

**Synthese von Molekülen und metallosupramolekularen
Aggregaten zur Parkettierung von HOPG-Oberflächen
und deren theoretische Beschreibung**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Daniel Michael Püschner

aus

Köln

Bonn 2023

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

1. Gutachter: Professor Dr. Arne Lützen
2. Gutachter: Professor Dr. Thomas Bredow

Tag der Promotion: 16.11.2023

Erscheinungsjahr: 2023

*Aber vor allem, studieren Sie Chemie! Chemie, Chemie und
nochmal Chemie! Eine ganz außergewöhnliche
Wissenschaft ist das! ... Sie ist das Auge, das alles sieht. Ihr
scharfer kühner Blick durchdringt die feurige Masse der
Sonne und die dunkle Kruste der Erde; die unsichtbaren
Kammern Ihres Herzens und die geheimnisvolle Struktur
des Steines und das lautlose Leben der Bäume. Alles
erforscht sie und überall entdeckt sie Harmonie – und so
sucht sie unermüdlich nach dem Ursprung des Lebens.
Und sie wird ihn finden, sie wird ihn finden!*

Maksim Gorkij, 1868–1936
Kinder der Sonne, 1905^[1]

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einer Vielzahl von Personen bedanken, die mich auf dem langen Weg zum Abschluss dieser Arbeit begleitet haben und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zunächst einmal möchte ich meinen beiden Betreuern, Herrn Professor Dr. Arne Lützen und Herrn Professor Dr. Thomas Bredow danken, die es mir nicht nur ermöglicht haben, gleich auf zwei spannenden Gebieten zu forschen, sondern auch jederzeit ein offenes Ohr nicht nur chemische Probleme hatten und die Arbeit bis zum Abschluss begleitet haben. Auch für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppen und die Entsendung auf zahlreiche Konferenzen bin ich sehr dankbar.

Herrn Professor Dr. Moritz Sokolowski und Frau Privatdozentin Dr. Anke Schiedel möchte ich herzlich für die Bereitschaft zur Teilnahme an meiner Prüfungskommission danken.

Ein großes Dankeschön geht auch an das Team der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Stefan-S. Jester, insbesondere Herrn Dr. Tristan Keller und Herrn Joshua Bahr, für die unzähligen Stunden am Rastertunnelmikroskop – auch weit nach Feierabend und an Wochenenden –, für den STM-Kurs und die anregenden Diskussionen, aus denen letztendlich die wunderbare Idee von metallosupramolekularen Dreiecken erwachsen ist.

Auch den Mitarbeiter*innen der Analytischen Abteilungen der Chemischen Institute, vor allen denen der NMR- und der Massenspektrometrieabteilung, möchte ich für die zahlreichen (Sonder-)Messungen danken. Frau Privatdozentin Dr. Marianne Engeser danke ich für die Hilfestellungen bei der Auswertung komplexer Massenspektren.

Mein ganz besonderer Dank gilt allen meinen (ehemaligen) Kolleg*innen – oder vielmehr Freunden –, die die letzten Jahre zu einer unvergesslich schönen Zeit gemacht haben – nicht nur während der Arbeitszeit, sondern auch darüber hinaus. Ganz besonders hervorzuheben, sind meine ehemaligen Laborkolleginnen Kim, Tina, Jana und Jenny: Ich danke Kim für die Ermutigung, Synthese und Theorie in einer Arbeit zu kombinieren, Tina für das spannende Thema und die Geduld mit einem „Theoretiker“ im Labor sowie Jana und Jenny für die tolle Atmosphäre im Labor über viele Jahre.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch Anne, die gleich zu zwei Themen in dieser Arbeit mit ihrer strukturierten Arbeitsweise einen wichtigen Beitrag geleistet hat. Nadine möchte ich danken für ihre immer gute Laune und dass sie trotz aller Widrigkeiten mit stoischer Ruhe versucht hat, den Liganden herzustellen, den ich mir immer gewünscht habe. Auch Moritz möchte ich danken, nicht nur für die Unterstützung während der letzten Monate im Labor, sondern auch für die phantastischen Erlebnisse danach. Elisa möchte ich ebenfalls für die Unterstützung im Labor danken. Darüber hinaus gab es noch unzählige Bachelorand*innen, Masterand*innen und Praktikant*innen, die mich unterstützt haben.

Zuletzt, aber deshalb nicht weniger bedeutend, möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für den unfassbaren Rückhalt bedanken. Ohne diese Unterstützung wäre der Abschluss dieser Arbeit unmöglich gewesen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Adsorption und Selbstorganisation von organischen Molekülen an der fest/flüssig-Grenzfläche zu hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG). Unter den richtigen Bedingungen bilden sich dabei hochgeordnete Monolagen aus, deren Parkettierungsmuster durch verschiedenste nicht kovalente Wechselwirkungen bestimmt werden. Ein tiefgehendes Verständnis des Zusammenspiels dieser Wechselwirkungen ist für die Interpretation oder gar Vorhersage des Selbstorganisationsverhaltens an der Grenzfläche also unerlässlich.

Für diese Arbeit wurden daher zwei Arten von nicht kovalenten Wechselwirkungen ausgewählt (Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen) und deren Zusammenspiel systematisch untersucht. Dazu wurden mit unterschiedlichen Arylbausteinen substituierte Benzoesäure- und Terephthalsäurederivate synthetisiert und auf der Oberfläche abgeschieden. Anschließend durchgeführte rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass – wann immer möglich – die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen der Moleküle untereinander bevorzugt wird. Ist dies nicht möglich, bestimmt das Substitutionsmuster des verwendeten Arylbausteins die Parkettierung. Dabei konnten sehr interessante und unerwartete Oberflächenparkettierungen beobachtet werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war das Design und die Synthese von organischen Stickstoff-Liganden, die in Kombination mit Pd(II)-Ionen monozyklische metallosupramolekulare Komplexe ausbilden können, welche ohne zusätzliche Templatschicht direkt auf der HOPG-Oberfläche adsorbieren können. Durch Variation in den Winkeln der verschiedenen synthetisierten Liganden kann die Form und Zusammensetzung der gebildeten metallosupramolekularen Aggregate bestimmt werden. Dabei konnten erfolgreich mehrkernige Komplexe in Lösung, wie „Rauten“, „Quadrate“ oder „Dreiecke“, gebildet werden. Die Abscheidung dieser an Oberflächen bringt zusätzliche Herausforderungen mit sich. Dennoch ist es gelungen, ein dreikerniges metallosupramolekulares Aggregat aus insgesamt sechs Bausteinen aufzubauen, auf der Oberfläche abzuschneiden und mittels Rastertunnelmikroskopie zu untersuchen. Die direkte Abscheidung eines nicht kovalent aufgebauten, diskreten Übergangsmetallkomplexes auf HOPG stellt dabei eine Besonderheit dar.

Zur Interpretation der rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen werden in der Regel manuell erstellte Kalottenmodelle verwendet. Eine hochwertige quantenmechanische Beschreibung ist aufgrund der Größe der betrachteten Oberflächenausschnitte mit mehreren tausend Atomen in vielen Fällen kaum umsetzbar. Daher wurden neue Kraftfeldansätze entwickelt, welche den Einfluss der Oberfläche auf die Adsorbatschicht näherungsweise beschreiben. Dies kann nicht nur die Rechenzeit signifikant beschleunigen, sondern umgeht auch auftretende Probleme bei zueinander inkommensurablen Einheitszellen von Oberfläche und Adsorbatlage.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Ziel dieser Arbeit	3
3	Supramolekulare Chemie an Grenzflächen	5
3.1	Funktionalisierung von Oberflächen	6
3.2	Rastertunnelmikroskopie	7
I	Organische Chemie	13
4	Systematische Untersuchung von Wechselwirkungen auf HOPG	15
4.1	Design und Synthesestrategie	16
4.2	STM-Abbildungen der Monolagen	19
4.3	Anmerkungen zu den Ergebnissen und weitere durchgeführte Untersuchungen .	37
4.4	Fazit	38
5	2,2'-Bipyridine	39
5.1	Makrozyklische Systeme auf Oberflächen	39
5.2	Metallosupramolekulare Chemie an Oberflächen	41
5.3	Ein erstes Design	44
5.4	Größere Bipyridinliganden	49
5.5	Neues Verknüpfungsmotiv	67
5.6	Metallosupramolekulare Quadrate und Rauten auf 2,2'-Bipyridinbasis	75
5.7	Zusammenfassung und Ausblick	86
6	Ditope 60°-Liganden und Dreiecke	87
6.1	Design eines 60°-Liganden	88
6.2	Ein kleinerer 60°-Ligand	95
6.3	Zusammenfassung und Ausblick	98
7	Ditope 120°-Liganden, Sechseck und Rauten	101
7.1	Synthesestrategie	102
7.2	Komplexierungsversuch zum Sechseck	103
7.3	Heteromere Rauten	104
7.4	Fazit	113
7.5	Ausblick	114

II Computergestützte Modelle	125
8 Simulation von Adsorbatlagen auf HOPG	127
8.1 Rechenaufwand und Systemgröße	127
9 Theoretische Grundlagen	133
9.1 Die Schrödingergleichung	133
9.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung	134
9.3 Der LCAO-Ansatz	134
9.4 Die Dichtefunktionaltheorie	137
9.5 Dispersionswechselwirkungen	141
9.6 Festkörperquantenchemie	146
9.7 Verwendete Quantenchemiepakete	152
10 Entwicklung von Modellen	155
10.1 Anwendung des freien Clustermodells	155
10.2 Der Kraftfeldansatz: Separation von Adsorbat und Substrat	162
10.3 Erweiterter Kraftfeldansatz	195
10.4 Fazit zu den Modellen	203
III Metallosupramolekulares Aggregat auf HOPG	205
11 Ditope 60°-Liganden und Dreiecke auf HOPG	207
11.1 STM-Bild des 60°-Liganden 53	207
11.2 STM-Bild des M ₃ L ₃ -Komplexes 56 von 53	209
11.3 Fazit	213
12 Zusammenfassung und Ausblick	215
13 Experimenteller Teil	223
13.1 Allgemeine Angaben und Arbeitstechniken	223
13.2 Literaturbekannte Synthesen	226
13.3 Synthesevorschriften der alkoxy-substituierten Benzylbausteine	227
13.4 Synthesevorschriften der Terephthalsäurederivate	242
13.5 Synthesevorschriften der Benzoesäurederivate	252
13.6 Synthesevorschriften der Bipyridin-Liganden	264
13.7 Einkernige Komplexe mit den Bipyridin-Liganden	275
13.8 Mehrkernige Komplexe mit den Bipyridin-Liganden	296
13.9 Synthesevorschriften der 60°-Liganden	303
13.10 Dreikernige Komplexe mit den 60°-Liganden	309
13.11 Synthesevorschriften der ditopen 120°-Liganden	313
13.12 Mehrkernige Komplexe mit den ditopen 120°-Liganden und den 60°-Liganden	318
13.13 Synthesevorschriften der tetratopen, verbrückten 120°-Liganden	326
Literaturverzeichnis	344
Abkürzungsverzeichnis	352

Anhänge	354
A Weitere STM-Bilder und -Parameter	355
A.1 Weitere STM-Bilder und -Parameter der Terephthal- und Benzoessäurederivate . . .	356
A.2 Weitere STM-Bilder und -Parameter der Bipyridinliganden	369
A.3 Weitere STM-Bilder von Verbindung 53	370
B Zusätzliche Spektren	371
B.1 Zusätzliche Spektren von 27	371
B.2 Zusätzliche Spektren der Raute aus 30 und der (<i>S,S</i>)-2,8-Bis(4-pyridyl)- <i>Tröger'schen Base</i>	372
B.3 Zusätzliche Spektren von M_3L_3 (56) ($L = 53$)	373
B.4 Zusätzliche Spektren von M_3L_3 (58) ($L = 57$)	376
B.5 HPLC-Trennung	377
C Zusätzliche Informationen zu Teil II	379
C.1 Freies Clustermodell	379
C.2 Homogenes Kraftfeld	379
C.3 Inhomogenes Kraftfeld	380
D Programmcode zu Teil II	389
D.1 Basisklasse	389
D.2 Homogenes Kraftfeld	392
D.3 Inhomogenes Kraftfeld	393
D.4 DREIDING/CX	398
D.5 Zelloptimierung mit numerischen Gradienten	402
D.6 Hilfsklassen	406
E NMR-Spektren	419

1 Motivation

Das Ausmaß und die Geschwindigkeit des technologischen Fortschrittes in diesem und dem letzten Jahrhundert, der sich in allen Bereichen unseres alltäglichen Lebens bemerkbar macht, ist in der Geschichte der Menschheit beispiellos. Entscheidend dazu beigetragen hat die Zugänglichkeit und der Austausch von Informationen: Die Erfindung des Buchdrucks mit beweglichen Lettern im 15. Jahrhundert hat das Ende des Mittelalters eingeläutet und in gewisser Weise den Grundstein zu moderner Forschung gelegt. So war es bald möglich, neue Erkenntnisse in Fachjournalen zu teilen, von denen das im Jahr 1778 gegründete deutschsprachige „*Chemische Journal für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen*“ als die erste chemische Fachzeitschrift weltweit gilt.^[2,3]

Die leichte Zugänglichkeit zu Informationen und deren Aufbereitung hat auch maßgeblich zum Aufschwung der chemischen Industrie in Deutschland während der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts beigetragen. Heute steht uns, mit der Einführung und der Verbreitung des zivilen Internets im späten 20. Jahrhundert und den Fortschritten bei der digitalen Datenverarbeitung in den letzten Jahrzehnten, eine nie zuvor dagewesene und ständig wachsende Fülle von Daten und Informationen nahezu weltweit und jederzeit auf Abruf zur Verfügung, was den wissenschaftlichen Diskurs und Fortschritt weiter beschleunigt.^[3]

Einen nicht unbedeutenden Anteil am naturwissenschaftlichen Fortschritt hat die chemische Forschung beigetragen, die sich damit beschäftigt neue Methoden zur Darstellung bekannter und (noch) unbekannter Verbindungen zu finden, diese zu charakterisieren und deren Eigenschaften zu untersuchen. Während diese Forschung in der Industrie fast ausschließlich zweckgebunden ist, so ist dies bei der Grundlagenforschung nicht der Fall. Hier eilt neues Wissen und Innovation der Anwendung in neuen Technologien und Produkten oft um Jahrzehnte voraus. Der Antrieb dieser ist aber weniger die Anwendungsorientierung, sondern vielmehr die Neugierde der Forschenden. Damit ist die Grundlagenforschung „zweckfrei, aber nicht zwecklos“ wie *Hubert Markl** einmal formulierte.^[4]

Ein erst in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts als eigenständig angesehenes und zunehmend an Popularität gewinnendes Teilgebiet der Chemie stellt die Supramolekulare Chemie dar,[†] die sich mit

* Präsident der Deutschen Forschungsgemeinschaft von 1986 bis 1991 und Präsident der Max-Planck-Gesellschaft von 1996 bis 2002.

† Der Beginn der modernen Supramolekularen Chemie ist eng mit dem Nobelpreis in Chemie von 1987 verknüpft. Entdeckungen und Konzepte, die nachträglich diesem Gebiet zugeordnet wurden, reichen aber bis in das 18. Jahrhundert zurück.^[5,6]

den vergleichsweise schwachen, nicht kovalenten Wechselwirkungen beschäftigt.^[6,7] Während diese in der Natur seit Milliarden von Jahren als Grundlage aller lebenden Organismen dienen, stellt die gezielte Nutzung dieser in komplexeren artifiziellen Systemen die Chemie heute immer noch vor Herausforderungen.^[8,9] Durch das perfekte Zusammenspiel vieler einzelner Moleküle wird die Ausbildung komplexester Strukturen und Prozesse, wie die Faltung von Proteinen oder die zielgenaue Erkennung spezifischer Moleküle in Enzymen, ermöglicht. Dazu finden sich in einem sogenannten Selbstassemblierungsprozess, der im Idealfall unter thermodynamischer Kontrolle und kinetischer Reversibilität zur Fehlerkorrektur (Selbstorganisation) abläuft, spontan mehrere Moleküle in Aggregaten zu funktionellen Einheiten zusammen.^[7,9-11] Wie *Jean-Marie Lehn*, Nobelpreisträger und Mitbegründer der Supramolekularen Chemie, einmal gesagt hat, befasst sich dieses Teilgebiet mit der „Chemie jenseits des Moleküls“.^[5]

Die attraktiven intra- und intermolekularen supramolekularen Wechselwirkungen, die dies ermöglichen, umfassen im Wesentlichen die starken koordinativen Metall-Ligand-Bindungen sowie die ebenfalls starken Ion-Ion- und Ion-Dipol-Wechselwirkungen, die in der Regel deutlich schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen und die eng verwandten Halogenbindungen, die selten anzutreffenden Closed-Shell-Wechselwirkungen, sowie die teilweise sehr schwachen aber in Summe dennoch relevanten CH- π -, π - π - und van-der-Waals-Wechselwirkungen.^[12] Gelingt es Naturwissenschaftlern, diese Wechselwirkungen und deren Zusammenspiel im Rahmen der Grundlagenforschung besser zu verstehen und natürliche Prozesse aus der Natur in artifizielle Systeme zu übertragen, so ist das Potential für zukünftige Problemlösung und Technologien schier unermesslich.^[6,13,14]

Auch wenn die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Supramolekularen Chemie oft keinem unmittelbaren Anwendungszweck dient, so wird schnell klar, dass das Verständnis für die von der Natur genutzten Prozesse fundamental für die Lösung der Probleme unserer Zukunft ist. Mit dieser Dissertation rund um das Gebiet der Supramolekularen Chemie möchte ich einen kleinen Beitrag zum tiefgreifenden Verständnis ein paar ausgewählter supramolekularer Wechselwirkungen leisten, und so den der Wissenschaft zur Verfügung stehenden Pool an Informationen und Erkenntnissen ein klein wenig erweitern.

2 Ziel dieser Arbeit

Von den soeben vorgestellten supramolekularen Wechselwirkungen erfreut sich die Metallkoordination durch ihre Natur als starke, gerichtete Wechselwirkung großer Beliebtheit beim Aufbau kleiner und großer artifizierender Aggregate. Die definierte räumliche Anordnung am Metallzentrum hilft bei der Voraussage und Planung der entstehenden „Super-Struktur“: So gibt es gleich mehrere Konzepte, Aggregate mit zuvor festgelegter Struktur aufzubauen. Die etwas schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen sind ebenfalls stark vom Bindungswinkel abhängig und somit gerichtet. Auf der anderen Seite der Skala befinden sich die van-der-Waals-Wechselwirkungen, die nicht nur sehr schwach sind, sondern auch keine „Richtung“ aufweisen. Dafür treten sie jedoch insbesondere bei Kohlenwasserstoffen oft in großer Anzahl auf und dürfen in ihrer Summe nicht vernachlässigt werden.^[11,12]

Das Ziel dieser Arbeit war es nun, organische, kovalent aufgebaute Moleküle zu entwerfen und zu synthetisieren, die in der Lage sind, durch das geschickte Zusammenspiel dieser intermolekularen Wechselwirkungen in Lösung und an der fest/flüssig-Grenzfläche supramolekulare Strukturen auszubilden. Die entstehenden Strukturen, insbesondere jene an der Grenzfläche, sollten untersucht werden und so Erkenntnisse auf dem Gebiet der Parkettierung von Oberflächen durch organische Moleküle gewonnen werden, deren anspruchsvolle Vorhersage und Analyse auch als *2D-supramolecular engineering* bezeichnet wird.^[15]

Dazu sollten neue organische stickstoffbasierte Donorliganden entwickelt werden, die in Kombination mit d⁸-konfigurierten Palladiumionen metallosupramolekulare Komplexe in Lösung formen können. Im Anschluss sollten diese Aggregate dann aus der Lösung heraus auf einer Graphitoberfläche abgeschieden werden. Bislang blieben Versuche in unserer Arbeitsgruppe, metallosupramolekulare Aggregate geordnet abzuscheiden und auf der Oberfläche zu untersuchen, leider ohne Erfolg,^[16] weshalb hier spezielle Donorliganden extra zu diesem Zweck designiert werden sollten. Zur Planung der Metallkomplexe sollte der verbreitete *Molecular Library Ansatz* genutzt werden, der in Abschnitt 5.2 erläutert wird.^[17] Des Weiteren sollten grundsätzliche Aspekte der Ausbildung von organischen Adsorbatfilmen auf der Oberfläche untersucht werden und dabei unter anderem der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf organische Adsorbatlagen untersucht werden.

Darüber hinaus sollten vorhandene Methoden zur theoretischen Modellierung von organischen Adsorbatlagen evaluiert und neue Ansätze entwickelt werden.

3 Supramolekulare Chemie an Grenzflächen

Supramolekulare Wechselwirkungen, die zu Selbstorganisationsprozessen führen, können nicht nur in Lösung, sondern beispielsweise auch bei der Bildung von Festkörpern oder an Grenzflächen zu diesen auftreten. Während die Wechselwirkungen innerhalb eines Festkörpers selbst ihrer Natur wegen nicht dynamisch sein können, kann ihr Verhalten an der Grenzfläche vom Festkörper zu einer anderen Phase sehr dynamisch sein. In der Tat lässt sich quasi jede Art der nicht kovalenten Adsorption (Physisorption) von Molekülen bzw. Edelgasen an Festkörpern auf nicht kovalente, sprich supramolekulare Wechselwirkungen zurückführen. Auch hier sind durch die vergleichsweise geringe Stärke der Wechselwirkungen dynamische Prozesse möglich, die durch ihre Reversibilität eine Selbstorganisation an der Grenzfläche ermöglichen.

Eine solche Dynamik kann beispielsweise an fest/flüssig-Grenzflächen auftreten, bei denen ein in der überstehenden Flüssigkeit gelöstes Atom, Molekül oder Aggregat (Adsorptiv) eine Affinität zu der Oberfläche des unterliegenden Festkörpers zeigt. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Ad- und Desorption ein, bei dem sich eine einzelne oder mehrere Adsorbatlagen, also Schichten von adsorbierten Teilchen, auf der Oberfläche bilden. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auch an der fest/gas-Grenzfläche eine Dynamik erreicht werden kann, beispielsweise mit (Edel-)Gasen bei tiefen Temperaturen.^[18] Ein solches Szenario ist für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme allerdings nicht relevant.



Das Teilchen $A_{\text{solv.}}$ kann nun aus der Lösung heraus an die Oberfläche (S) adsorbieren (AS), aber gleichzeitig auch bereits adsorbierte Teilchen wieder in Lösung gehen. Dieses Gleichgewicht zwischen Ad- und Desorption ermöglicht die Ausbildung einer oder mehrerer *geordneter* Adsorptionsfilme auf der Oberfläche, sofern die Form des Adsorptivs die Ausbildung zweidimensionaler Packungen (2D-Kristalle) zulässt.* Geordnete Filme wiederum haben interessante Eigenschaften und können mit Hilfe geeigneter Analysemethoden, wie der Rastertunnelmikroskopie (siehe Abschnitt 3.2.1), auch lokal untersucht

* Geometrisch ist die geschlossene Parkettierung mit gleichseitigen Dreiecken, Quadraten oder Sechsecken möglich, während Fünfecke keine lückenlose Parkettierung bilden können.^[19,20]

werden. Bildet sich nur eine Lage des geordneten Adsorbatfilms, so wird dies als selbstassemblierte Monolage (self-assembled monolayer, SAM) oder selbstassembliertes molekulares Netzwerk (self-assembled molecular network, SAMN) bezeichnet.^[21]

Der Selbstorganisationsprozess findet dabei nicht in der Lösung, sondern an der fest/flüssig-Grenzfläche statt, weshalb die Wahl des Festkörpers (Substrat) für die resultierende Struktur auf der Oberfläche mitentscheidend ist. Weitere Faktoren sind die Wahl des Lösungsmittels sowie die Konzentration der Lösung, aus der abgeschieden wird. Oft werden konzentrationsabhängige Parkettierungsmuster beobachtet.^[22] Bei hohen Konzentrationen oberhalb des mikromolaren Bereichs kommt es unter Umständen auch bevorzugt zur Ausbildung von Bi- oder Multilag. In dieser Arbeit und auch in den zur Referenz angeführten Arbeiten wird in der Regel die Bildung einer Schicht adsorbierter Teilchen (Monolage) bzw. die Bildung von Submonolagen mit ausreichend großen Domänen angestrebt, was bei geringen Konzentrationen der Probenlösung im Bereich von 10^{-3} – 10^{-5} mol L⁻¹ erreicht werden kann.

Wie in der Organischen Chemie üblich nimmt Chiralität auch bei der Ausbildung von Adsorptionsfilmen auf Oberflächen eine wichtige Rolle ein. So formen chirale Adsorbate oft auch chirale 2D-Kristalle auf der Oberfläche. Bei racemischen Mischungen kann es zur Ausbildung von homo- und heterochiralen Domänen kommen. Aber auch achirale Moleküle können durch die Adsorption auf einem planaren (ebenfalls achiralen) Substrat chirale Oberflächenparkettierungen (*meso*-Isomerie) formen.^[23–27]

3.1 Funktionalisierung von Oberflächen

Die Miniaturisierung elektronischer Bauteile ist ein zentraler Grundpfeiler für den Fortschritt unserer heutigen, modernen Technik. Die Möglichkeit, komplexe Vorgänge auf molekularer Ebene abzubilden und zu kontrollieren, würde eine weitere Miniaturisierung elektronischer Bauteile ermöglichen. Dabei ist nicht nur die Funktion einzelner Moleküle von Bedeutung, sondern vor allem das Zusammenspiel zwischen vielen. Die Oberflächenchemie bietet einen Ansatz, um einzelne Moleküle zu immobilisieren und auf geordnete Weise miteinander zu vernetzen.*

Für die Ausbildung hochgeordneter, nanoskaliger Strukturen gibt es zwei verschiedene Ansätze: den sogenannten *top-down*- und den *bottom-up*-Ansatz. Ersterer beschreibt den heute gängigen Ansatz in der Halbleiterindustrie, bei dem immer feinere Strukturen der Chips durch bessere Fertigungstechniken (Lithographie) möglich werden. Der *bottom-up*-Ansatz hingegen beschäftigt sich mit dem Aufbau funktionaler übergeordneter Strukturen aus molekularen Bausteinen, es wird also versucht, in die Struktur des Moleküls die spätere Funktion des Bausteins einzuprogrammieren – so wie die Natur es auch macht. Gegenüber dem *top-down*-Ansatz ergeben sich einige Vorteile: Einzelne Moleküle haben von sich aus schon

* 1959 sagte *Richard Feynman* in seiner Rede auf dem jährlichen Treffen der *American Physical Society*: „There’s plenty of room at the bottom.“^[28] Die Vision, eine molekulare Nanotechnologie zu erreichen, bei der einzelne Moleküle als Maschine oder Gerät interagieren, war geboren.

eine nanometergroße Struktur, somit ist es von sich aus sehr viel einfacher möglich, feine, nanoskalige funktionelle Strukturen zu erstellen, während konventionelle *top-down*-Ansätze durch Fabrikationstechnologien limitiert sind. Über molekulare Selbstorganisation lassen sich größere Nanostrukturen realisieren. Die vielfältigen Optionen in der organischen Synthese ermöglichen es, präzise geplante funktionelle Gruppen und Eigenschaften, beispielsweise optische oder magnetische Eigenschaften, in den Molekülen unterzubringen. Lassen sich diese von außen beeinflussen, so handelt es sich um molekulare Schalter oder Rezeptoren. Ebenfalls durch geeignete Funktionalisierung lassen sich organische Moleküle auf Oberflächen ablegen, sodass das Gebiet der Organischen Chemie einen vielversprechenden Ausgangspunkt zur Darstellung funktionaler Oberflächen darstellt.^[29]

Für diese Arbeit ist vor allem die Selbstorganisation, also der *bottom-up*-Ansatz, relevant.

3.2 Rastertunnelmikroskopie

Neben dem synthetischen Ansatz zur Darstellung funktionaler Oberflächen ist es ebenfalls wichtig, dass diese untersucht und charakterisiert werden können. Die Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) ermöglicht dabei in einer bildgebenden Methode die lokale, submolekulare Auflösung von Oberflächen, zu der die optische Mikroskopie wegen ihres durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes beschränkten Auflösungsvermögens nicht in der Lage ist. Gegenüber anderen Methoden wie der Elektronenmikroskopie ermöglicht die Rastertunnelmikroskopie die Untersuchung lokaler Oberflächenbeschaffenheiten und ließ damit erstmals die Untersuchung lokaler Topografien wie Defekten an Oberflächen in atomarer Auflösung zu.*

3.2.1 Entwicklung und Funktionsweise

Als Vorläufer des Rastertunnelmikroskops kann der bereits 1972 von *Young et al.* beschriebene „Topografier“ bezeichnet werden, ein auf Feldemission basierendes Gerät, mit dem es möglich ist, kontaktlos die Mikrotopografie von elektrisch leitenden Metalloberflächen zu untersuchen.^[30] Dabei wird eine Metallspitze, die als Elektronenemitter dient, in die Nähe der zu untersuchenden Oberfläche gebracht und eine hohe Spannung zwischen diesen angelegt. Der Emitter wird auf einem Piezoelement montiert, an das eine direkt mit dem Abstand zwischen Emitter und Oberfläche korrespondierende Spannung angelegt wird, die diesen auf einer konstanten Höhe hält und gleichzeitig eine Information über das Höhenprofil der Oberfläche an dieser Stelle liefert. Wird die Spitze nun durch weitere Piezoelemente über die Oberfläche bewegt, lässt sich ein dreidimensionales Höhenprofil eines Ausschnitts der Oberfläche erstellen.^[30]

* Neben der Rastertunnelmikroskopie gibt es auch weitere zur Rastersondenmikroskopie zählende Mikroskopietechniken, die ebenfalls gute Auflösungen bieten, für diese Arbeit aber nicht zum Einsatz kamen.

1981 wurde diese Technik in Form des ersten Rastertunnelmikroskops, entwickelt von *Gerd Binnig* und *Heinrich Rohrer*, verfeinert, für das die beiden bereits im Jahre 1986 den Nobelpreis für Physik erhielten.^[31] Wie der Name „Rastertunnelmikroskop“ bereits suggeriert, beruht die Methode auf der Messung eines Tunnelstroms, der durch Anlegen einer Potentialdifferenz, der sogenannten *Bias*-Spannung V_{bias} , zwischen einer feinen Messspitze, die aus einem leitenden, nicht oxidierenden Edelmetall oder einer entsprechenden Legierung besteht, und einer leitfähigen Oberfläche erzeugt werden kann. Durch den im Vergleich zum Topografier geringeren Abstand im Bereich von wenigen Ångström sind auch geringere Potentialdifferenzen möglich, sodass kein Feldemissions- sondern ein Tunnelstrom I_T fließt, was zu einer höheren lateralen Auflösung führt, die beim Topografier nur im Bereich eines optischen Mikroskops liegt.^[31c] I_T ist abhängig vom Abstand d der Spitze zu der Oberfläche (Gleichung 3.1) und nimmt im Vakuum um etwa einen Faktor 10 pro Ångström ab. Die Austrittsarbeit Φ ist dabei abhängig vom verwendeten Material.^[31b,c]

$$I_T \propto \exp(-1.025 \times \sqrt{\Phi} \times d) \quad (3.1)$$

Die Oberfläche wird zeilenweise gerastert und der Tunnelstrom an jeder Position gemessen. Am Ende jeder Aufnahme wurde zu jeder x/y -Koordinate ein dazugehöriger Tunnelstrom gemessen, was anschließend in einem Kontrastbild visualisiert werden kann. Dabei wird eine hohe Leitfähigkeit bzw. ein hoher Tunnelstrom meist mit einem hellen Bildpunkt dargestellt, umgekehrt werden geringe Tunnelströme in einem dunklen Bildpunkt codiert. Jeder Pixel (Bildpunkt) entspricht dabei einem Messpunkt des Mikroskops. Unter Annahme einer elektronisch homogenen Oberfläche wäre der resultierende Tunnelstrom alleine von dem Abstand zwischen der Oberfläche und der Messspitze abhängig, sodass sich aus dem Kontrastbild direkt ein Höhenprofil ableiten ließe. In realen Systemen ist die Elektronendichte an der Oberfläche jedoch selbst bei atomar flachen Oberflächen nicht homogen, sodass neben den Abstand auch elektronische Inhomogenitäten den Tunnelstrom beeinflussen. Bei der Beobachtung von organischen Molekülen auf einer geeigneten Oberfläche erscheinen so beispielsweise aromatische Systeme wegen ihres Elektronenreichtums und dem damit verbundenen höherem Tunnelstrom auf den Bildern deutlich heller als nicht aromatische Bereiche, die topografisch eine ähnliche Höhe aufweisen. Anders als bei der Rasterkraftmikroskopie, bei der die Oberflächentopologie durch eine an einer Feder befestigten Messspitze mechanisch abgetastet wird, kann also *keine* direkte Höheninformation, sondern vielmehr eine Mischung aus der Topologie und der Leitfähigkeit erhalten werden. Um genau zu sein, wird die lokale Zustandsdichte (local density of states, LDOS) an jedem Punkt gemessen.

Bei der Rasterung der Oberfläche wird in der Rastertunnelmikroskopie zwischen zwei verschiedenen Modi unterschieden. Dem sogenannten *constant height mode* (Abbildung 3.1b), bei dem die Messspitze auf einer konstanten Höhe verbleibt, während sie über die Oberfläche bewegt wird, und dem *constant current mode* (Abbildung 3.1c), bei dem der gemessene Tunnelstrom konstant gehalten wird. Dazu wird die Höhe der Messspitze durch eine Rückkopplungsschleife kontinuierlich nachjustiert, sodass der Tunnelstrom I_T und der Abstand der Spitze von der Oberfläche konstant bleibt. In diesem Modus wird dann anstelle des Tunnelstroms die Höhe der Spitze in dem Kontrastbild aufgetragen. Wenn während der Messung die

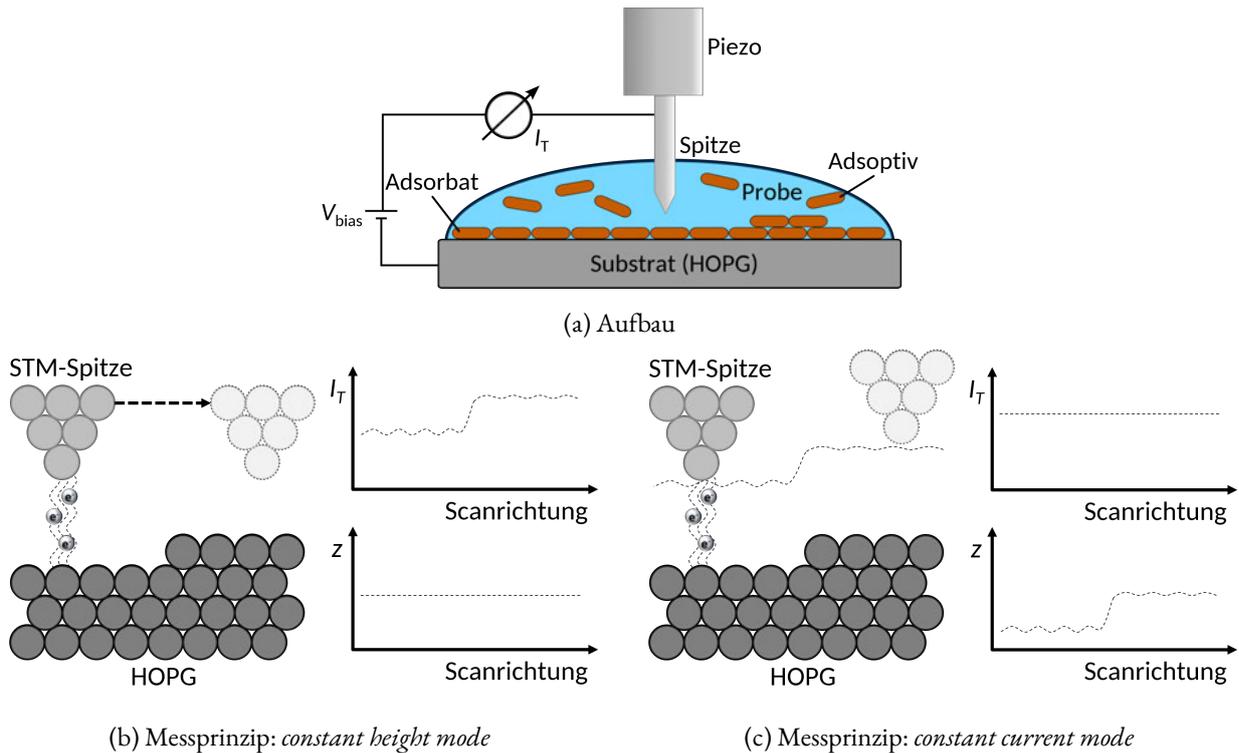


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops.

