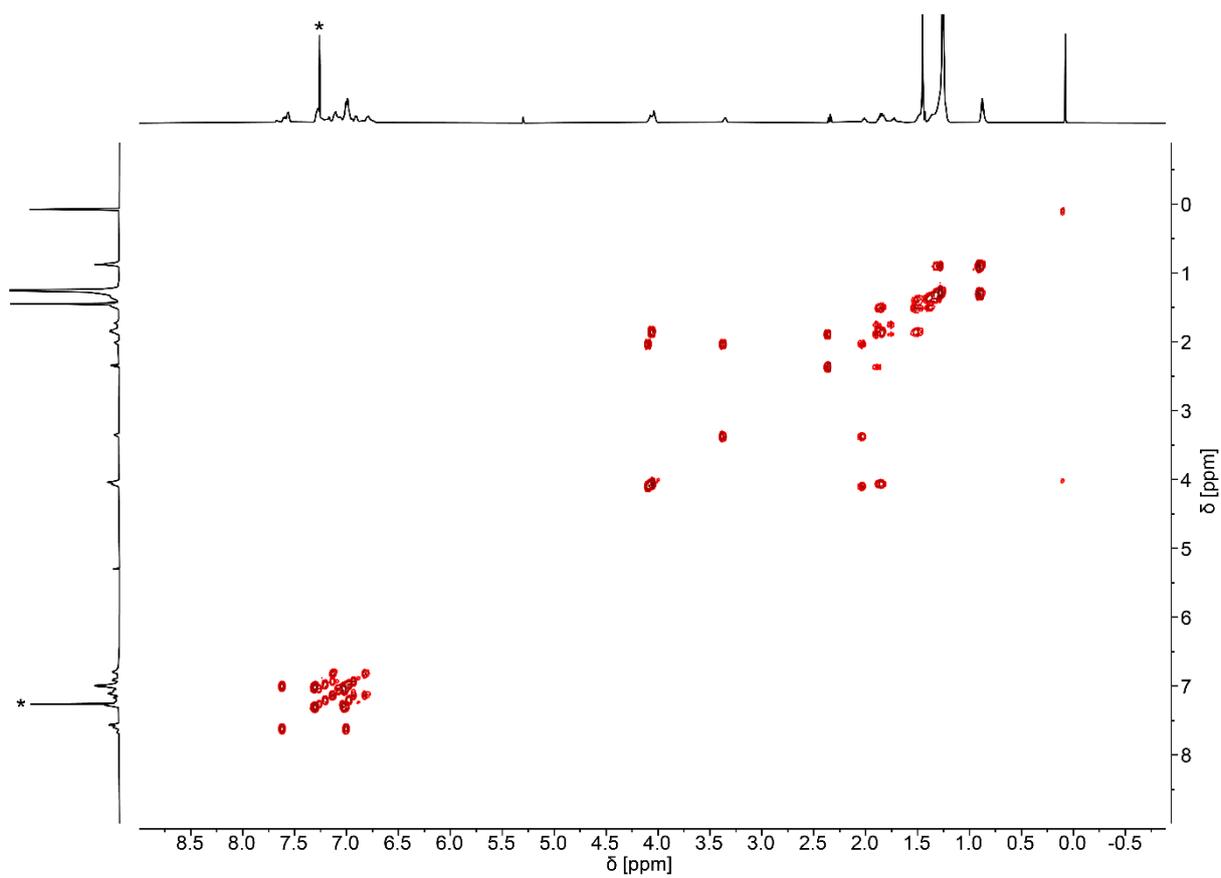


Abbildung 62: $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektrum von **44** in CDCl_3 .

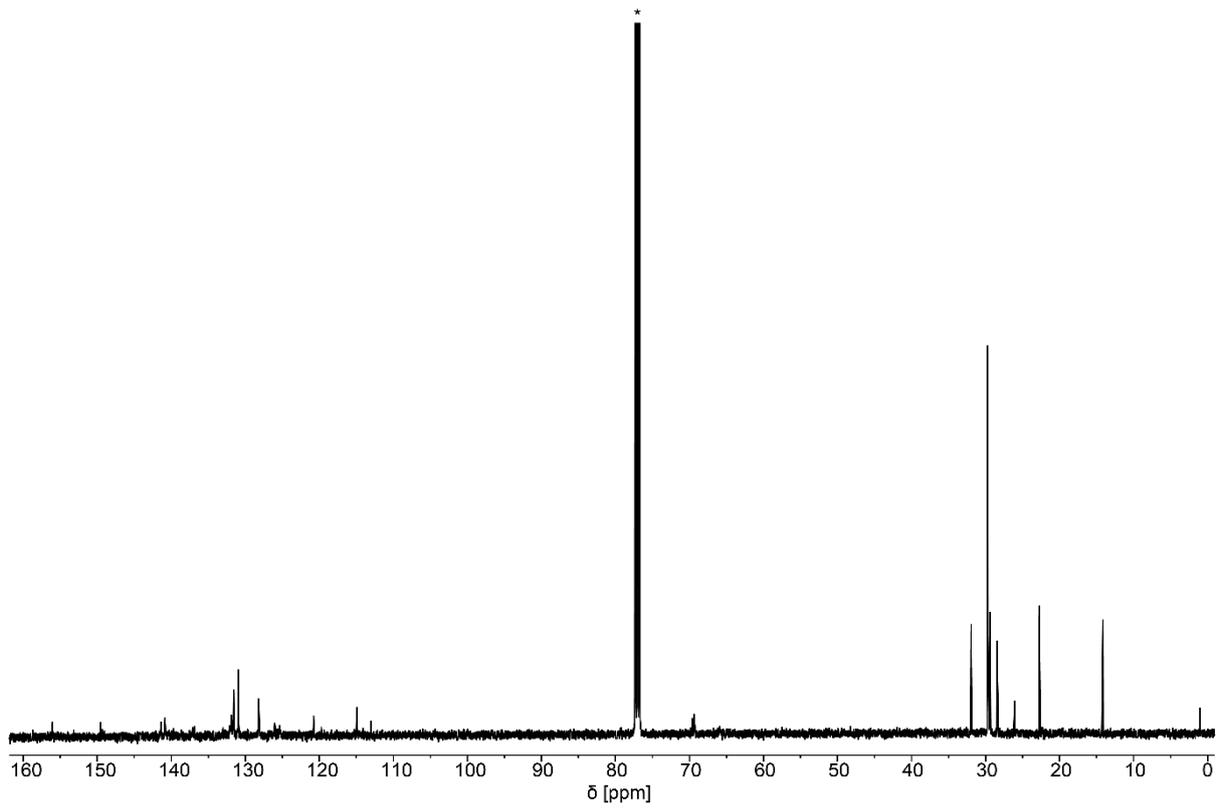


Abbildung 63: ^{13}C -NMR-Spektrum von **44** in CDCl_3^* .

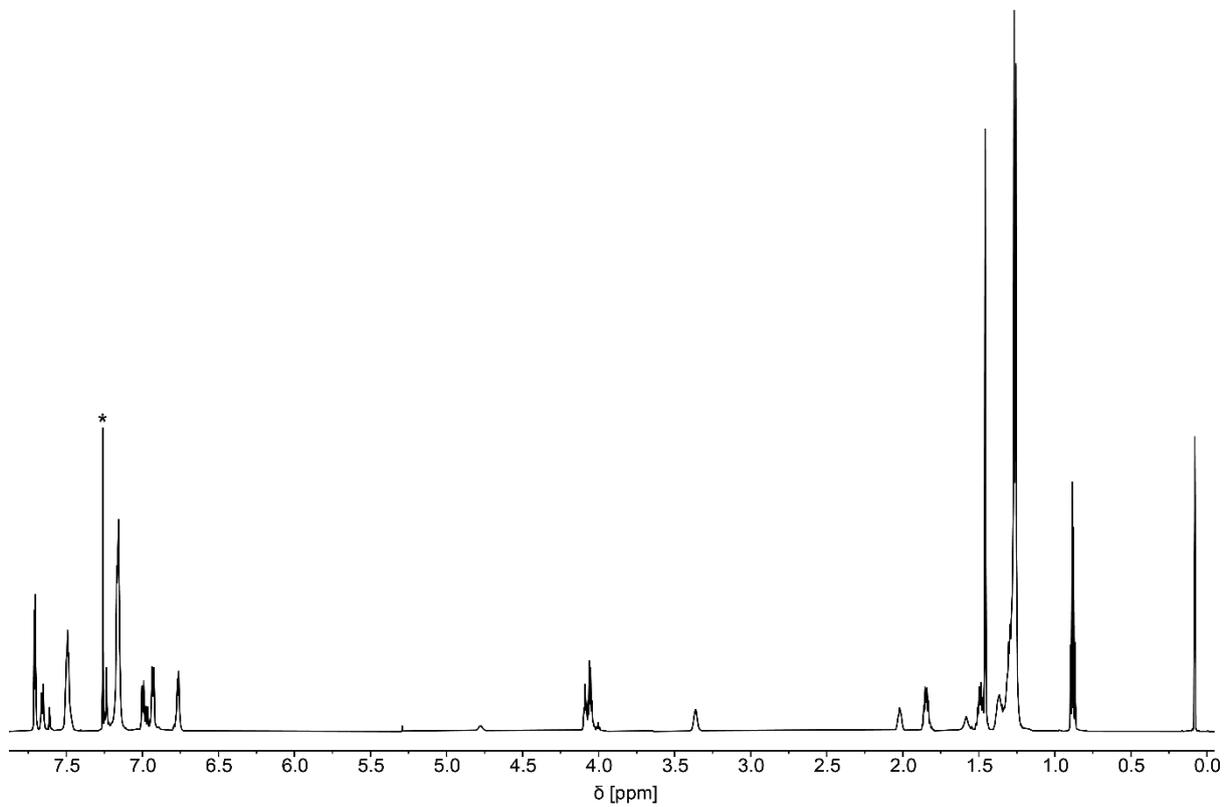


Abbildung 64: ^1H -NMR-Spektrum von **MSW2** in CDCl_3^* .