Spitze also beispielsweise über eine Stufe auf der Oberfläche bewegt wird, so wird die Höhe der Sonde der Höhe der Stufe angepasst und damit der Abstand konstant gehalten. Dadurch soll verhindert werden, dass die empfindliche Messspitze mit der Oberfläche kollidieren kann. Durch die ständige Nachregelung der Höhe der Sonde kann sich die Messdauer gegenüber dem *constant height mode* verlängern. In besonderen Fällen kann eine gezielte Kollision der Messspitze mit der Oberfläche sogar beabsichtigt sein: Einzelne Moleküle oder Atome können dadurch auf der Oberfläche bewegt und so die Nanostrukturen dem *top-down*-Ansatz entsprechend beeinflusst werden. Dies ist oft die einzige Möglichkeit, diese gezielt an bestimmte Adsorptionsstellen zu verschieben, an denen sie normalerweise nicht zu beobachten wären, da diese Adsorptionsstellen nicht dem Energieminimum entsprechen würden.^[29,32,33]

Bei der angelegten Potentialdifferenz kann zwischen positiver und negativer angelegter Spannung unterschieden werden. Bei einer metallischen Oberfläche fließt der Strom vom Valenzband der Oberfläche in das Leitungsband der Messspitze, wenn die angelegte Spannung negativ ist. Wenn die Polung umgedreht wird, tunnelt der Strom von der Spitze in die Oberfläche. Ist auf der Oberfläche eine Monolage von Molekülen abgelegt, so fließt der Strom bei einer negativen Spannung vom höchsten besetzten Molekülorbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) in die Messspitze. Dies ist nur möglich, wenn die richtige *Bias*-Spannung eingestellt wird und die Energieniveaus von Spitze und Molekül einander angenähert werden. Umgekehrt fließt bei einer positiven Spannung der Strom von den besetzten Orbitalen der Messspitze in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) der zu untersuchten Oberfläche. Durch die Veränderung der *Bias*-Spannung kann auch die

unter den Adsorbatmolekülen liegende, elektrisch leitende Oberflächenschicht (z.B. die von Graphit) in der Rastertunnelmikroskopie sichtbar gemacht werden.^[34]

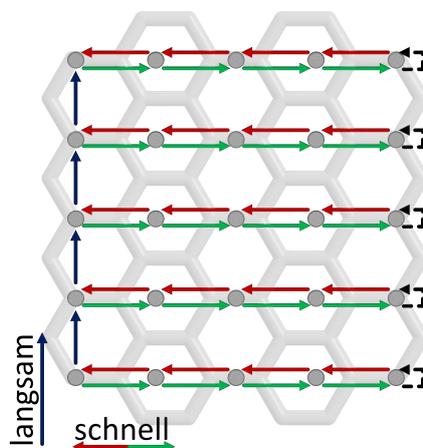


Abbildung 3.2: Vereinfachte Darstellung der richtungsabhängigen Scangeschwindigkeit des Rastertunnelmikroskops. Der Weg, den die Spitze über die Oberfläche fährt, ist durch Pfeile angedeutet. Die Messpunkte (grau) entlang der schnellen Scanrichtung werden sowohl auf dem Hinweg (grüne Pfeile) als auch auf dem Rückweg (rote Pfeile) aufgenommen.

Durch die oben beschriebene zeilenweise Rasterung der Oberfläche ergeben sich verschiedene Scangeschwindigkeiten, wie in Abbildung 3.2 schematisch gezeigt. Die Daten (Tunnelstrom bzw. Höhe der Spitze) werden in einem Gitter aufgenommen. Erst wenn alle Punkte entlang einer Zeile (grüne und rote Pfeile) erfasst sind, wird zur nächsten Zeile gesprungen (blaue Pfeile), wodurch sich eine langsame und eine schnelle Scanrichtung ergibt. In realen Messungen kommt es bedingt durch thermischen Drift oder durch nichtlineare Bewegungen der Piezoelemente (z.B. Hysterese oder Kriechen) zu Diskrepanzen zwischen der von der STM-Steuereinheit angenommenen Position und der tatsächlichen Position der Spitze, was zu einer Verzerrung des resultierenden STM-Bildes führt. Entlang der schnellen Scanrichtung kann dies mit Hilfe einer Doppelmessung weitgehend korrigiert werden. Dabei werden sowohl auf dem Hinweg (grüne Pfeile) als auch auf dem Rückweg (rote Pfeile) Datenpunkte aufgenommen und auftretende Hystereseeffekte können so korrigiert werden. Die Korrektur von Verzerrungen entlang der langsamen Scanrichtung erfolgt durch die Kalibrierung des STM-Bildes in der Nachbearbeitung. In dieser Arbeit wird nur hochorientierter pyrolytischer Graphit (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) als Substrat (siehe auch Seite 11) verwendet, dessen Graphit(0001)-Oberfläche bei einer sehr geringen *Bias*-Spannung nahe null auch unter einer Monolage organischer Adsorbatmoleküle aufgenommen werden kann. Das ebenfalls verzerrte, fouriertransformierte Graphitbild kann mit Hilfe seiner bekannten hexagonalen Symmetrie korrigiert und somit entzerrt werden. Wurde unmittelbar zuvor eine Monolage Adsorbatmoleküle an derselben Stelle wie das Graphit-Kalibrierungsbild aufgenommen, so kann die Korrektur auch auf das Bild der Adsorbatmoleküle angewendet werden. Aus dem Kalibrierungsbild kann zusätzlich noch die Lage der Hauptsymmetrieachsen des Graphits ausgelesen werden, was meist durch drei sich sternförmig kreuzende Striche in der rechten oberen Ecke des kalibrierten STM-Bildes dargestellt wird.^[35]

3.2.2 Voraussetzungen

Durch den geringen Tunnelstrom war es bereits wenige Jahre nach Einführung der Methode nicht nur möglich, hochauflösende Bilder von Festkörperoberflächen zu erhalten, sondern auch Experimente an der fest/flüssig-Grenzfläche durchzuführen (vgl. Abbildung 3.1a).^[36] Damit die Auflösung der resultierenden STM-Aufnahmen ausreichend hoch ist, spielen viele Faktoren eine Rolle. Zum einen ist wichtig, dass die Elektrode eine mikroskopisch möglichst scharfe Spitze besitzt, sodass im Idealfall nur aus einem Orbital des vordersten Atoms der Spitze der Strom fließt. Weiter zurück liegende Atome an der Tunnelspitze und eventuelle weitere weiter zurück liegende Spitzen tragen wegen dem starken exponentiellen Abfall nur noch in Bruchteilen zum Tunnelstrom bei.^{*[31c]} Bei STM-Experimenten an der fest/flüssig-Grenzfläche spielt auch das Lösungsmittel und dessen elektrische Leitfähigkeit eine entscheidende Rolle. Der Unterschied in den Dielektrizitätskonstanten von beispielsweise 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) ($\epsilon_r = 2.24^\dagger$) und 1,2-Dichlorbenzol ($\epsilon_r = 9.93^\dagger$) führt bereits dazu, dass die Tunnelspitze bei Messungen im letztgenannten Lösungsmittel mit einem Wachs vorbehandelt werden muss, um falsche Signale durch das Lösungsmittel zu vermeiden. Auch freie Ionen in für STM-Experimente gängigen Lösungsmitteln wie Trichlorbenzol oder Octansäure können zu solchen Problemen führen.^[38]

Damit nicht „nur“ die Untersuchung von Festkörperoberflächen, sondern auch die Untersuchung lokaler Ausschnitte selbstassemblierter Monolagen – auch in dynamischen Systemen – möglich wird, müssen zusätzliche Voraussetzungen erfüllt werden, die das Design der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Molekülen und Liganden maßgeblich beeinflusst haben.

Zunächst einmal muss ein geeignetes Oberflächenmaterial gefunden werden, das die Adsorption von organischen Molekülen und gleichzeitig eine Untersuchung per Rastersondenmikroskopie ermöglicht. Neben der atomar möglichst flachen Struktur ist bei der Rastertunnelmikroskopie noch eine elektrische Leitfähigkeit vonnöten. Die meisten Metalle sind zwar elektrisch leitend, die Oberfläche passiviert jedoch bei Kontakt mit Luftsauerstoff, was nicht nur die elektrische Leitfähigkeit einschränken, sondern auch die atomar flache Oberflächenstruktur durch unebene Oxidschichten zerstören würde. Oberflächen von Edelmetallen wie die Gold(111)-Oberfläche können dagegen für STM-Experimente verwendet werden. Eine beliebte Alternative ist die Verwendung der Graphit(0001)-Oberfläche. Dabei eignet sich synthetisch hergestellter, hochorientierter pyrolytischer Graphit (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) am besten. Dieser bietet aufgrund seiner Schichtstruktur aus gestapelten Graphenlagen (vgl. Abbildung 3.3) ein wunderbares Ausgangsmaterial für eine atomar ebene und regelmäßige Oberfläche. Im Vergleich zu Metallen kann dessen Oberfläche, die gegenüber der Oxidation an Luft inert ist, durch das Andrücken und dem anschließenden schnellen Abziehen eines haushaltsüblichen Klebestreifens „gereinigt“ werden. Dabei nimmt der Klebestreifen wenige Graphenlagen auf einmal ab, sodass darunter eine saubere,

* Bei dem Wort „Spitze“ hat man oft das makroskopische Bild einer Nähnadel vor Augen, was hier allerdings keine gute Analogie darstellt. Eine STM-Spitze ist auf atomarer Ebene nicht wirklich „spitz“, sondern ähnelt eher einer Art Gebirgslandschaft, bei der maßgeblich der höchste Gipfel für den fließenden Tunnelstrom verantwortlich ist.

† relative Dielektrizitätskonstante gemessen zum Vakuum^[37]

idealerweise stufenlose Graphenlage zum Vorschein kommt.^[39–41] Daneben spielt auch noch die Symmetrie des Substrates, im Falle von Graphit eine hexagonale, eine Rolle, die sich häufig in der Packung der selbstassemblierten Monolage wiederfindet. Es ist also von Vorteil, wenn diese mit der Symmetrie des Adsorbats „kompatibel“ ist.^[19] Erwähnenswert an dieser Stelle ist auch, dass aufgrund der elektronischen Wechselwirkungen zwischen der obersten und der darunter liegenden Lage nur jedes zweite Atom der Graphitoberfläche unter typischen Bedingungen im Rastertunnelmikroskop sichtbar ist.^[42]

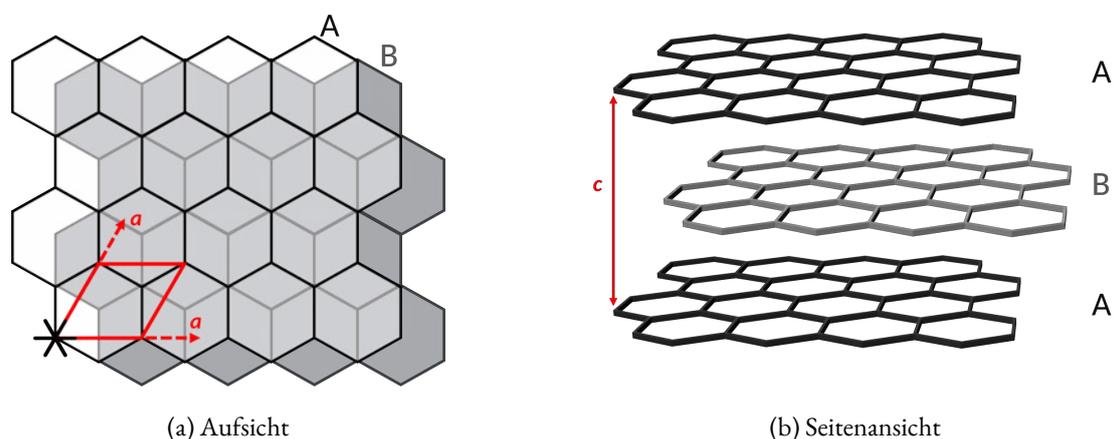


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung von hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG): (a) Aufsicht entlang der c -Achse; (b) Seitenansicht; Gitterparameter: $a = 2,6 \text{ \AA}$, $c = 6,7 \text{ \AA}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{a}) = 60^\circ$.^[43]

Damit der Prozess der Adsorption reversibel verläuft, müssen die zur Ausbildung der Monolage gewünschten Moleküle eine hinreichende Affinität zur verwendeten Oberfläche aufweisen. Für die Physisorption organischer Moleküle an HOPG sind dafür maßgeblich attraktive Dispersionswechselwirkungen zwischen der obersten Graphenlage und dem Adsorbat selbst verantwortlich. Diese Wechselwirkungen lassen sich gut über lange Alkylketten am Molekül realisieren, wobei die Länge der Ketten über die Stärke der Wechselwirkung bestimmt. Eine Ausbildung zu starker Wechselwirkung, oder gar die Ausbildung kovalenter Bindungen, würde allerdings zu einer nicht reversiblen, ungeordneten Adsorption einzelner Teilchen führen, was die Ausbildung 2D-kristalliner Strukturen effektiv verhindern würde.

Bei der Abscheidung aus einer verdünnten Lösung spielt auch das Lösungsmittel eine Rolle. Dieses muss selbstverständlich die zu adsorbierende Substanz gut lösen, darf mit dieser aber nicht reagieren. Auch sollte das Solvens keine stärkere Affinität zur Oberfläche aufweisen als das eigentliche Adsorbat oder mit diesem so stark wechselwirken, dass das Oberflächenmuster gestört wird. Messtechnische Anforderungen an das Lösungsmittel sind neben einer geringen elektrischen Leitfähigkeit, ein geringer Dampfdruck und ein Siedepunkt deutlich über der Messtemperatur, um länger andauernde Messungen zu ermöglichen.

Teil I

Organische Chemie

4 Systematische Untersuchung von Wechselwirkungen auf HOPG

Auch wenn viele grundlegende Adsorptionseigenschaften bereits bekannt scheinen, beispielsweise die Ausrichtung und der Abstand von Alkylketten auf der Oberfläche,^[44] so gibt es auch in jüngster Vergangenheit spannende Details und unvorhergesehene Feinheiten zu entdecken, wie beispielsweise die Koadsorption von Lösungsmittelmolekülen.^[20,45,46] Aber auch bei den zuvor angesprochenen grundlegenden Eigenschaften fehlt es an vielen Stellen noch an dem systematischen Verständnis, das dazu beitragen könnte, in Zukunft Parkettierungsmuster im Rahmen des *2D-supramolecular engineering* zuverlässiger vorauszusagen.^[15]

Ein äußerst interessantes Phänomen, das bei der Abscheidung von größeren, funktionalisierten Molekülen beobachtet werden kann, ist deren Tendenz, neben den Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem Adsorbat auch intermolekulare Molekül-Molekül-Wechselwirkungen auszubilden. Diese Wechselwirkungen untereinander spielen eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung selbstassemblierter Monolagen. Alkylsubstituierte Moleküle können beispielsweise schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen untereinander aufbauen, die genau dann einen besonders signifikanten Effekt auf die Bildung des Oberflächenmusters haben, wenn diese interdigitieren (verzahnen) können.^[15,19,47] Auch andere, wesentlich stärkere Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, können einen deutlich sichtbaren Einfluss auf das resultierende Parkettierungsmuster haben.^[48] Dazu wurde in enger Kooperation mit den Arbeitsgruppen *Jester*^{*} und *Höger*[†] ein Team gebildet, um den Einfluss von schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen und starken intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen auf die Ausbildung von selbstassemblierten Monolagen systematisch zu untersuchen. An den STM-Messungen und der Erstellung der Modelle waren in erster Linie *Joshua Bahr* und *Tristan J. Keller* aus der Gruppe von *Stefan-S. Jester*, sowie *Anne-S. Jenniches*, die im Rahmen ihrer Masterarbeit^[49] in der Arbeitsgruppe von *Arne Lützen*[‡] an dem Projekt mitgewirkt hat, beteiligt. *Natalia Shabelina* hat die ersten zwei der im folgenden Abschnitt vorgestellten Moleküle (Verbindungen **5** und **8**) während ihrer Promotion in der Arbeitsgruppe

* Dr. Stefan-Sven Jester, Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

† Professor Dr. Sigurd Höger, Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

‡ Professor Dr. Arne Lützen, Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von *Sigurd Höger* synthetisiert und erste STM-Experimente, die allerdings auf die Koadsorption mit Makrozyklen fokussiert waren, beschrieben.^[50] Dazu kommt die Unterstützung von Studierenden aus dem Masterstudiengang Chemie der Universität Bonn, u.a. *Sebastian Hütgens*, *Kristin Gratzfeld*, *Frank Spahlholz* und *Alexander Eslam*, die im Rahmen eines Praktikums bei der Synthese und Messung einzelner Moleküle mitgewirkt haben. Die Ergebnisse wurden 2022 veröffentlicht.^[51]

4.1 Design und Synthesestrategie

Für den direkten Vergleich von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen mit den Wechselwirkungen zur Oberfläche haben wir eine Reihe von einfachen Molekülen entworfen, die uns eine systematische Untersuchung ermöglichen sollten. Bei dem Design der Moleküle haben wir uns an folgenden Anforderungen orientiert: (1.) Alle Moleküle sollen einfach synthetisch zugänglich sein und (2.) Alkylketten und Wasserstoffbrückenbindungen miteinander in einem Molekül vereinen. Um eine Reihe verschiedener Moleküle, die eine hohe Anzahl von Variationen bei der Funktionalisierung bieten, einfach herzustellen, setzten wir auf eine modulare Synthese. Wir haben uns dazu entschieden, di- und trisubstituierte Benzylhalogenide zu benutzen, die wegen ihrer einfachen Verknüpfungsmöglichkeit in S_N2 -Reaktionen in hoher Ausbeute auch in der Synthese von Dendrimeren zu finden sind,^[52] da sowohl ihre Synthese als auch ihre Fähigkeit, ausreichend starke van-der-Waals-Wechselwirkungen zu HOPG auszubilden, aus der Literatur bekannt sind.^[53] Über die bereits angesprochene Möglichkeit einer S_N2 -Reaktion lassen sich diese Bausteine sehr einfach mit freien, insbesondere phenolischen, Hydroxygruppen in einer *Williamson Ethersynthese* verknüpfen. Aus Symmetriegründen haben wir uns dazu entschieden, Hydrochinonderivate als zentralen Kupplungsbaustein zu verwenden und mit jeweils zwei dieser Arylbausteine zu verethern. Um die Wirkungsweise von Wasserstoffbrückenbindungen zu untersuchen, haben wir Hydrochinonderivate mit freien Carbonsäurederivaten verwendet, also Benzoesäure- und Terephthalsäurederivate.

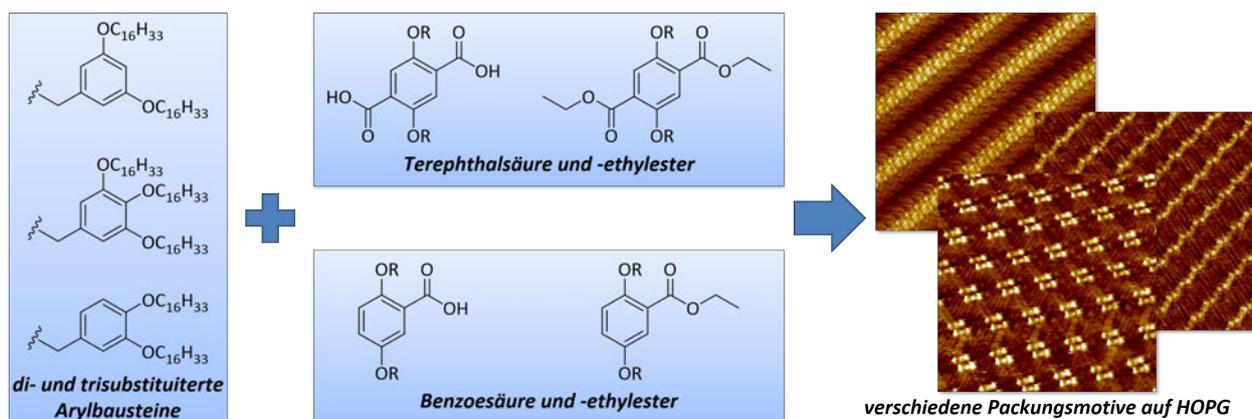


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Bausteine, die kombiniert wurden.

Bei den dialkoxysubstituierten Benzylbausteinen haben wir zwei verschiedene Substitutionsmuster gewählt. Zusammen mit dem trialkoxysubstituierten Baustein und den zwei verschiedenen zentralen Hydrochinonderivaten ergeben sich insgesamt sechs verschiedene Moleküle. Um einen Vergleich zu haben, wie sich die Moleküle verhalten, wenn die Möglichkeit zu intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen unterbunden wird, haben wir alle Moleküle noch als Ester synthetisiert. Damit ergeben sich zwölf verschiedene Moleküle, die in Abbildung 4.2 gezeigt und alle ausgehend von günstigen Grundchemikalien zugänglich sind.

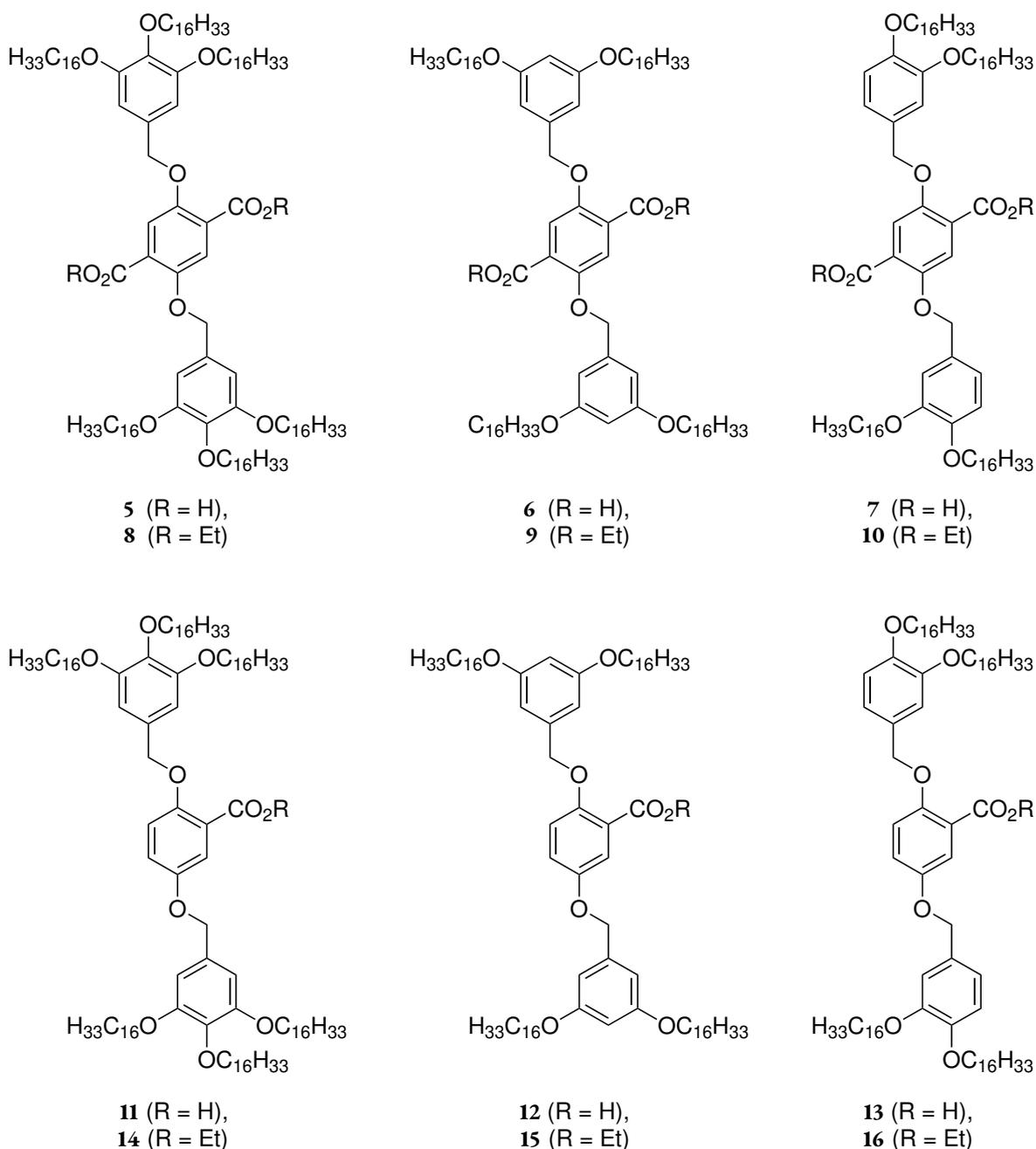


Abbildung 4.2: Übersicht der zwölf untersuchten Moleküle.

Abbildung 4.1 zeigt die zugrunde liegende Designidee, bei der aus möglichst einfachen Bausteinen verschiedene Moleküle für die Abscheidung auf HOPG und anschließender Untersuchung per Rastertunnelmikroskopie geschaffen werden sollen. In Abbildung 4.3 ist die Synthese der alkoxy-substituierten Arylbausteine **4a–c** und in Abbildung 4.4 schließlich die zu den fertigen Molekülen **5–16** gezeigt.

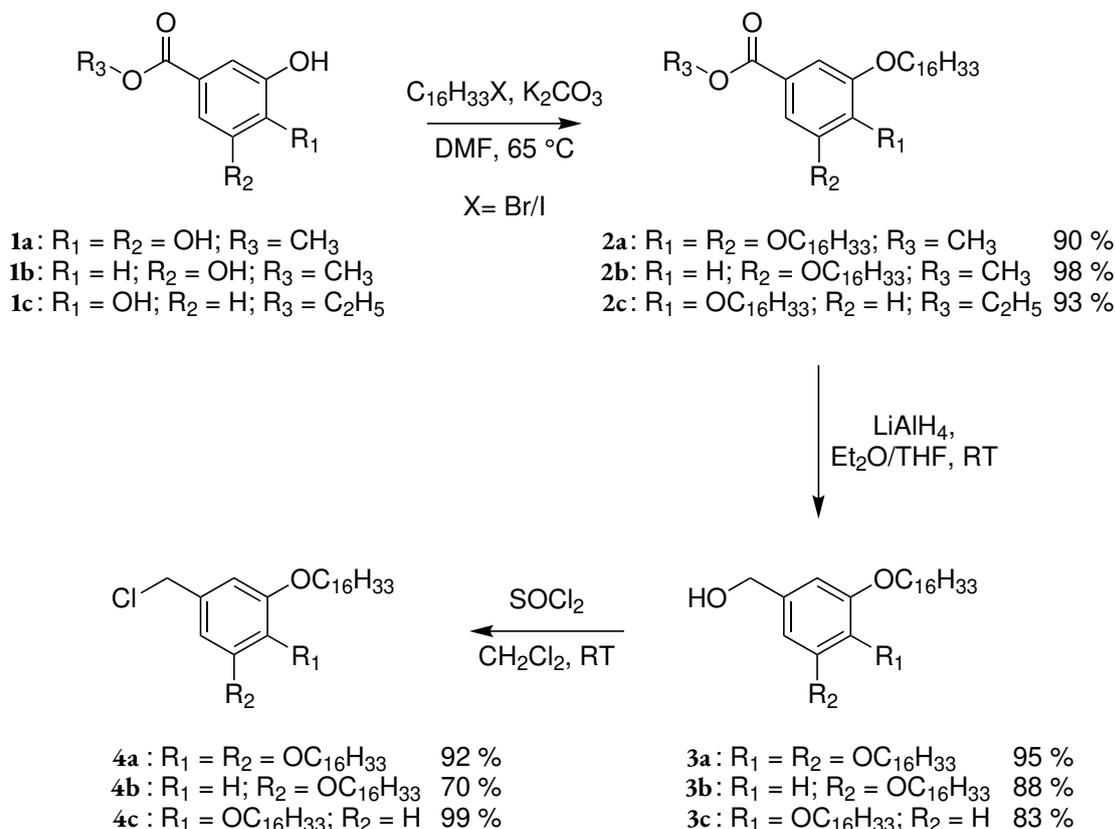


Abbildung 4.3: Allgemeine Synthesestrategie der di- und trisubstituierten Benzylchloride **4a–c**.

Für die Synthese von **4a–c** wurde die Vorschrift für die Verbindung **4a** von *Percec et al.* zum Vorbild genommen.^[52] Im ersten Schritt wurde eine einfache *Williamson Ethersynthese* durchgeführt, bei der sich die Ausbeuten unabhängig von der Verwendung eines Alkylbromids oder Alkyliodids im hohen zweistelligen Prozentbereich bewegen. Dass nicht immer das günstigere Alkylbromid verwendet wurde, hängt lediglich mit dem zum Syntheszeitpunkt aktuellen Chemikalienbestand im Forschungslabor zusammen. Auch die beiden folgenden Schritte konnten jeweils in hohen Ausbeuten durchgeführt werden. Der Baustein **4c** konnte nicht durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt werden, da dieser auf der stationären Phase zerstört wurde. Da sich die Reagenzien und Nebenprodukte bei allen drei Schritten **2c–4c** jedoch auch ohne Säule gut abtrennen ließen, wurde der Baustein trotz seines beigen Farbtons – es wurde ein farbloser Feststoff erwartet – weiterverwendet.

Für die Synthese der Zielverbindungen **5–16** wurde zunächst von 2,5-Dihydroxyterephthalsäurediethylester bzw. 2,5-Dihydroxybenzoesäureethylester ausgegangen und in einer *Williamson Ethersynthese* mit den zuvor synthetisierten Bausteinen **4a–c** umgesetzt. Durch den Einsatz der Ethylester wurden zum einen eventuelle Nebenreaktionen oder Störungen durch die freie Säuregruppe während der S_N2-Reaktion

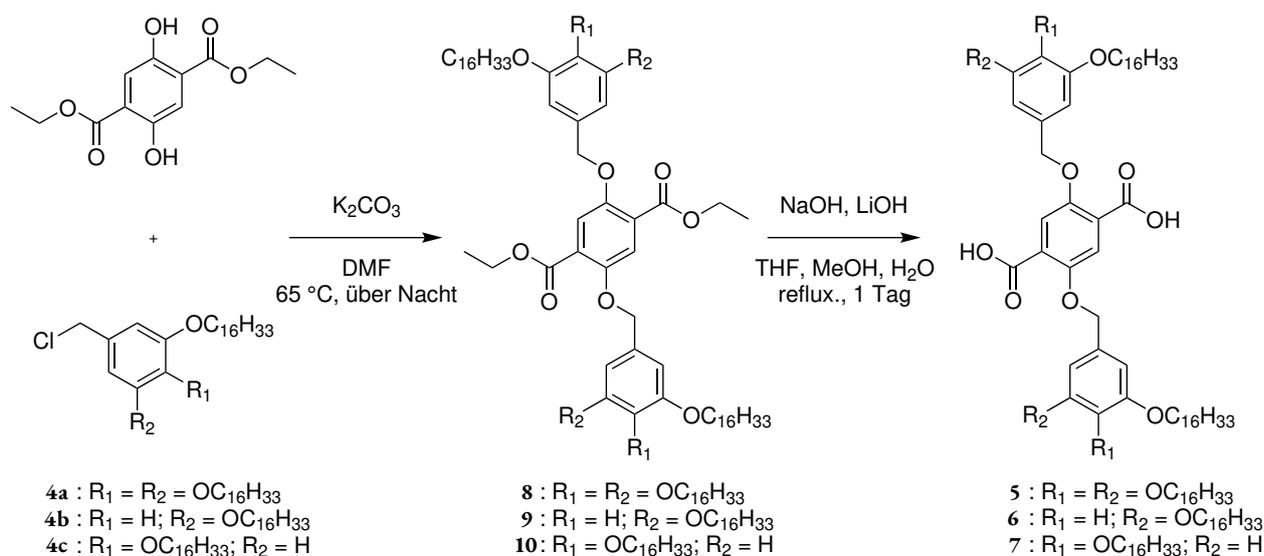


Abbildung 4.4: Die Synthesestrategie zu den fertigen Terephthalsäurederivaten, die anschließend auf HOPG untersucht werden können. Für die Benzoesäurederivate **11–16** erfolgte die Synthese analog.

vermieden, zum anderen war eine Verseifung der Estergruppe zu den Terephthalsäurederivaten **5–7** bzw. Benzoesäurederivaten **11–13** anschließend problemlos und nahezu quantitativ möglich.^[50]

4.2 STM-Abbildungen der Monolagen

Da einige der synthetisierten Verbindungen leider nicht lagerstabil sind, wurden die STM-Experimente zeitnah durchgeführt und unmittelbar zuvor die Reinheit der Substanz mittels Kernspinresonanzspektroskopie (Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance, NMR)) sichergestellt. Für die STM-Experimente wurden Lösungen des entsprechenden Moleküls in TCB in Konzentrationen zwischen $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ und $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ vorbereitet und diese dann jeweils auf eine frisch präparierte HOPG-Oberfläche aufgebracht. Der Probenhalter mit Probe wurde für 20 Sekunden auf 80°C erhitzt, um eine Selbstkorrektur der selbstassemblierten Monolage und die Einstellung des Gleichgewichts zu beschleunigen. Anschließend wurden die STM-Experimente im *constant current mode* unter Umgebungsbedingungen durchgeführt. Obwohl wir durch die geringe Konzentration der Probenlösungen im Submonolagen-Bereich gearbeitet haben, konnten dennoch große Domänen beobachtet werden, die wir im Folgenden analysierten. Wenn von Bedeckungsgraden die Rede ist, bezieht sich das immer auf die in den Ausschnitten dargestellten Domänen. Von höheren Konzentrationen zugunsten größerer Domänen bzw. einer höheren gesamten Oberflächenbedeckung ist abzusehen, da dies dazu führen kann, dass sich lokal auch Multilagen ausbilden.* Die speziellen experimentellen Messparameter sind jeweils unterhalb der STM-Bilder angegeben.

Abbildung 4.5 zeigt eine Übersicht der dominierenden Muster der Monolagen der Verbindungen **5–16**. Während der folgenden Detailanalyse der einzelnen Strukturen werden für jedes in Abbildung 4.5 gezeigte

* Für eine detailliertere Beschreibung der Probenvorbereitung siehe Abschnitt 13.1.

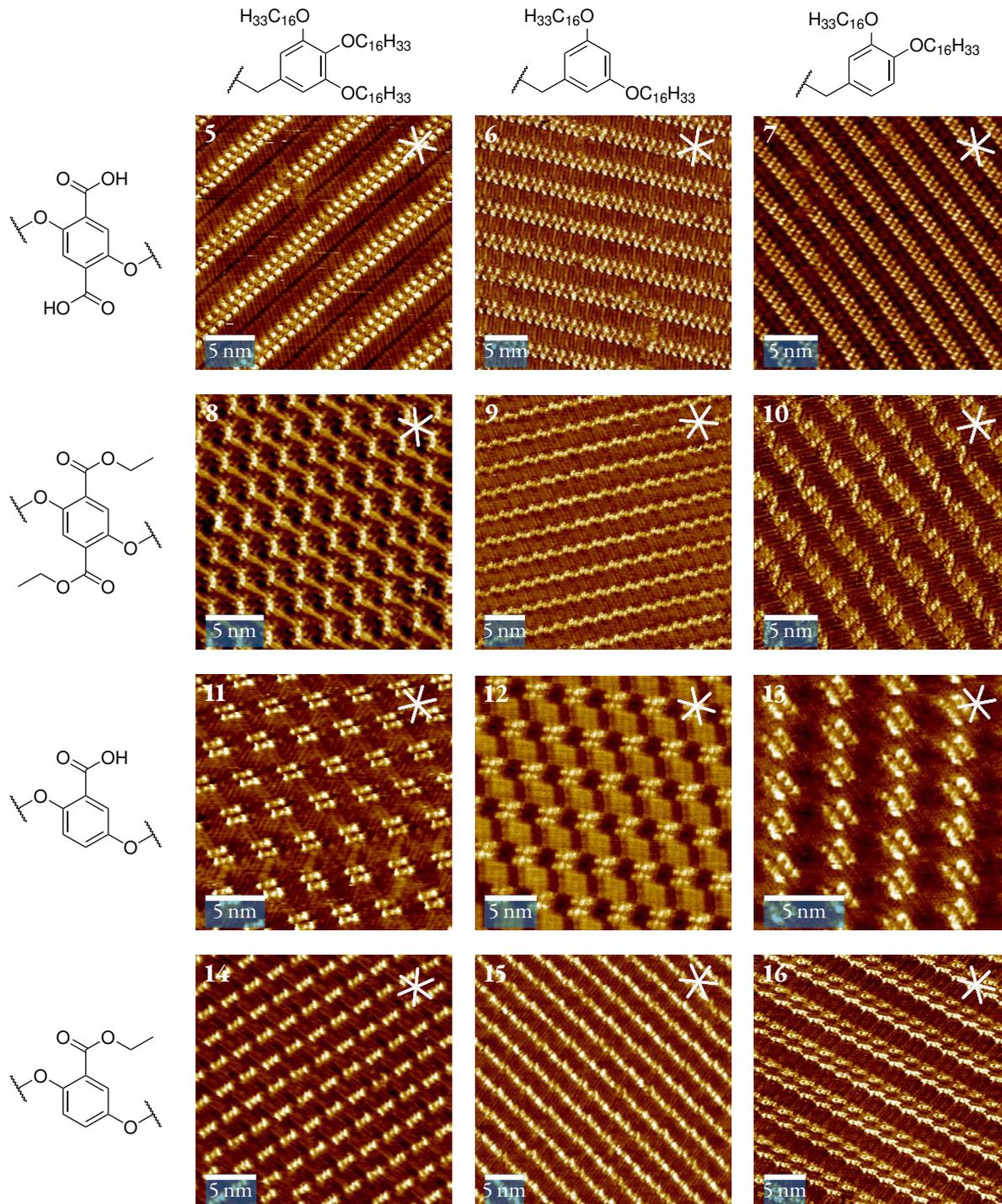


Abbildung 4.5: STM-Übersichtsbilder der selbstassemblierten Monolagen aller untersuchten Moleküle (5–16), aufgenommen unter Umgebungsbedingungen an der TCB/HOPG-Grenzfläche. Die exakten STM-Parameter der einzelnen Aufnahmen sind bei den Grafiken zu den einzelnen Detailanalysen auf den folgenden Seiten genannt.

STM-Bild auf den folgenden Seiten größere Abbildungen gezeigt werden, jeweils mit der Strukturformel der zugehörigen Verbindung, einem Modellvorschlag zur Oberflächenparkettierung und ein farbig hinterlegter Modellvorschlag, der die Verzahnung der Alkoxyketten verdeutlicht.

In den STM-Aufnahmen können die aromatischen Systeme als helle Bereiche und die Alkylketten als dunklere Bereiche ausgemacht werden. Durch die exzellente Auflösung wird es möglich, die genaue Lage der Rückgrate zueinander zu erkennen und durch die Kalibrierung an dem unterliegenden Graphit deren relative Ausrichtung zum Substrat, hier HOPG, zu ermitteln. Teilweise ist die Auflösung sogar ausreichend, um die drei Arylsysteme eines jeden Moleküls zu identifizieren, wobei die der äußeren, alkoxy-substituierten Arylbausteine aufgrund der höheren Elektronendichte heller erscheinen als die des zentralen Arylsystems.

Wie erwartet, unterscheiden sich die Oberflächenmuster der Verbindungen, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, deutlich von denen der Ester. Bei allen Terephthalsäuren (erste Reihe in Abbildung 4.5) ergeben sich so lange Reihen in einer „side-by-side“-Anordnung, bei der die einzelnen Moleküle entlang der Achse der Carbonylfunktionen lange Reihen ausbilden (vgl. schematische Abbildung 4.6a). Bei den Benzoesäuren (dritte Reihe in Abbildung 4.5) ergeben sich dagegen immer paarweise Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen, sodass die Moleküle in einer dimeren Anordnung vorliegen. Interessanterweise unterscheiden sich diese Anordnungen von denen der Terephthalsäureanaloge, auch wenn die gleichen alkoxy-substituierten Arylbausteine verbaut sind. So wäre eine Ausbildung der Reihen auch bei den Benzoesäuren denkbar, wenngleich nur eine einseitige Verknüpfung möglich wäre. Hier muss also eine Erklärung für die sich unterscheidenden Anordnungen gefunden werden.

Das große Augenmerk liegt nun auch bei einem Vergleich mit den Ethylestern (zweite und vierte Reihe in Abbildung 4.5), dessen SAMs sich signifikant von denen der zugehörigen freien Säurederivaten unterscheiden. Durch den Wegfall der zuvor dominanten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung sind die schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkoxyketten nun ausschlaggebend für die beobachteten Parkettierungsmuster.

4.2.1 Terephthalsäuren

Es folgt eine tiefere Analyse der gebildeten Oberflächenparkettierungen, beginnend mit jenen, in denen der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen am ausgeprägtesten ist, den Terephthalsäuren **5**, **6** und **7** (erste Reihe in Abbildung 4.5). Die in Abbildung 4.6a schematisch dargestellte „side-by-side“-Anordnung, bei der die Moleküle mit der „langen“ Seite nebeneinander liegen, ermöglicht die Verknüpfung zwischen den Terephthalsäuregruppen benachbarter Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen. Gleichzeitig werden durch diese Anordnung die Dipolmomente in den gepaarten Carbonylgruppen kompensiert, sodass die Ausbildung eines Dipolmomentes in der Monolage verhindert wird.

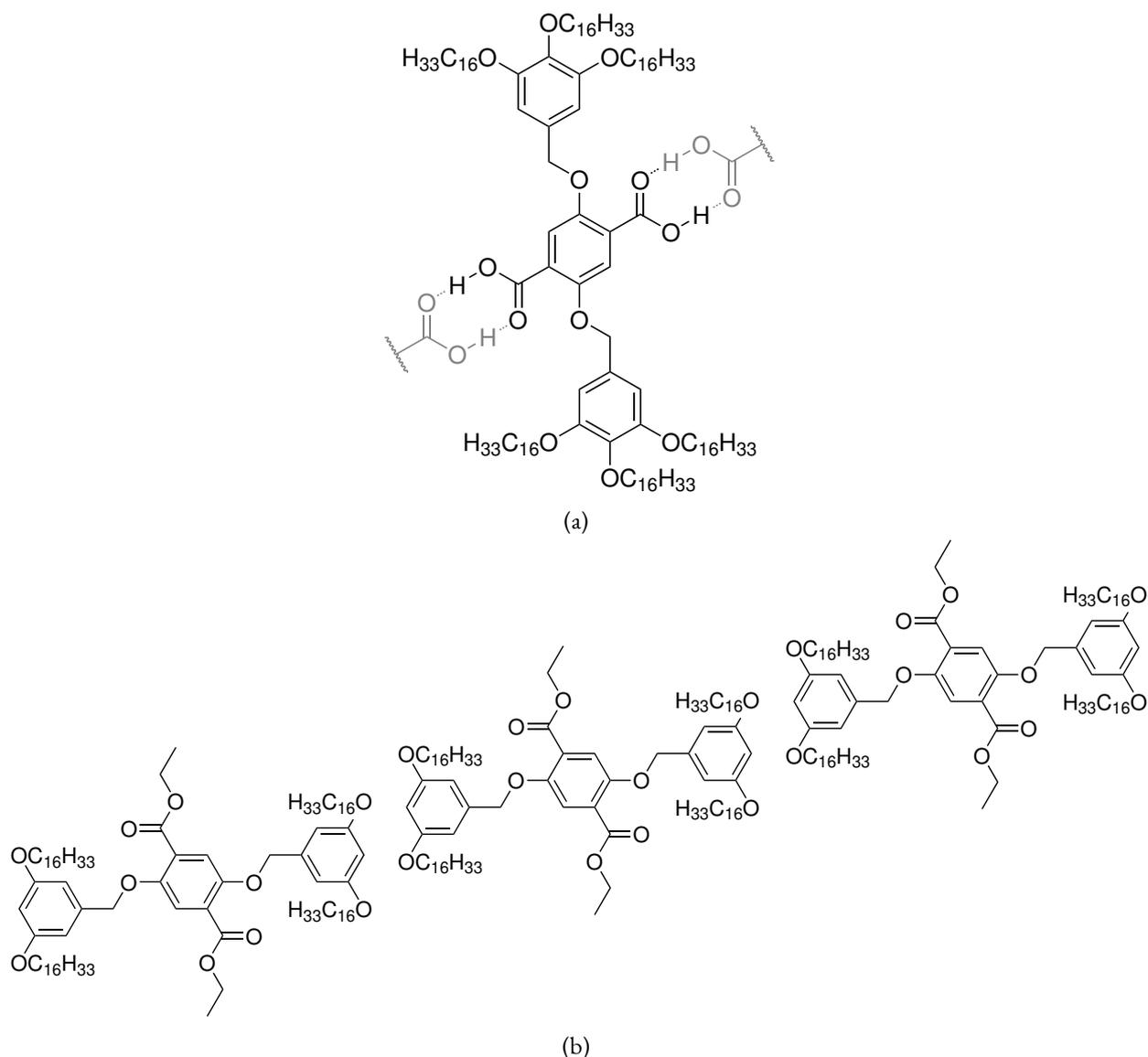


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung und Gegenüberstellung der (a) „side-by-side“- und (b) „head-to-head“-Anordnung der Terephthalsäurederivate.

Die Auflösung des STM-Bildes von Verbindung **5** (Abbildung 4.7) ermöglicht sogar eine Unterscheidung einzelner Alkylketten. Aufgrund der Trisubstitution der äußeren Arylbausteine, in der sich die Alkoxyketten an unmittelbar benachbarten Positionen des Arylsystems befinden, ist ein Interdigitieren der Ketten zweier benachbarter Moleküle aus Platzgründen nicht möglich, sodass sich voneinander vollständig getrennte Stränge von Molekülen auf der Oberfläche ergeben. Da zwischen diesen Strängen *zwei* vollständige Hexadecyloxyketten mit einer Länge von jeweils ca. 2.6 nm auf der Oberfläche Platz finden müssen, ist der Gitterparameter b der Einheitszelle mit (5.7 ± 0.2) nm vergleichsweise groß. Die vorzugsweise parallele Ausrichtung der Rückgratstränge lässt sich nicht mit einer direkten intermolekularen Wechselwirkung zwischen diesen erklären, dafür aber mit dem Streben nach einem hohen Bedeckungsgrad in den lokalen

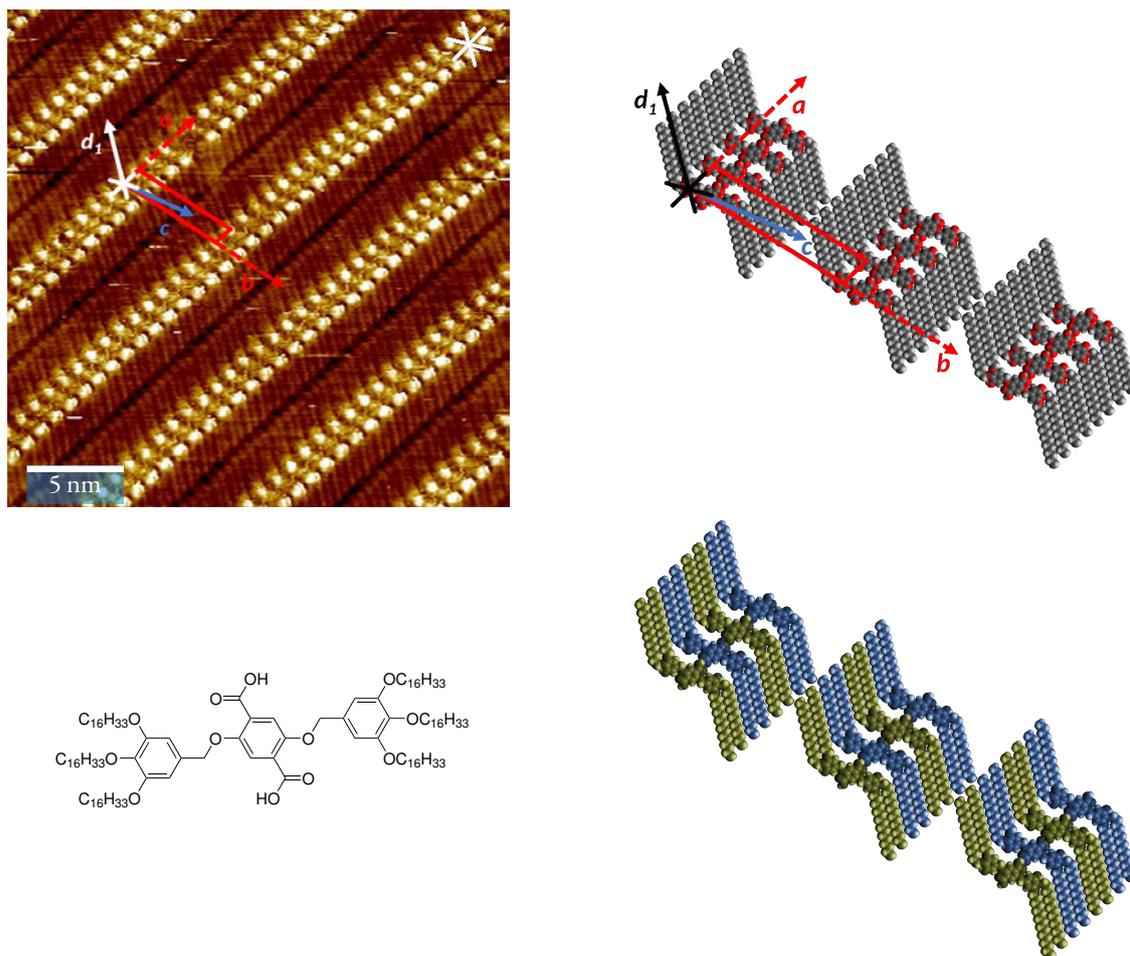


Abbildung 4.7: STM-Bild und -Modell von Verbindung 5. $26.0 \times 26.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.85 \text{ V}$, $I_T = 10 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (0.9 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (5.7 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (76 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{c}) = (8 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = (59 \pm 2)^\circ$.

Domänen der Monolage.* Die parallele Anordnung ist nicht nur an den hellen Linien der Rückgrate, sondern auch an der dunklen Linie zwischen zwei Strängen, an der zwei Kettenenden aufeinander stoßen und die Elektronendichte besonders gering ist, gut zu erkennen (siehe Abbildung 4.7). Die Ausrichtung der Alkylketten selbst erfolgt hier in Übereinstimmung mit der erwarteten thermodynamisch günstigsten Konformation^[44] parallel entlang einer der Hauptsymmetrieachsen von HOPG, die in einem 60° -Winkel zueinander stehen, sodass auch die Ausrichtung der Stränge auf die drei möglichen 60° -Anordnungen festgelegt ist. Richtet sich eine Reihe in einem 60° -Winkel zu einem anderen Strang aus, so würde eine Domänengrenze entstehen.

Die exzellente Auflösung der Bilder lässt es zu, die genaue Anzahl der Alkoxyketten pro Molekül zu zählen, die tatsächlich auf der HOPG-Oberfläche adsorbieren. Die enge „side-by-side“-Anordnung in \vec{a} -Achsenrichtung lässt für die Verbindung 5 nur die Adsorption von zwei benachbarten Alkoxyketten

* Der Bedeckungsgrad ist abhängig von der Konzentration der überstehenden Lösung des Adsorptivs. Es ist auch möglich, dass sich lokal dichte Domänen ausbilden, der Bedeckungsgrad der gesamten Oberfläche jedoch abweicht.

pro Arylbaustein zu (vgl. auch das farbige Modell in Abbildung 4.7). Das führt dazu, dass eine der äußeren Ketten nicht adsorbieren kann, welche dann von der Oberfläche weg in die überstehende Lösung zeigt, was in der Rastertunnelmikroskopie nicht abgebildet werden kann. Dies lässt den interessanten Rückschluss zu, dass es günstiger ist, wenn nur vier von sechs möglichen C_{16} -Alkoxyketten adsorbieren, um so die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu ermöglichen. Weiterhin ist zu erwähnen, dass im oberen linken Quadranten des STM-Bildes von Verbindung **5** eine Fehlstelle zu erkennen ist.

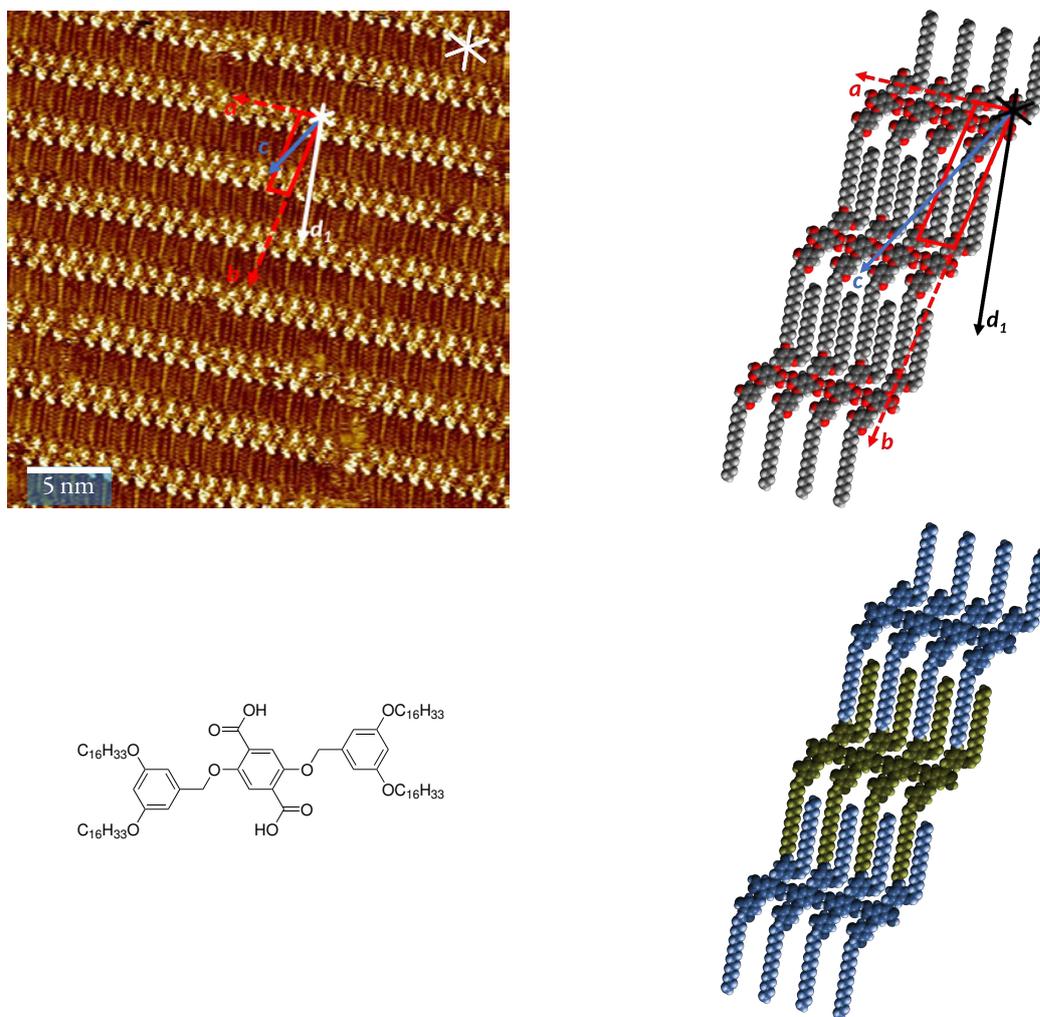


Abbildung 4.8: STM-Bild und -Modell von Verbindung **6**. $30.0 \times 30.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.50 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 100 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (1.0 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (3.9 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (80 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{c}) = (9 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = (14 \pm 2)^\circ$.

Bei den beiden Terephthalsäuren, die disubstituierte Arylbausteine tragen (Verbindungen **6** und **7**) (Abbildungen 4.8 und 4.9), zeigt sich ein ähnliches Bild: Es sind ebenfalls die hellen Stränge der „side-by-side“-Anordnungen der Rückgrate sichtbar. Auffällig ist jedoch, dass die zuvor angesprochene dunkle Linie zwischen den Rückgratsträngen fehlt und der Gitterparameter b der Einheitszelle mit $(3.9 \pm 0.2) \text{ nm}$ für beide Systeme deutlich geringer ist. Der Grund hierfür liegt in der Verzahnung der Alkoxyketten benachbarter Stränge; es besteht dieses Mal also eine tatsächliche, direkte intermolekulare Wechselwirkung

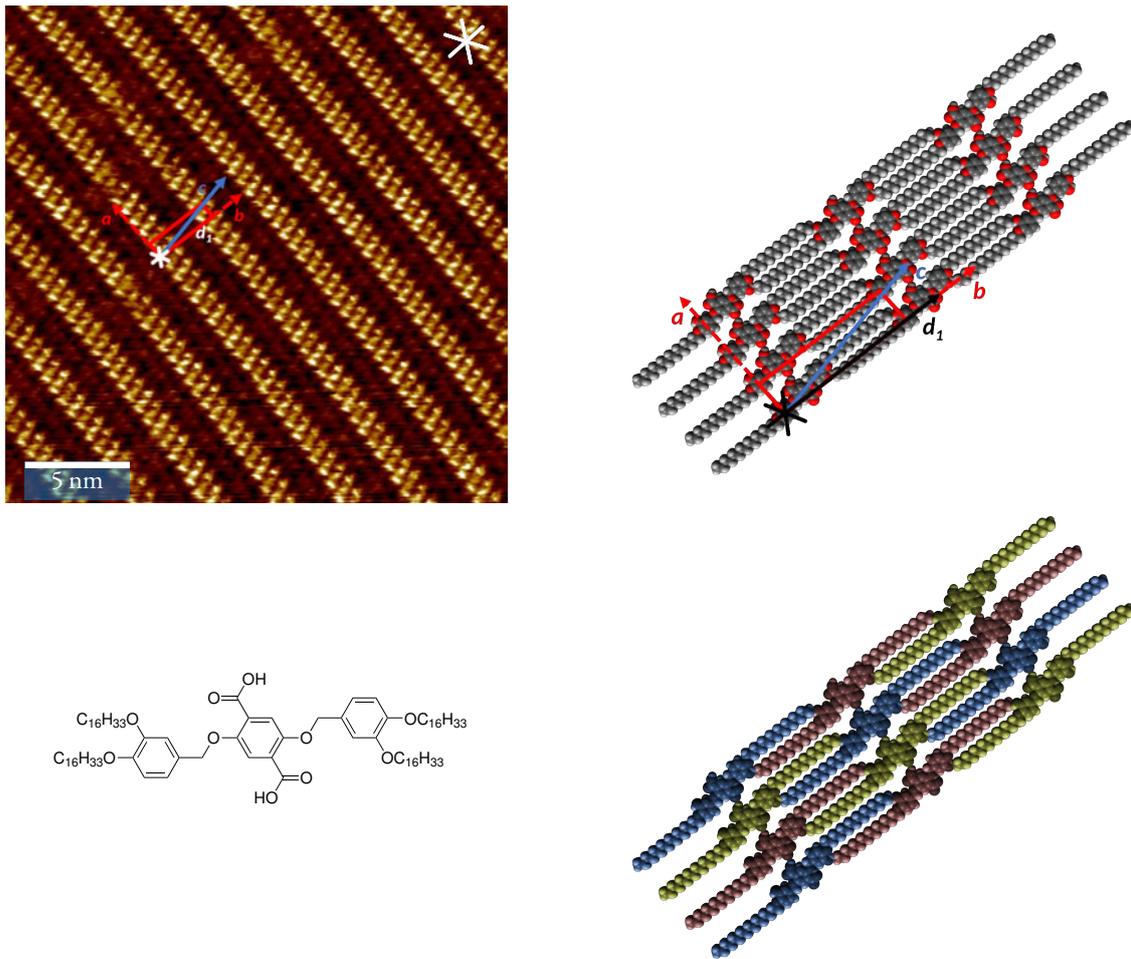


Abbildung 4.9: STM-Bild und -Modell von Verbindung 7. $24.0 \times 24.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.70 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 30 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (1.0 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (3.9 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (86 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{c}) = (13 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = (26 \pm 2)^\circ$.

zwischen benachbarten Strängen in einer ABAB-Verzahnung (gut zu erkennen in den farbigen Modellen der Abbildungen 4.8 und 4.9). In der Oberflächenparkettierung von **6** sind deutliche Defekte und in der von **7** ein kleinerer Defekt sichtbar, die von zersetzten Molekülen stammen könnten, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

Interessanterweise adsorbieren aufgrund der Verzahnung bei den Verbindungen **6** und **7**, wie auch schon bei Verbindung **5**, nicht alle Alkoxyketten, obwohl diese nur vier anstelle von sechs Alkoxyketten tragen. Das scheint im ersten Moment irritierend, ist der eben noch als limitierende genannte Gitterparameter in \vec{a} -Richtung mit $(1.0 \pm 0.2) \text{ nm}$ für **6** und **7** sogar unwesentlich größer als der von **5** mit $(0.9 \pm 0.2) \text{ nm}$. Durch die ABAB-Interdigitierung der Alkoxyketten mit den benachbarten Reihen müssen anders als bei **5** auch die Ketten eines Moleküls des anderen Strangs auf der gleichen Länge a untergebracht werden. Das führt dazu, dass effektiv nur noch zwei Ketten pro Molekül auf der Oberfläche adsorbieren können. Dieses Problem könnte umgangen werden, wenn die Ketten nicht interdigitieren würden, sondern so wie bei **5** der Abstand zwischen zwei Strängen aufgeweitet würde und so genug Platz für zwei parallel

nebeneinander liegende Reihen an Alkylketten zwischen zwei Rückgratsträngen wäre. Interessanterweise passiert dies nicht. Aufschluss über dieses Phänomen kann eine Analyse des Bedeckungsgrades innerhalb der Domäne bringen.

Bei der Betrachtung der Oberflächenbedeckung zeigen die STM-Bilder aller Terephthalsäuren großflächig bedeckte Oberflächen. Wird jedoch der Flächeninhalt der Einheitszellen* (**5** = 5.0 nm² vs. **6** = 3.8 nm² vs. **7** = 3.9 nm²) verglichen, so wird ersichtlich, dass durch die Verzahnung bei **6** und **7** mehr Moleküle pro Fläche auf dem Substrat untergebracht werden können (vgl. Tabelle A.1 im Anhang). Gleichzeitig sinkt der Anteil an Fläche, der durch Alkylketten bedeckt wird, im Vergleich zu dem von dem aromatischen Rückgrat bedeckten Oberflächenanteil. Dadurch sinkt zwar die Anzahl der van-der-Waals-Wechselwirkungen pro Molekül zur Oberfläche, innerhalb der Monolage nimmt die Stabilisierung bei **6** und **7** jedoch stark zu, da die Moleküle in der Monolage nun direkt über intermolekulare Wechselwirkungen „verbunden“ sind. Zugunsten einer höheren Stabilisierung der 2D-kristallinen Monolage durch die erhöhte Anzahl intermolekularer Wechselwirkungen wird also eine verringerte Adsorbat–Oberflächen-Wechselwirkung pro Molekül in Kauf genommen. Bezogen auf die Gesamtwechselwirkungen, die pro Fläche zur Oberfläche auftreten, müssten diese aber sogar höher sein.

Die Ergebnisse, die wir bei den Terephthalsäurederivaten **5**, **6** und **7** beobachtet haben, sind in Übereinstimmung mit den bereits bekannten STM-Untersuchungen ähnlicher Systeme aus der Literatur.^[50,54,55] So konnte zum Beispiel für freie Terephthalsäuren an der HOPG/Lösungsmittel-Grenzfläche ebenfalls eine lineare Anordnung in Strängen beobachtet werden, bei der die einzelnen Moleküle über die Säurefunktionen verknüpft sind.^[54] Werden in 2,5-Position längere Alkoxyketten angebracht, also in der gleichen Position, in der sich auch unsere alkoxysubstituierten Arylbausteine befinden, so finden diese zwischen den Strängen von Terephthalsäuren auf der Oberfläche Platz.^[55]

4.2.2 Terephthalsäurediethylester

Interessant war es nun zu sehen, was passiert, wenn die dominierenden intermolekularen Wechselwirkungen, die Wasserstoffbrückenbindungen, „abgeschaltet“ werden, was leicht durch das Verestern der Säurefunktionen erreicht werden kann. In den Parkettierungsmustern der Terephthalsäurediethylester (**8**, **9** und **10**) (siehe zweite Reihe in Abbildung 4.5) ist keine einheitliche Anordnung über alle drei Verbindungen hinweg mehr erkennbar. Stattdessen ist das Oberflächenmuster nun maßgeblich abhängig von dem Substitutionsmuster an den Arylbausteinen. Bei den Verbindungen **8** und **9** führt dies zu einem Muster, bei dem die Moleküle ebenfalls in Reihen angeordnet sind, allerdings in einer „head-to-head“-Anordnung, wie sie in Abbildung 4.6b schematisch dargestellt ist. Durch den Wegfall der Säurefunktionen gibt es keine Triebkraft mehr für eine „side-by-side“-Anordnung. Ester **10** stellt hier einen Spezialfall dar,

* Bezogen auf die untersuchten Domänen.

der eine gestörte „side-by-side“-Anordnung zeigt, ähnlich der, die schon bei den Verbindungen **6** und **7** zu sehen war, aber mit Unregelmäßigkeiten, deren Ursache später untersucht wird.

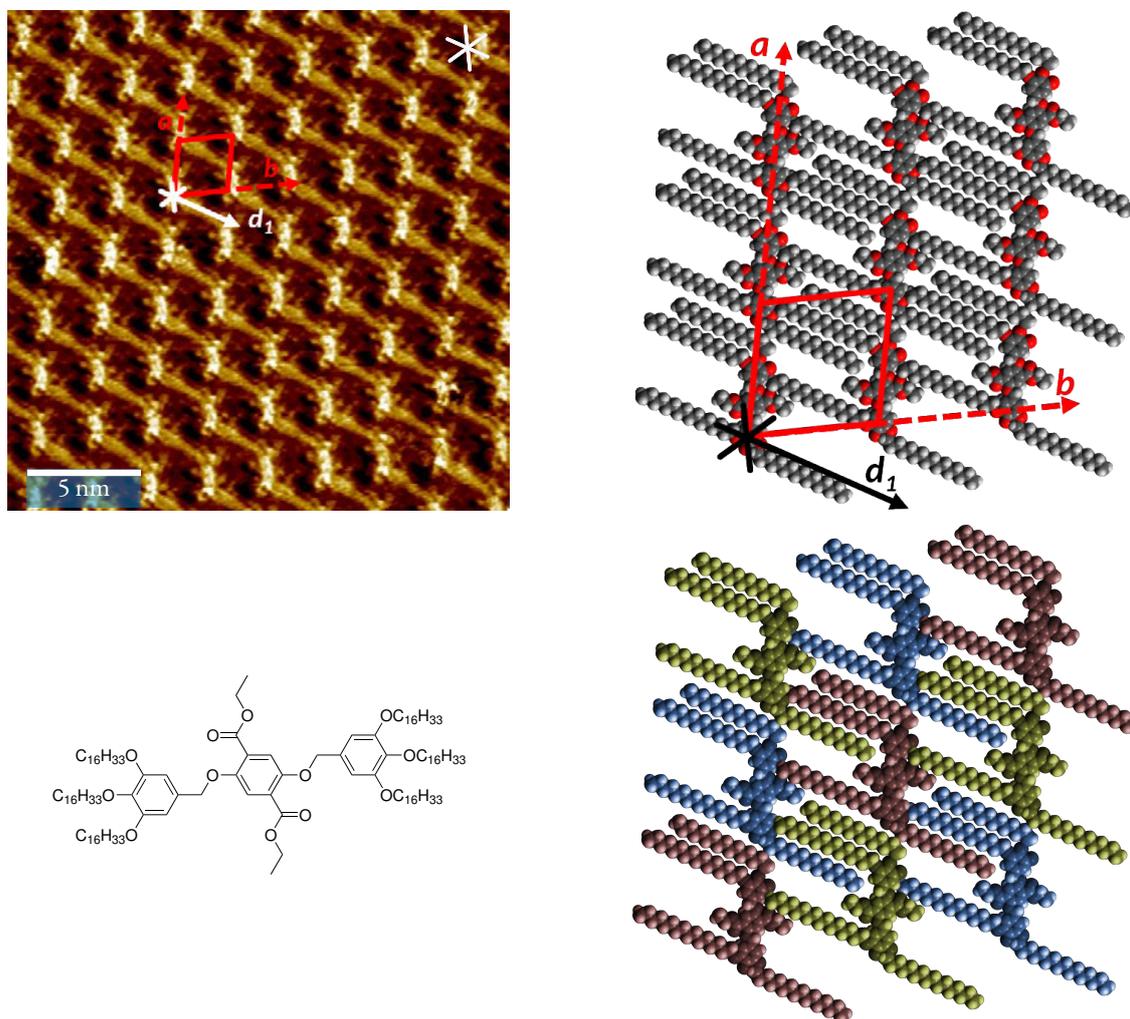


Abbildung 4.10: STM-Bild und -Modell von Verbindung **8**. $22.1 \times 22.1 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.60 \text{ V}$, $I_T = 10 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (2.6 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (2.6 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (79 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{c}) = (0 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = (30 \pm 2)^\circ$.

Zunächst soll auf die „head-to-head“-Anordnung von **8** und **9** (Abbildungen 4.10 und 4.11) eingegangen werden. Durch die Längsanordnung ist orthogonal zu der Achse der Arylsysteme, also zwischen den hellen Strängen im STM-Bild, mehr Platz in \vec{d} -Achsenrichtung pro Molekül vorhanden. Anders als bei der „side-by-side“-Anordnung erlaubt diese Anordnung die Adsorption aller Ketten auf der Oberfläche und somit die van-der-Waals-Wechselwirkungen zu der Oberfläche zu maximieren. Bezogen auf die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen von den freien Säuren **5**, **6** und **7** lässt sich also sagen, dass diese in Summe die bei der bei **5**, **6** und **7** auftretenden „side-by-side“-Anordnung fehlenden van-der-Waals-Wechselwirkungen von zwei Ketten pro Molekül kompensieren, oder sogar maßgeblich überwiegen, da wir die „head-to-head“-Anordnung dort gar nicht beobachten.

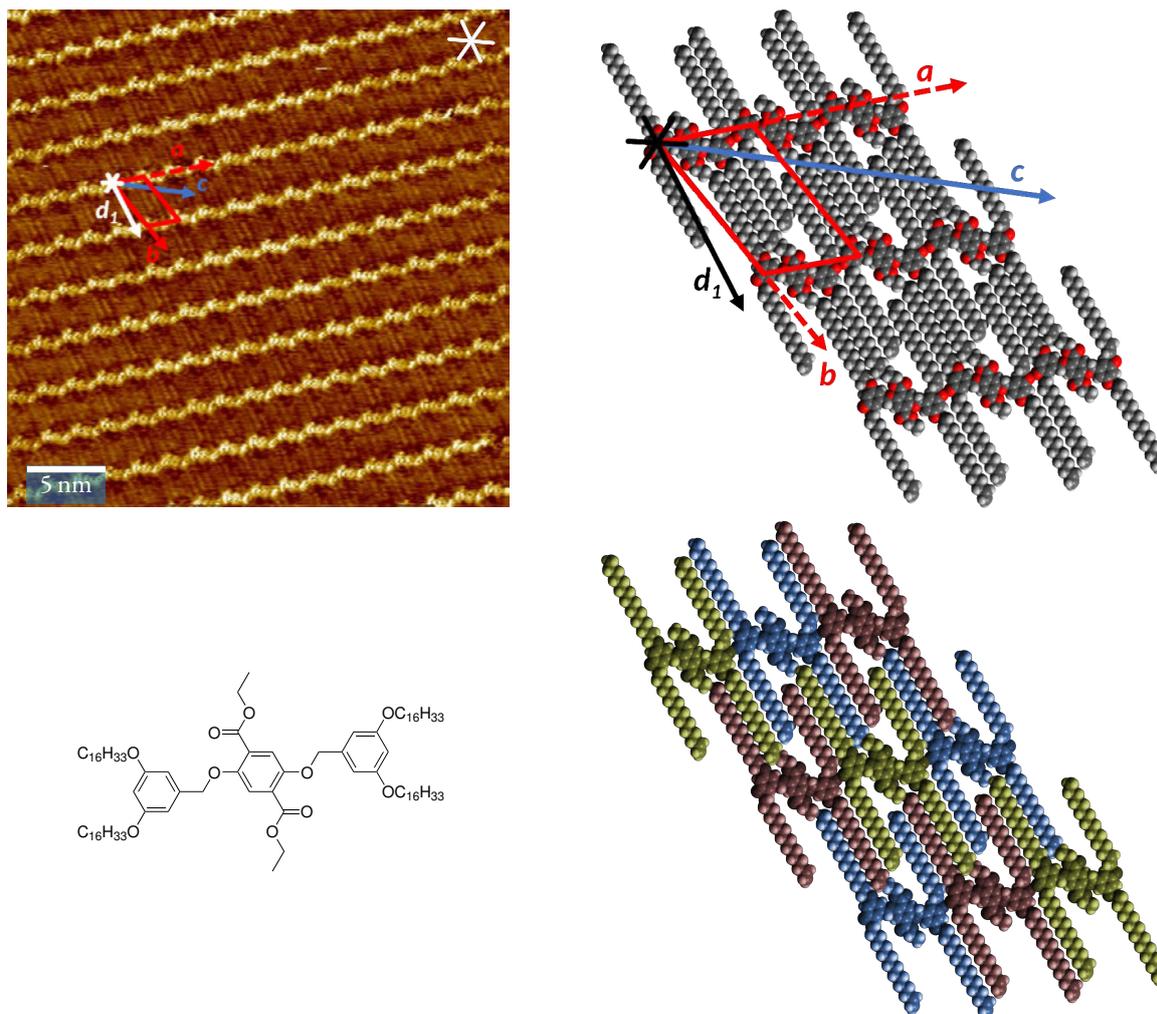


Abbildung 4.11: STM-Bild und -Modell von Verbindung **9**. $32.0 \times 32.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.80 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 30 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (1.9 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (2.6 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (61 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{c}) = (161 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = (12 \pm 2)^\circ$.