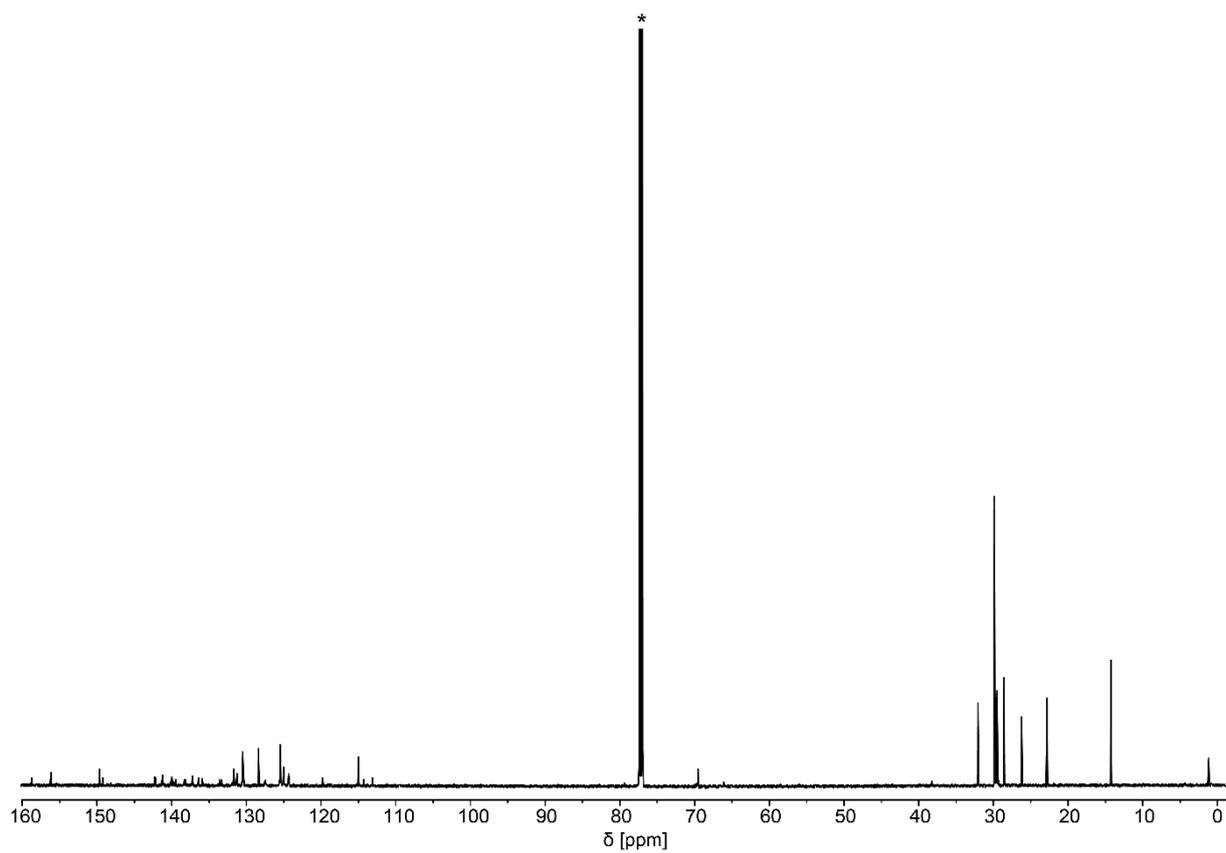


Abbildung 65: ^{13}C -NMR-Spektrum von **MSW2** in CDCl_3^* .

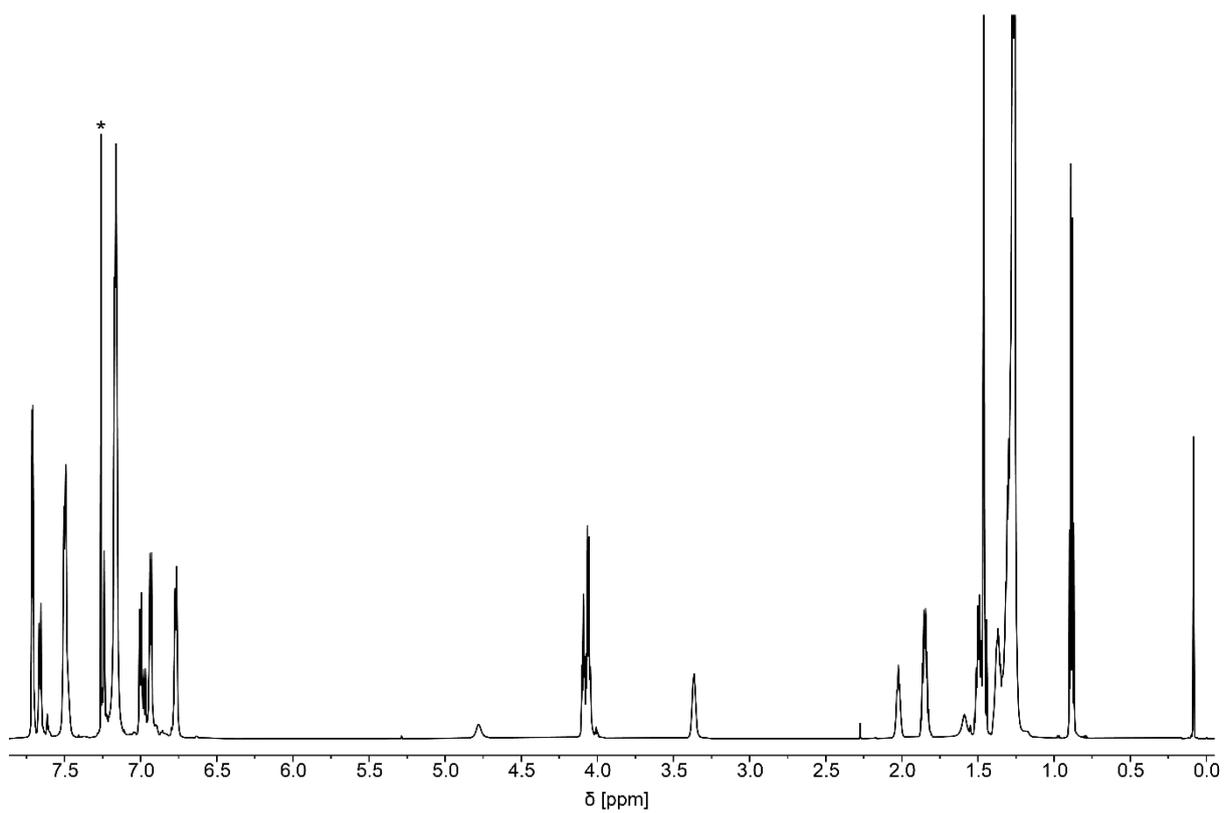


Abbildung 66: ^1H -NMR-Spektrum von **MSW3** in CDCl_3^* .

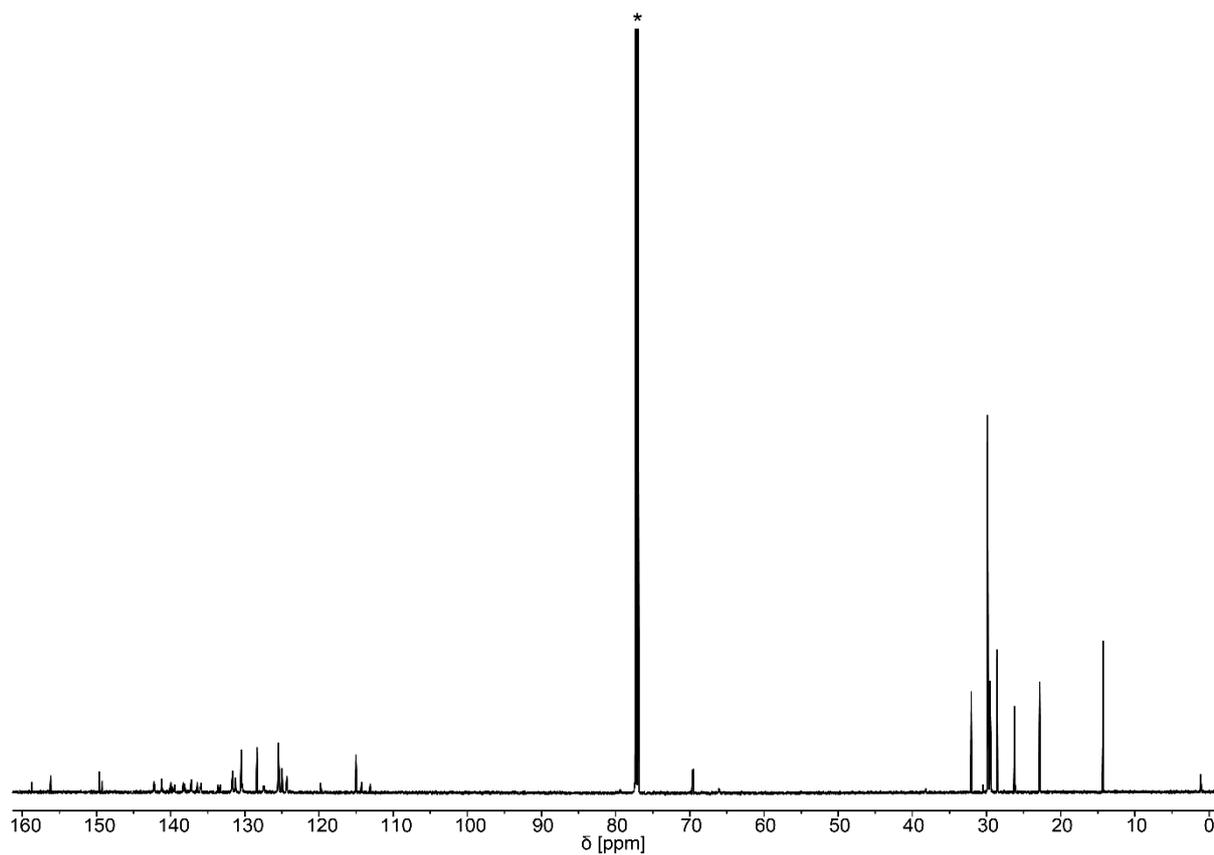


Abbildung 67: ^{13}C -NMR-Spektrum von **MSW3** in CDCl_3^* .

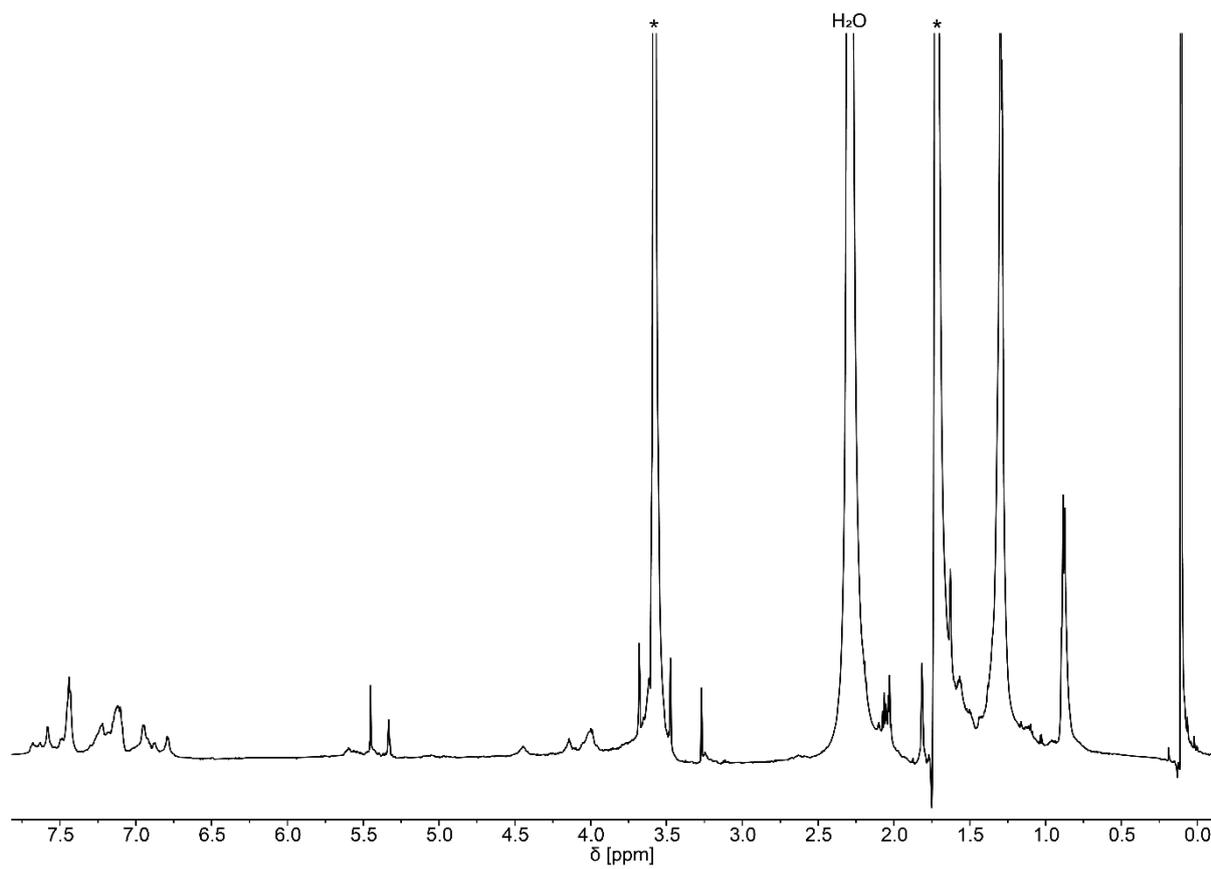


Abbildung 68: ^1H -NMR-Spektrum von **MSW6** in THF-d_8^* bei $60\text{ }^\circ\text{C}$.