In dem Parkettierungsmuster von **8** (Abbildung 4.10) ist die Reihenbildung in der „head-to-head“-Anordnung weniger offensichtlich als bei dem von **9** (Abbildung 4.11). Durch die Alkoxyketten in *para*-Position zum Ether ist ein direkter Kontakt zwischen den beiden Arylsystemen jedoch nicht möglich. So erscheint die helle Linie der Rückgrate im STM-Bild unterbrochen und die Moleküle voneinander isoliert. In Wahrheit liegt je eine zur Seite abknickende Alkoxykette zwischen den im Kontrastbild heller erscheinenden Rückgraten.

Eine Ausnahme zeigt sich in der selbstassemblierten Monolage von **10** (Abbildung 4.12). Hier liegt wieder die von den Terephthalsäuren bekannte „side-by-side“-Anordnung vor – allerdings mit Unregelmäßigkeiten, die zu einer ungewöhnlichen aperiodischen Parkettierung führen. Jedes zweite bis fünfte Molekül einer Reihe liegt verkippt, sodass der „Gitterparameter“* entlang dieser Reihe vergrößert wird. Dies ermöglicht das Ablegen nahezu aller Alkoxyketten auf der Oberfläche mit Ausnahme der Ketten der verkippten

* Es ist streng genommen nicht korrekt, bei einer aperiodischen Anordnung von einem „Gitterparameter“ zu sprechen.

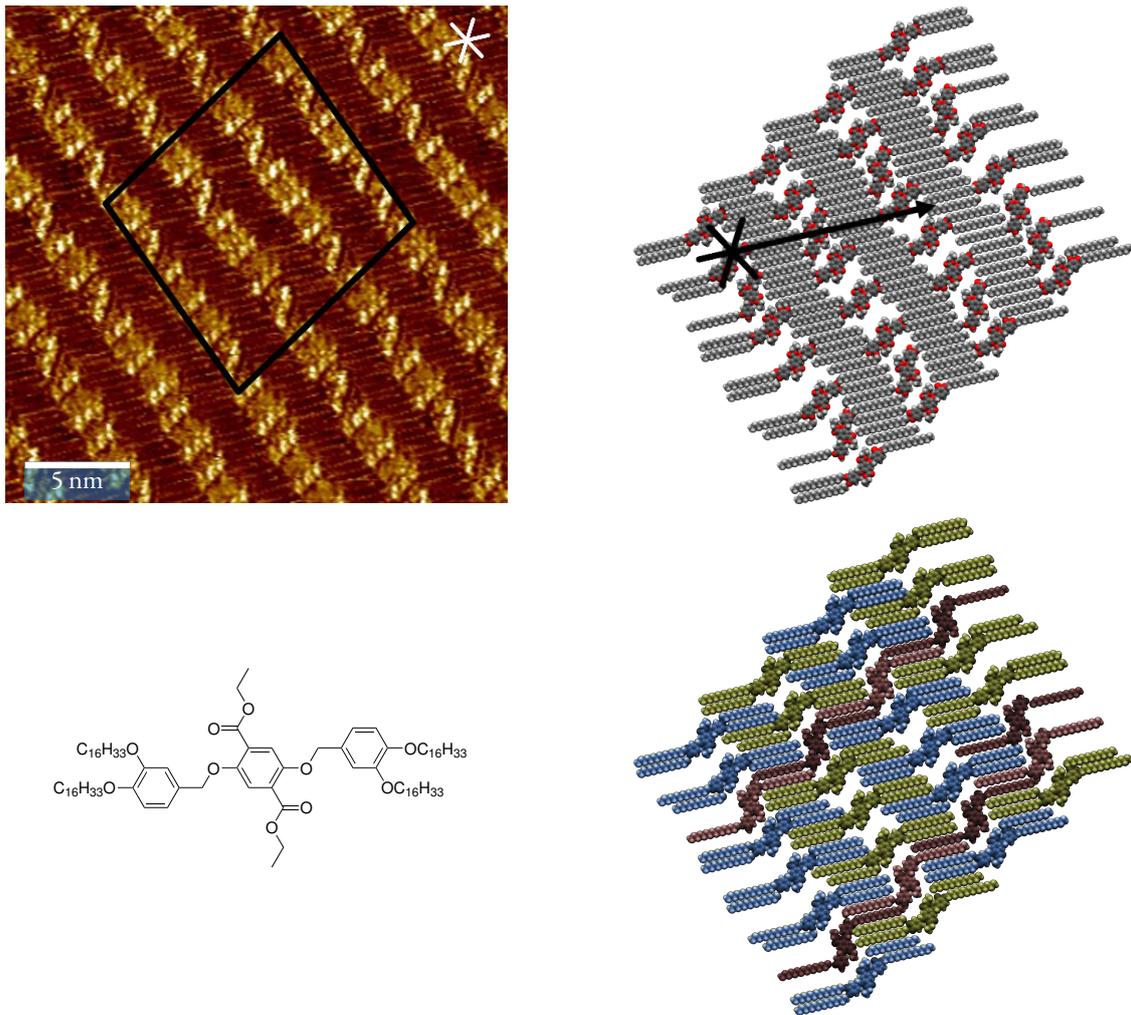


Abbildung 4.12: STM-Bild und -Modell von Verbindung **10**. $24.0 \times 24.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.70 \text{ V}$, $I_T = 60 \text{ pA}$. Es ist keine Einheitszelle definierbar. Die verkippten Moleküle sind im farbigen Modell rot hervorgehoben.

Moleküle selbst, bei denen nur zwei von vier Ketten adsorbieren. Im Modell in Abbildung 4.12 sind die verkippten Moleküle rot hervorgehoben (nebeneinander liegende Moleküle zum besseren Kontrast in zwei verschiedenen Rottönen). Bei dem Terephthalsäureanalogon **7** konnten durch die durch die Wasserstoffbrückenbindungen erzwungene „side-by-side“-Anordnung bei allen Molekülen nur zwei Ketten adsorbieren. Das Verkippen einzelner Moleküle weitet den Gitterparameter \vec{a} bei Verbindung **10** genügend auf, um den Platz für die zusätzliche Adsorption zu schaffen.

Das Parkettierungsmuster von **10** deutet darauf hin, dass die „side-by-side“-Anordnung auch ohne den Zwang durch starke Wasserstoffbrückenbindungen bevorzugt sein kann, wenn genügend Platz für die Adsorption der Alkoxyketten vorhanden ist. Es wäre interessant zu untersuchen, ob die „side-by-side“-Anordnung wieder beobachtet wird, wenn die Anzahl der Alkoxyketten pro Molekül weiter reduziert würde, indem beispielsweise ein monoalkoxysubstituierter Arylbaustein verwendet würde. Das in der Literatur bereits untersuchte Parkettierungsmuster der 2,5-Bis(dodecyloxy)terephthalsäure auf HOPG hat gezeigt,

dass eine Adsorption aller Alkylketten und deren Verzahnung in der „side-by-side“-Anordnung möglich ist.^[55] Interessant wäre es zu sehen, ob diese Anordnung auch mit monoalkoxysubstituierten Arylbau-
steinen erreicht werden kann und ob diese auch dann erhalten bleibt, wenn die Carbonsäurefunktionen
verestert werden.

4.2.3 Benzoessäuren

Bei den Terephthalsäuren **5**, **6** und **7** konnten durch die Wasserstoffbrückenbindungen Anordnungen
entlang dieser in Reihen beobachtet werden. Auf diese Weise konnte jedes einzelne Molekül zu seinen
beiden direkten Nachbarn starke intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden. Bei den Terephthalsäure-
diestern **8**, **9** und **10** ist die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen komplett
unterbunden, was zu teilweise fundamental abweichenden selbstassemblierten Monolagen führte. Nun

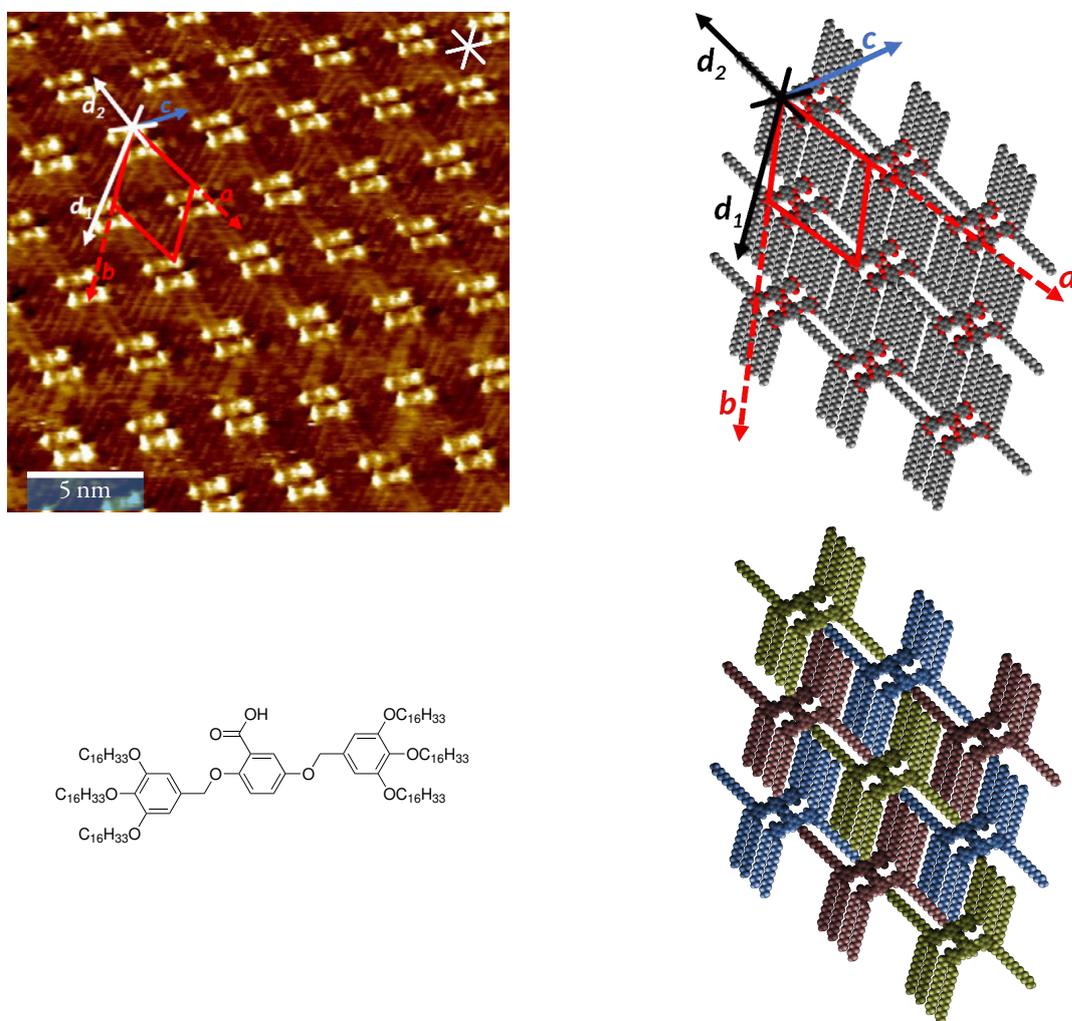


Abbildung 4.13: STM-Bild und -Modell von Verbindung **11**. $21.6 \times 21.6 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit:
 $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.9 \text{ V}$, $I_T = 15 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (3.5 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b =$
 $(3.9 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (61 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{c}) = (61 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = (8 \pm 2)^\circ$.

drängte sich die Frage auf, wie sich die Selbstorganisation verhält, wenn nur eine der beiden Wasserstoffbrückenbindungen unterbunden wird. Anstelle einer einseitigen Veresterung der Terephthalsäuren haben wir uns dazu entschieden, 2,5-Dihydroxybenzoesäure als neuen Zentralbaustein zu verwenden, der nur einseitig eine Carbonsäurefunktion trägt, sodass der Aufbau einer Wasserstoffbrückenbindung nur zu einer Seite hin möglich ist.

Die dritte Reihe der Abbildung 4.5 zeigt, dass die Benzoesäuren **11**, **12** und **13** keine Stränge bilden. Dennoch wird die nun begrenzte Möglichkeit genutzt, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden: jeweils zwei Moleküle bilden ein über eine Wasserstoffbrückenbindung verknüpftes Dimer.

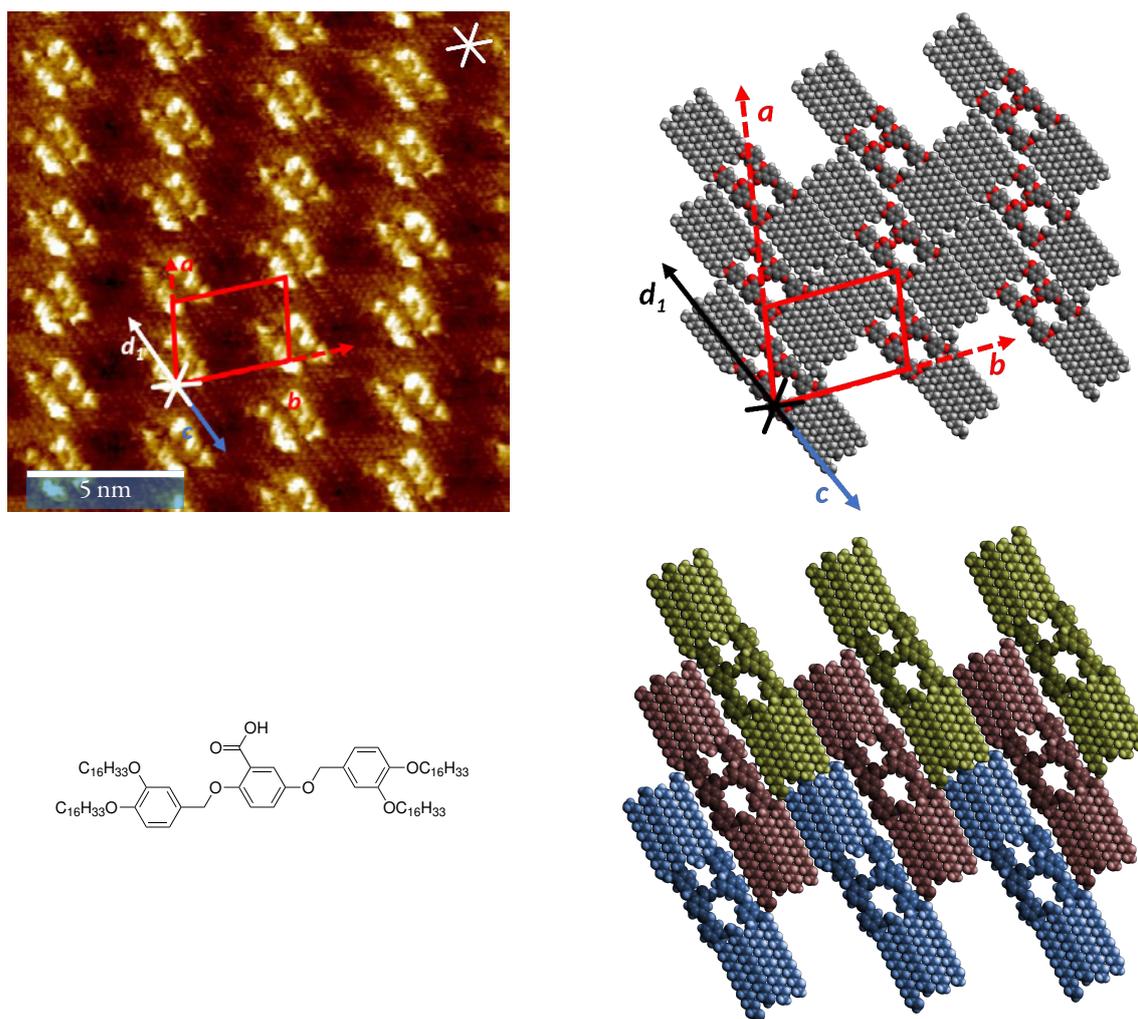


Abbildung 4.14: STM-Bild und -Modell von Verbindung **13**. $16.0 \times 16.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -1.1 \text{ V}$, $I_T = 90 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (2.5 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (3.8 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (78 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{c}) = (64 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = (37 \pm 2)^\circ$.

Dank der guten Auflösung des STM-Bildes von **11** (Abbildung 4.13) lassen sich die einzelnen Arylsysteme identifizieren und die genauen Positionen der Alkoxyketten bestimmen, sodass wir in der Lage sind, zu erkennen, dass die Ketten hier in zwei verschiedenen Orientierungen auf der Oberfläche adsorbieren. Pro Molekül **11** adsorbieren vier der sechs Ketten in eine Richtung, während sich eine in einem 60° -Winkel

dazu ausrichtet. Für die sechste Kette des Moleküls, die in die überstehende Lösung zeigt und so auf dem STM-Bild nicht zu sehen ist, ist kein Platz auf der Oberfläche.

Auch die Monolage von Verbindung **13** (Abbildung 4.14), die ausnahmsweise aus einer höher konzentrierten Lösung ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) abgeschieden werden musste, da sonst keine Domänen beobachtet werden konnten, konnte mit einer guten Auflösung aufgenommen werden. Im Gegensatz zu Verbindung **11** trägt **13** nur vier Alkoxyketten, die dann auch alle auf der Oberfläche Platz finden und parallel zueinander in einer Ausrichtung adsorbieren können. Eine weitere Besonderheit von Verbindung **13** ist, dass die Rückgrate anders als bei den Verbindungen **11** und **12** gegenüber dem Gittervektor \vec{a} verdreht sind, sodass es auch möglich ist, die Alkoxykette in 4-Position zu adsorbieren, ohne den Abstand zwischen den Rückgraten aufzuweiten. Dadurch ist der Gitterparameter in \vec{a} -Achsenrichtung um circa einen Nanometer kleiner als der von **11**, wodurch die einzelnen Moleküle sehr kompakt angeordnet werden können (vgl. Tabelle A.1 im Anhang).

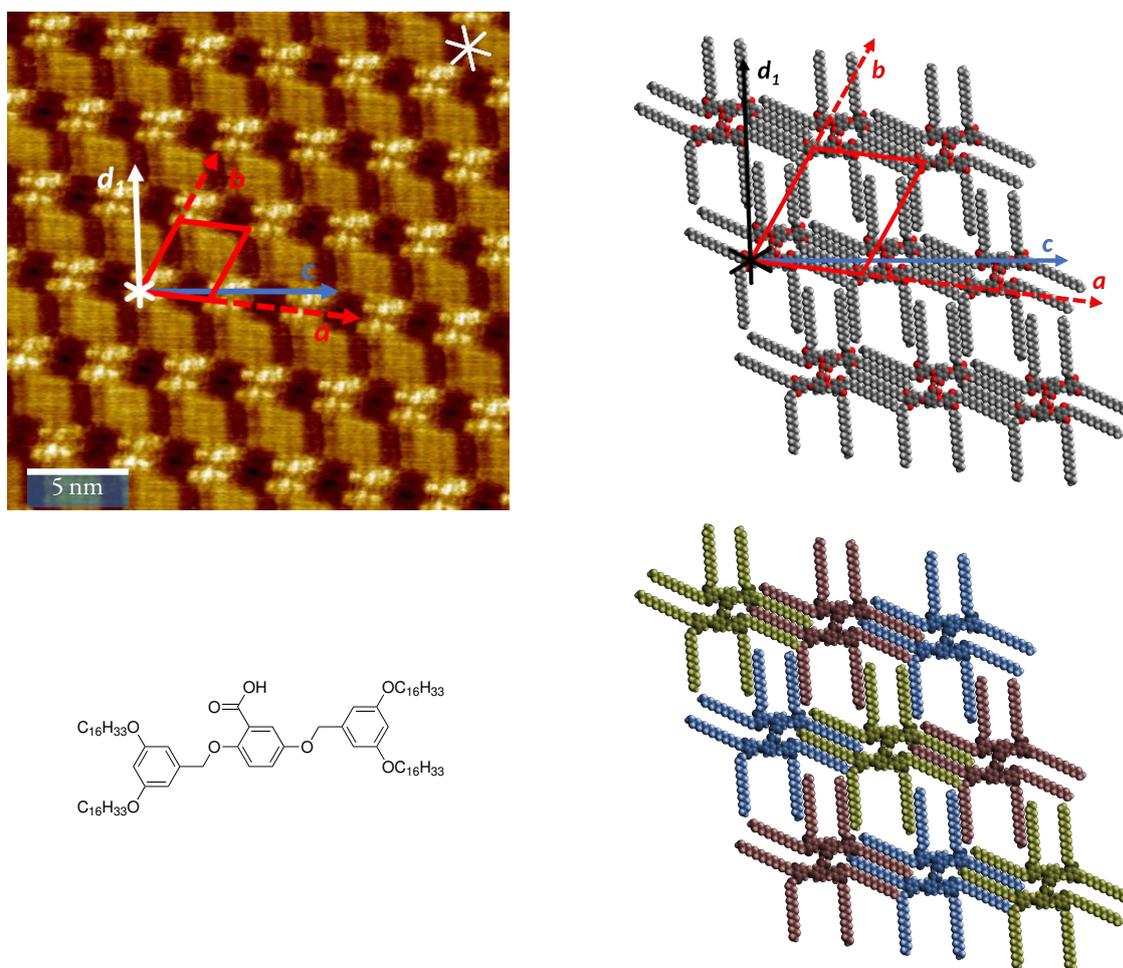


Abbildung 4.15: STM-Bild und -Modell von Verbindung **12**. $24.8 \times 24.8 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.4 \text{ V}$, $I_T = 39 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (4.4 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (3.8 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (66 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{c}) = (7 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{d}_1) = (33 \pm 2)^\circ$.

Die Monolage von Verbindung **12** (Abbildung 4.15) ist wesentlich weniger dicht gepackt. Das Modell der Parkettierung zeigt größere Poren. Im direkten Vergleich mit dem Terephthalsäureanalogon **6** zeigt sich allerdings, dass bei **12** alle Ketten auf der Oberfläche Platz finden. Verglichen mit dem Terephthalsäurediester **9** mit dem gleichen alkoxysubstituierten Arylbaustein, der in der „head-to-head“-Anordnung ebenfalls mit allen Ketten auf der Oberfläche adsorbieren kann, wird durch die Anordnung in Dimeren für die freie Benzoesäure **12** eine weniger dichte Packung erreicht.

Hier sieht man meiner Meinung nach am deutlichsten, wie ausgeprägt der Effekt der Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zu dem der intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkoxyketten untereinander und zu dem Substrat HOPG ist. Am dichtesten gepackt werden kann das Molekül **9** in der „head-to-head“-Anordnung, wodurch die van-der-Waals-Wechselwirkungen untereinander und zu HOPG maximiert werden. Sobald aber die Möglichkeit besteht, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, wird dies auch während des Selbstsortierungsprozesses genutzt. Selbst wenn dies, wie im Falle der Benzoesäure **12**, bedeutet, dass die Packung weniger dicht ist und Poren entstehen. Kann noch eine weitere Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet werden (Terephthalsäureverbindung **6**), wird dies gegenüber der Adsorption aller Alkoxyketten bevorzugt und der damit einhergehende Verlust der van-der-Waals-Wechselwirkungen zum Substrat in Kauf genommen.

4.2.4 Benzoesäureethylester

Analog zu den Terephthalsäuren stellt sich auch hier abschließend die Frage, was passiert, wenn die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Benzoesäuren durch eine Veresterung gänzlich unterbunden wird. Es wurde erwartet, dass die Parkettierungen ähnlich denen der Terephthalsäurediester sind, die ebenfalls keine Möglichkeit besitzen, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Die Benzoesäureester **14**, **15** und **16** sind in der vierten Reihe der Abbildung 4.5 gezeigt. Dabei bilden **14** und **15** (Abbildungen 4.16 und 4.17) tatsächlich eine zu den Terephthalsäurediestern **8** und **9** ganz ähnliche „head-to-head“-Anordnung. Nicht nur die Anordnung der Rückgrate sondern auch die Gitterparameter ähneln sich, die für **14** und **8** sind sogar innerhalb der Messungenauigkeit identisch, und für **15** und **9** unterscheiden sie sich nur im Winkel zwischen \vec{a} und \vec{b} . Anders als bei dem Terephthalsäurediester **8** können in unserem Modell nicht nur vier sondern alle sechs Alkoxyketten des Benzoesäureesters **14** adsorbieren. Der Grund liegt hier zum einen in der fehlenden zweiten Ethylesterfunktion, wodurch etwas mehr Platz auf der Oberfläche geschaffen wird, den eine weitere Alkoxykette belegen kann, und einem geringfügigen Unterschied im Winkel der Alkoxyketten relativ zu den Rückgraten. Die Anzahl und die Konformation der adsorbierten Ketten auf der Oberfläche bleibt bei **15** im Vergleich zu **9** gleich. Die beiden beobachteten selbstassemblierten Monolagen der Benzoesäureester **14** und **15** sind in hoher Übereinstimmung mit unseren Erwartungen auf Basis der STM-Bilder der entsprechenden Terephthalsäurediester.

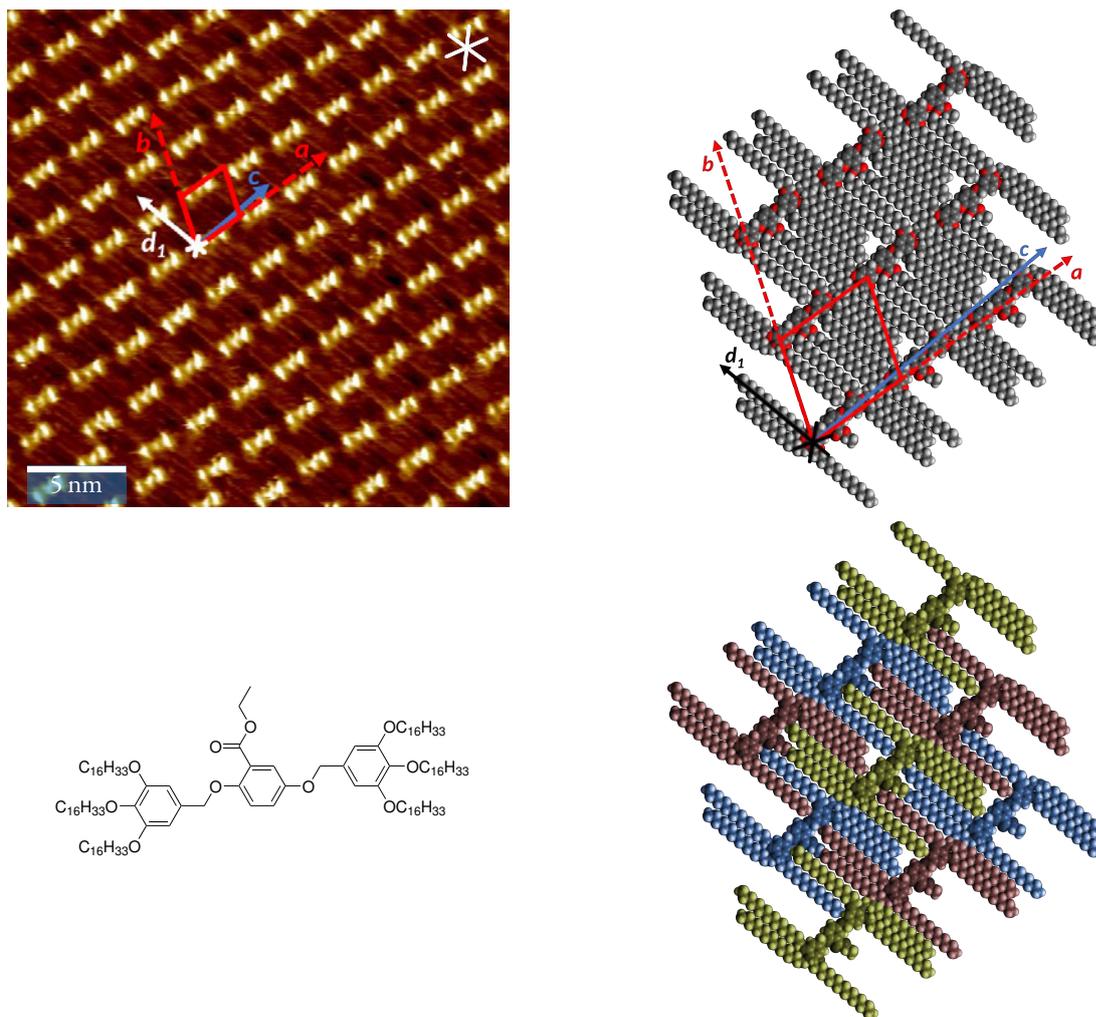


Abbildung 4.16: STM-Bild und -Modell von Verbindung **14**. $25.4 \times 25.4 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.7 \text{ V}$, $I_T = 19 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (2.6 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (2.6 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (72 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{c}) = (5 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = (32 \pm 2)^\circ$. In der unteren linken Ecke der Aufnahme ist ein leichter Versatz der Moleküle erkennbar, was auf eine neue Domäne schließen lässt.

Lediglich der Benzoessäureester mit den 3,4-disubstituierten Arylbausteinen (Verbindung **16**; Abbildung 4.18) fällt, wie auch schon sein Terephthalsäurediethylester-Analogon (Verbindung **10**), aus der Reihe. Hier zeigt sich eine unerwartete Doppelreihenordnung, die eher für die freien Säuren zu erwarten gewesen wäre. Bei genauerer Betrachtung des STM-Bildes und der Gitterparameter zeigt sich jedoch, dass der Abstand zwischen zwei unmittelbar benachbarten Molekülen größer ist als für eine über Wasserstoffbrückenbindung verknüpfte Dimer-Struktur, sodass hier sogar noch genügend Platz für eine Alkoxykette ist. Eine mögliche Erklärung für diese überraschende Anordnung könnte in der im Vergleich zu den anderen Benzoessäureethylestern um einen Faktor zehn höhere Konzentration der Probe liegen. Bei der Bildung der selbstassemblierten Monolage könnte dies zu der dichteren Packung und einer höheren Oberflächenbedeckung führen. Bei dieser Anordnung finden erneut nicht alle Ketten auf der Oberfläche Platz, sodass eine Alkoxykette pro Molekül in die Lösung zeigt. Die Packung ist mit einer Oberfläche von

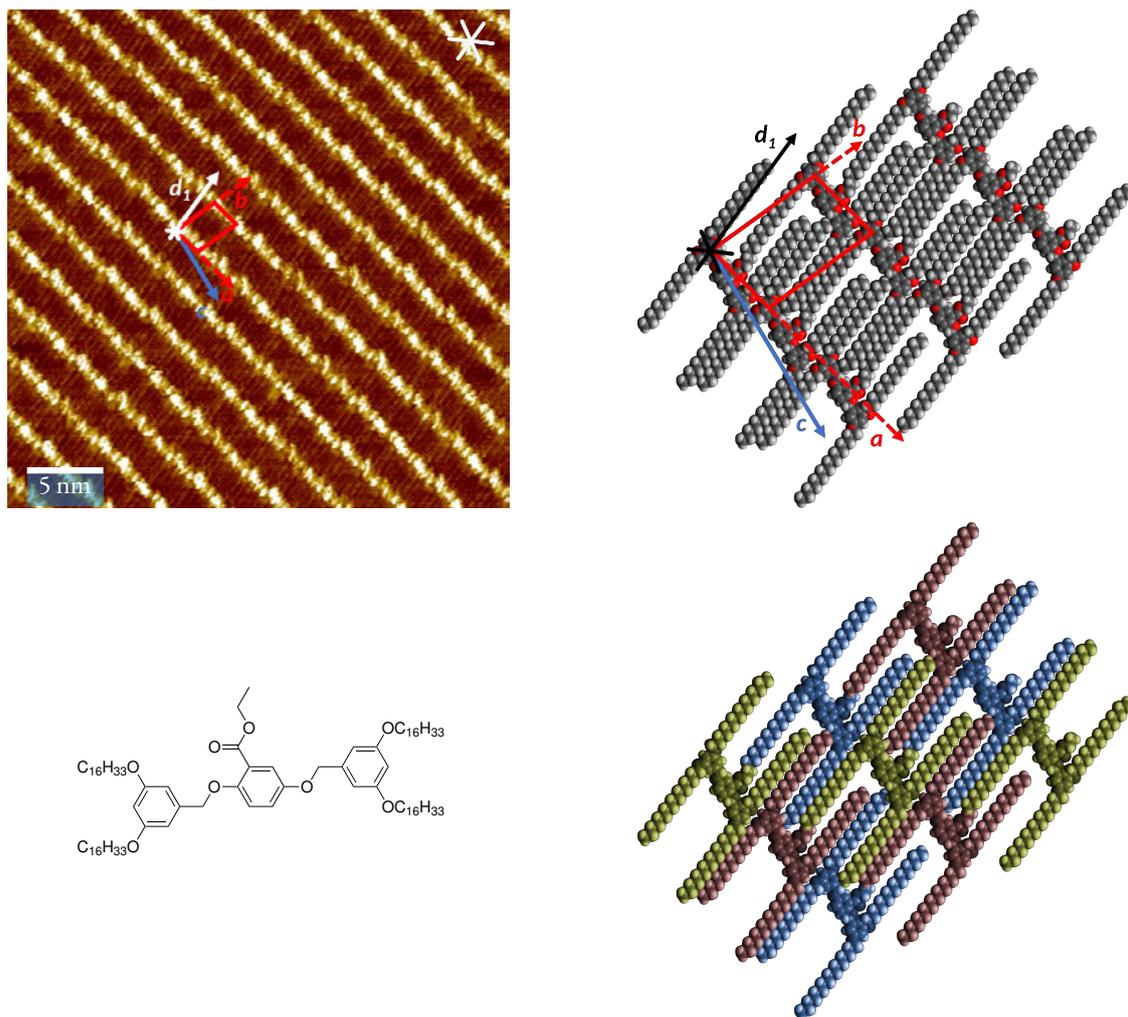


Abbildung 4.17: STM-Bild und -Modell von Verbindung **15**. $33.0 \times 33.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.8 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 20 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (1.8 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (2.8 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (79 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{c}) = (18 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = (13 \pm 2)^\circ$.

4.2 nm^2 pro Molekül sehr dicht (vgl. Tabelle A.1 im Anhang).

Während bei den Benzoesäuren die Ausrichtung der Carbonylgruppe durch die dimere Anordnung genau festgelegt war, ist die Lage der Estergruppen bei den Benzoesäureestern nur für die Parkettierung von **16** eindeutig bestimmbar. Obwohl die Estergruppen an sich im STM-Bild aufgrund der Auflösung nicht direkt sichtbar sind, kann mit Hilfe des Modells und der Gitterparameter auf die tatsächliche Anordnung geschlossen werden: Durch die parallel zu den Rückgraten liegenden Alkoxyketten ist zwischen den „Schein-Dimeren“ kein Platz für die Estergruppen, sodass nur die in Abbildung 4.18 gezeigte Anordnung nach außen weg von den Rückgratreihen möglich ist. Erwähnenswert an dieser Stelle ist, dass wir in weiteren STM-Aufnahmen dieser Verbindung angrenzende zueinander enantiomere Domänen der beiden denkbaren homochiralen Anordnungen beobachtet haben (vgl. Abbildung A.12c im Anhang). Hervorgerufen wird die Chiralität der an sich achiralen Moleküle durch die Adsorption an der Oberfläche.