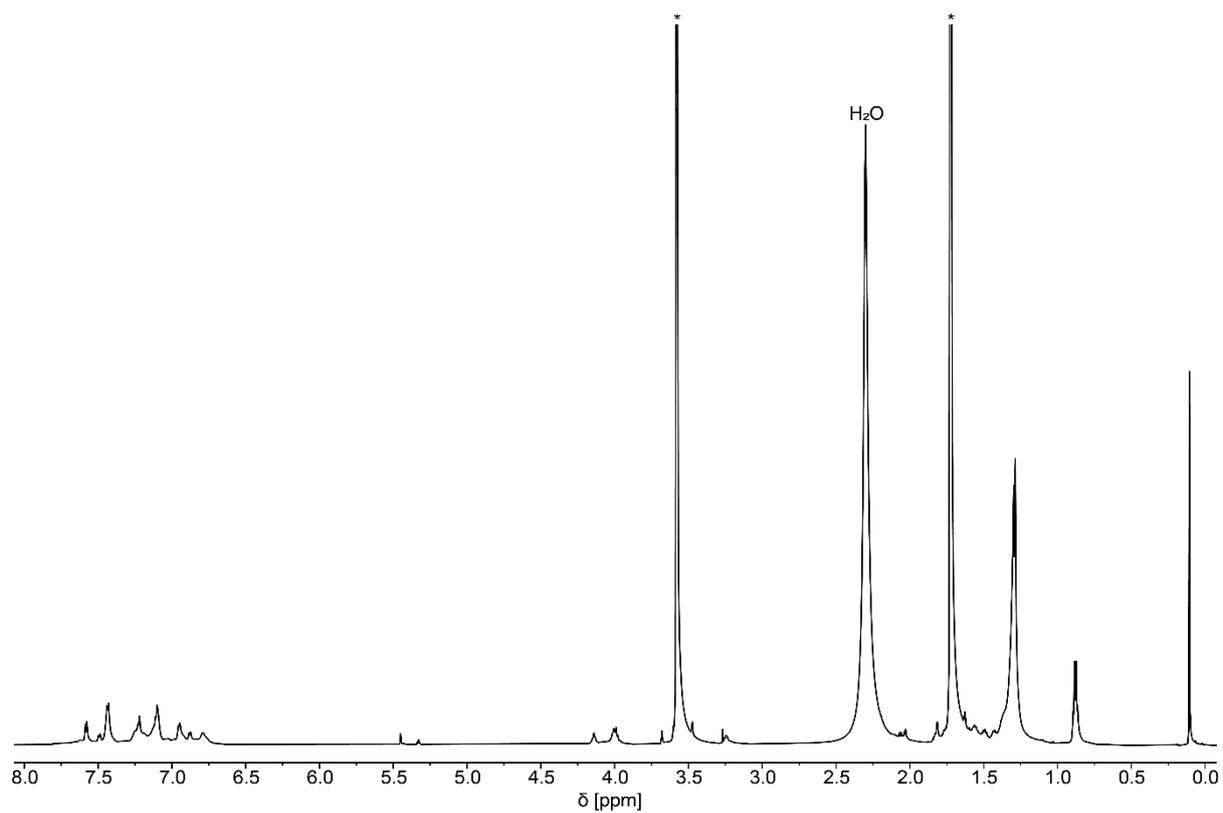


Abbildung 69: ¹H-NMR-Spektrum von **MSW7** in THF-d₈* bei 60 °C.

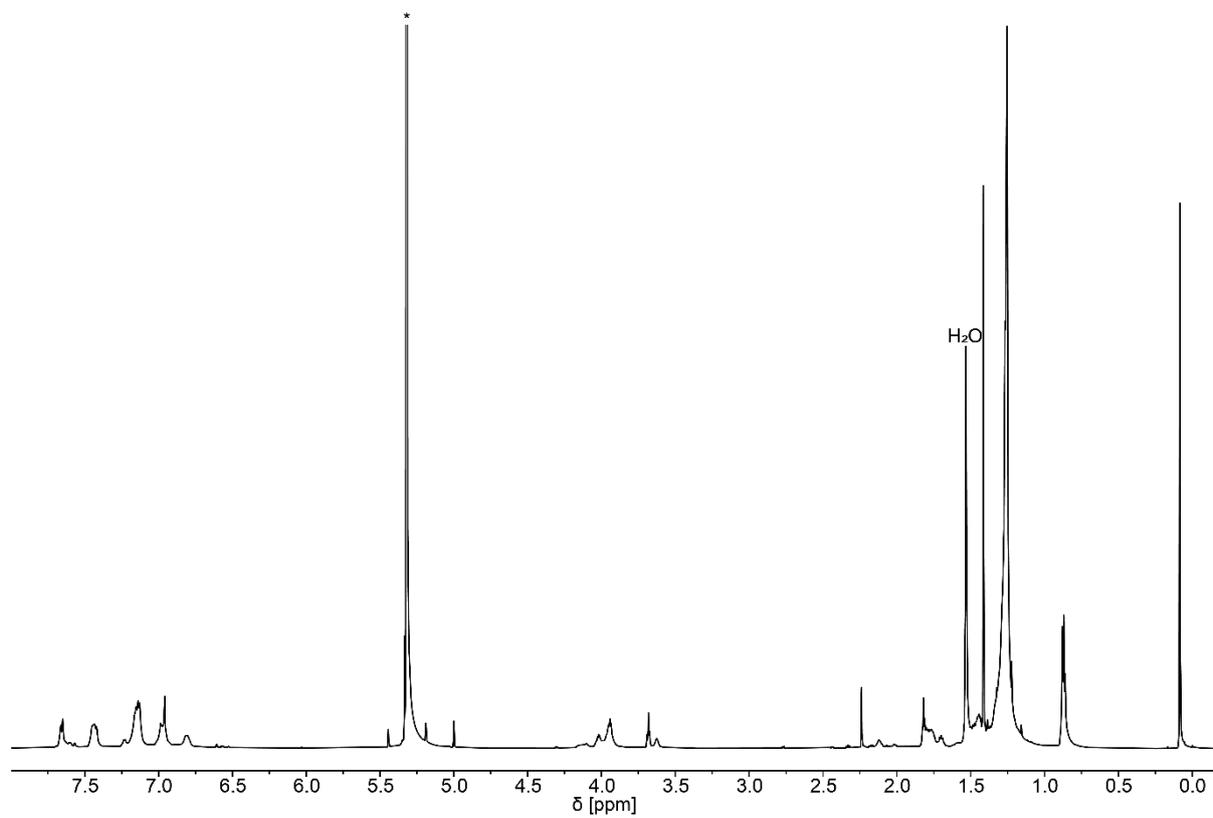


Abbildung 70: ¹H-NMR-Spektrum von **MSW8** in CD₂Cl₂*.

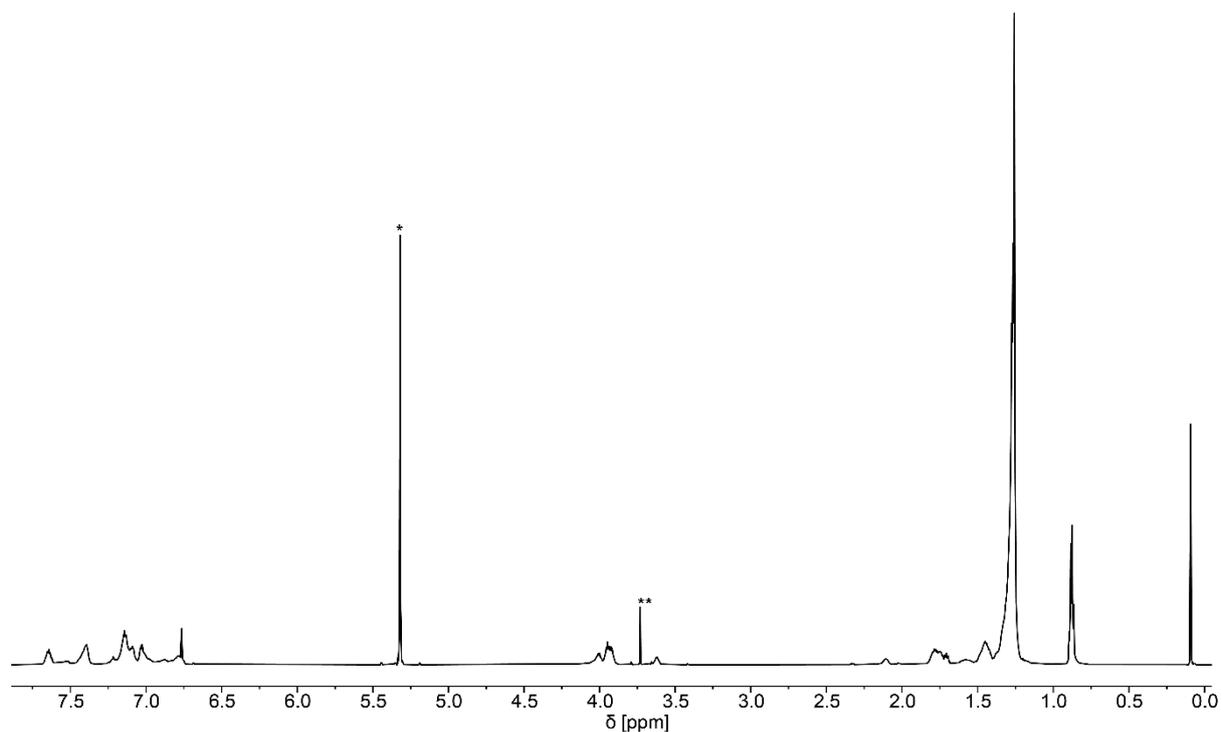


Abbildung 71: ^1H -NMR-Spektrum von **MSW9** in CD_2Cl_2^* (** 1,2-Dichlorethan).