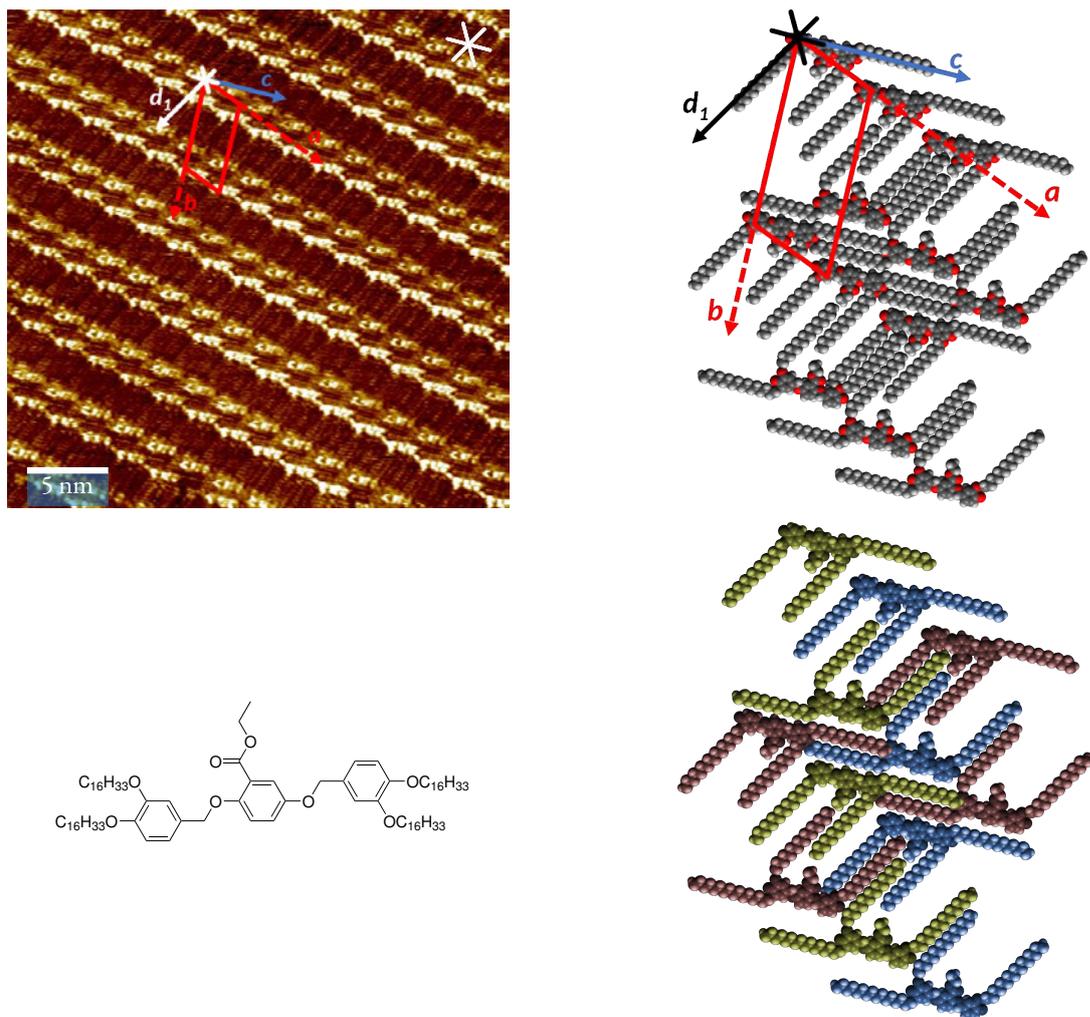


Abbildung 4.18: STM-Bild und -Modell von Verbindung **16**. $30.5 \times 30.5 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.9 \text{ V}$, $I_T = 60 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (2.2 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (4.9 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (67 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{c}) = (22 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = (30 \pm 2)^\circ$.

Für die Strukturen **14** und **15** ist die Lage der Estergruppen dagegen nicht eindeutig bestimmbar. Die in den Modellen in den Abbildungen 4.16 und 4.17 gezeigten Anordnungen sind jeweils nur eine Möglichkeit. Das Modell würde aber auch die Drehung einzelner oder auch beliebig vieler Moleküle um 180° um die Rotationsachse senkrecht zur Oberfläche zulassen, wodurch die Estergruppen entsprechender Moleküle in die entgegengesetzte Richtung orientiert wären (vgl. Abbildung 4.19a). Auch wenn wir es nicht beobachten konnten, so ist auch hier wie bei Verbindung **16** eine Adsorption des Rückgrates von der „Vorder-“ bzw. „Rückseite“ möglich, wodurch wieder zwei zueinander spiegelbildliche homochirale Domänen entstehen würden. Dadurch, dass einzelne Moleküle um 180° verdreht sein können, kommen zusätzlich zu diesen beiden Varianten eine in der Theorie unendliche Anzahl* von weniger geordneten Parkettierungen in Frage. Eine Rotation des mittleren Arylsystems alleine, bei der die Estergruppe die Ausrichtung wechselt,†

* Die Zahl der möglichen Permutationen wird durch die Anzahl der Gesamtmoleküle in der Domäne begrenzt.

† Es entsteht ein neues Konformationsisomer des Moleküls in Lösung, welches durch Adsorption an die Oberfläche zu einem neuen Stereoisomer wird.

ist allerdings nicht möglich, da die Position, die die Estergruppe dadurch auf der Oberfläche annehmen würde, bereits durch Alkoxyketten des benachbarten Moleküls blockiert ist. Abbildung 4.19b zeigt dies schematisch für Verbindung **14**.

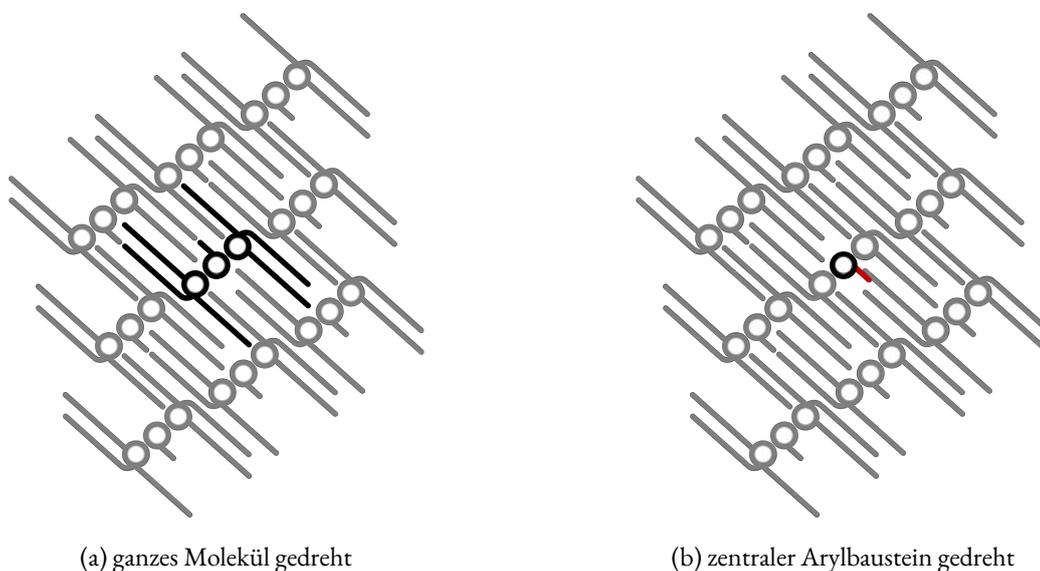


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung der Oberflächenparkettierung von **14**. (a) Beliebige Moleküle innerhalb der Parkettierung können um 180° an der Rotationsachse senkrecht zur Oberfläche gedreht werden, wodurch die Estergruppe die Orientierung ändert. (b) Die Rotation der mittleren Arylgruppe um 180° entlang der Einfachbindungen zu den benachbarten Arylbausteinen führt zu einem Konformationsisomer, das nicht mehr in der im experimentellen STM-Bild beobachteten Parkettierung (vgl. Abbildung 4.16) auf der Oberfläche adsorbieren könnte.

4.3 Anmerkungen zu den Ergebnissen und weitere durchgeführte Untersuchungen

Für die in Abschnitt 4.2 präsentierte systematische Übersicht an mit alkoxysubstituierten Arylbausteinen versehenen Terephthal- und Benzoesäuren sowie deren Ethylestern haben wir versucht, die externen Parameter, wie das Lösungsmittel, die Konzentration und die Probenvorbereitung für eine bessere Vergleichbarkeit möglichst identisch zu lassen. Dem aufmerksamen Leser wird aufgefallen sein, dass die Konzentration in wenigen Fällen von den sonst üblichen $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ abweicht. Für den Fall von Abweichungen lag dies daran, dass bei dieser Konzentration entweder keine Monolage unter dem Rastertunnelmikroskop beobachtet werden konnte oder aber die Löslichkeit der Probe zu gering war.

In weiteren Untersuchungen könnte auf Konzentrations- und/oder Lösungsmittelleffekte genauer eingegangen werden. Wir haben für ein paar wenige Verbindungen zusätzliche Experimente in 1-Phenyl-octan

(PHO) durchgeführt. Diese STM-Bilder sind im Anhang A.1 aufgeführt, unterscheiden sich jedoch im Wesentlichen nicht von jenen in TCB, die in diesem Kapitel präsentiert wurden.

4.4 Fazit

Mit dieser kleinen Studie wollten wir den Effekt von Wasserstoffbrückenbindungen in Kombination mit dem Einfluss des Substitutionsmusters von alkoxy-substituierten Arylbausteinen auf das Adsorptionsverhalten auf HOPG systematisch untersuchen. Dazu haben wir drei verschieden substituierte Arylbausteine (**4a–c**) mit Mono- und Disäuren und deren Estern kombiniert. Dabei hat sich herausgestellt, dass intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen immer bevorzugt werden, auch wenn deshalb nicht alle Alkoxyketten auf der Oberfläche adsorbieren können oder die resultierende Packung weniger dicht ist. Intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkoxyketten innerhalb der Monolage bzw. CH- π -Wechselwirkungen zum unterliegenden Substrat (HOPG) sind also sehr viel weniger wichtig als intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die die Monolage besser stabilisieren.

Das Substitutionsmuster des alkoxy-substituierten Benzylbaustein ist das zweite strukturgebende Element für die Ordnung im 2D-Kristall. Dies kommt vor allem bei den Terephthalsäurediethylestern und Benzoesäureethylestern (zweite und vierte Reihe in Abbildung 4.5) deutlich zur Geltung. Die trisubstituierten Arylbausteine erweitern hier durch die Kette in 4-Position den Gitterparameter in \vec{a} -Achsenrichtung verglichen mit den 3,5-disubstituierten Arylbausteinen. Aber auch bei den Terephthalsäuren kann der Einfluss der mittleren Kette als Sekundärstruktureffekt beobachtet werden: Während bei Verbindung **6** (Abbildung 4.8) ein Verzahnen benachbarter Reihen möglich ist, ist dies bei der bei Verbindung **5** (Abbildung 4.7) nicht der Fall, was zu einem deutlich ausgedehnten Gitterparameter senkrecht zu der Reihenanzordnung (\vec{b} -Achsenrichtung) führt.

Der 3,4-disubstituierte Arylbaustein nimmt eine besondere Rolle ein. Hier sind die Oberflächenstrukturen sehr überraschend, wenn die freie Säurefunktion als strukturgebendes Element fehlt und so die Arylbausteine das Packungsmuster bestimmen (Verbindungen **10** und **16**). Die besondere Substitution verhindert ein direktes Interdigitieren der Ketten benachbarter Moleküle, da – wie auch schon beim trisubstituierten Baustein – nicht genügend Platz zwischen den zwei unmittelbar benachbarten Ketten ist. Gleichzeitig ist der Baustein durch die Disubstitution kompakter als sein trisubstituierter Verwandter. Damit ist die Voraussage und Erklärung der Oberflächenparkettierungen der STM-Bilder, in denen der 3,4-disubstituierte Arylbaustein strukturbestimmend ist, am herausforderndsten.

5 2,2'-Bipyridine

Im vorangegangenen Kapitel 4 wurde das Selbstorganisationsverhalten von weitgehend stäbchenförmig aufgebauten Molekülen an der fest/flüssig-Grenzfläche untersucht. Was ist aber nun, wenn von linearen, stäbchenförmigen („eindimensionalen“) zu monozyklischen („zweidimensionalen“) Teilchen gewechselt und deren Adsorptionsverhalten untersucht wird? In diesem Kapitel soll ein erster Ansatz dazu vorgestellt werden.

5.1 Makrozyklische Systeme auf Oberflächen

Jester et al. haben die Oberflächenparkettierung von verschiedenen, kovalent aufgebauten, organischen, zweidimensionalen Makrozyklen untersucht.^[19] Gemeinsam ist den Makrozyklen, dass sie alle ein einfaches geometrisches Grundgerüst besitzen (gleichseitige Dreiecke, Quadrate, regelmäßige Fünf- und Sechsecke), an dem für die Löslichkeit und Adsorption notwendige, nach außen zeigende Alkylketten angebracht sind, während das Innere des Makrozyklus leer bleibt. Dabei ist das Rückgrat, also der formgebende Zyklus, aus Phenyl-, Benzodithiophen- und Ethinyleinheiten aufgebaut, sodass dieses möglichst formstabil bleibt.

Die Dreiecke formen bei niedrigen Konzentrationen (10^{-6} M) honigwabenartige Netzwerke. Bei höheren Konzentrationen (10^{-5} M) ändert sich das Muster zu einer dichteren Packung. Molekulare Quadrate zeigen ein ähnliches Verhalten: Bei niedriger Konzentration (10^{-6} M) ordnen sie sich (leicht verzerrt) rautenförmig mit großen Zwischenräumen an. Bei höheren Konzentrationen (10^{-5} M) adsorbieren und verzahnen sich nur die Alkoxy substituenten von zwei der vier Seiten, wodurch eine dichtere Packung möglich wird (vgl. Abbildung 5.1). Sechsecke parkettieren hexagonal auf dem ebenfalls hexagonalen Graphen. Bei höheren Konzentrationen kollabiert das Rückgrat und zwei Ecken nach innen, sodass eine rechteckige Form entsteht. Eine komplette Oberflächenbedeckung durch regelmäßige Fünfecke ist geometrisch nicht möglich.^[20] Nichtsdestotrotz bildet sich eine Oberflächenparkettierung mit Fernordnung aus.^[19]

Bei den Quadraten zeigt sich ein weiteres interessantes Phänomen: Die 90° -Winkel werden durch die Symmetrie des unterliegenden Substrats (HOPG) verzerrt. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 5.1 bei niedrigeren Konzentrationen (10^{-6} M). In einer weiteren Publikation konnte die Arbeitsgruppe *Jester* zeigen, dass die Hohlräume von quadratischen Makrozyklen auch durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden können.^[46]

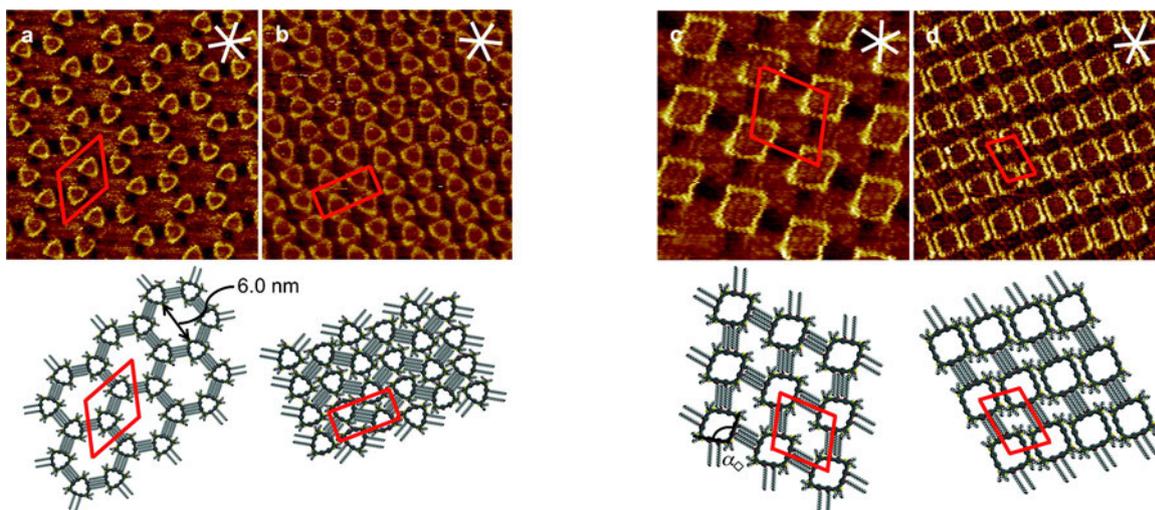


Abbildung 5.1: Die Ausbildung von selbstassemblierten Monolagen an der TCB/HOPG-Grenzfläche durch molekulare Dreiecke (links) und molekulare Quadrate (rechts). Das linke Teilbild zeigt jeweils die Abscheidung bei niedrigen Konzentrationen (10^{-6} M), während das rechte jeweils das Parquettierungsmuster bei höheren Konzentrationen darstellt (10^{-5} M).^[19] Die Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society* © (2011) adaptiert.

Ein besonderes Augenmerk sei hier auf die Dreiecke gelegt, mit denen es konzentrationsabhängig möglich ist, große poröse SAMs zu bilden (Abbildung 5.1). Bei geringen Konzentrationen (10^{-6} M) ordnen sich die Dreiecke in einem hexagonalen, honigwabenartigen Muster an. Das Selbstorganisationsverhalten von formstabilen Dreiecken auf HOPG wurde unter anderem auch sehr ausführlich von *Tabara, De Feyter, Tobe et al.* untersucht.^[22,56] Sie haben verschiedene Hexadehydrotribenzo[12]annulen-Derivate (DBA-Derivate) mit unterschiedlich langen Alkylketten (siehe Abbildung 5.2b) an der fest/flüssig-Grenzfläche auf HOPG abgeschieden. Dabei untersuchten sie nicht nur den Einfluss verschiedener Kettenlängen, sondern auch verschiedener Lösungsmittel, und beobachteten eine ganze Reihe unterschiedlicher Anordnungen auf der Oberfläche, unter anderem auch das von *Jester et al.* beobachtete honigwabenartige Muster.

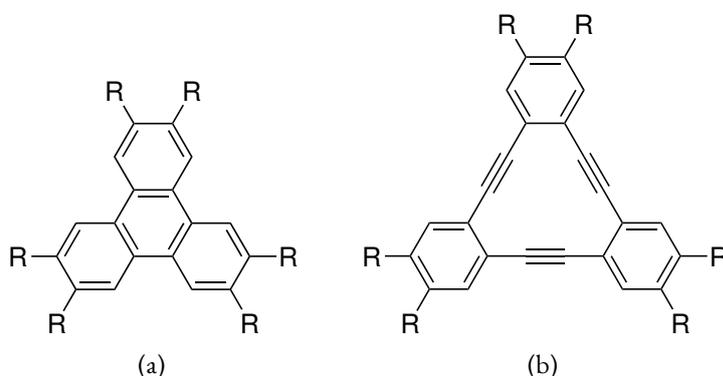


Abbildung 5.2: Das Triphenylenderivat (a) weist ein kleineres Rückgrat auf, als das größere Hexadehydrotribenzo[12]annulen-Derivat (DBA-Derivat) (b). Durch den Ethinylspacer sind die Alkylketten weit genug entfernt, um mit Ketten benachbarter Moleküle zu interdigitieren.^[22] (u.a. R = $\text{OC}_n\text{H}_{n+1}$ mit (a) $n = 10$; (b) $n = 10-18$)

Aber nicht nur äußere Einflüsse sind hier ausschlaggebend für die Bildung von honigwabenartigen Strukturen, sondern auch die Größe und Beschaffenheit des Rückgrats. Zum Vergleich sei hier das kleinere Triphenylenderivat, das *Tabara et al.* ebenfalls untersucht haben, vorgestellt (Abbildung 5.2a).^[22,56] Hier ist die Ausbildung von honigwabenartigen Strukturen nicht mehr möglich, was dem kleineren Rückgrat geschuldet ist. Die Alkylketten an einem Rückgrat liegen zu dicht beieinander, um mit den Ketten benachbarter Moleküle zu verzahnen.

5.2 Metallo-supramolekulare Chemie an Oberflächen

Die Physisorption einzelner aus kovalenten Bindungen aufgebauter Moleküle auf HOPG stellt aber nur ein Teilgebiet der Supramolekularen Chemie dar. Ein weit größerer Teil beschäftigt sich mit intra- und intermolekularen nicht kovalenten Wechselwirkungen von Molekülen in Lösung. Kommen dabei (Übergangs-)Metallionen in Kombination mit organischen Bausteinen zum Einsatz, so spricht man auch von Metallo-supramolekularer Chemie. Durch starke gerichtete Metall-Ligand-Wechselwirkungen lassen sich in Lösung organische Metallkomplexe aufbauen.^[11,57] Was ist aber, wenn die beiden Ansätze nun kombiniert werden? Mit der Kombination aus metallo-supramolekularer Chemie und der Oberflächenchemie habe ich mich während meiner Arbeit beschäftigt, was in diesem und den folgenden Kapiteln behandelt wird.

Das Ziel ist, zunächst die Ausbildung monozyklischer „möglichst planarer“ metallo-supramolekularer Komplexe in Lösung und deren anschließende Abscheidung auf einer geeigneten Oberfläche, in dieser Arbeit auf HOPG, zu ermöglichen, um so große geordnete Strukturen, im Idealfall 2D-kristalline Strukturen, an der fest/flüssig-Grenzfläche auszubilden. Vorteilhaft gegenüber der Abscheidung kovalenter Makromoleküle ist der kombinatorische Ansatz beim Aufbau metallo-supramolekularer Komplexe: *Stang* beschreibt in dem von ihm entwickelten *Molecular Library Ansatz*^[17], der auch als *Directional Bonding Ansatz* von *Mirkin et al.*^[58] bekannt und eng mit dem *Molecular Paneling Ansatz* von *Fujita et al.*^[59–61] verwandt ist, wie mit Hilfe von oligotopen, verbrückenden Donor- und Akzeptorbausteinen nach dem Baukastenprinzip supramolekulare Aggregate mit festgelegter Form entworfen werden können. Die eigentliche Ausbildung dieser Aggregate erfolgt durch die bloße Mischung komplementärer Komponenten in einem nicht konkurrierendem Lösungsmittel unter spontaner Selbstassemblierung, wobei diese zur Ausbildung geordneter Strukturen unter thermodynamischer Kontrolle und kinetischer Reversibilität zur Fehlerkorrektur ablaufen muss.^[11] In der Metallo-supramolekularen Chemie kommen dabei meist Übergangsmetalle bzw. kinetisch inerte Übergangsmetallfragmente, die einen durch ihre Oxidationsstufe definierten Koordinationspolyeder besitzen, als Akzeptor zum Einsatz, während es sich bei den Donorbausteinen um organische Lewis-Basen mit mindestens zwei monodentaten Koordinationsstellen handelt, die an die Übergangsmetall(fragmente) koordinieren können. Durch den Einsatz rigider Donorbausteine und durch ihre bekannte Orbitalgeometrie definierte Akzeptorbausteine, lassen sich die resultierenden

Strukturen gut voraussagen. Der Aufbau bi- bzw. multizyklischer, dreidimensionaler Strukturen erfordert mindestens eine Komponente mit mindestens drei zur Verfügung stehenden Koordinationsstellen. Umgekehrt kann insbesondere durch den Einsatz von chelatisierenden Liganden auch die Zahl der zur Verfügung stehenden Koordinationsstellen an (Übergangs-)Metallfragmenten auch eingeschränkt werden, was insbesondere bei d^8 -konfigurierten Palladium(II)- und Platin(II)-kationen zur Darstellung von *cis*-geschützten 90° -Ecken genutzt wird.^[11,62–65]

So lassen sich mit dem metallosupramolekularen Ansatz Geometrien und Winkel realisieren, die mit sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen nicht bzw. nicht direkt zugänglich sind, z.B. Rechtecke und Quadrate, was in Abbildung 5.3 illustriert ist. Ein weiterer großer Vorteil liegt im modularen Aufbau der Aggregate, welcher durch geschickte Kombination nur weniger verschiedener Bausteine eine Vielzahl zwei- und dreidimensionaler Strukturen ermöglicht.

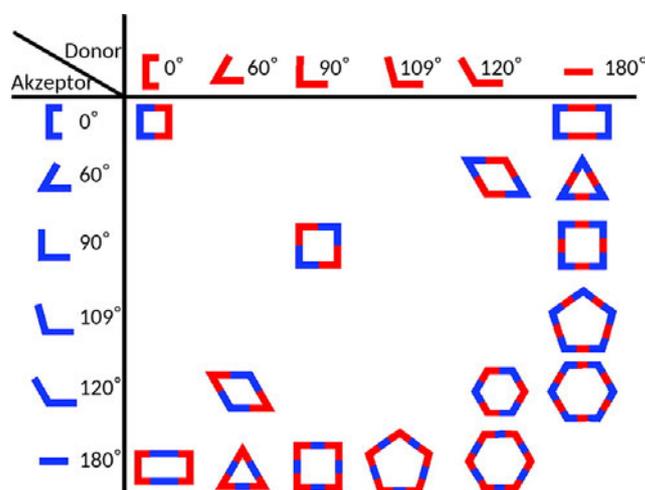


Abbildung 5.3: Eine schematische Darstellung des *Molecular Library Ansatzes* zur Ausbildung monozyklischer „zweidimensionaler“ Aggregate.^[11] Die Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society* © (2011) adaptiert.

Während jüngere Arbeiten auf diesem Themengebiet der Metallosupramolekularen Chemie hauptsächlich die Aggregation zu dreidimensionalen Strukturen mit interessanten Eigenschaften^[11,57] oder die Nachbildung möglichst großer geometrischer Körper^[66] forcieren, liegen die Anfänge der synthetischen Metallosupramolekularen Chemie doch eher auf dem Gebiet der zweidimensionalen, monozyklischen Aggregate,^[62–65] wie dem in Abbildung 5.4a gezeigten, aus 4,4'-Bipyridinen und Palladium(II)- oder Platin(II)-Eckbausteinen aufgebauten, quadratischen Komplex von *Stang*.^[63]

Es gab sogar erste Versuche, ebenjenes Aggregat auf die Oberfläche zu bringen – erfolgreich bislang jedoch nur mit Hilfe einer Templatlage. Dies geschah in einer Kooperationsarbeit zwischen Höger, *Stang et al.*^[67] Dort wurde zunächst bei geringer Konzentration eine Monolage des in Abbildung 5.4b gezeigten formstabilen, zu der Symmetrie des verwendeten Substrates passender, „sechseckiger“ Makrozyklus auf HOPG abgeschieden. Die langen C_8 - und C_{16} -Alkylketten bilden ausreichend starke Wechselwirkungen zum Graphit aus, damit der Makrozyklus flach auf der Oberfläche aufliegt. Zudem verzahnen die Alkylketten

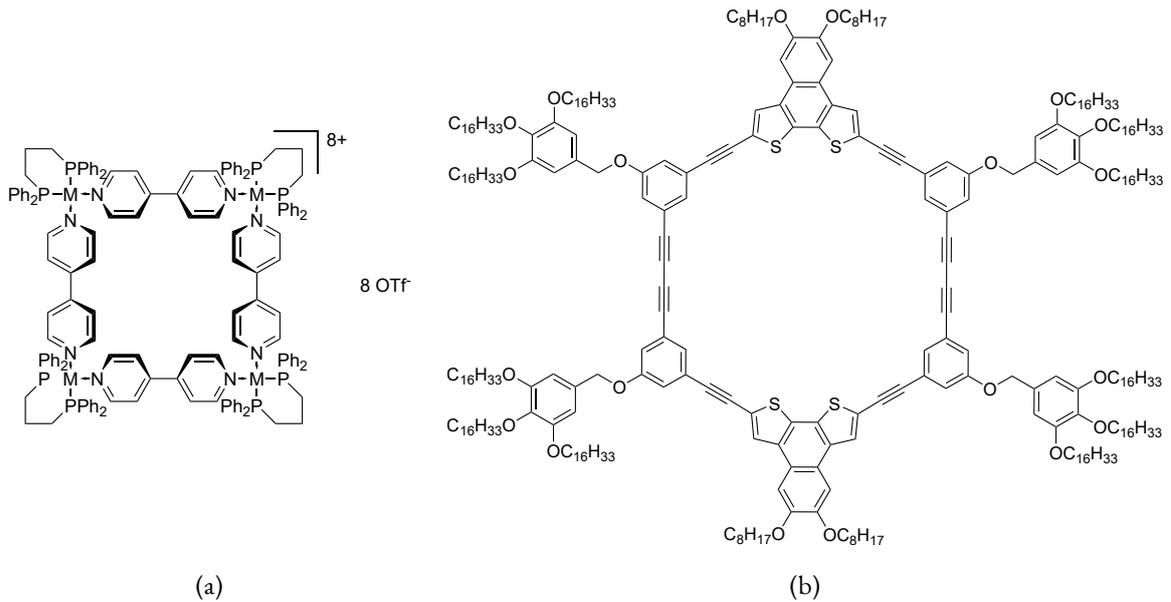


Abbildung 5.4: (a): Molekulares Quadrat von *Stang et al.* mit M = Pd/Pt.^[63]

(b): Ein als Templat für die Adsorption von Metallzyklen geeigneter Makrozyklus.^[67]

benachbarter Bausteine (Abbildung 5.5). Bei höheren Konzentrationen kommt es leicht zur Bildung von Bilagen, was die anschließende Abscheidung des metallosupramolekularen Aggregates verhindern würde. Werden die Octylketten gegen (*S*)-(+)-2-Methylbutyl ausgetauscht, so kann die Bildung von Bilagen auch bei höheren Konzentrationen weitgehend unterbunden werden. Die verzweigten 2-Methylbutylgruppen

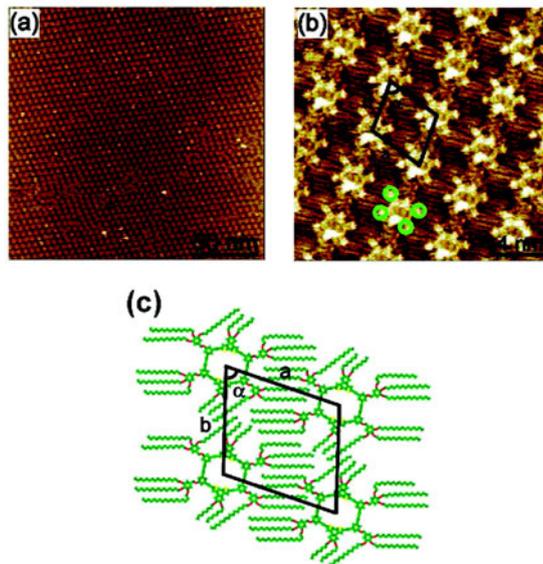


Abbildung 5.5: STM-Bild und -Modell einer Monolage von Makrozyklen an der PHO/HOPG-Grenzfläche, die die spätere Adsorption von metallosupramolekularen Aggregaten als zusätzliche Adsorbatlage ermöglicht. Grüne Kreise in Bild (b) markieren elektronenreiche Aromaten mit C₁₆-Alkoxysubstituenten.^[67] Die Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society* © (2010) übernommen.

reduzieren die π - π -Wechselwirkungen zwischen den makrozyklischen Grundkörpern, verglichen mit den linearen n -Octylgruppen.

Die gebildete Monolage dient anschließend als Templat für die Adsorption des „*Stang*-Quadrates“, welches als zusätzliche Adsorbatlage auf der bereits vorhandenen Monolage packen kann. Das funktioniert deshalb so gut, weil Größe und Elektronendichte des unterliegenden Makrozyklus komplementär zum metallosupramolekularen Aggregat sind, sodass das achtfach positiv geladene Aggregat von der Adsorption an den Makrozyklus mit den elektronenreichen Bithiopheneinheiten profitieren kann.^[67]

5.3 Ein erstes Design

Es wäre allerdings auch wünschenswert, wenn die oben erwähnten monozyklischen Aggregate direkt auf die Oberfläche gebracht werden könnten, ohne eine Lage Templatmoleküle zu benötigen. In der Literatur wurden im vergangenen Jahrzehnt auch dazu einige Beispiele veröffentlicht. Ein Großteil dieser beschäftigt sich jedoch mit diskreten Aggregaten kleiner als 10 nm^[68,69] oder „unendlich“ großen koordinationsbasierten Polymeren,^[70,71] die mit Hilfe des „bottom-up“-Ansatzes entworfen und auf der Oberfläche untersucht werden. Größere diskrete Architekturen (10–100 nm) sind dagegen schwieriger darzustellen und so entsprechend seltener in der Literatur zu finden.^[72–75] Im Rahmen dieser Arbeit wollten wir mit Hilfe des angesprochenen *Molecular Library Ansatz*^[17] einen Baustein entwickeln, der möglichst vielfältig einsetzbar ist, und uns so ermöglicht durch Kombination mit anderen verbrückenden Liganden monozyklische Aggregate aufzubauen, die auf HOPG adsorbieren können, ohne dass die Größe des Aggregats durch unseren Baustein limitiert wäre.

Dabei ist unser Baustein so konzipiert, dass die weiteren Komponenten des Aggregates keine besondere Affinität zu HOPG benötigen. So können in der Theorie alle möglichen anderen Liganden verwendet werden, die auch in Lösung zur Bildung monozyklischer Aggregate führen würden und die möglichst flach auf einer Oberfläche aufliegen können und keine repulsiven Wechselwirkungen zu dieser ausbilden, sodass auf ein breites Spektrum literaturbekannter Liganden zurückgegriffen werden kann und eine spezielle Ligandensynthese mit langen Alkylketten entfällt.

Für die Auswahl der geometrischen Form des Bausteins haben wir uns an der Palladium(II)ecke nach *Stang* ((dppp)Pd(OTf)₂) orientiert, welche universell für alle möglichen monozyklischen Aggregate eingesetzt werden kann, die einen 90°-Winkel aufweisen.^[11,17,63,64] Experimente haben zudem gezeigt, dass auch geringe Abweichungen vom idealen Koordinationswinkel am Metallzentrum toleriert werden, sodass auch rautenförmige Aggregate mit einem Winkel von bis zu 105° an der Palladium(II)ecke möglich werden.^[76]

Vergangene Experimente in der Arbeitsgruppe *Lützen*, die sich mit der Komplexbildung und Abscheidung alkoxytragender Ligandensysteme basierend auf Binol und der *Tröger'schen Base* befassten, zeigten, dass

sowohl Abscheidung der Liganden selbst auf HOPG und deren rastertunnelmikroskopische Untersuchung als auch die Komplexierung mit der *Stang*-Ecke in Lösung möglich war. Die dabei gebildeten Rauten konnten in Lösung per Kernspinresonanzspektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden, die Aggregate dann jedoch nicht auf HOPG abgeschieden werden, was in erster Linie auf die mangelnde Affinität des Aggregates zu der Graphit-Oberfläche zurückgeführt wurde.^[16,77] Da einige der Liganden, die später in den Aggregaten eingesetzt wurden, sehr wohl in nicht komplexierter Form durch ihre ausreichende Alkylfunktionalisierung selbstassemblierte Monolagen auf HOPG ausbilden und mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht werden konnten, liegt es nahe, dass die im Komplex eingesetzte *Stang*-Ecke durch das (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp)))-Rückgrat nicht gut mit der planaren Oberfläche wechselwirken kann oder es sogar zu einer sterischen Repulsion zwischen dieser und den Phenylringen des dppps kommt.

Deshalb haben wir uns dazu entschieden, einen neuen, vielfältig einsetzbaren, HOPG-affinen Eckbaustein zu entwickeln. Für eine flache Adsorption auf HOPG soll unser Ligand mit quadratisch planaren d^8 -konfigurierten Übergangsmetallen stabile Komplexe bilden, die gleichzeitig eine hohe Affinität zu HOPG aufweisen. Dazu sind aromatische Systeme aufgrund ihrer Rigidität, der planaren Struktur und der Möglichkeit π - π -Wechselwirkungen zu HOPG auszubilden von Vorteil. Durch Einbringen von Alkyl- bzw. Alkoxyketten können die Wechselwirkungen zur Oberfläche verstärkt werden. Weiterhin sollte der Ligand achiral sein und mindestens eine C_2 -Symmetrie aufweisen, sodass beide Donoratome äquivalent sind und die resultierende Ecke nicht zwingend Chiralität im Komplex hervorruft. Durch die Adsorption chiraler Komplexe an die Oberfläche werden ebenfalls chirale Domänen aufgebaut, was die Auswertung komplizierter macht und für die ersten Versuche mit der neu designten und hier vorgestellten Ecke nicht gewünscht ist. Nichtsdestotrotz können durch die Verzahnung achiraler Moleküle bzw. Komplexe auf der Oberfläche chirale Domänen auftreten.^[24,26,56]

Aus vergangenen Arbeiten war bereits bekannt, dass alkylierte 2,2'-Bipyridine sowie deren einkernige Übergangsmetallkomplexe auf einer HOPG-Oberfläche adsorbieren können, sofern die externen Faktoren, wie beispielsweise die Konzentration, stimmen.^[78-80] Ein großer Teil dieser Beispiele behandelt 5,5'-disubstituierte 2,2'-Bipyridine, die entweder direkt Alkylsubstituenten (Abbildung 5.8b) oder aber größere Bausteine mit einer oder mehreren Alkylfunktionalisierungen – ähnlich den in Kapitel 4 vorgestellten Bausteinen **4a-c** – tragen.

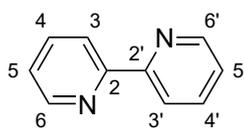


Abbildung 5.6: 2,2'-Bipyridin

Inspiziert von diesen Arbeiten haben wir uns dazu entschlossen, das 2,2'-Bipyridin-Bindungsmotiv (Abbildung 5.6) zu übernehmen, da es unsere Anforderungen an ein Palladium-Eckmotiv erfüllt. Das Bipyridin ist ein guter zweizähliger chelatisierender Ligand, der in der Lage ist, *cis*-ständige Koordinationsstellen

am quadratisch planaren d^8 -Metallzentrum zu blockieren. Als Stickstoffligand kann er an Palladium(II)- und Platin(II)-Zentren koordinieren. Durch den Chelateffekt ist die Metall-Ligand-Bindung kinetisch inert, sodass die gebildete Bipyridin-Metall-Ecke zusammen mit weiteren an Pd(II)- oder Pt(II)-Zentren koordinierenden Liganden größere Komplexe ausbilden kann, ohne dass das Rückgrat dabei durch die anderen Liganden verdrängt wird. Zudem ist bereits bekannt, dass 2,2'-Bipyridine in Palladiumencken zum Einsatz kommen können und so zusammen mit 4,4'-Bipyridin-Derivaten reversible Gleichgewichte zwischen selbstassemblierten vierkernigen („quadratischen“) und dreikernigen („dreieckigen“) Komplexen bilden können (siehe Abbildung 5.7).^[65,81]

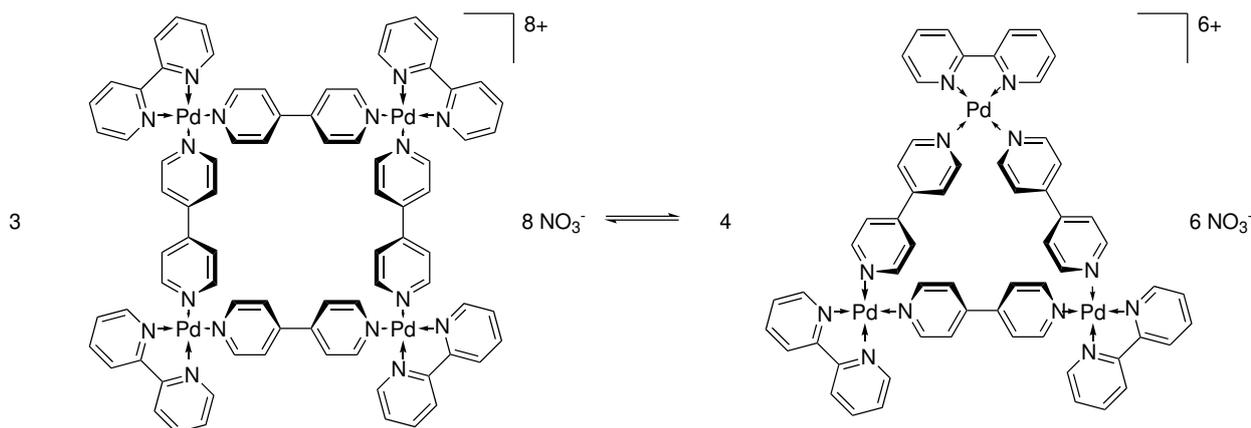


Abbildung 5.7: Bei der Selbstassemblierung kommt es zu einem Gleichgewicht zwischen drei- und vierkernigen Komplexen. Die sterische Repulsion zwischen den Bipyridinen verschiebt das Gleichgewicht in Richtung der dreikernigen Komplexe.^[65]

Wie auch in den bereits erwähnten Arbeiten zu einkernigen Bipyridin-Übergangsmetall-Komplexen auf HOPG^[78–80] sollte auch für diese Arbeit das Bipyridin-Rückgrat durch weitere Alkylketten werden, um so eine ausreichende Affinität zu HOPG sicherzustellen. Durch die Koordination an das Metallzentrum nimmt die Bipyridyleinheit, deren zwei Pyridyleinheiten in Lösung leicht gegeneinander verdreht sind, eine planare Konformation ein,^[82] was für die Abscheidung auf einer planaren Oberfläche von Vorteil ist.

Ein erster Entwurf und die Synthese des neuen Liganden **19** ausgehend von 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin für die modifizierte Palladiumecke **20** ist in Abbildung 5.8a zu sehen. Anders als bei den literaturbekannten Bipyridinverbindungen, die meist in 5,5'-Position substituiert sind, haben wir uns dazu entschieden, Alkoxyketten in 4 und 4'-Position einzuführen. Diese lassen sich ausgehend von einem Alkylhalogenid und 4,4'-Dihydroxy-2,2'-bipyridin (**18**), welches ausgehend vom kommerziell erhältlichen 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin in einer einfachen literaturbekannten Synthese zugänglich ist, in einer *Williamson Ethersynthese* am Liganden anbringen.^[83,84]

Ein Ziel war es, ein Quadrat nach dem Vorbild von *Stang et al.* unter Verwendung der hier dargestellten Palladiumecke **20** herzustellen und später zu größeren Komplexen überzugehen. Dabei sollten die Alkoxyketten der vier Eckbausteine möglichst weit von den restlichen Liganden im späteren Quadrat wegzeigen, um sterische Konflikte von vornherein auszuschließen. Die 4- bzw. 4'-Position liegt dabei

genau gegenüber eines Stickstoffatoms und hat somit die größtmögliche Distanz zum Metallkation und den anderen Liganden. Eine 3,3'-Substitution, bei der die beiden Ketten nur einen sehr geringen Abstand zueinander hätten, haben wir ausgeschlossen, damit eine Verzahnung von Ketten benachbarter Moleküle auf HOPG möglich bleibt. Bei der Wahl der Kettenlänge haben wir uns für Hexadecyloxyketten ($-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$) entschieden, da in der Vergangenheit in den Kooperationsgruppen *Höger* und *Jester* und in der eigenen Gruppe bereits gute Erfahrungen mit dieser Länge für die Adsorption auf HOPG bei Raumtemperatur gemacht wurden.^[16,67,85]

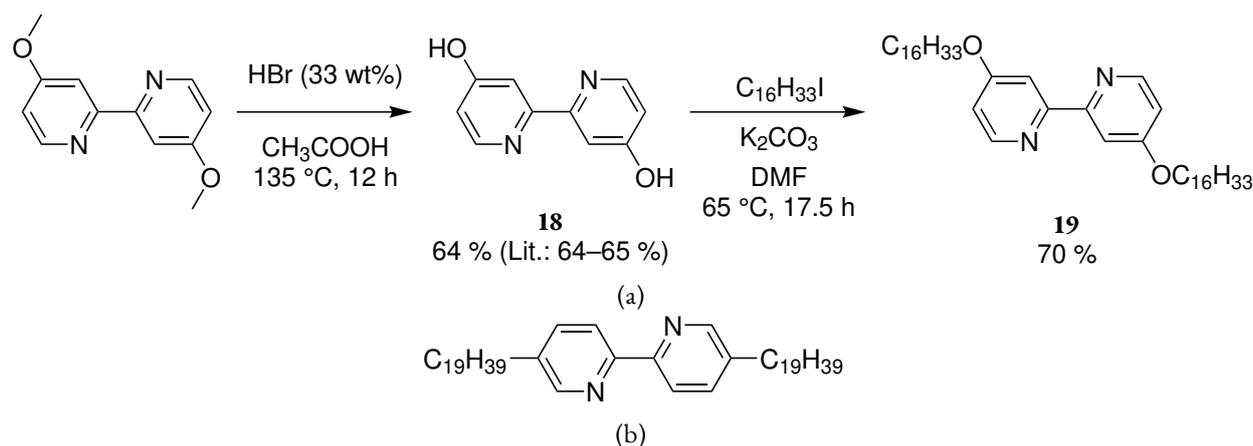


Abbildung 5.8: (a) Der in dieser Arbeit hergestellte Ligand **19** mit Syntheseweg (Literatur: Hong und Gorman [83] und Wu *et al.* [84]) sowie (b) ein ähnliches System aus der Literatur (Abdel-Mottaleb *et al.* [78]).

4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin konnte kommerziell von *TCI* erworben werden und anschließend mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig zu **18** demethyliert werden. Dazu wurde eine Literaturvorschrift leicht abgewandelt, wobei die Ausbeute mit 64 % an die der Originalvorschrift heranreichte.^[83,84] Im zweiten Schritt wurden die freien Hydroxygruppen mit 1-Iodhexadecan in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zum fertigen Liganden **19** umgesetzt, wobei die Ausbeute hier mit 70 % für eine doppelte *Williamson Ethersynthese* zufriedenstellend war.

Eine 12.5 mM Lösung des Liganden **19** in deuteriertem Dichlormethan wurde anschließend mit einer äquimolaren Menge von Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat sowie wenigen Tropfen deuteriertem Acetonitril zur besseren Löslichkeit des Palladiumsalzes versetzt und für zweieinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um die Palladiumspezie **20** herzustellen. Ein anschließend aufgenommenes ^1H NMR-Spektrum der Mischung wies auf eine erfolgreiche Komplexbildung unter Bildung der angestrebten einkernigen Spezies hin (Abbildung 5.9 mittig). Dabei trat ein weiterer Signalsatz geringerer Intensität weiter im Tieffeld auf, der einer zweiten komplexierten Pyridinspezies zugeordnet werden könnte: Bei einer fehlerhaften oder ungenauen Einwaage wäre neben dem [1+1]-Komplex noch ein [2+1]-Komplex denkbar, wenn auch unwahrscheinlich aufgrund der sterischen Repulsion zwischen zwei Bipyridineinheiten, die gleichzeitig an dasselbe Palladiumion koordinieren müssten. Solche Strukturen sind allerdings bereits seit den frühen 70er Jahren bekannt und daher nicht vollständig auszuschließen.^[86,87] Auf eine genauere

Charakterisierung der synthetisierten Nebenspezies wurde an dieser Stelle leider verzichtet, sodass nicht abschließend geklärt werden konnte, um was es sich bei der Verunreinigung gehandelt hatte.

Aufgrund der geringen Intensität des zweiten Signalsatzes von **20** wurde dennoch die Entscheidung getroffen, einen ersten Versuch zur Bildung eines vierkernigen Komplexes zu unternehmen. Dazu wurden äquimolare Mengen 4,4'-Bipyridin **21** zu der in Dichlormethan gelösten Palladiumecke gegeben und die gemeinsame Lösung über Nacht bei 30 °C gerührt. Das entsprechende ^1H NMR-Spektrum der neuen Verbindung **22** zeigte leider zu viele dafür aber überraschend definierte Signale. Die definierten Signale ließen die Hoffnung aufkommen, dass die Bildung diskreter Aggregate gegenüber der Bildung eines Polymers, für das wesentlich „breitere“, undefinierte Signale erwartet würden, bevorzugt wird. Unglücklicherweise lassen sich die Signale nicht eindeutig zuordnen, es scheint jedoch, als gäbe es mindestens zwei Sätze an Signalen, die sich in der Intensität unterscheiden, was auf die Bildung verschiedener diskreter Aggregate, die energetisch ähnlich sind und in einem Gleichgewicht zueinander stehen, hindeutet. Dies wäre in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Fujita et al.*, die bei der Verwendung von Palladiumecken aus unsubstituierten 2,2'-Bipyridinen ein Gleichgewicht zwischen drei- und vierkernigen Komplexen beobachtet haben (vgl. Abbildung 5.7).^[65]

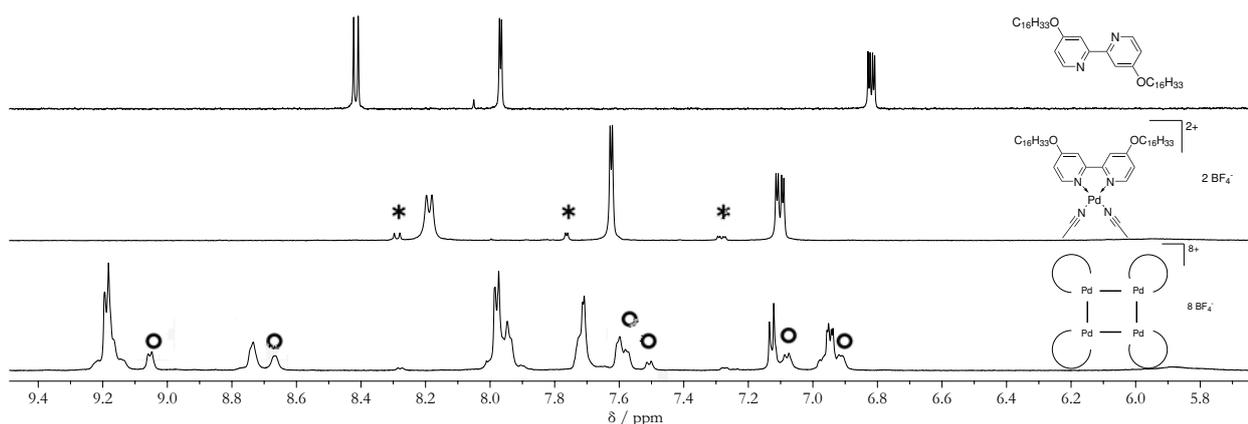


Abbildung 5.9: ^1H NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 298 K) von **19** (oben) sowie **20** (mittig) bei 400 MHz und der Versuch der weiteren Umsetzung zum größeren vierkernigen Aggregat **22** („Quadrat“) (unten) bei 500 MHz. (*): möglicher [2+1]-Komplex ($[\text{Pd}(\mathbf{19})_2](\text{BF}_4)_2$); (o): mögliches metallosupramolekulares Dreieck.

An dieser Stelle wurden die Versuche zu dem Liganden **19** abgebrochen, da es uns, insbesondere im Hinblick auf die spätere Abscheidung auf der Oberfläche, wichtig war, in Lösung einen einzigen diskreten und möglichst voraussagbaren Komplex zu erhalten. Dennoch konnte an diesem „Testligand“ gezeigt werden, dass auf sehr einfache Weise eine Palladiumecke synthetisiert werden kann, welche in der Lage ist, mehrkernige Komplexe zu bilden. Von der Charakterisierung und Aufreinigung des mehrkernigen Aggregates **22** wurde jedoch abgesehen, da die bereits erwähnten ähnlichen Ansätze zur Bildung von „Quadraten“ mit 2,2'-Bipyridinen an den Ecken zu dynamischen Gleichgewichten zwischen drei- und vierkernigen monozyklischen Aggregaten geführt haben und die Isolierung einer Spezies somit ohnehin unmöglich wäre.^[65,81] Prinzipiell wäre es aber interessant zu untersuchen, ob dieses dynamische Gleichge-

wicht durch die Abscheidung auf HOPG beeinflusst werden kann: So ist es denkbar, dass die hexagonale Symmetrie der Oberfläche als Templat für die Abscheidung des Dreiecks wirkt, was das Gleichgewicht verschieben würden.

5.4 Größere Bipyridinliganden

Um das Gleichgewicht in eine Richtung zu verschieben und auch um die Affinität zu HOPG weiter zu erhöhen, sollten die Alkoxyketten durch die in Kapitel 4 vorgestellten alkoxy-substituierten Arylbausteine ersetzt werden. Die größeren Reste können die Selektivität bei der Komplexbildung beeinflussen und bieten noch eine ganze Reihe anderer Vorteile: Zum einen ermöglicht dies die Komplexbildung an das Palladiumsalz durch die dadurch hervorgerufene Konformationsänderung und die damit einhergehenden Änderung des hydrodynamischen Radius mittels ^1H DOSY-NMR-Spektroskopie (von engl. diffusion ordered spectroscopy (DOSY))* in Lösung nachzuweisen. Zum anderen werden die gebildeten mehrkernigen Aggregate im Allgemeinen größer und belegen dadurch auch mehr Platz auf der HOPG-Oberfläche im Falle einer Abscheidung. Dies und die erhöhte Affinität zu HOPG sollten die Untersuchung mittels

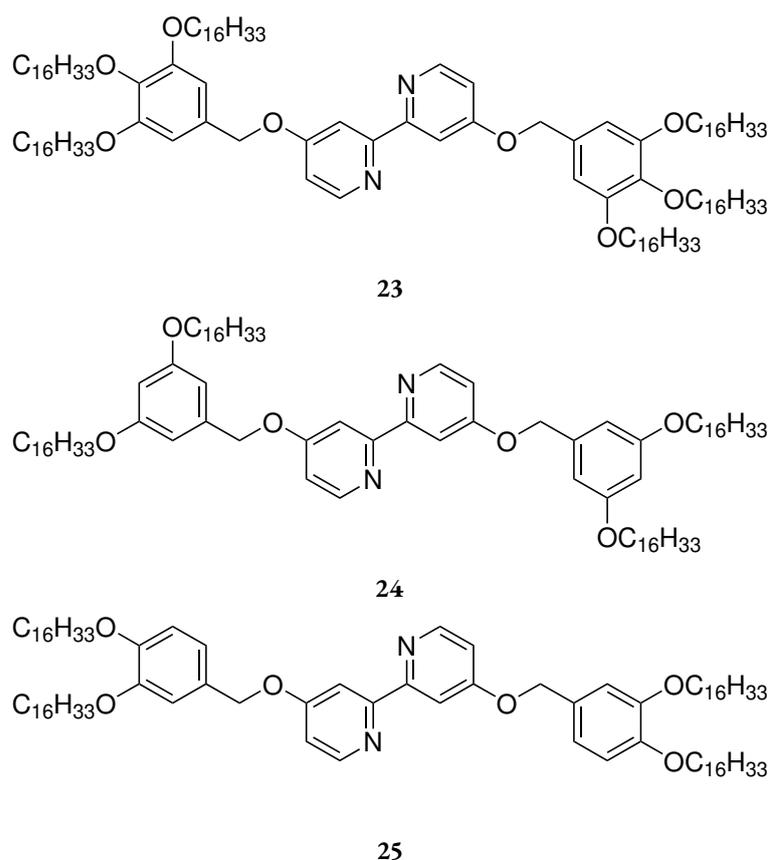


Abbildung 5.10: Drei weitere Bipyridinliganden als mögliche Vorläufer einer HOPG-affinen Palladiumecke.

* Für eine kurze Erklärung der DOSY-NMR-Spektroskopie siehe Seite 58.

Rastertunnelmikroskopie vereinfachen. Wie aus den im vorherigen Kapitel beschriebenen Experimenten bereits bekannt ist, können diese Bausteine zudem, je nach Substitutionsmuster, untereinander verzahnen und somit die Stabilität der Oberflächenparkettierung erhöhen. Aus diesem Grund haben wir uns dazu entschlossen, neben **19** zunächst drei weitere Variationen des Bipyridinliganden herzustellen, die in Abbildung 5.10 dargestellt sind. Aus der Literatur ist bereits ein zu **24** ähnlicher Ligand mit kürzeren Octyloxyketten, der auf der HOPG-Oberfläche abgelegt und rastertunnelmikroskopisch untersucht worden ist, bekannt.^[88,89] Auch die bereits zuvor angesprochenen 5,5'-disubstituierten Bipyridine gibt es mit 3,4-bis(alkoxy)substituierten Arylbausteinen.^[80]

Die Synthese der Liganden erfolgt erneut nach dem bereits in Abbildung 5.8a dargestellten bekannten Schema, nur dass dieses Mal ausgehend von **18** die bekannten Benzylchloride **4a–c** (vgl. Abbildung 4.3) anstelle des Alkyljodids in der *Williamson Ethersynthese* verwendet werden. Hier konnten Ausbeuten von 80 % (**23**), 70 % (**24**) und 79 % (**25**) erreicht werden.*

5.4.1 STM-Abbildungen der Monolagen

Bevor eine weitere Umsetzung zur Palladium(II)ecke durchgeführt wurde, wurden alle drei Liganden zunächst von *Tristan J. Keller* und *Stefan-S. Jester* mittels Rastertunnelmikroskopie (Abbildung 5.11) an der PHO/HOPG-Grenzfläche charakterisiert, um sicherzustellen, dass ihre Affinität zu HOPG ausreichend für die Ausbildung geordneter 2D-Kristalle an der Oberfläche ist. Da es anders als bei den in Kapitel 4 vorgestellten Terephthal- und Benzoesäuren keine dominanten intermolekularen Wechselwirkungen wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen gibt, ist für die Oberflächenparkettierung nur

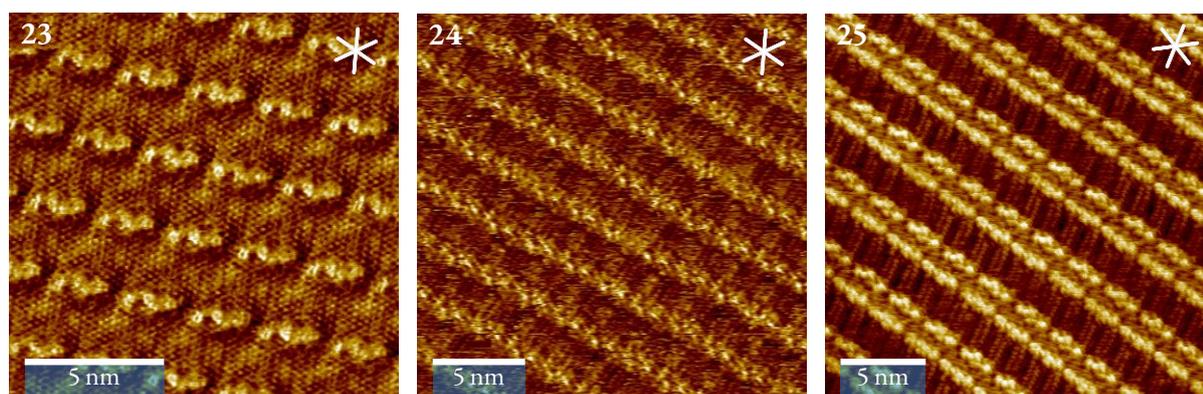


Abbildung 5.11: STM-Bilder von **23**, **24** und **25** aufgenommen an der PHO/HOPG-Grenzfläche. Parameter von **23**: $14.0 \times 14.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.25 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 450 \text{ pA}$. Parameter von **24**: $21.1 \times 21.1 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.9 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 35 \text{ pA}$. Parameter von **25**: $22.9 \times 22.9 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.6 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 30 \text{ pA}$. Das STM-Bild von Verbindung **23** ist bereits in der eigenen Masterarbeit gezeigt.^[90]

* Die Verbindung **23** wurde bereits für die eigene Masterarbeit synthetisiert, charakterisiert und auf HOPG untersucht. Dort wurden auch schon erste Komplexierungsexperimente durchgeführt.^[90]

das Substitutionsmuster an den alkoxy-substituierten Arylbausteinen strukturbestimmend, wie es auch schon bei den Terephthalsäuredi- und Benzoesäureestern der Fall war. Für die Ester **8**, **9**, **14** und **15** sowie die Bipyridine **23** und **24** mit den 3,4,5-tri- und den 3,5-disubstituierten Arylbausteinen beobachten wir eine Rückgratformation in der „head-to-head“-Anordnung. Es gibt keine stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen), die eine „side-by-side“-Anordnung forcieren würden. Das Bipyridin **25** dagegen führt zu einem Doppelreihenmuster, ebenfalls in der „head-to-head“-Anordnung innerhalb der Reihen, das bereits von Verbindung **16**, dem Benzoesäureethylester mit dem gleichen 3,4-bis(alkoxy)substituierten Arylbaustein, bekannt ist.

STM-Bild von Verbindung 23

In diesem und den folgenden Unterabschnitten werden die STM-Bilder der größeren Bipyridinliganden im Detail untersucht, beginnend mit dem Parkettierungsmuster von **23**. Das Übersichtsbild (Abbildung A.13a im Anhang) zeigt, dass der freie Ligand an der PHO/HOPG-Grenzfläche 2D-kristalline Domänen mit einer Ausbreitung von mehr als $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ausbildet. Die Auflösung der Detailaufnahme (Abbildung 5.12), die ein geordnetes Muster zeigt, lässt nicht nur die Ausrichtung und Lage der Alkoxyketten erkennen, sondern auch die der Rückgrate. Hier sind bei genauer Betrachtung drei hellere Bereiche pro Molekül sichtbar, die die beiden äußeren Arylsysteme und die Bipyridyleinheit repräsentieren. Die beobachtete schlangenförmige Anordnung dieser hellen Flecken lässt auf die *anti*-Anordnung der beiden Stickstoffatome in der Bipyridyleinheit schließen.

Die zick-zack-förmige Anordnung der von der Oberfläche weg zeigenden Wasserstoffatome entlang jeder Alkoxykette, welche durch die hellen Punkte zwischen den in parallel verlaufenden „head-to-head“ liegenden Rückgratreihen repräsentiert werden, deutet darauf hin, dass die C-C-C-Ebene der Alkoxyketten parallel zum Substrat orientiert ist, was der energetisch leicht bevorzugten Orientierung von unverzweigten Kohlenwasserstoffen auf HOPG entspricht.^[44] Weiterhin scheinen sich die Ketten entlang einer der Hauptachsen auszurichten. Die engen Gitterparameter und die vollständige Bedeckung der Oberfläche lassen darauf schließen, dass die Alkoxyketten parallel liegender Liganden ineinandergreifen können, was in dem Modellvorschlag für das Parkettierungsmuster (Abbildung 5.12) durch die verschieden eingefärbten Moleküle verdeutlicht ist. Der große Gitterparameter entlang der \vec{a} -Achse erlaubt die Adsorption aller sechs Alkoxyketten des Liganden **23** auf der Oberfläche.

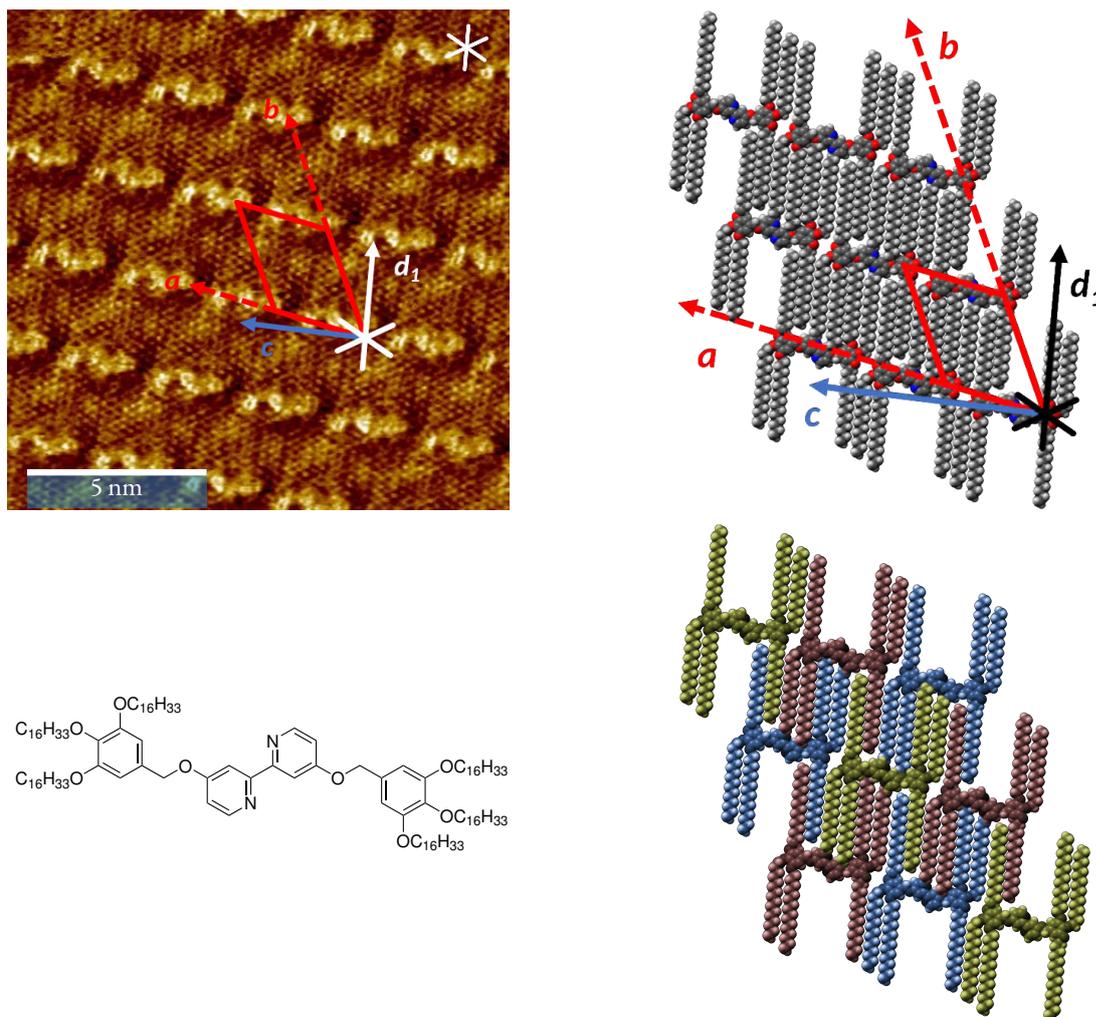


Abbildung 5.12: STM-Bild und -Modell vom freien Bipyridinliganden **23**. $14.0 \times 14.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen an der PHO/HOPG-Grenzfläche mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.25 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 450 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (2.7 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (3.3 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (54 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{c}) = (10 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{d}_1) = (78 \pm 2)^\circ$. Das STM-Bild von Verbindung **23** ist bereits in der eigenen Masterarbeit gezeigt.^[90]

STM-Bild von Verbindung **24**

Das STM-Bild des nächsten Bipyridins **24** (Abbildung 5.11 mittig) zeigt – wie auch das von **23** – parallel verlaufende Stränge von Bipyridinrückgraten in einer „head-to-head“-Anordnung, in deren Zwischenräumen Platz für die adsorbierten Alkoxyketten ist. Leider ist die Auflösung des STM-Bildes nicht ausreichend, um einzelne Rückgrate, geschweige denn einzelne Ketten, identifizieren zu können, weshalb es hier nicht möglich war, ein Modell des gezeigten Ausschnitts der Monolage zu erstellen.

Bei genauerer Betrachtung des STM-Bildes von **24** lassen sich dennoch – vor allem im linken unteren Bildausschnitt – helle Punkte in den Rückgratsträngen erkennen, die eine regelmäßige Anordnung zu haben scheinen. In Abbildung 5.13 sind diese Punkte, welche mit großer Wahrscheinlichkeit den elektronenreichen und damit üblicherweise im Kontrastbild am hellsten dargestellten äußeren Arylsystemen

der Liganden zugeordnet werden können, hervorgehoben. Der gemessene Abstand zwischen zwei der mit gleichfarbigen Pfeilen markierten Punkten beträgt (2.3 ± 0.2) nm, was verglichen mit **23** einem einen halben Nanometer kleineren Gitterparameter \vec{a} entspräche. Dies lässt sich leicht mit dem Fehlen der mittleren Alkoxykette bei **24** gegenüber **23** erklären, sodass die Ligandenrückgrate in der „head-to-head“-Anordnung näher zusammenrücken können.

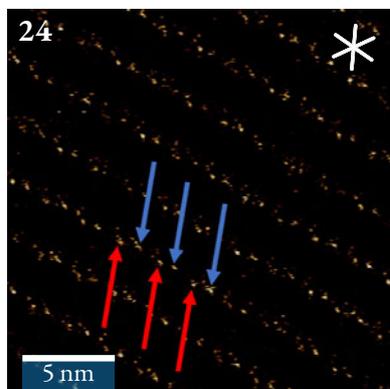


Abbildung 5.13: Das STM-Bild von Verbindung **24** mit stark erhöhtem Kontrast, sodass die hellsten Punkte (Arylbausteine) besser zu erkennen sind. Der Abstand zwischen den blauen bzw. den roten Pfeilen beträgt jeweils (2.3 ± 0.2) nm.

Ein direkter Vergleich der STM-Bilder von **23** und **24** stützt die Vermutung der entlang der \vec{a} -Achse dichter beieinanderliegenden Liganden: Im STM-Bild von **23** waren entlang dieser Reihen dunklere Unterbrechungen zwischen den hell erscheinenden allylischen Bereichen der Liganden zu sehen, was mit den im Kontrastbild dunkler erscheinenden mittleren Alkoxyketten erklärt werden kann, während das STM-Bild von **24** durchgängige helle Stränge von Rückgraten zeigt. Auch im direkten Vergleich der STM-Bilder von **8** und **9** bzw. **14** und **15** aus Kapitel 4, die ebenfalls die Bausteine **4a** und **4b** tragen, konnte das Phänomen der durchgängigen und unterbrochenen hellen Rückgratstränge beobachtet werden. Es liegt also tatsächlich nahe, dass auf der Oberfläche die Rückgrate von Verbindung **24** im Vergleich zu denen von Verbindung **23** näher zusammengerückt liegen, da kein Platz mehr für die mittleren Ketten auf der Oberfläche benötigt wird.

Des Weiteren kann der Abstand zwischen zwei parallel verlaufenden Rückgratsrängen bei **24** ausgemessen und mit dem von **23** verglichen werden. Da sich aus dem STM-Bild von **24** keine Einheitszelle ermitteln lässt, kann auch nicht der Abstand entlang des Gittervektors \vec{b} vermessen werden. Stattdessen wird der kürzeste Abstand zwischen den parallelen Strängen, also senkrecht zu diesen, gemessen, welcher ca. (2.6 ± 0.2) nm beträgt, was mit dem Abstand im 2D-Kristall von **23** übereinstimmt, wenn dieser dort auf die gleiche Weise ermittelt wird. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Alkoxyketten auf ähnliche Weise zwischen den Molekülen liegen, sodass die von parallel liegenden Liganden miteinander verzahnen können, ähnlich wie bei den Verbindungen **9** und **15** aus Kapitel 4, die den gleichen disubstituierten Arylbaustein tragen. Da der Gitterparameter in \vec{a} -Achsenrichtung scheinbar nur geringfügig kürzer ist als bei **23** und nur vier anstelle von sechs Ketten pro Molekül vorhanden sind, ist anzunehmen, dass genügend Platz auf der Oberfläche für die Adsorption aller Ketten vorhanden ist.

Wie bereits zu Beginn des Abschnittes erwähnt, existiert für den Liganden **24** ein Literaturvorbild mit etwas kürzeren Alkoxyketten ($-\text{OC}_8\text{H}_{17}$), das bereits an der *n*-Hexan/HOPG-Grenzfläche rastertunnelmikroskopisch abgebildet worden ist, weshalb sich an dieser Stelle ein kurzer Vergleich anbietet: Die Autoren beobachteten verschiedene Domänen auf der Oberfläche, die verschiedenen Konformationen des Moleküls, bei denen um eine der Ether-Bindungen rotiert wird, die *trans*-Konformation des Bipyridins jedoch unverändert bleibt, zugeordnet werden konnten.^[88,89] Interessanterweise ist keiner dieser beobachteten Domänen der unseren ähnlich, da die Moleküle dort eher in einer „side-by-side“-Anordnung orientiert sind, während wir die „head-to-head“-Variante beobachten. Ein Grund dafür könnte die kürzeren Kettenlänge oder auch das abweichende Lösungsmittel sein.