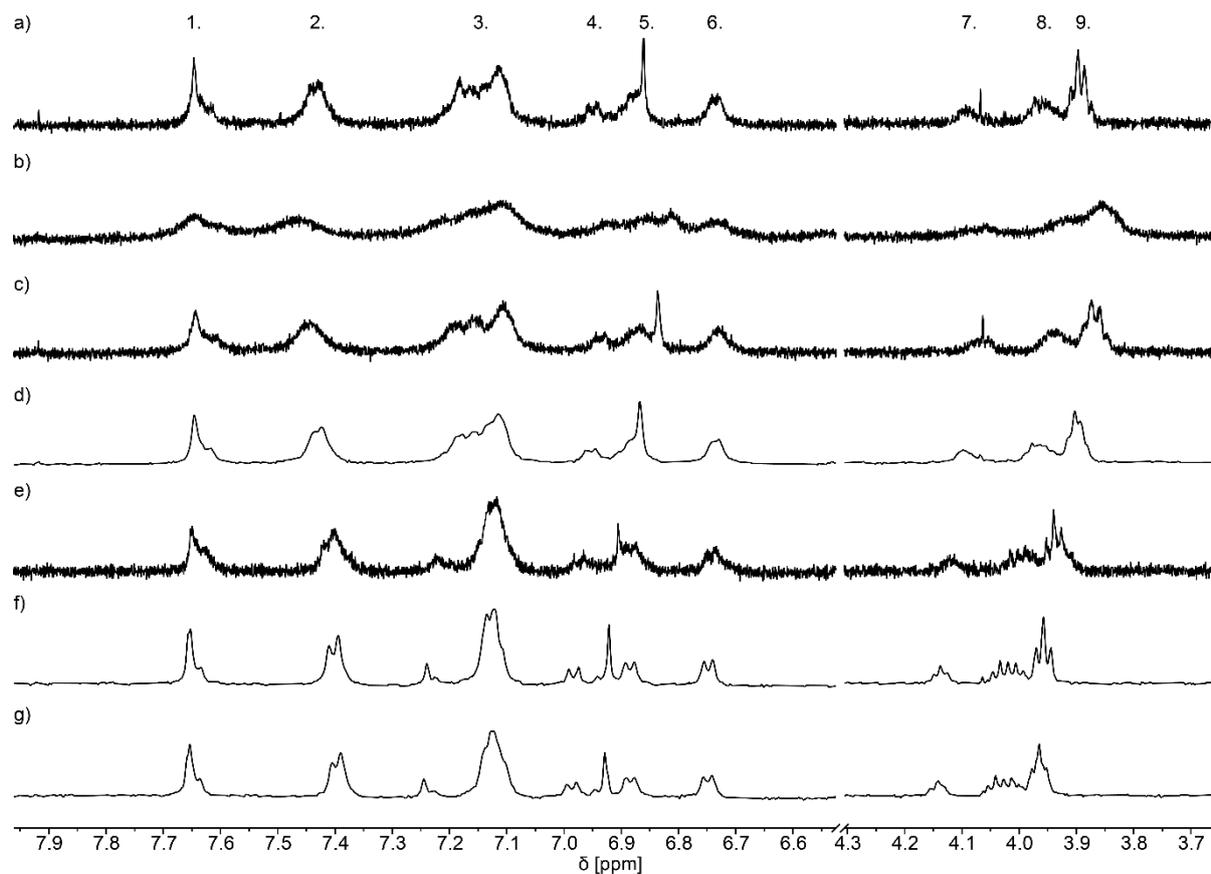


Abbildung 72: Änderung des ^1H -NMR-Spektrums von **MSW9** mit steigender Temperatur. Alle Spektren wurden in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 500 MHz und einer Konzentration von $1.7 \cdot 10^{-4}$ mol/L aufgenommen. a) -40 °C; b) -20 °C; c) 0 °C; d) 30 °C; e) 70 °C; f) 90 °C; g) 100 °C.

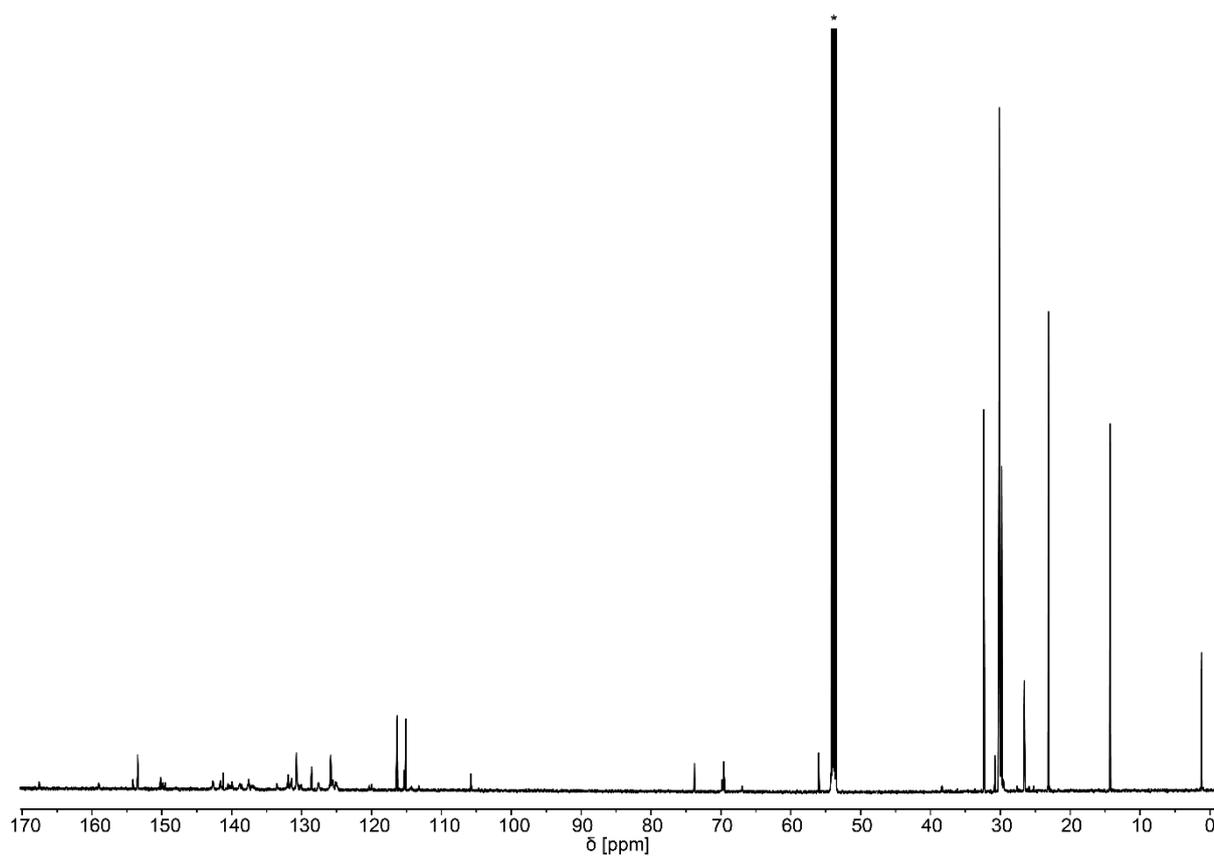


Abbildung 73: ^{13}C -NMR-Spektrum von **MSW9** in CD_2Cl_2 .

13.2 Massespektren

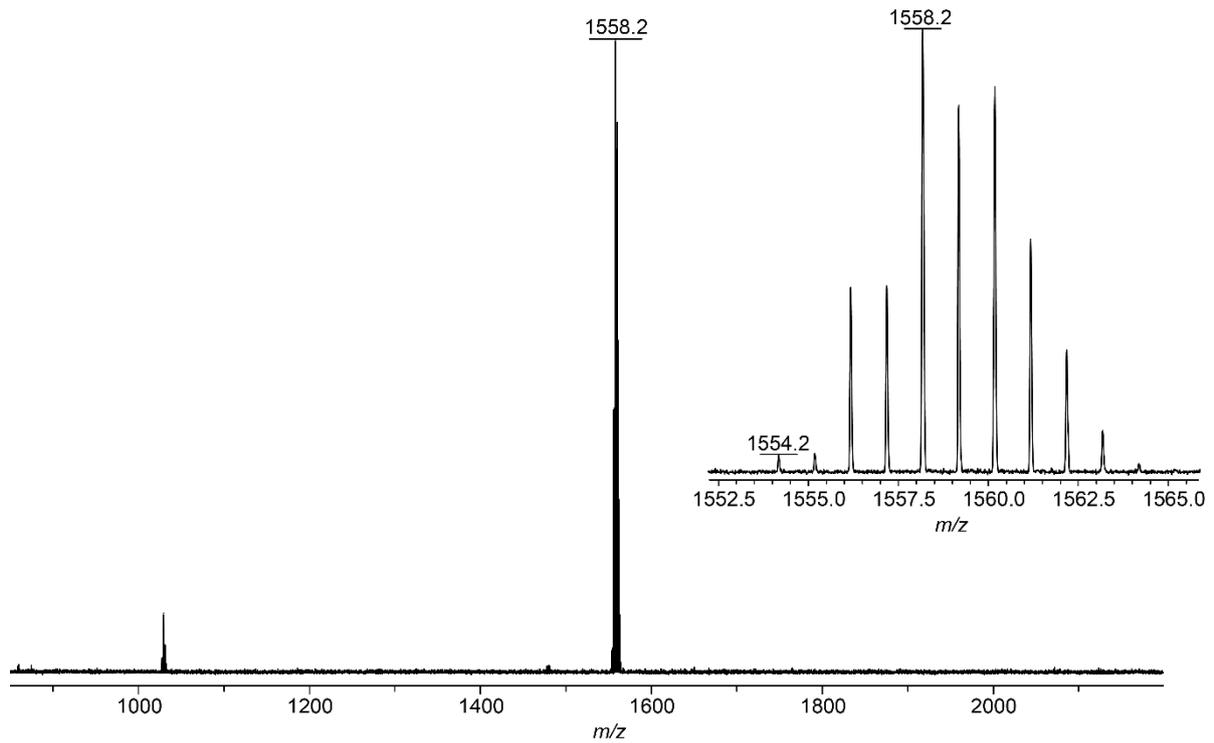


Abbildung 74: MALDI-TOF Massenspektrum von 14 gesamte Übersicht und Ausschnitt (Matrix: DCTB).

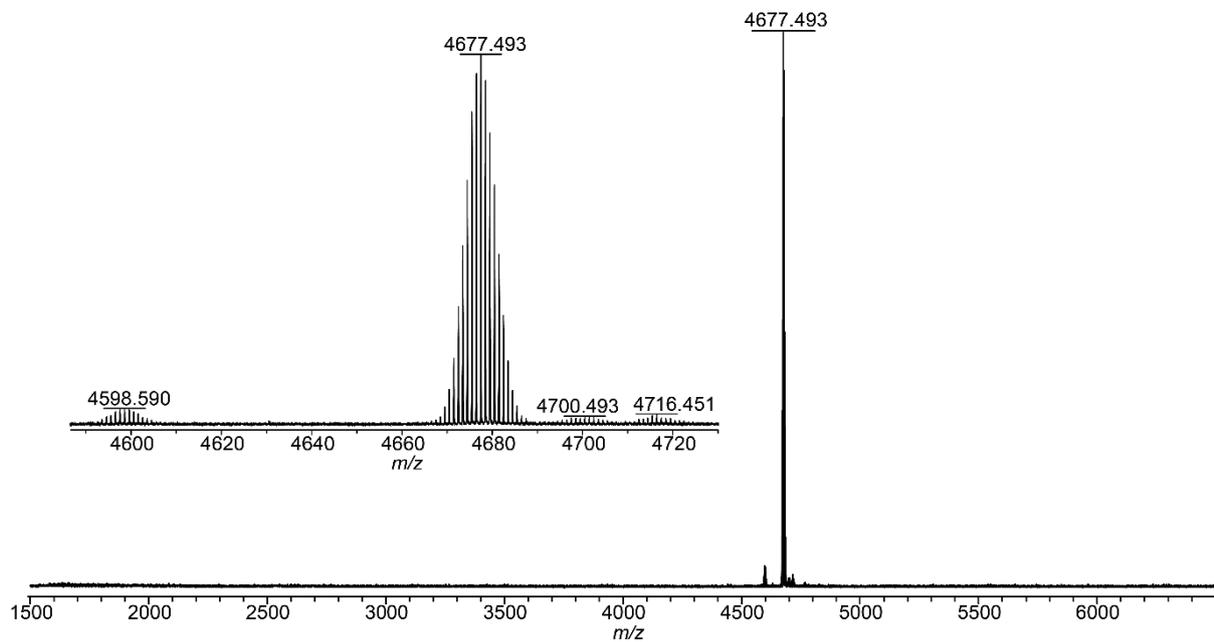


Abbildung 75: MALDI-TOF Massenspektrum von 15 gesamte Übersicht und Ausschnitt (Matrix: DCTB).

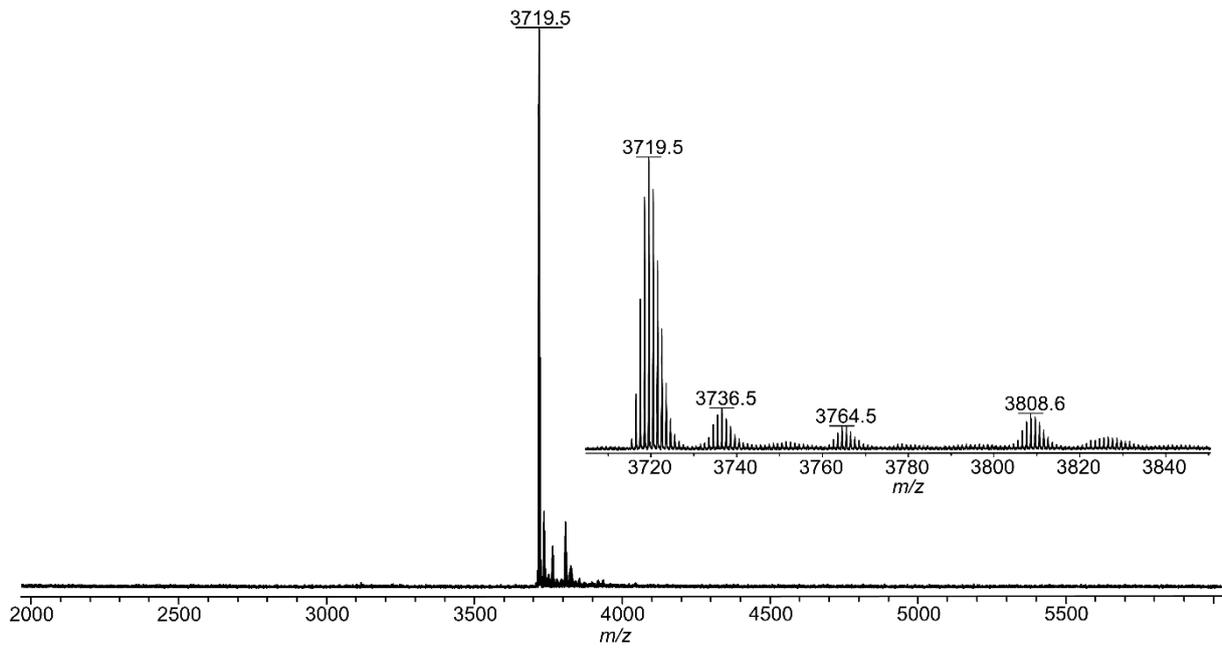


Abbildung 76: MALDI-TOF Massenspektrum von **MSW1** gesamte Übersicht und Ausschnitt (Matrix: DCTB).

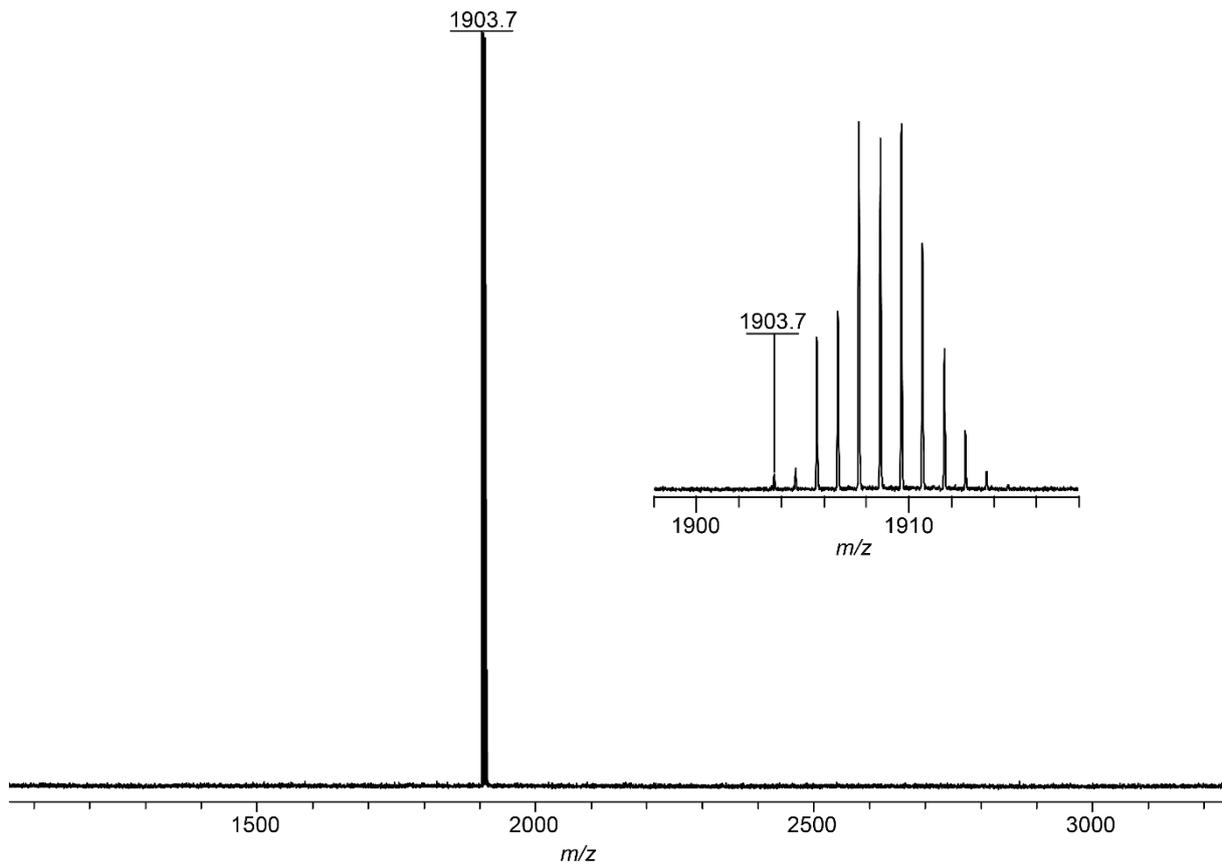


Abbildung 77: MALDI-TOF Massenspektrum von **29** gesamte Übersicht und Ausschnitt (Matrix: DCTB).

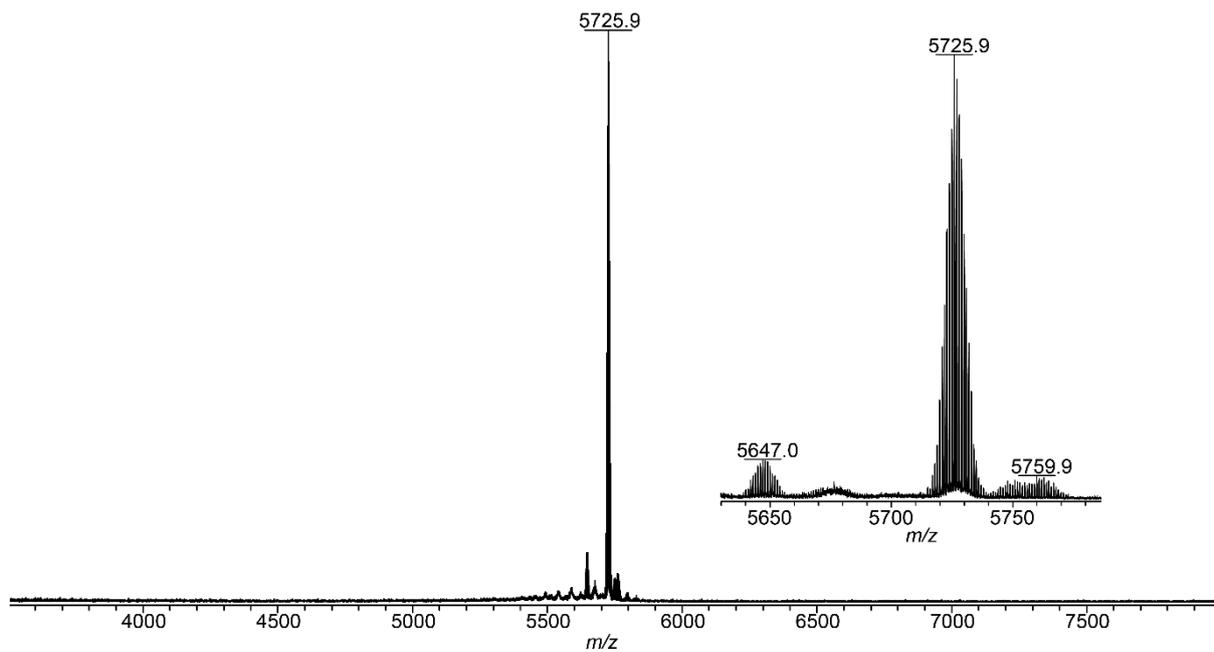


Abbildung 78: MALDI-TOF Massenspektrum von **43** gesamte Übersicht und Ausschnitt (Matrix: DCTB).

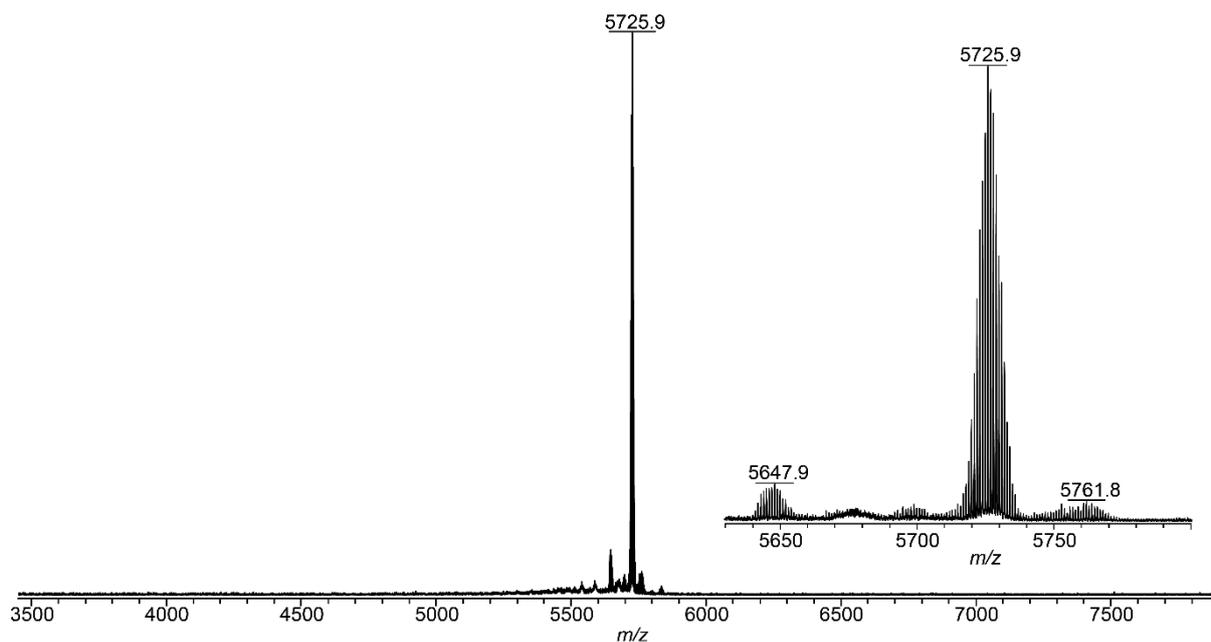


Abbildung 79: MALDI-TOF Massenspektrum von **44** gesamte Übersicht und Ausschnitt (Matrix: DCTB).