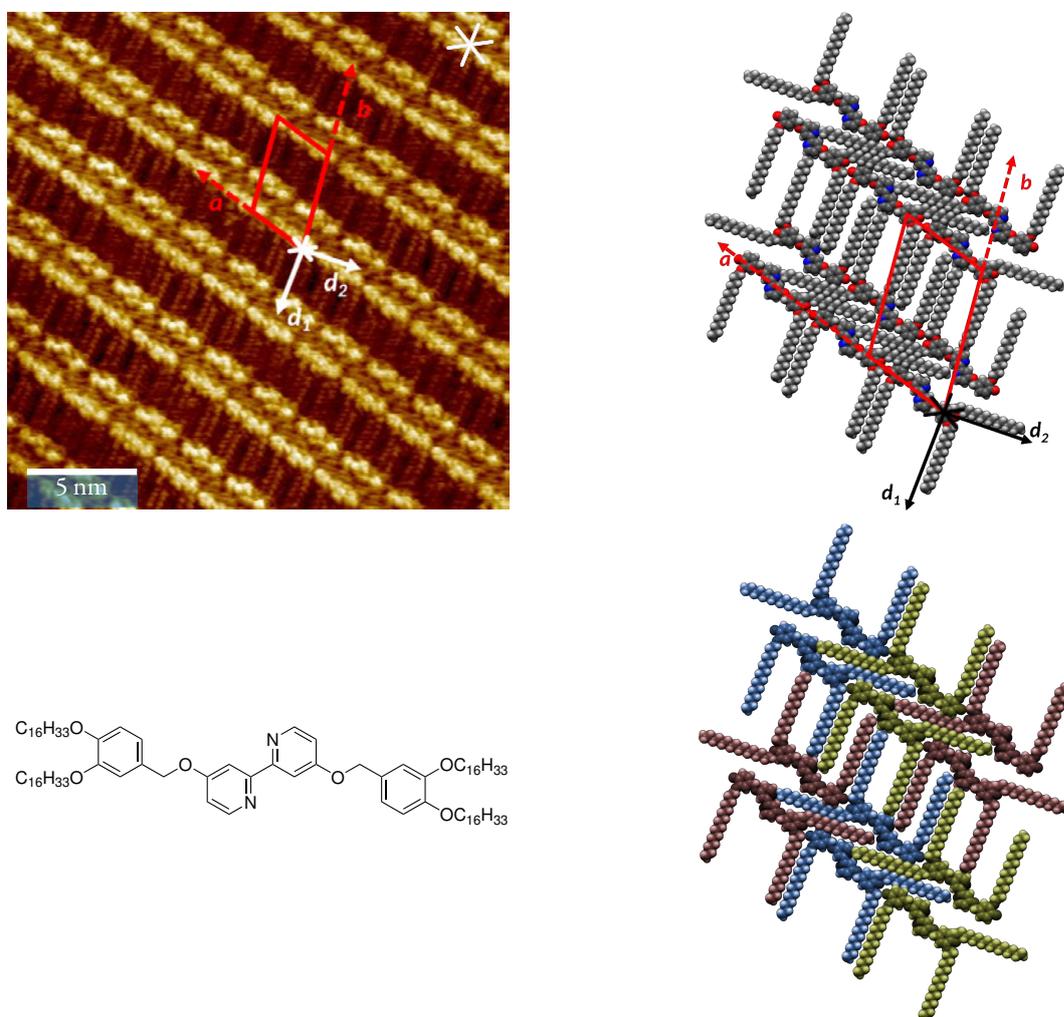


Abbildung 5.14: STM-Bild und -Modell vom freien Bipyridinliganden **25**. $22.9 \times 22.9 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen an der PHO/HOPG-Grenzfläche mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.6 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 30 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (2.7 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (4.3 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (68 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{c}) = (0 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{d}_1) = (106 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{d}_2) = (198 \pm 2)^\circ$.

STM-Bild von Verbindung 25

Ein STM-Detailbild von Verbindung **25** ist in Abbildung 5.14 in einer hervorragenden Auflösung gezeigt. Hier ist das charakteristische Doppelreihenmuster zu sehen, das auch bei dem mit dem gleichen Arylbaustein (**4c**) substituierten Benzoessäureethylester (**16**) beobachtet wurde. Da es zwei verschiedene Ausrichtungen des Liganden auf der Oberfläche gibt, enthält die Einheitszelle zwei Bipyridine.

Zwischen den nah beieinanderliegenden Bipyridinen gibt es keine starken Wechselwirkungen, die diese dimere Anordnung erklären würden. Im Modell zeigt sich, dass nur drei der vier Alkoxyketten pro Molekül auf der Oberfläche adsorbieren können. Je zwei Alkoxyketten haben eine nahezu senkrechte Ausrichtung auf der Oberfläche zu den in einer „head-to-head“-Anordnung liegenden parallelen Strängen von Bipyridinen. Im STM-Bild scheint es, als würden immer zwei Ketten nebeneinander liegen und links und rechts von diesem Kettenpaar eine kleine Lücke zum nächsten Paar sein, was im Modell nachgebildet ist: Die „head-to-head“ liegenden Moleküle haben je zwei in dieselbe Richtung zeigende Alkoxyketten, sodass ein Molekül zu seinen beiden direkten Nachbarn mit je einer seiner Alkoxyketten eine Wechselwirkung ausbilden kann. So kommt es zu der Bildung der Alkoxykettenpaare. Dazwischen greifen die Kettenpaare des nächsten parallelen Strangs. Durch den Abstand der individuellen Kettenpaare zueinander kommt es jedoch zu keiner engen Verzahnung und somit zu keiner Ausbildung von weiteren van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Die dritte Kette eines jeden Moleküls liegt in dem kleinen Zwischenraum innerhalb der hellen Doppelreihe, sodass zumindest hier eine schwache Wechselwirkung zu der Kette des benachbarten, quasi „side-by-side“ liegenden, Bipyridinliganden aufgebaut werden kann. Wegen des beschränkten Platzes in diesem Zwischenraum können sich die Ketten nicht entlang der HOPG-Hauptachsen ausrichten.

Für die Aufnahme des in Kapitel 4 vorgestellte STM-Bildes des mit dem gleichen Arylbaustein substituierten Benzoessäureethylesters war eine höhere Konzentration der Probenlösung nötig als bei den anderen untersuchten Benzoessäureestern, was ein möglicher Grund für das überraschende Parkettierungsmuster sein könnte. Auch hier war die Wahl einer höheren Konzentration bei der rastertunnelmikroskopischen Untersuchung von Verbindung **25** im Vergleich zu den anderen beiden Bipyridinliganden **23** und **24** nötig.

Variation des Liganden 23 mit kürzeren Alkoxyketten (26)

Alle bisher vorgestellten Oberflächenmodelle wurden durch Ablesen der Gitterparameter und anschließendem manuellem Zurechtschieben von separaten unflexiblen Molekülbausteinen (Alkylketten, Rückgrat) an die „richtige“ Position erstellt. Eine darauffolgende computergestützte Optimierung oder Validierung der per Hand erstellten Geometrien fand nicht statt. Diese Methodik erlaubt bei guter Auflösung des STM-Bildes, ein fundiertes Modell zu erstellen, ist aber für weniger detaillierte Aufnahmen oder gar für

die Voraussage von Strukturen ungeeignet und kann somit in keiner Weise einen Ersatz für quantenchemische Rechnungen oder Molekulardynamiksimulationen darstellen. Leider sind Computersimulationen nicht nur rechenaufwändig, sondern zudem auch noch mit weiteren Schwierigkeiten und Einschränkungen verbunden, welche in Teil II der Arbeit erläutert werden. Dort werden auch neue Ansätze für computergestützte Modelle vorgestellt. Um den Rechenaufwand bei der Entwicklung dieser Modelle etwas zu reduzieren, wurde das Bipyridin **23** in abgewandelter Form mit kürzeren C_{12} -Alkoxyketten **26** hergestellt und das Oberflächenmuster auf HOPG, ebenfalls per Rastertunnelmikroskopie, untersucht (Abbildung 5.15). Auch wenn die Auflösung des Bildes nicht ganz so herausragend ist wie die Detailaufnahme zu **23**, ist dennoch zu erkennen, dass die Oberflächenparkettierung von **26** (C_{16}) der von **23** (C_{12}) sehr ähnlich ist. Erneut können alle sechs Alkoxyketten auf der Oberfläche adsorbieren und untereinander verzahnen, was damit zu erklären ist, dass der Gitterparameter in \vec{a} -Richtung unabhängig von der Länge der Alkoxyketten am Molekül ist. Der Gitterparameter in \vec{b} -Achsenrichtung dagegen fällt kürzer aus, ändert aber nichts am grundlegenden Adsorptionsverhalten des Moleküls auf der Oberfläche. Lediglich der Abstand zwischen den Rückgratreihen fällt geringer aus. Tatsächlich ähneln sich die beiden Oberflächenmuster so stark, dass es möglich ist, das System von C_{16} (**23**) auf C_{12} (**26**) für theoretische Rechnungen zum Verständnis des Adsorptionsverhalten zu vereinfachen. In diesem speziellen Fall stellt die Reduktion der Länge der Alkoxyketten um jeweils vier CH_2 -Einheiten pro Kette keinen erkennbaren Unterschied für das Selbstassemblierungsverhalten auf der HOPG-Oberfläche dar. Diese Aussage lässt sich aber nicht pauschalisieren und muss experimentell für jedes System individuell überprüft werden. Es finden sich in der Fachliteratur zahlreiche Beispiele, in denen die Länge der Alkyl- bzw. Alkoxyketten einen bedeutenden Einfluss auf die Bildung des Oberflächenmusters hat.^[22,56]

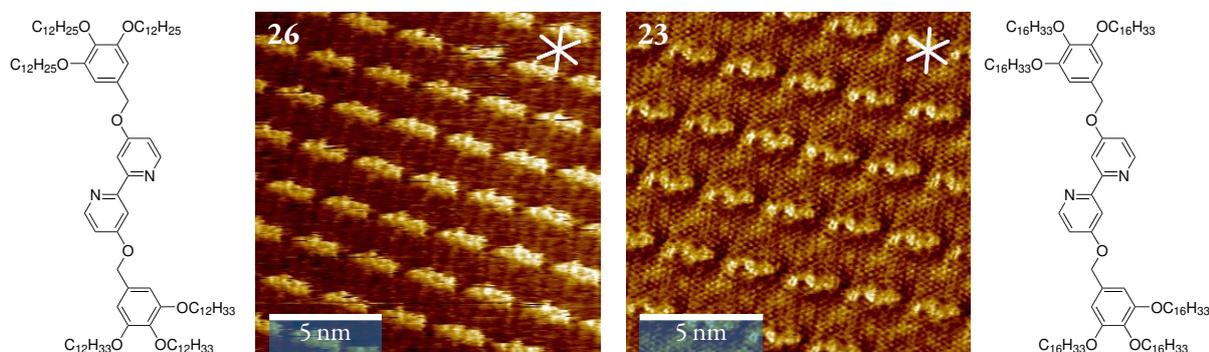


Abbildung 5.15: Die Oberflächenparkettierung von Verbindung **26** mit C_{12} -Alkoxyketten (links) ist der von **23** mit C_{16} -Alkoxyketten (rechts) sehr ähnlich. STM-Parameter für **26**: $15.4 \times 15.4 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen an der PHO/HOPG-Grenzfläche mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.8 \text{ V}$, $I_T = 50 \text{ pA}$. Die Parameter für das gezeigte STM-Bild von **23** sind bei Abbildung 5.12 angegeben.

5.4.2 Komplexierungsversuche zu den Palladiumecken

Auch mit den soeben vorgestellten arylsubstituierten Bipyridinliganden **23**, **24** und **25** wurden Komplexierungsexperimente durchgeführt. Wie bei dem einfach alkoxysubstituierten Bipyridinliganden **19**

wurde zunächst die Bildung einer Palladiumecke durch Koordination an verschiedene Palladium(II)salze probiert. Die in der Literatur übliche und bei uns in der Arbeitsgruppe erprobte Vorschrift zur Bildung der (dppp)Palladium(II)-Ecke von *Stang* ist eine zweistufige, bei der zunächst mit Palladiumdichlorid das Metallzentrum eingeführt wird, dessen stark koordinierenden Chloridgegenionen anschließend mit Hilfe eines geeigneten Silbersalzes, wie zum Beispiel Silbertetrafluoroborat oder Silbertriflat, gegen schwach koordinierende Anionen ausgetauscht werden.^[64] So stehen die zwei Koordinationsstellen am Palladium(II)-Zentrum anschließend zur Komplexierung mit weiteren Liganden zur Verfügung. In parallel dazu durchgeführten, weiteren Experimenten wurde, wie schon bei **20**, die direkte Synthese zur Palladiumecke mit Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat versucht.

Für die Komplexierungsversuche wurde der Ligand in wenig deuteriertem Lösungsmittel (CDCl_3 oder CD_2Cl_2) gelöst, anschließend entweder mit einer Lösung des Palladiumsalzes oder dem Palladiumsalz als Feststoff versetzt und dann für wenige Stunden gerührt. Da diese Ansätze bereits in deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt wurden, war es möglich, ein ^1H NMR-Spektrum aufzunehmen, ohne das Produkt vorher isolieren oder reinigen zu müssen. Für die Komplexierung mit Palladiumdichlorid, wurde das leichter lösliche Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid verwendet, was in den nicht aufbereiteten ^1H NMR-Spektren dazu führt, dass Signale des freien Benzonitrils sichtbar sind, die leider oft mit einem Teil der aromatischen Protonen des Bipyridins überlappen. Für die Komplexierungsversuche mit dem Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat wurde CDCl_3 oder ein Lösungsmittelgemisch von CD_2Cl_2 : CD_3CN im Volumenverhältnis 5:1 bis 10:1 verwendet, da das Palladiumsalz ohne die Zugabe von Acetonitril eine zu geringe Löslichkeit in Dichlormethan besitzt. Wird dagegen zu viel Acetonitril verwendet, fällt der Ligand aus der Lösung aus, da dieses als Antisolvens gegenüber der langen apolaren Alkoxyketten wirkt.

Komplexierung von Verbindung **23**

Bei allen drei Bipyridinliganden konnte mit Palladium(II)chlorid eine Komplexierung erreicht werden, was im jeweiligen ^1H NMR-Spektrum deutlich durch die Verschiebung der Bipyridinprotonen angezeigt wird. Die zum Stickstoff unmittelbar benachbarten Protonen bei etwa 8.5 ppm werden ins Tieffeld verschoben, während die an der 3,3'-Position ins Hochfeld verschoben werden. Für den Liganden mit den trisubstituierten Arylbausteinen (**23**) ist dies in Abbildung 5.16 gezeigt: das mittlere ^1H NMR-Spektrum zeigt den freien Liganden, während das obere den mit Palladium(II)chlorid komplexierten Liganden (**27**) zeigt. Es ist nur ein einziger Signalsatz sichtbar, was auf eine vollständige Komplexierung hindeutet. Der gebildete Komplex, konnte durch Ausfällen isoliert und so vom Benzonitril getrennt werden.^[90]

Das resultierende ^1H NMR-Spektrum des Umsatzes von **23** mit Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat zu **28** ist im unteren Spektrum der Abbildung 5.16 dargestellt. Interessanterweise ist das soeben angesprochene Signal in 6,6'-Position dieses Mal leicht ins Hochfeld verschoben. Das Signal in 5,5'-Position (6.9 ppm), das bei der Komplexierung mit PdCl_2 unverändert blieb, ist deutlich ins Tieffeld

verschoben. Auch hier zeigt sich ein einfacher Signalsatz, was anders als bei 4,4'-Bis(hexadexyloxy)-2,2'-bipyridin (**19**) auf die Bildung einer einzigen Komplexspezies hindeutet. Da auch keine Signale des Eduktes mehr sichtbar sind, kann von einer vollständigen Komplexbildung ausgegangen werden. Die befürchtete doppelte Koordination von zwei Liganden an ein Metallzentrum kann ausgeschlossen werden.

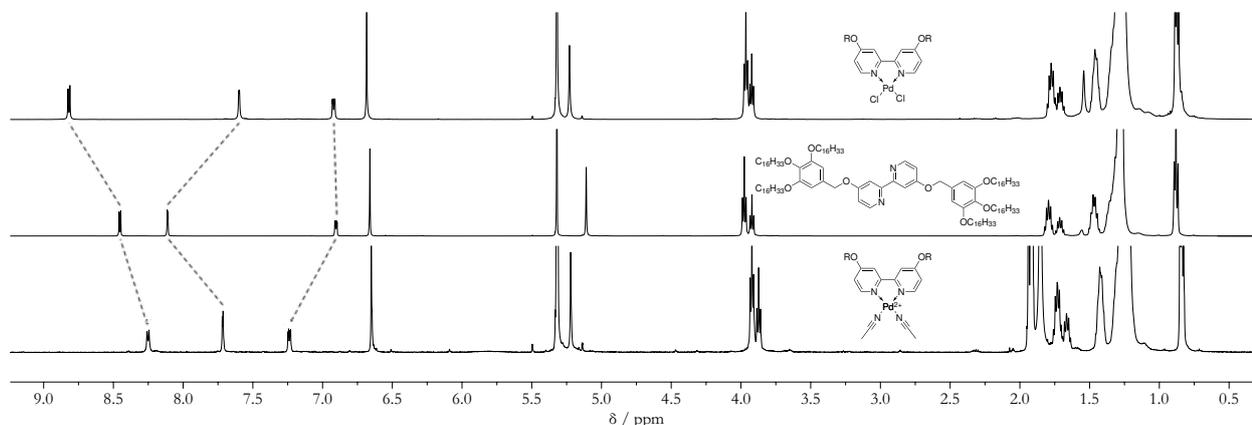


Abbildung 5.16: ^1H NMR-Spektren (500 MHz, 298 K) von **27** (oben) und **23** (mittig) in CD_2Cl_2 sowie das von **28** (unten) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$.^[90]

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Komplexe wurde zunächst auch eine massenspektrometrische Untersuchung angestrebt. Ein großes Problem bereitete hier jedoch der alkoxy-substituierte Arylbaustein, der auch durch milde Ionisierungsmethoden wie Elektrosprayionisation (electrospray ionization, ESI) oder Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (atmospheric pressure chemical ionization, APCI) in einer Benzylspaltung vom Bipyridin getrennt werden kann, wobei das resultierende, bereits resonanzstabilisierte Benzylion zu einem stabilen Tropyliumion umlagern kann.^[91] Das dabei entstehende elektronenreiche Fragment stellt leider den bei $m/z = 811.8$ u auftretenden Basispeak in unseren Massenspektren dar, während die gesuchten Signale nur eine geringe Intensität haben, ein Phänomen, das wir bereits bei den Terephthal- und Benzoesäuren und deren Ethylestern in Kapitel 4 beobachten konnten. Dieses Problem verstärkt sich bei den massenspektrometrischen Untersuchung der an Palladium(II) gebundenen Liganden **27** und **28**, sodass hier ausschließlich auf die Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation, MALDI)-Methode zurück gegriffen werden konnte, die aber dennoch nicht zu zersetzungsfreien Spektren führte. Da erst gegen Ende der experimentellen Arbeiten in diesem Promotionsprojekt ein hochauflösendes MALDI-Spektrometer am Institut zur Verfügung stand, konnten von den früh synthetisierten Verbindungen, wie den einkernigen Komplexen **27** und **28**, (zunächst) keine hochauflösenden Isotopenmuster erhalten werden. Aufgrund der genannten Schwierigkeiten mit der Massenspektrometrie wurden zusätzliche ^1H DOSY-Experimente zum Nachweis der erfolgreichen Komplexbildung durchgeführt.^[90]

Bei der **D**iffusion **O**rdere**S**pectroscop**Y** (engl. DOSY) handelt es sich um eine NMR-Methode, bei der die Signale verschiedener Spezies nach ihrer Diffusionsgeschwindigkeit getrennt werden können.^[92] Die Methode basiert auf einer Spin-Echo-Pulssequenz, bei der zunächst ein kurzer Radiofrequenzpuls den

durch die Ausrichtung der Kernspins am äußeren, statischen Magnetfeld des NMR-Gerätes entstandenen Magnetisierungsvektor um 90° dreht, sodass dieser anschließend senkrecht zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet ist. Nach einer Zeitspanne τ werden die aus der Phasenkohärenz gekommenen Spins durch einen doppelt so langen Radiofrequenzpuls um 180° gedreht, wodurch diese nach einer weiteren Zeitspanne derselben Dauer (τ) refokussieren und das Kernresonanzsignal (engl. field induction decay (FID)) aufgenommen werden kann.

Im Falle einfacher DOSY-Experimente kommen zwei gepulste magnetische Feldgradienten dazu. Der erste, der zwischen den beiden Radiofrequenzpulsen eingestrahlt wird, bringt den Magnetisierungsvektor aus der Phase. Wie der Name *Feldgradient* bereits suggeriert, ist dieser raumabhängig, sodass die Stärke des lokalen Magnetfelds, das auf die einzelnen Kerne wirkt, abhängig von deren Position innerhalb der Probe variiert.

In einem zeitlichen Abstand Δ (Mischzeit) zum ersten Feldgradientenpuls, in jedem Fall aber nach dem zweiten 180° -Radiofrequenzpuls, wird ein identischer Feldgradientenpuls gleicher Stärke und Dauer auf die Probe eingestrahlt. Durch den vorangegangenen 180° Puls korrigiert der zweite gepulste Feldgradient den Effekt des ersten und bringt die Spins so wieder in Phase. Dies geschieht jedoch nur dann vollständig, wenn ein Spin während der beiden Feldgradientenpulse das identische lokale Feld spürt, was nur dann der Fall ist, wenn der untersuchte Kern seinen Aufenthaltsort innerhalb des NMR-Röhrchens nicht verändert hat. Hat sich das Molekül während der Zeit Δ jedoch innerhalb der Probe bewegt (Diffusion), so erfahren dessen Kernspins ein anders Feld als durch den ersten Feldgradienten und die Intensität der dazugehörigen Signale nimmt ab.

Wird dieses Experiment für verschiedene Feldstärken G , Feldgradientenpulslängen δ oder Mischzeiten Δ wiederholt, so lassen sich eine Reihe von 1D-Spektren aufnehmen bei denen die Signalintensität mit schwächer werdender Feldstärke, kürzeren Feldgradientenpulsen oder längeren Mischzeiten abnimmt. Für größere Moleküle mit langsamer Diffusion ist dieser Effekt schwächer als für kleinere.

Die Signalintensitäten I_G können an die *Stejskal-Tanner-Gleichung*^[92] gefittet werden, die folgende Form hat, wenn nur die Stärke des Feldgradienten variiert, die restlichen Parameter des Experimentes jedoch konstant gehalten werden.

$$I_G = I_{G=0} \cdot \exp(-(\gamma \delta G)^2 D (\Delta - \frac{\delta}{3})) \quad (5.1)$$

Dabei ist D der gesuchte Diffusionskoeffizient, γ das gyromagnetische Verhältnis des untersuchten Kerns (in dieser Arbeit ausschließlich dem von ^1H), $I_{G=0}$ die Signalintensität ohne Feldgradienten sowie G , δ und Δ die bereits bekannten Parameter. Wird dieser Fit für jedes Signal durchgeführt, so können aus dem Abfall der Signalintensitäten nicht nur Rückschlüsse darauf geschlossen werden, welcher Signalsatz welchem Molekül einer Mehrkomponentenlösung verschieden großer Teilchen zuzuordnen ist, sondern auch aus diesem die Diffusionskoeffizienten D der in der Lösung vorliegenden Komponenten berechnet

werden. Aus dem Diffusionskoeffizienten lässt sich über die *Stokes-Einstein*-Gleichung (Gl. 5.2) der hydrodynamische Radius r_H abschätzen.^[93,94]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \quad (5.2)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur in Kelvin und η die dynamische Viskosität des Lösungsmittels. Diese Beziehung ist für annähernd kugelförmige Moleküle gut geeignet. Für Moleküle mit anderen Formen gibt es Korrekturfaktoren zur Berechnung der Radien aus der *Stokes-Einstein*-Gleichung.^[94] Da die genaue Form der untersuchten Proben **23**, **27** und **28** in der Lösung nicht bekannt ist, dürfen aber keine direkten Rückschlüsse auf die Größe des Moleküls gezogen werden.

Mit dieser Methode sind die Veränderungen der Diffusionskoeffizienten bzw. den hydrodynamischen Radien bei der Komplexierung mit Palladium(II) zugänglich. Obwohl der Ligand durch die Komplexierung nur unwesentlich größer wird, so ändert sich dennoch die Konformation des Bipyridins von der im freien Liganden bevorzugten *anti*- zu der vom Palladium erzwungenen *syn*-Konformation, wodurch die großen in 4,4'-Position angebrachten Substituenten in die gleiche Richtung zeigen. Es ist daher eine Veränderung des Diffusionskoeffizienten bzw. dem hydrodynamischen Radius zu erwarten, die wir tatsächlich messen konnten.^[90]

Wie der Tabelle 5.1 entnommen werden kann, unterscheidet sich der Diffusionskoeffizient des freien Liganden **23** deutlich von denen der mit Palladium komplexierten Liganden (**27** und **28**), die wiederum einen annähernd identischen Diffusionskoeffizienten besitzen. * Dieser ist um einen Faktor von ca. 1.5 kleiner als der des freien Liganden **23**, was zu der Annahme passt, dass der, laut den STM-Bildern stabförmige, und genügend flexible freie Ligand schneller diffundieren kann als der durch die Palladiumkoordination konformativ eingeschränkte Bipyridinkomplex.

Tabelle 5.1: Vergleich des Diffusionskoeffizienten des freien Liganden mit denen der mit Palladium komplexierten Spezies.^[90]

Probe	$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$r_H / \text{Å}$
freier Ligand (Bipy) (23)	4.04	12.6
(Bipy)PdCl ₂ (27)	2.68	18.9
(Bipy)Pd(II)(CH ₃ CN) ₂ (BF ₄) ₂ (28)	2.72	18.8

* Wegen der Löslichkeit von **28** mussten die NMR-Spektren der Verbindung in einer Mischung von CD₂Cl₂ und CD₃CN (ca. 9:1, v:v) aufgenommen werden, während die von **23** und **27** in unverdünntem deuterierten Dichlormethan aufgenommen wurden. Es wurde davon ausgegangen, dass der minimale Einfluss der veränderten Viskosität des Lösungsmittels bei der Betrachtung der Diffusionskoeffizienten vernachlässigt werden kann. Dies gilt auch für die Angaben und Berechnung von Diffusionskoeffizienten und hydrodynamischen Radien anderer Substanzen in Lösungsmittelgemischen in dieser Arbeit. Es wurde jeweils die Viskosität der Hauptkomponente im Lösungsmittelgemisch verwendet.

Durch den Vergleich des Diffusionskoeffizienten von **28** mit dem von **27** und dem des freien Liganden **23** und den aussagekräftigen ^1H NMR-Spektren kann mit ziemlicher Sicherheit gesagt werden, dass die Bipyridyleinheiten jeweils erfolgreich an das Palladiumzentrum koordiniert hatten. Somit bieten ^1H DOSY-Messungen eine schnelle und einfache Methode, um anhand der Diffusionskoeffizienten feststellen zu können, ob der Ligand an Palladium gebunden ist. Als zum Ende der praktischen Arbeiten ein neues Massenspektrometer für hochauflösende MALDI-Spektren zur Verfügung stand, konnte das Palladiumisotopenmuster bei Verbindung **27** zudem erfolgreich gemessen werden (vgl. Abbildung B.1 in Anhang B). Da die Verbindung **28** zu diesem Zeitpunkt bereits nicht mehr vorhanden war, wurde auf eine neuerliche Synthese nur zum Zwecke der Messung eines Isotopenmusters verzichtet.

Komplexierung von Verbindung 24

In einem weiteren Versuch wurden die Komplexierungsexperimente mit dem 3,5-disubstituierten Arylbaustein tragendem Bipyridin (**24**) wiederholt. Erneut ist im mittleren Spektrum (Abbildung 5.17) der freie Ligand (**24**) zu sehen, welcher mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid zu **29** (oberes Spektrum*) bzw. mit Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat zu **30** (unteres Spektrum) umgesetzt wurde. Hier zeigen beide ^1H NMR-Spektren eine erfolgreiche und vollständige Komplexierung.

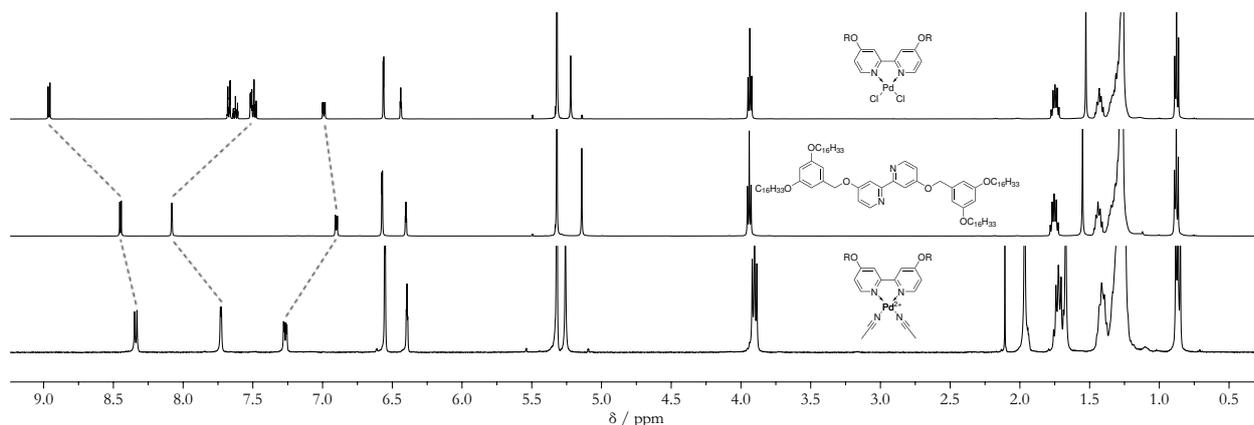


Abbildung 5.17: ^1H NMR-Spektren (298 K) von **29** (oben) sowie **24** (mittig) in CD_2Cl_2 bei 500 MHz und **30** (unten) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ bei 400 MHz.

Bei dem Versuch der massenspektrometrischen Nachweise des Liganden und der einkernigen Komplexe stellte sich heraus, dass die Verbindung **24** im Massenspektrometer weniger fragil ist, sodass von dem freien Liganden **24** ein ESI(+)-Massenspektrum erhalten werden konnte: Neben dem $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Basispeak wurde nahezu keine Fragmentierung beobachtet. Dies kann auf das Substitutionsmuster des 3,5-bis(alkoxy)-substituierten Arylbaustein gegenüber dem bei **23** genutzten 3,4,5-tris(alkoxy)substituierten Arylbaustein, welcher wesentlich elektronenreicher ist, zurückgeführt werden. Weiterhin war es möglich, mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie die Bildung der einkernigen Palladiumkomplexe zu bestätigen.

* Da die Palladiumecke **29** dieses mal nicht ausgefällt wurde, befinden sich im Bereich von 7,7 bis 7,4 ppm die Signale des Benzonitrils, welche eines der erwarteten Bipyridinsignale verdecken.

Die Wiederholung der DOSY-NMR-Nachweise für die erfolgreiche Komplexierung gestaltete sich dagegen nicht so einfach wie bei dem Bipyridinliganden **23** mit sechs Alkoxyketten: Es gibt zwar einen deutlich messbaren Unterschied im Diffusionskoeffizienten zwischen dem des freien Liganden **24** ($D = 4.56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_H = 11.1 \text{ \AA}$) und dem des mit Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat umgesetzten Liganden ($D = 3.92 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_H = 13.0 \text{ \AA}$), dieser fällt aber geringer aus als bei denen in Tabelle 5.1 gezeigten Diffusionskoeffizienten von **23** und seinen einkernigen Palladiumkomplexen.

Komplexierung von Verbindung **25**

Die ^1H NMR-Spektren der Experimente mit den beiden Palladiumsalzen für den Liganden **25** sind in Abbildung 5.18 gezeigt. In der Mitte ist erneut das des freien Liganden (**25**) als Vergleich gezeigt, während darüber und darunter die Spektren der Komplexierungsversuche mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid bzw. Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat gezeigt sind. Trotz des hier leider unterschiedlichen Lösungsmittels, kann bei der Komplexierung von Bipyridin **25** zu **31** mit Palladium(II)chlorid eine deutliche Verschiebung ausgemacht werden. Freier Ligand ist nicht mehr vorhanden, dafür jedoch noch Benzonitril, dessen Signale einen Teil der erwarteten Bipyridinsignale überdecken. Die Komplexierung mit $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ zu **32** dagegen scheint nicht erfolgreich zu sein; das Spektrum weist keinen klaren Signalsatz mehr auf. Im aromatischen Bereich lassen sich zudem keine Signale des Eduktes mehr erkennen, was auf eine wie auch immer geartete Interaktion mit dem Palladiumsalz hinweist. Aufgrund der hohen Anzahl an kleinen Signalen scheint es wahrscheinlich, dass sich der Baustein bei Zugabe des Palladiumsalzes zersetzt hat. Leider konnte nicht geklärt werden, wie es dazu kommen konnte. Bei den STM-Experimenten in dem Kapitel 4 gab es ebenfalls Probleme mit einigen Verbindungen, die den 3,4-disubstituierten Arylbaustein (**4c**) trugen, da diese sich in Lösung bei Raumtemperatur zersetzten. Eine spontane Zersetzung kann hier zwar nicht beobachtet werden, schließlich ist der freie Ligand **25** in Lösung stabil, bei Zugabe des tetravalenten Palladiumsalzes kommt es offenbar dennoch zu Problemen.

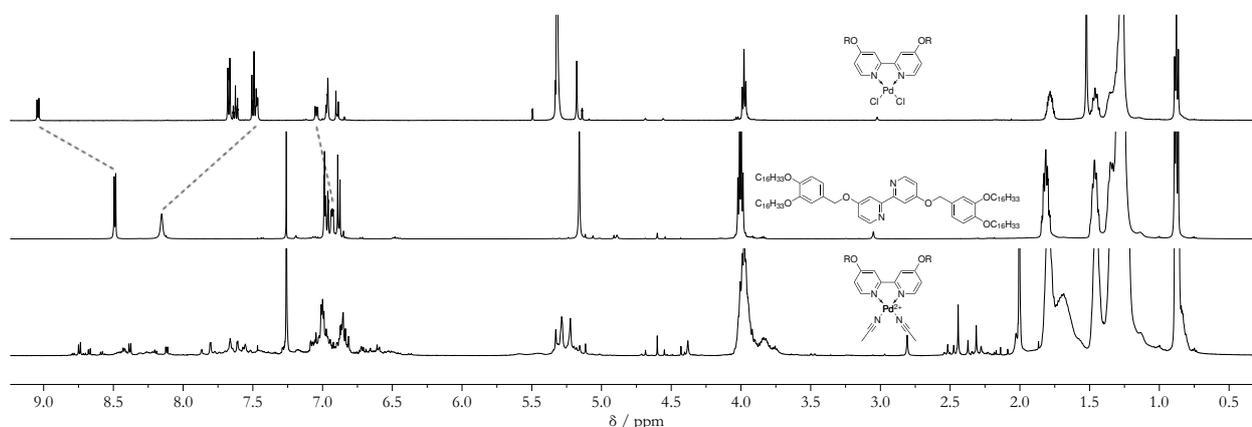


Abbildung 5.18: ^1H NMR-Spektren (500 MHz, 298 K) von **31** (oben) in CD_2Cl_2 und **25** (mittig) sowie **32** (unten) in CDCl_3 .

Bei diesem Liganden stellte sich die massenspektrometrische Untersuchung als noch herausfordernder dar als bei dem tris(alkoxy)benzyl substituierten Bipyridin **23**. Für den freien Liganden **25** konnte zwar noch ein MALDI-Spektrum aufgenommen werden, während für den mit Palladiumdichlorid komplexierten Liganden **31** kein Palladiumisotopenmuster gefunden werden konnte. In den ^1H DOSY-NMR-Spektren zeigte der freie Ligand **25** einen Diffusionskoeffizienten D von $4.85 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($r_{\text{H}} = 10.5 \text{ \AA}$) und der komplexierte Ligand **31** einen von $3.61 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($r_{\text{H}} = 15.0 \text{ \AA}$), was für die erfolgreiche Komplexierung spricht.

5.4.3 Anionenaustausch zur Darstellung der Palladiumecken

Im vergangenen Abschnitt 5.4.2 wurde die Komplexierung der Bipyridinliganden **23**, **24** und **25** mit jeweils zwei verschiedenen Palladiumsalzen ausführlich untersucht. Für **23** und **24** konnte mit Hilfe eines tetravalenten Palladiumsalzes die Palladium(II)ecke in nur einem Schritt erfolgreich dargestellt werden. Aufgrund des einfachen Signalsatzes im ^1H NMR-Spektrum kann von einer quantitativen Umsetzung ausgegangen werden, sodass eine weitere Aufreinigung nicht nötig war. Für den Liganden **25** schlug die Umsetzung mit dem gleichen Palladiumsalz dagegen fehl.

Wie bereits beschrieben, gibt es eine weitere Möglichkeit, die Palladiumecke darzustellen, indem das mit Palladiumchlorid umgesetzte Bipyridin in einem zweiten Schritt mit einem Silber(I)salz umgesetzt wird. Für diese Arbeit wurde Silbertrifluormethansulfonat verwendet, da dies weniger hygroskopisch als Silbertetrafluoroborat und damit einfacher in der Handhabung ist. Gleichzeitig ist Triflat ein ebenfalls nur schwach koordinierendes Anion, sodass trotz der verschiedenen Anionen die Eigenschaften der durch den Anionenaustausch synthetisierten Palladium(II)ecke ähnlich der mit Tetrakis(acetonitril)palladium(II)-tetrafluoroborat in einem Schritt dargestellten Ecke sein sollten.