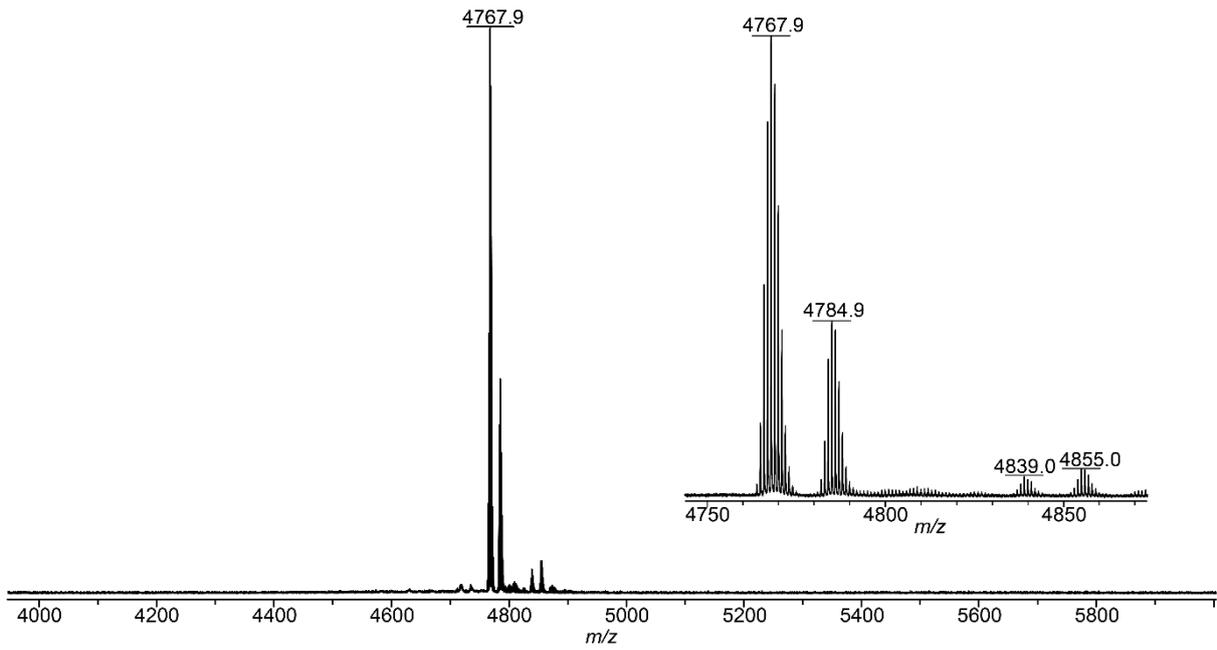


Abbildung 80: MALDI-TOF Massenspektrum von **MSW2** gesamte Übersicht und Ausschnitt (Matrix: DCTB).

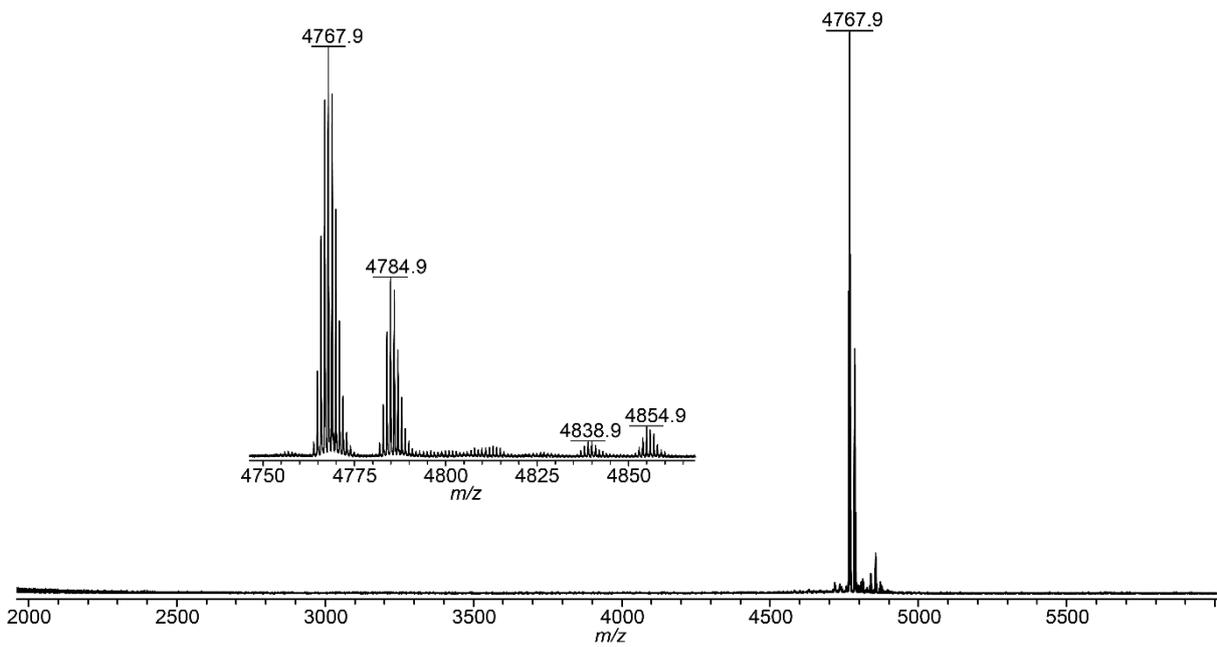


Abbildung 81: MALDI-TOF Massenspektrum von **MSW3** gesamte Übersicht und Ausschnitt (Matrix: DCTB).

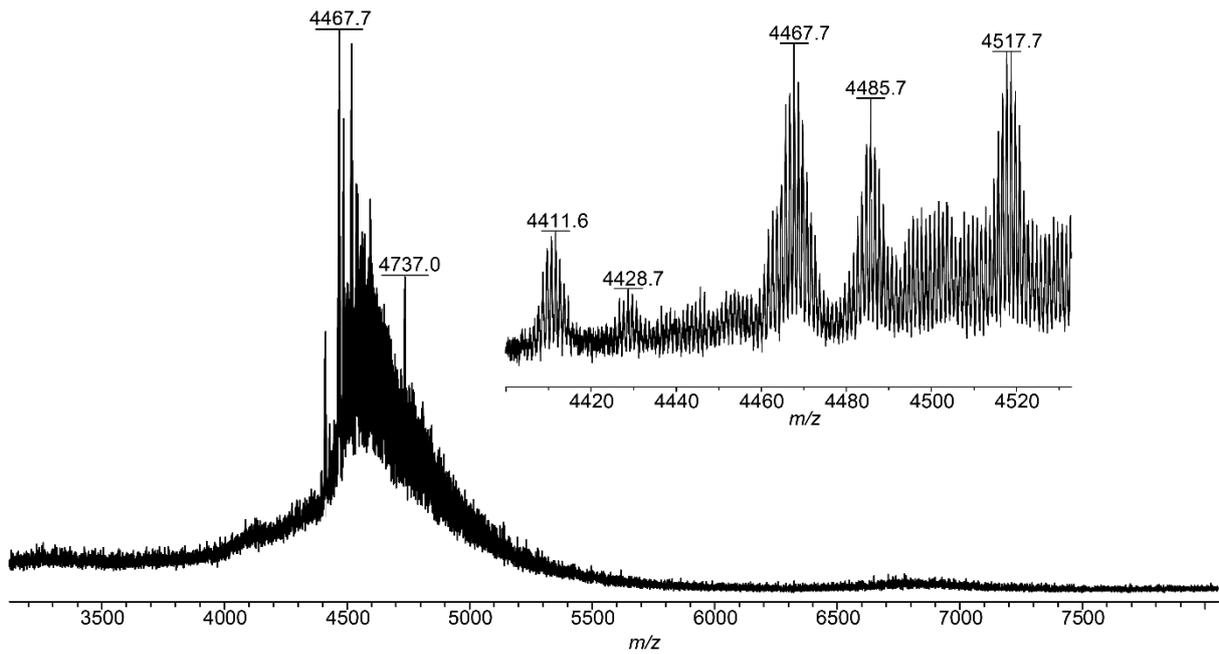


Abbildung 82: MALDI-TOF Massenspektrum von **MSW6** gesamte Übersicht und Ausschnitt (Matrix: DCTB).

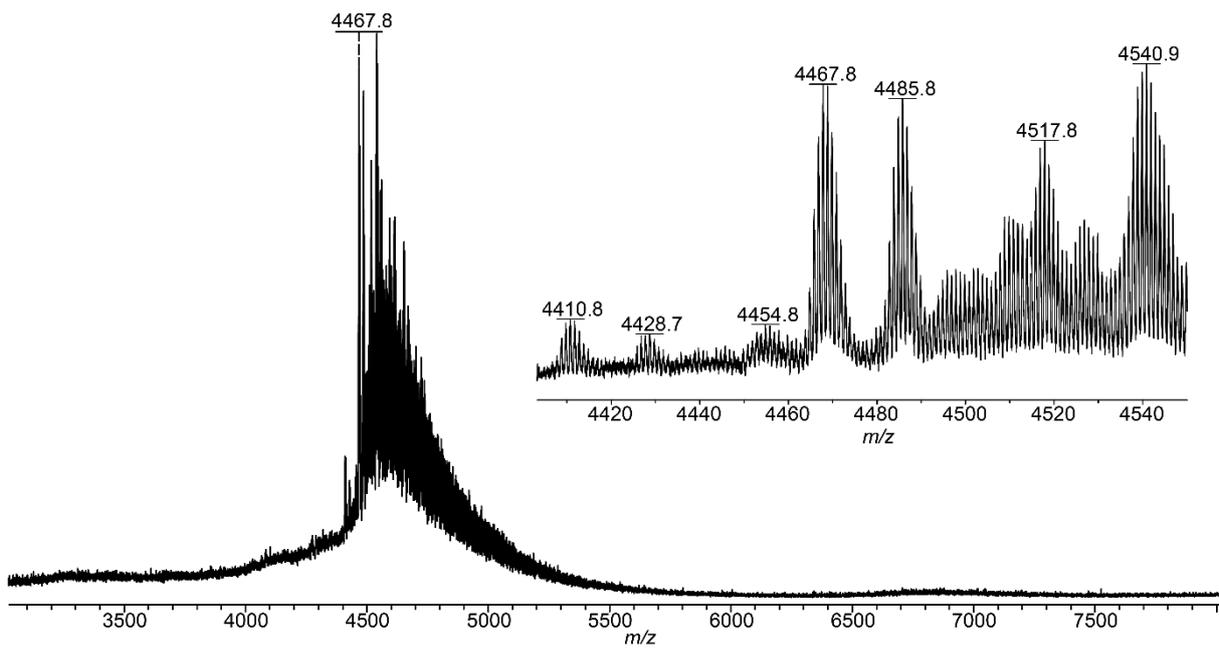


Abbildung 83: MALDI-TOF Massenspektrum von **MSW7** gesamte Übersicht und Ausschnitt (Matrix: DCTB).

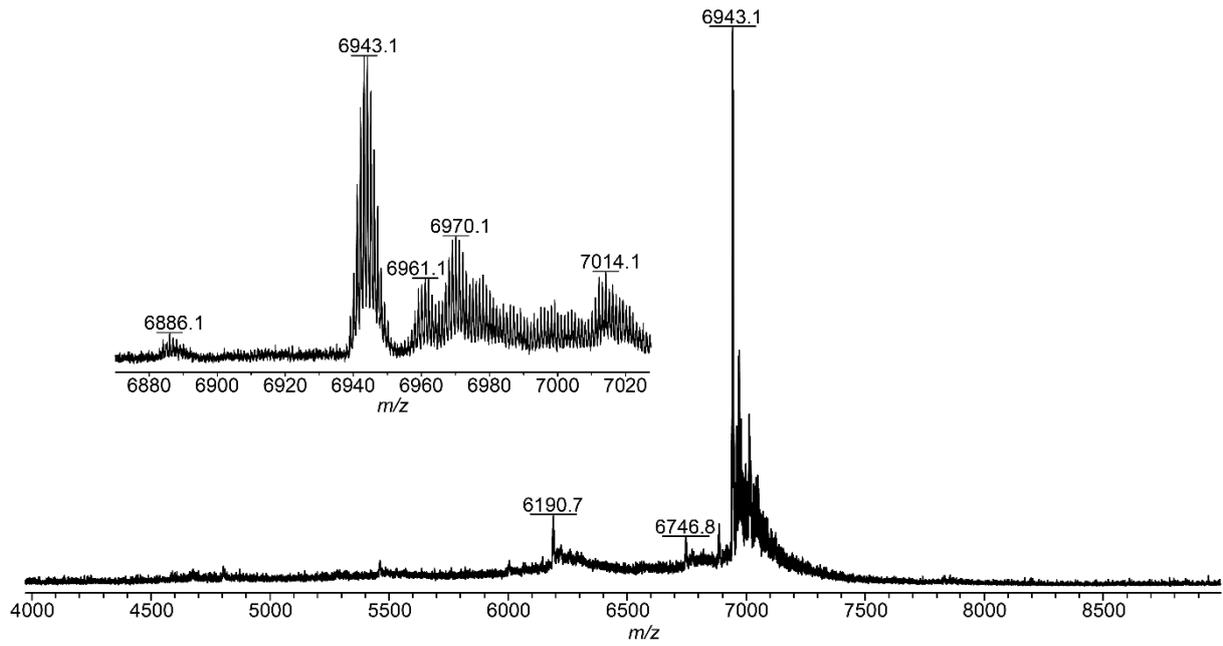


Abbildung 84: MALDI-TOF Massenspektrum von **MSW8** gesamte Übersicht und Ausschnitt (Matrix: DCTB).

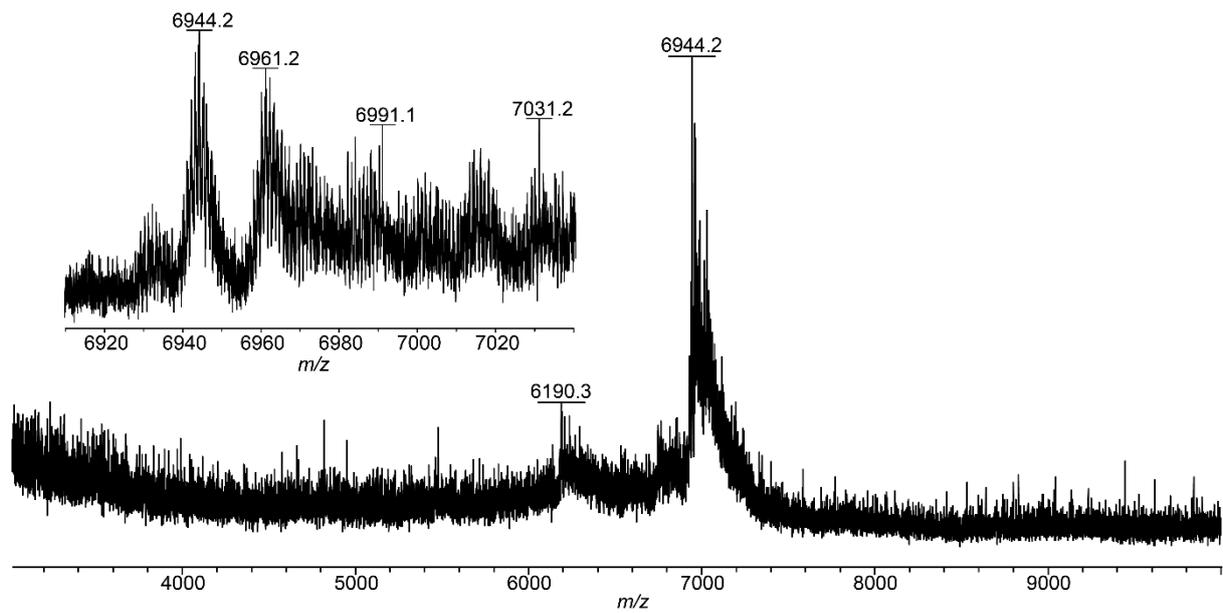


Abbildung 85: MALDI-TOF Massenspektrum von **MSW9** gesamte Übersicht und Ausschnitt (Matrix: DCTB).

13.3 Analytische GPC-Molmassenverteilung

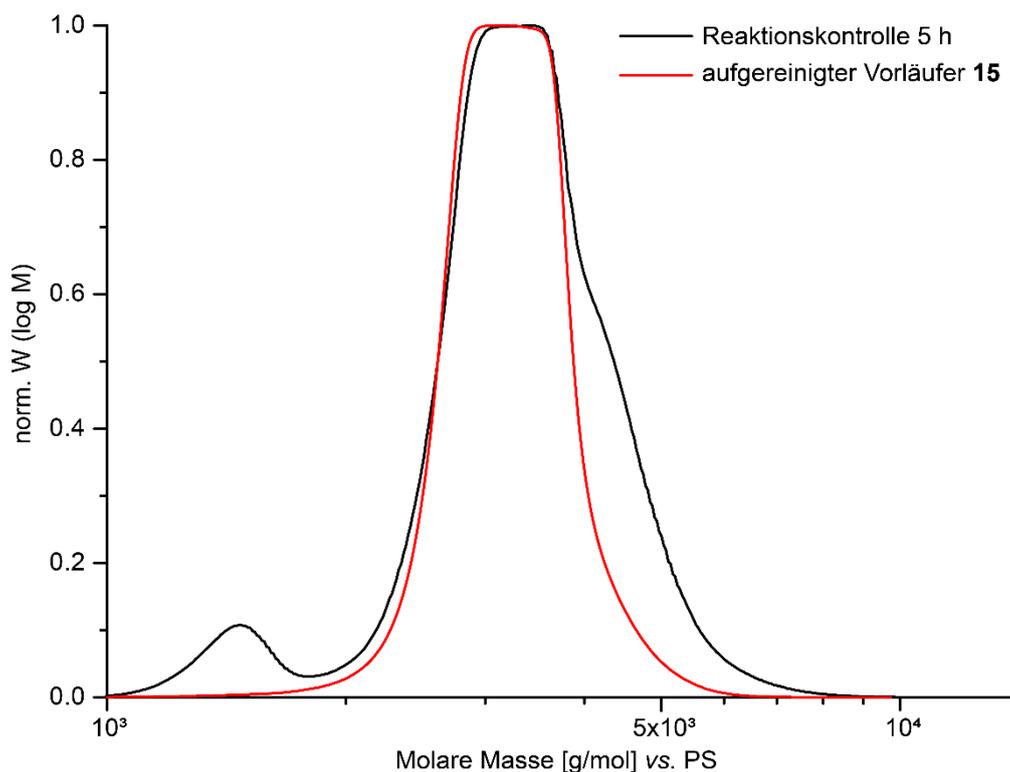


Abbildung 86: Molmassenverteilung der GPC-Analysen von **15** als Reaktionskontrolle der [2+2+2]-Cyclotrimerisierung (Schwarz) nach 5 h und nach der Aufreinigung mittels recGPC (Rot).

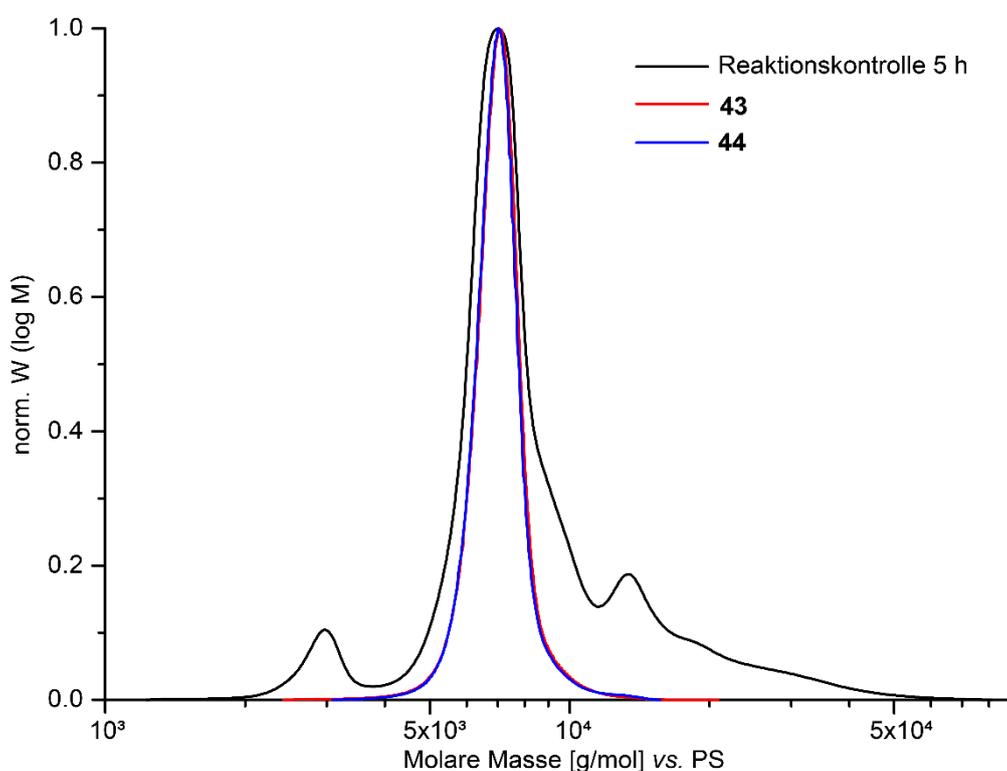


Abbildung 87: Molmassenverteilung der GPC-Analysen von **43** und **44** als Reaktionskontrolle der [2+2+2]-Cyclotrimerisierung (Schwarz) nach 5 h und nach der Aufreinigung mittels recGPC und Trennung der Isomere mittels Säulenchromatographie (Rot und Blau).

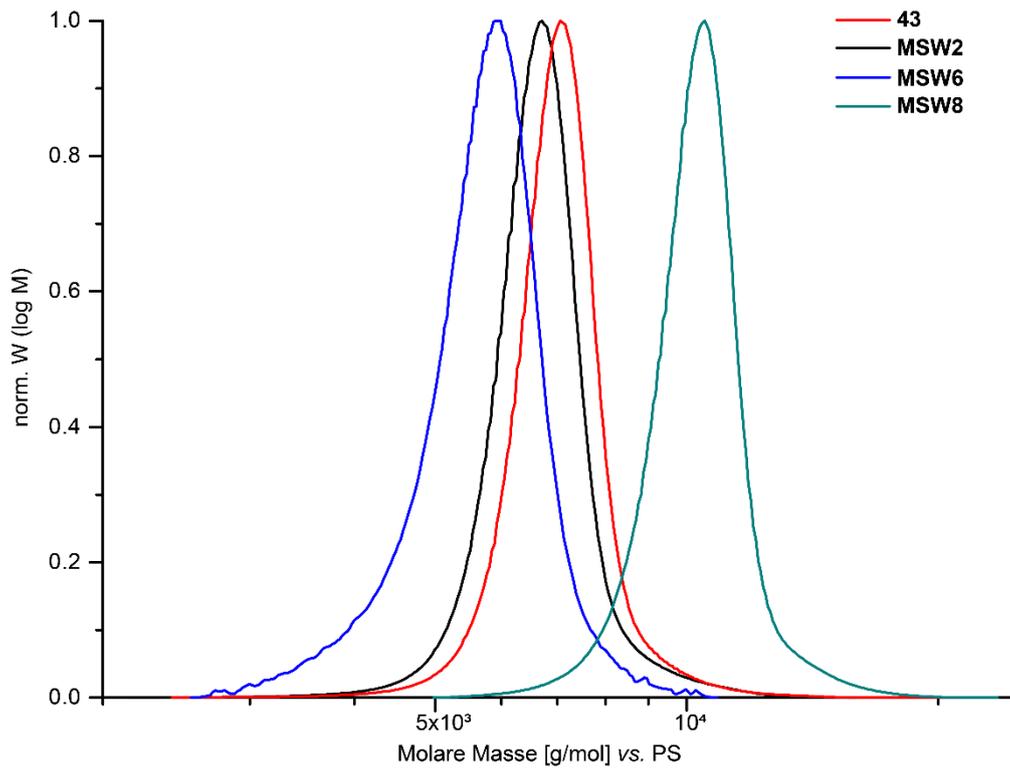


Abbildung 88: Molmassenverteilung der GPC-Analysen von **43**, **MSW2**, **MSW6** und **MSW8**. Die Maxima der Verteilung sind: M_p (**43**) = 7079 g/mol; M_p (**MSW2**) = 6824 g/mol; M_p (**MSW6**) = 5910 g/mol; M_p (**MSW8**) = 10509 g/mol.

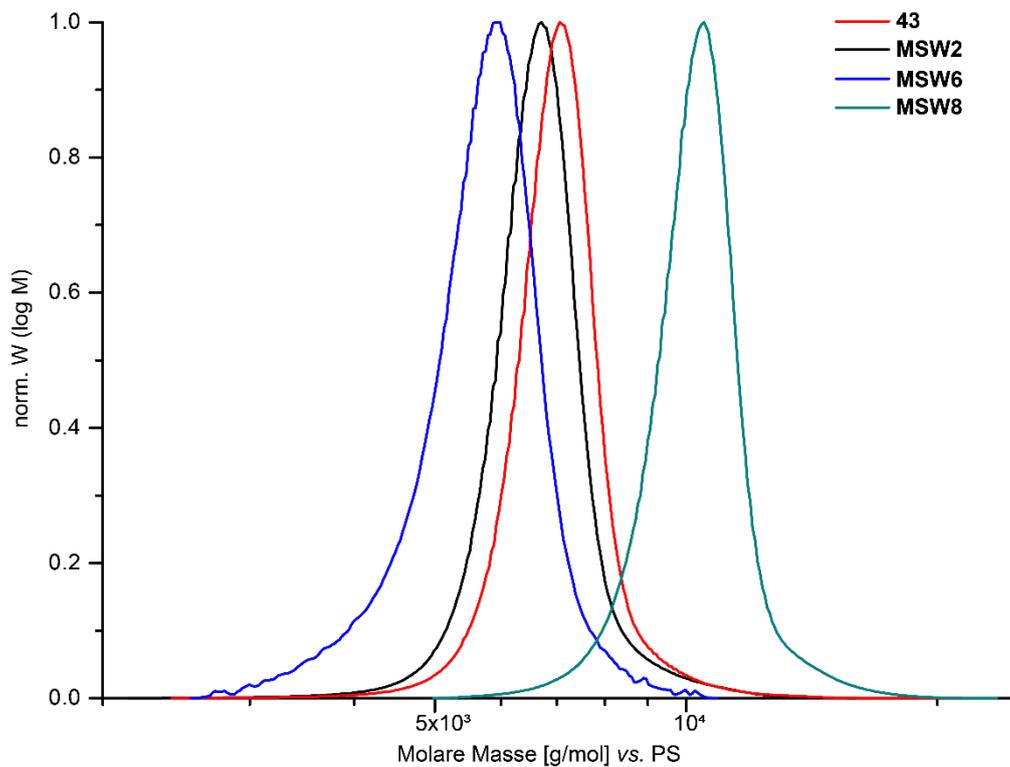


Abbildung 89: Molmassenverteilung der GPC-Analysen von **44**, **MSW3**, **MSW7** und **MSW9**. Die Maxima der Verteilung sind: M_p (**44**) = 7045 g/mol; M_p (**MSW3**) = 6489 g/mol; M_p (**MSW7**) = 5729 g/mol; M_p (**MSW9**) = 10088 g/mol.

13.4 UV/Vis & Fluoreszenzspektren

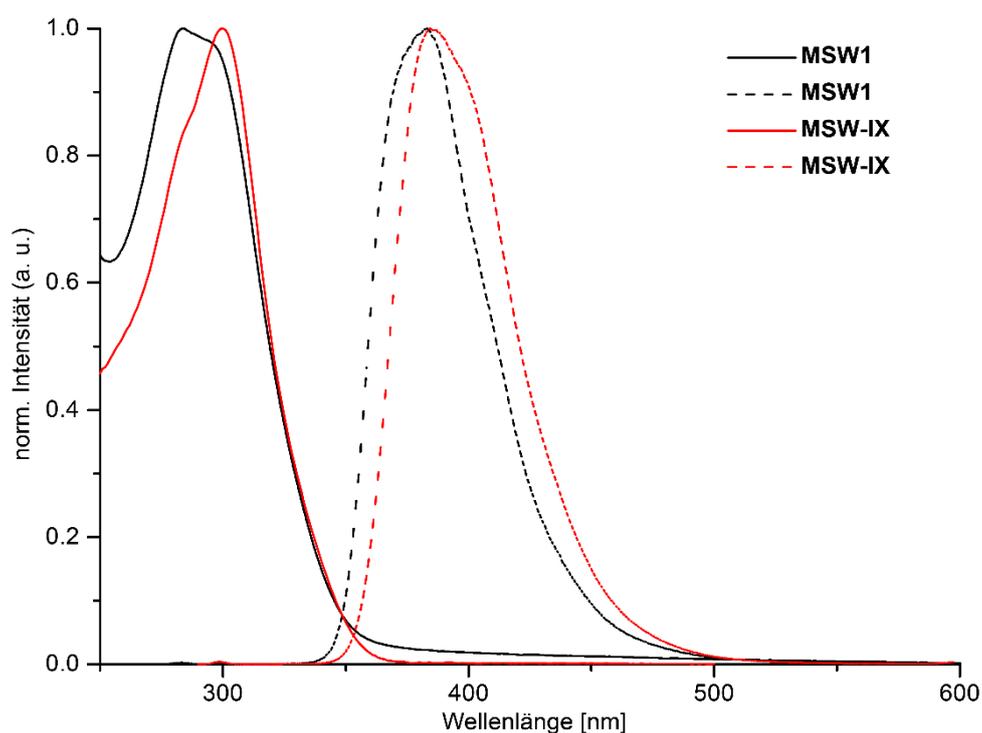


Abbildung 90: Optische Untersuchung der Wagenräder **MSW1** und **MSW-IX** in CHCl_3 bei RT. UV/Vis-Absorptionsspektren (durchgezogene Linien) (Maximum: **MSW1** 283.8 nm und 298 nm; **MSW-IX** 300 nm) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) (Maximum: **MSW1** 383 nm; **MSW-IX** 384.5 nm).

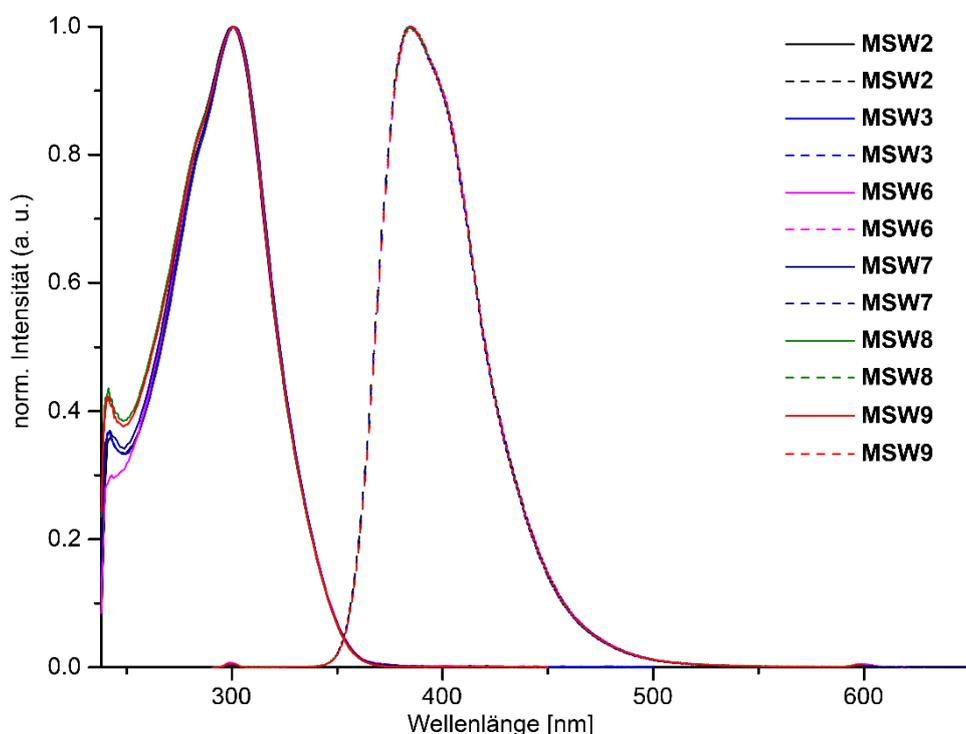


Abbildung 91: Optische Untersuchung der Wagenräder **MSW2**, **MSW3**, **MSW6**, **MSW7**, **MSW8** und **MSW9** in CHCl_3 bei RT. UV/Vis-Absorptionsspektren (durchgezogene Linien) (Maximum: **MSW2** 301 nm; **MSW3** 301 nm; **MSW6** 300.5 nm; **MSW7** 300.5 nm; **MSW8** 301 nm; **MSW9** 300.5 nm) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) (Maximum: **MSW2** 384.5 nm; **MSW3** 384.5 nm; **MSW6** 385.5 nm; **MSW7** 385.5 nm; **MSW8** 384 nm; **MSW9** 385 nm).