Zunächst wurde der Austausch für den bereits an Palladium(II)chlorid gebundenen 3,4,5-tris(alkoxy)substituierten Liganden (Bipy)PdCl₂ **27** durchgeführt.^[90] Dazu wurde eine Lösung von **27** in deuteriertem Dichlormethan mit stöchiometrischen Mengen (zwei Äquivalente) Silbertriflat versetzt und für eine Stunde unter Lichtausschluss gerührt, wobei die zuvor kräftig gelbe Lösung einen etwas helleren Farbton einnahm und eine sichtbare Trübung auftrat. Anschließend wurde die Lösung filtriert und von dem klaren Filtrat ein ^1H NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 5.19 (unten)). Dabei zeigte sich eine vollständige Umsetzung: gegenüber dem Edukt sind die Protonensignale der 5,5'-Positionen in das Hochfeld verschoben. Insgesamt ist das Spektrum dem von der in einem Schritt dargestellten Palladiumecke **28** sehr ähnlich. Unmittelbar neben dem Pyridinsignal bei 8.0 ppm befindet sich ein weiteres Signal sehr geringer Intensität. Dieses wird, wenn von derselben Lösung einige Stunden später ein weiteres ^1H NMR-Spektrum aufgenommen wird, stärker, während die Intensität des eigentlichen Signals abnimmt. Im Rahmen meiner Masterarbeit wurde dazu eine kleine Studie angefertigt, die zeigt, dass die auf diese Weise dargestellte Palladium(II)ecke (**27**→**33**) in Lösung nicht stabil ist und in wenigen Tagen vollständig zerfällt. Auch ein Trocknen der Probe und anschließendes erneutes Auflösen führte zu stark „verunreinigten“ Spektren.^[90]

Die direkte Synthese über ein tetravalentes Palladiumsalz zu **28** ist hier zu bevorzugen, zumal bei dem Einsatz einer in Lösung instabilen Palladium(II)ecke **33** mit weiteren Problemen zu rechnen ist, wenn diese zur Bildung größerer Komplexe gemäß dem *Molecular Library Ansatz* eingesetzt wird.

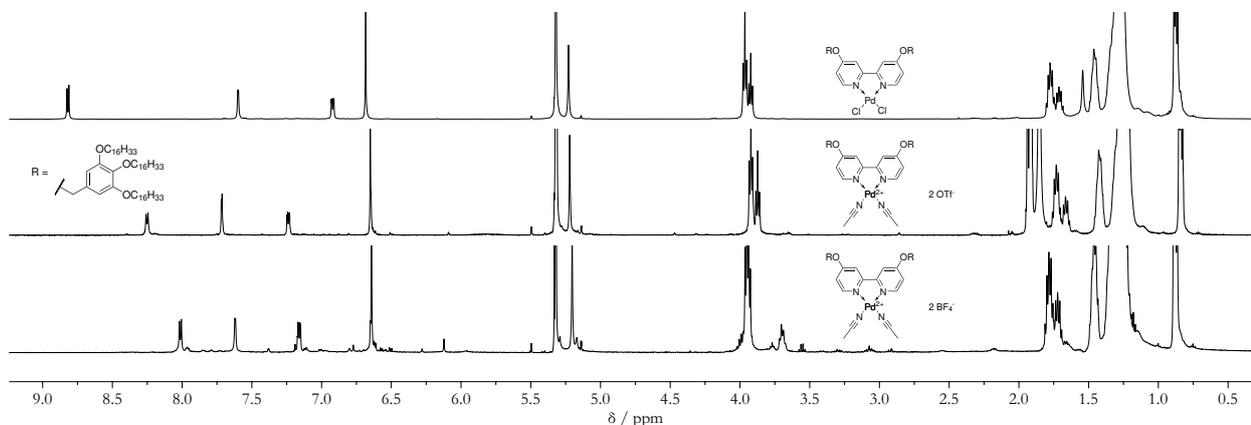


Abbildung 5.19: ^1H NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 298 K) von **27** (oben), **33** (mittig) und **28** (unten).

In einem nächsten Schritt wurde der Austausch für das 3,5-bis(alkoxy)benzyl substituierte Ligandensystem wiederholt, zunächst jedoch ohne Erfolg bei der direkten Zugabe von AgOTf zu der Lösung von $(\text{Bipy})\text{PdCl}_2$ **29** in deuteriertem Dichlormethan. Wie sich herausgestellt hat, ist es nötig, neben dem Silber(I)triflat geringe Menge Acetonitril zu der Lösung zu geben, damit die Löslichkeit des gebildeten, zweifach positiv geladenen, mononuklearen Komplexes **34** gewährleistet ist. Ein nach der Filtration der Suspension aufgenommenes ^1H NMR-Spektrum ist in Abbildung 5.20 (mittig) gezeigt, welches dem der in einem Schritt dargestellten Palladiumecke mit BF_4^- -Gegenionen gleicht (Abbildung 5.20 (unten)). Auch hier kam es zur langsamen Zersetzung in Lösung durch den Anionenaustausch. Diese war allerdings langsamer als die von **33**.

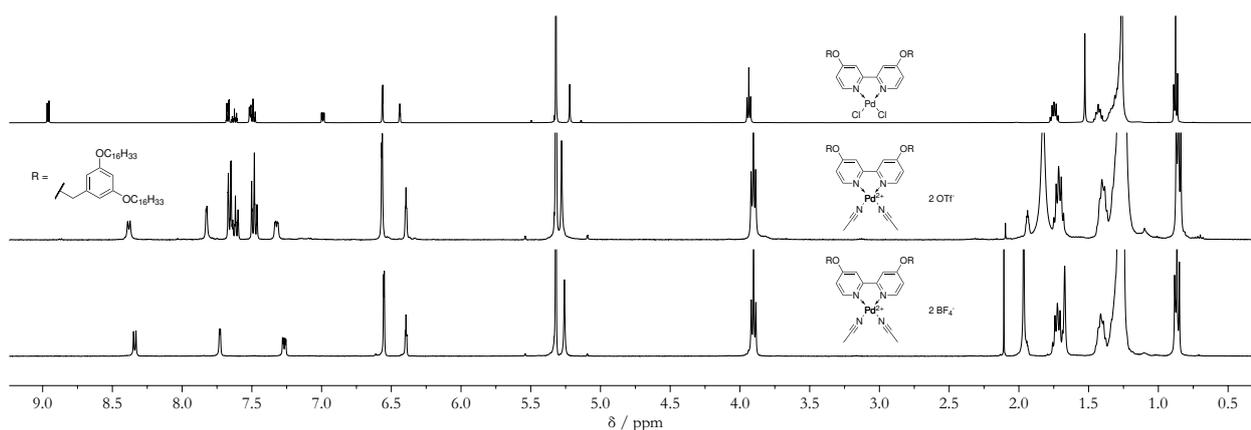


Abbildung 5.20: ^1H NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 298 K) von **29** (oben) bei 500 MHz sowie **34** (mittig) und **30** (unten) bei 400 MHz.

Aufgrund der Instabilität von **33** wurden diese Versuche für den Liganden **25** nicht wiederholt. Es ist davon auszugehen, dass **25** aufgrund seines Substitutionsmusters am Arylbaustein noch instabiler wäre.

5.4.4 Abscheidungsversuche der Palladiumecke 27 auf HOPG

Nachdem wir durch rastertunnelmikroskopische Untersuchungen der etherverbrückten Liganden **23**, **24** und **25** aus Abschnitt 5.4 nachgewiesen haben, dass diese auf HOPG adsorbieren und geordnete Parkettierungsmuster ausbilden können, sollte ein erster Versuch gewagt werden, einen der einkernigen Bipyridinkomplexe auf der Oberfläche abzubilden.^[90] Dabei haben wir uns für den neutralen Komplex aus dem tris(alkoxy)benzylsubstituierten Liganden **23** und Bis(benzonitril)palladiumdichlorid entschieden, bei dem die beiden Chloridionen vergleichsweise stark an das Palladium koordinieren und so einen neutralen Komplex bilden, während die Tetrafluoroborat- bzw. Triflatanionen sehr viel schwächere koordinativen Wechselwirkungen mit dem Palladiumion eingehen und so geladene Ionen in Lösung vorliegen, welche die STM-Aufnahmen stören könnten.

Das Übersichtsbild der Oberfläche in Abbildung 5.21a zeigt zwar eine komplett, aber zum Großteil amorph bedeckte Oberfläche, welche durchsetzt ist von einigen, wenigen $100 \times 100 \text{ nm}^2$ großen 2D-kristallinen Domänen (Abbildungen 5.21b bis 5.21d). Die Parkettierung in diesen Domänen ist nicht nur weniger regelmäßig als die des freien Liganden **23**, sondern auch untereinander nicht immer identisch, wie beim direkten Vergleich deutlich wird.^[90]

Für die in der Abbildung 5.21c gezeigte Domäne lässt sich allerdings durch die vergleichsweise periodische Struktur eine zu der vom freien Liganden **23** ähnliche Elementarzelle mit vergleichbaren Gitterparametern konstruieren, was ein Hinweis darauf sein könnte, dass es sich bei dieser Domäne um Verunreinigungen in Form des freien Liganden handelt. Zu dessen STM-Bild (Abbildung 5.12) gibt es dennoch feine Unterschiede. Zum einen ist die Orientierung der Liganden auf der Oberfläche anders. In der Domäne in Abbildung 5.21c sind diese nur minimal gegen eine der HOPG-Hauptachsen verdreht, während sie in der Abbildung 5.12 um ca. 44° verdreht sind. Des Weiteren liegen die Alkylketten in einem anderen Winkel zu dem Rückgrat.^[90]

Neben der Verunreinigung des freien Liganden sind auch andere Verunreinigungen in Form der abgespaltenen tris(alkoxy)substituierten Benzylbausteine nicht auszuschließen, obwohl beide Komponenten im ^1H NMR-Spektrum der Palladiumchloridecke **27** nicht mehr zu erkennen waren. Bei Physisorption spielt jedoch die Affinität der Komponente zum Substrat eine Rolle: Kann der freie Ligand (**23**) viel besser adsorbieren als der komplexierte Ligand (**27**), so wird dieser bevorzugt abgeschieden. Für die Bildung solcher $10 \times 10 \text{ nm}^2$ großen Domänen reichen dazu auch Spuren aus, die im NMR nicht sichtbar sind. Ein Zerfall des Aggregates in dem geringen Konzentrationsbereich der STM-Proben, konnte durch UV/Vis-Spektroskopie ausgeschlossen werden.^[90]

Dass der Versuch, vom einkernigen, neutralen Palladiumeckvorläufer **27** schöne STM-Bilder mit hoch geordnete Monolagen zu erhalten, vergeblich war, stellt zunächst kein Problem dar. Da bereits ähnliche einkernige 2,2'-Bipyridin-Palladiumkomplexe mit 5,5'-Substitutionsmuster auf HOPG bekannt sind,

die hochgeordnete selbstassemblierte Monolagen bilden, kann davon ausgegangen werden, dass der 4,4'-substituierte Bipyridinligand in der *syn*-Konformation aus geometrischen Gründen nicht in der Lage ist, großflächig geordnete Parkettierungen auszubilden.^[78–80] Wie Abbildung 5.21a zeigt, besitzt der Palladiumkomplex dennoch eine hohe Affinität zu HOPG. Durch den Einsatz der Ecke in größeren, mehrkernigen Komplexen wird die Form der auf HOPG abzuschcheidenden Aggregate grundlegend geändert – im *Molecular Library Ansatz* in der Regel zu hochsymmetrischen, monozyklischen Komplexen, wie in dem für die Ecke geplanten Einsatz in einem molekularen Quadrat.

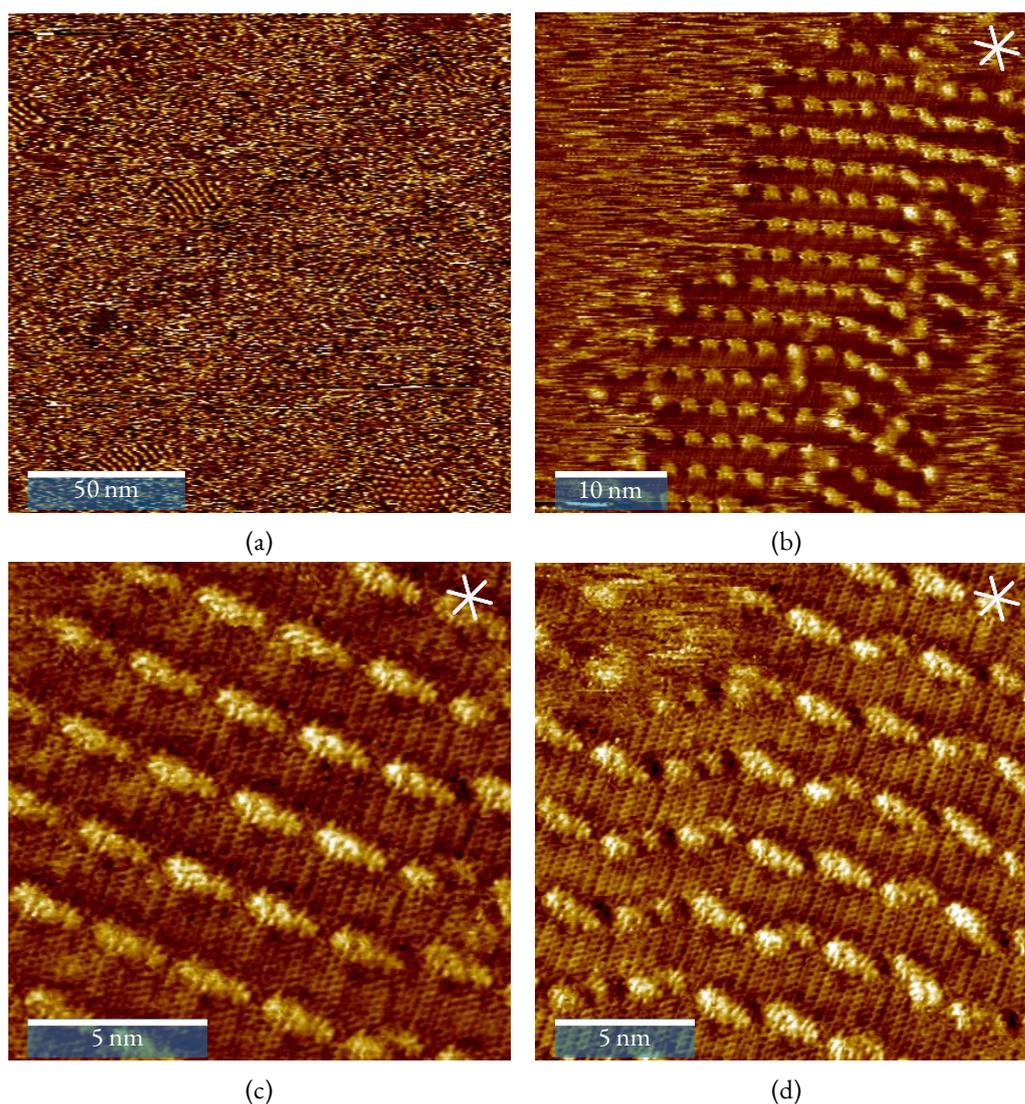


Abbildung 5.21: Versuch der Abbildung der Palladiumchloridecke **27** an der (a, b) PHO/HOPG- bzw. (c,d) Octansäure/HOPG-Grenzfläche. Parameter von (a): $160 \times 160 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.8 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 20 \text{ pA}$. Parameter von (b): $45.0 \times 45.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.4 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 8 \text{ pA}$. Parameter von (c) bzw. (d): $14.0 \times 14.0 \text{ nm}^2$ bzw. $18.0 \times 18.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.15 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 95 \text{ pA}$. Die STM-Bilder von Verbindung **27** sind bereits in der eigenen Masterarbeit gezeigt.^[90]

Wie in der Einleitung in Abschnitt 5.1 beschrieben, haben *Jester et al.* bereits Studien zu dem Einfluss der geometrischen Form auf die Parkettierung durchgeführt. Dabei hatte sich gezeigt, dass formstabile Makrozyklen geometrisch passender Formen, wie gleichseitige Dreiecke, Quadrate oder regelmäßige Sechsecke, geordnete Muster ausbilden.^[19] Bei der Umsetzung der Palladiumecke zu größeren metallosupramolekularen Aggregaten sind ebenfalls hochsymmetrische Komplexe möglich, sodass die Ausbildung von geordneten selbstassemblierten Monolagen auf der Oberfläche wahrscheinlich wird.

Ein weiterer Unterschied zwischen dem freiem Bipyridinliganden **23** und dem Palladiumkomplex **27** liegt bei dem Dipolmoment. Während sich die Ladungen im freien Liganden durch die C_2 -symmetrische *anti*-Konformation gegenseitig auslöschen, besitzt der mononukleare Palladiumkomplex ein Dipolmoment. Dies kann das Adsorptionsverhalten und die Oberflächenparkettierung beeinflussen. In den größeren symmetrischen Aggregaten, wie dem supramolekularen Quadrat, würden sich ebenfalls die Dipolmomente gegenseitig auslöschen.

Aufgrund der vergeblichen Versuche, von der Palladiumecke **27** aussagekräftige STM-Bilder zu erhalten, wurde die direkte Abscheidung aller anderen einkernigen auf den Bipyridinliganden basierende Palladiumecken an der fest/flüssig-Grenzfläche nicht versucht.

5.5 Neues Verknüpfungsmotiv

Da der Anionenaustausch der Palladiumchloridecke **27** zur Spezies mit Triflat **33** zwar erfolgreich war, es jedoch schon nach kurzer Zeit zur Zersetzung der Ecke in Lösung kam, haben wir nach möglichen Ansätzen gesucht, um den Baustein stabiler zu gestalten. Eine Vermutung war, gestützt auf die in den Massenspektren sichtbaren Fragmente, dass die benzylichen Etherbindungen die instabilste Bindung in dieser Reihe von Liganden ist, weshalb wir uns dafür entschieden haben, die alkoxy-substituierten Arylbausteine und das Bipyridin über eine andere Art der Bindung zu verknüpfen. Bereits bekannt und somit synthetisch zugänglich, ist ein in 4,4'-Position mit tris(methoxy)substituierten Arylbausteinen über Doppelbindungen verknüpftes 2,2'-Bipyridin, das in Rutheniumkomplexen in Solarzellen Anwendung finden soll, weshalb wir uns für das Doppelbindungsmotiv als neue Verknüpfungsvariante entschieden haben.^[95]

Mit dem Ziel der Abscheidung der Liganden bzw. späterer Komplexe dieser auf HOPG haben wir hier auf eine hohe (*E*)-Selektivität während der Knüpfung der Doppelbindung Wert gelegt. Bei einer (*E*)-konfigurierten Doppelbindung zeigen die Alkoxyketten weg von dem Palladiumzentrum, während bei einer (*Z*)-konfigurierten Doppelbindung die Ketten in Richtung des Übergangsmetalls zeigen, sodass von einem zusätzlichen sterischen Anspruch in der Nähe des ohnehin schon vierfach koordinierten Metallzentrums ausgegangen werden müsste, wie in Abbildung 5.22 veranschaulicht. Die in Abbildung 5.23 gezeigte *Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion* (HWE-Reaktion) führte letztendlich mit einer hohen Selektivität zu den gewünschten (*E*)-konfigurierten Produkten **35** und **36**.

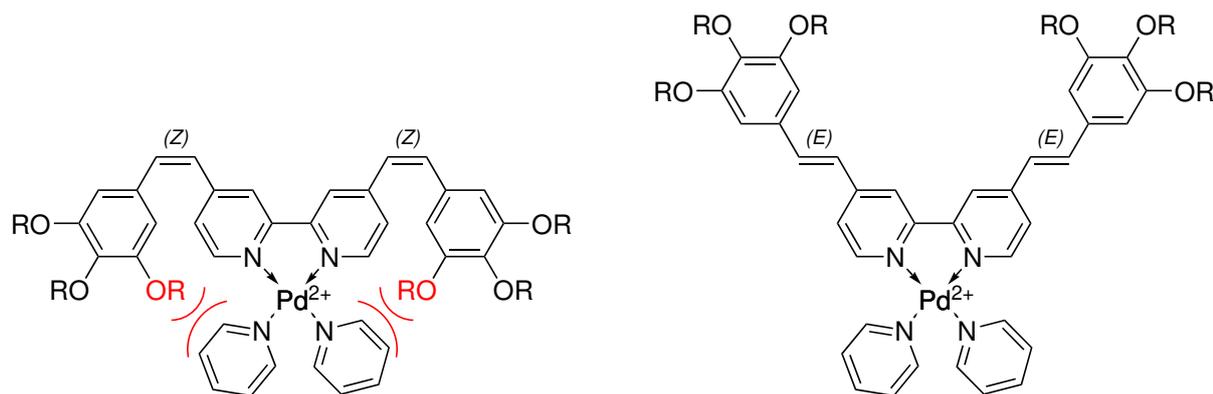


Abbildung 5.22: Bei einer (*Z*)-konfigurierten Doppelbindung (links) kommt es möglicherweise zu sterischer Hinderung am vierfach koordinierten Palladium(II)zentrum. Pyridin ist hier als möglicher Ligand gezeigt. R = C₁₆H₃₃

Das Edukt für die HWE-Reaktion Tetraethyl(2,2'-bipyridin-4,4'-diylbis(methylen))bis(phosphonat) (**37**) konnte über die *Arbusow-Reaktion* aus 2,2'-Bipyridin-4,4'-diyldimethanol (**38**) in einer sehr hohen Ausbeute von 97 % synthetisiert werden (Abbildung 5.24). Die Verbindung **38** wiederum ist auf verschiedene Arten zugänglich. Wir haben uns hier für die S_N2-Reaktion mit 2,2'-Bipyridin-4,4'-diyldimethanol, welches noch in ausreichenden Mengen aus Synthesen des früheren Promotionsstudenten *Dr. Marko Hapke*^[96] zur Verfügung stand, und Bromwasserstoffsäure unter stark sauren und Wasser entziehenden Bedingungen entschieden. Hergestellt werden kann das Diol ausgehend vom kommerziell erhältlichen 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, indem die Methylgruppen zunächst zur Carbonsäure oxidiert, diese dann verestert und der Ester anschließend reduziert wird.

Für die Synthese der Aldehyde kann von dem bereits in Kapitel 4 vorgestellten Bausteinen **3a** und **3b** ausgegangen werden, deren Hydroxygruppen lediglich oxidiert werden müssen (Abbildung 5.25). Hier wurden zwei verschiedene Reaktionswege ausprobiert. Für die Synthese zu **17a** wurde zunächst eine Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat, entsprechend einer Literaturvorschrift für diesen Baustein mit Dodecyloxyketten,^[101] versucht, während bei der Verbindung **17b** auf die weniger kanzerogenen Bedingungen der *Swern-Oxidation* gewechselt wurde. Leider sind die Ausbeuten in beiden Fällen unbefriedigend. In der Reaktion zu **17a** ist durch ein Missgeschick bei der Aufarbeitung ein großer Teil des Produktes verloren gegangen, bei **17b** dagegen ist es nicht gelungen, trotz mehrfacher Wiederholung des Ansatzes die Ausbeute der *Swern-Oxidation* zu steigern.

Auf die Synthese der Verbindung mit einem doppelt gebundenen 3,4 disubstituierten Arylbaustein wurde bewusst verzichtet, da sich in allen vorherigen Studien herausgestellt hat, dass dieses Substitutionsmuster die größten Schwierigkeiten verursacht.

* Bei der Synthese von **17a** ist ein signifikanter Teil des Produktes im Filter hängen geblieben. Bei weiterer Extraktion dieses ist das Filtrat leider verschüttet worden, sodass so die schlechte Ausbeute zustande kam.

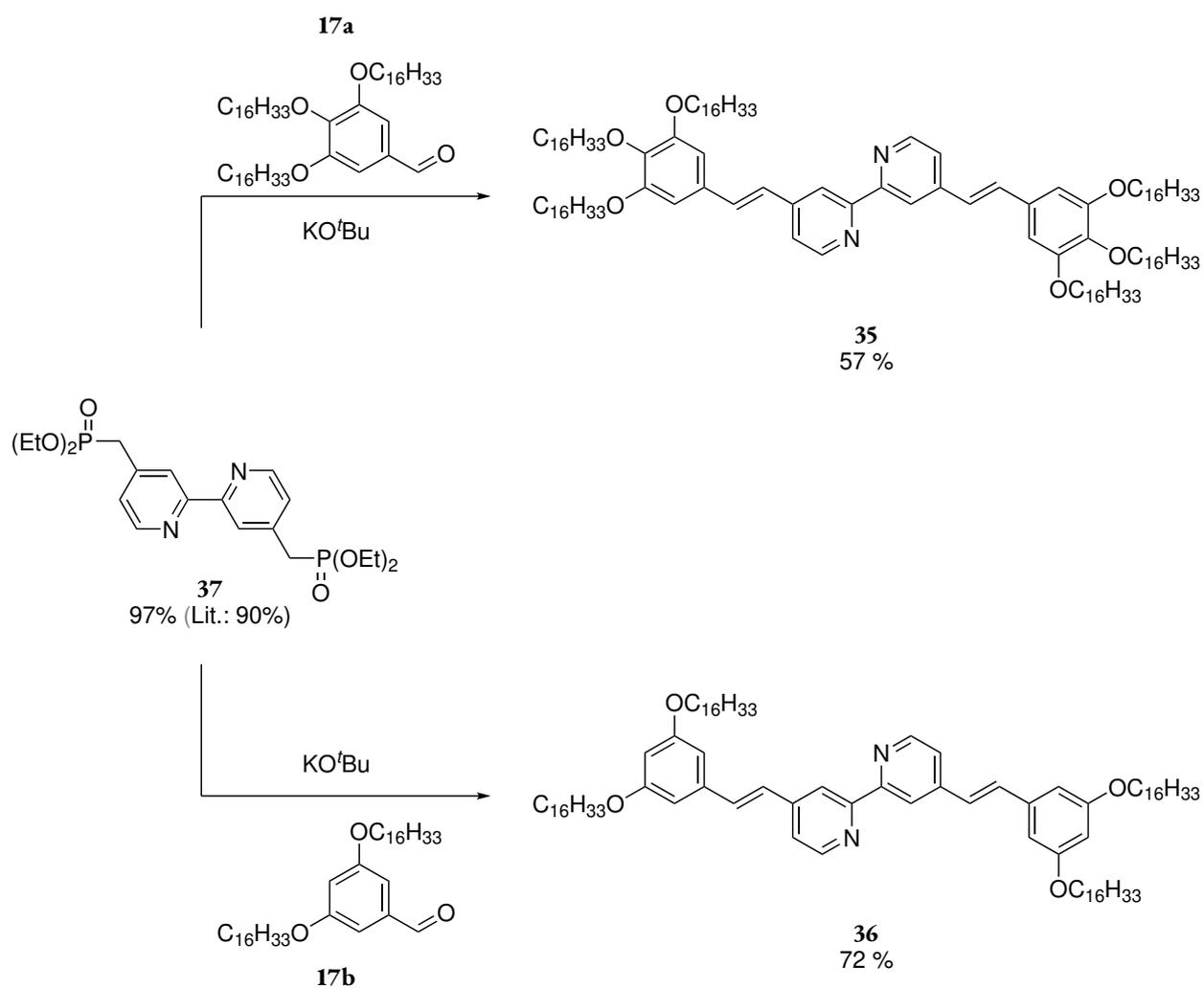


Abbildung 5.23: Die *Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion* zu den Liganden **35** und **36**, die mit der Doppelbindung als Verknüpfungsmotiv als mögliche Vorläufer einer HOPG-affinen Palladiumecke Anwendung finden könnten.

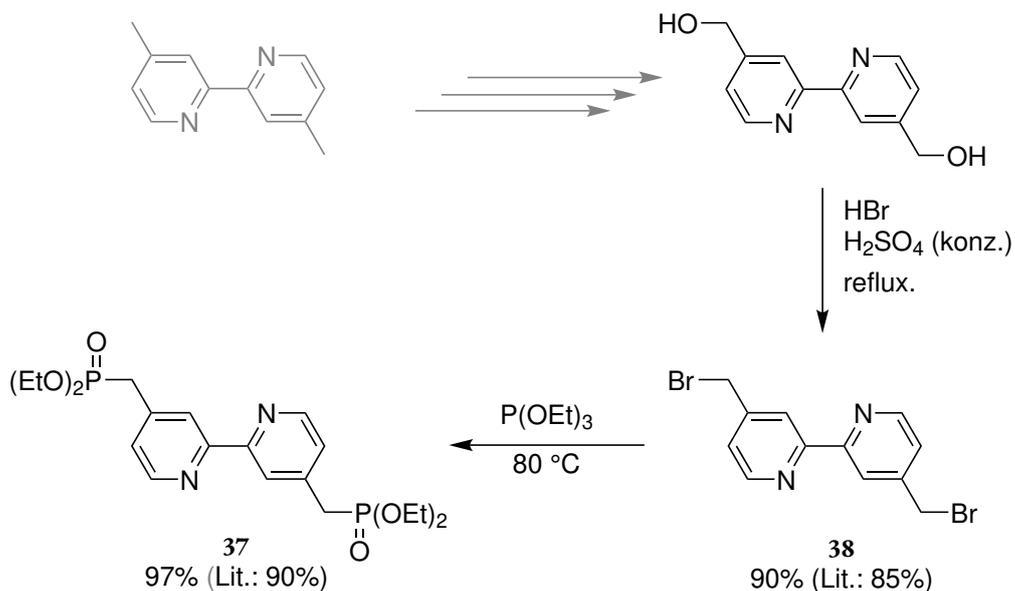


Abbildung 5.24: Die Synthese zum Dialkylphosphonat **37** als Edukt für die HWE-Reaktion. (Literatur: Will *et al.* [97] und Jang *et al.* [98])

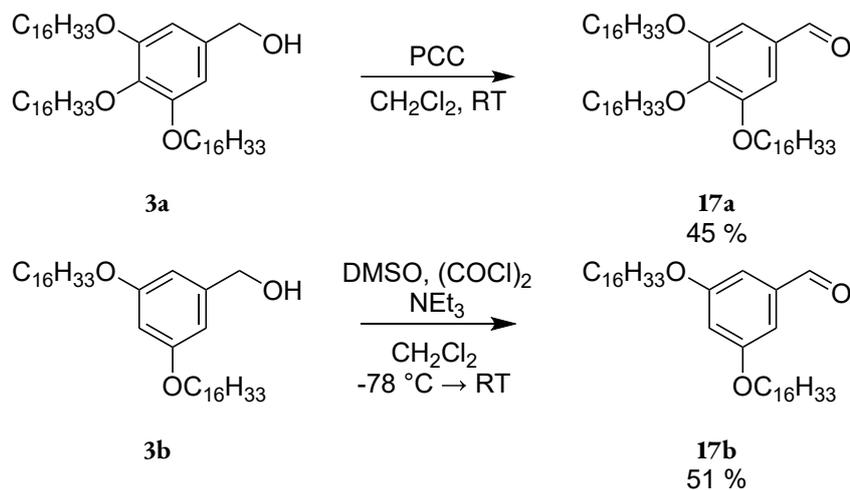


Abbildung 5.25: Die Synthese zu den aldehydischen alkoxy-substituierten Arylbausteinen **17a*** und **17b** als Edukte für die HWE-Reaktion. Beide Verbindungen sind literaturbekannt (Cheng und Adronov [99] und Elliott *et al.* [100]).

5.5.1 Komplexierung von Verbindung 35

STM-Bilder der Verbindungen **35** und **36** wurden nicht aufgenommen, da ein sehr ähnliches Verhalten zu **23** und **24** vermutet wurde und zunächst die Eignung der beiden neuen Liganden als Palladium(II)-Ecke geprüft werden sollte. Dazu wurde erneut zunächst die Komplexierung mit den beiden bekannten Palladium(II)salzen versucht.

Zunächst wurde sowohl der Ligand als auch das Bis(benzonitril)palladiumdichlorid in deuteriertem Dichlormethan gelöst. Beim Vermengen der beiden leicht gelblichen Lösungen wurde innerhalb von ein bis zwei Sekunden ein Farbumschlag zu einer roten klaren Lösung beobachtet (Abbildung 5.26), was auf eine erfolgreiche Komplexierung zu **39** hindeuten könnte. Das in Abbildung 5.28 gezeigte und unmittelbar im Anschluss aufgenommene ^1H NMR-Spektrum bestätigt dies: die Signale des Bipyridins sind deutlich verschoben. Leider war es trotz milder Ionisierungsmethoden wie MALDI nicht möglich, ein aussagekräftiges Massenspektrum der Verbindung zu erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Liganden **35** und insbesondere der daraus gewonnen Palladiumchloridecke **39** war es auch nicht möglich, aussagekräftige ^1H DOSY-NMR-Vergleichsspektren aufzunehmen.



Abbildung 5.26: Farbe von **39** unmittelbar nach dem Mischen von **35** mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$.

Der deutliche Farbumschlag durch die Komplexierung kann auf das ausgedehnte π -System des Liganden zurückgeführt werden. Über die beiden konjugierten, benzylichen Doppelbindungen sind alle Arylsysteme miteinander verbunden.

Auch beim Komplexierungsversuch mit Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat konnte die in Abbildung 5.27 gezeigte Farbänderung beobachtet werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Palladiumsalzes in deuteriertem Dichlormethan wurde hier die Lösung des Liganden zu dem als Feststoff vorgelegten Palladiumsalz gegeben. Mit beginnender Löslichkeit des Palladiumsalzes nach wenigen Minuten färbte sich die gelbe Ligandenlösung leicht orange. Nach 70 Minuten Rühren bei Raumtemperatur fielen dunkelrote Flocken aus der zuvor gelb-orangefarbenen Lösung aus.

In einem weiteren Ansatz wurde der Versuch wiederholt, dieses Mal jedoch 0.1 mL deuteriertes Acetonitril (auf 1.0 mL deuteriertes Dichlormethan) dazu gegeben, um so die Löslichkeit des Palladiumsalzes zu

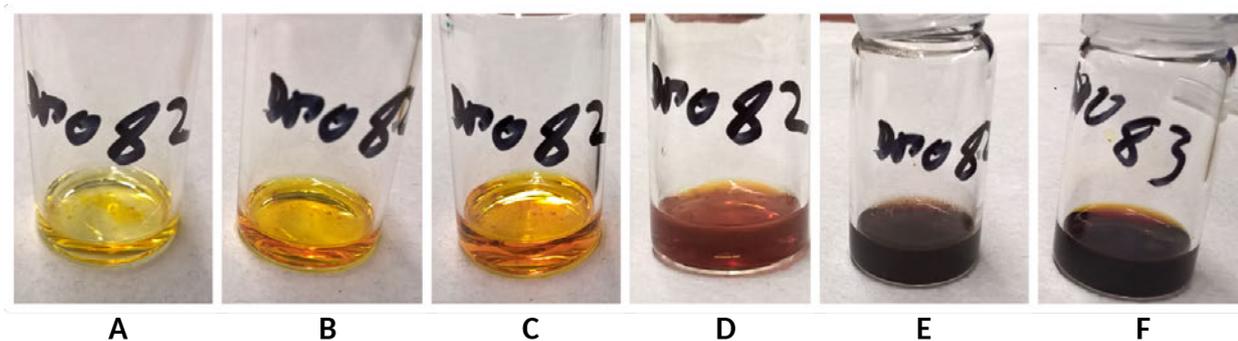


Abbildung 5.27: Farbveränderung bei der Komplexbildung von Verbindung **35** mit $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ zu **40**:
A: Aufnahme unmittelbar nach Zugabe der gelben Ligandenlösung zum Palladiumsalz (dunkle Punkte am Boden des Schnappdeckelglases).
B, C: Langsames Anlösen des Palladiumsalzes: die Lösung bekommt eine orange Färbung. (Fotos ca. 10 bzw. 15 Minuten nach Zugabe aufgenommen.)
D: Gemisch nach Zugabe eines Tropfens Acetonitrils.
E: Fünf Minuten nach Zugabe des Acetonitrils ist die Mischung dunkler geworden und mehr eine Suspension als eine Lösung. Auch ohne Zugabe des Acetonitrils entsteht eine Suspension dieser Farbe, es dauert jedoch länger bis sich das Palladiumsalz gelöst hat.
F: Die Farbe von **39** in CD_2Cl_2 zum Vergleich.

beschleunigen. Tatsächlich verfärbte sich das Gemisch nach Zugabe des Acetonitrils innerhalb weniger

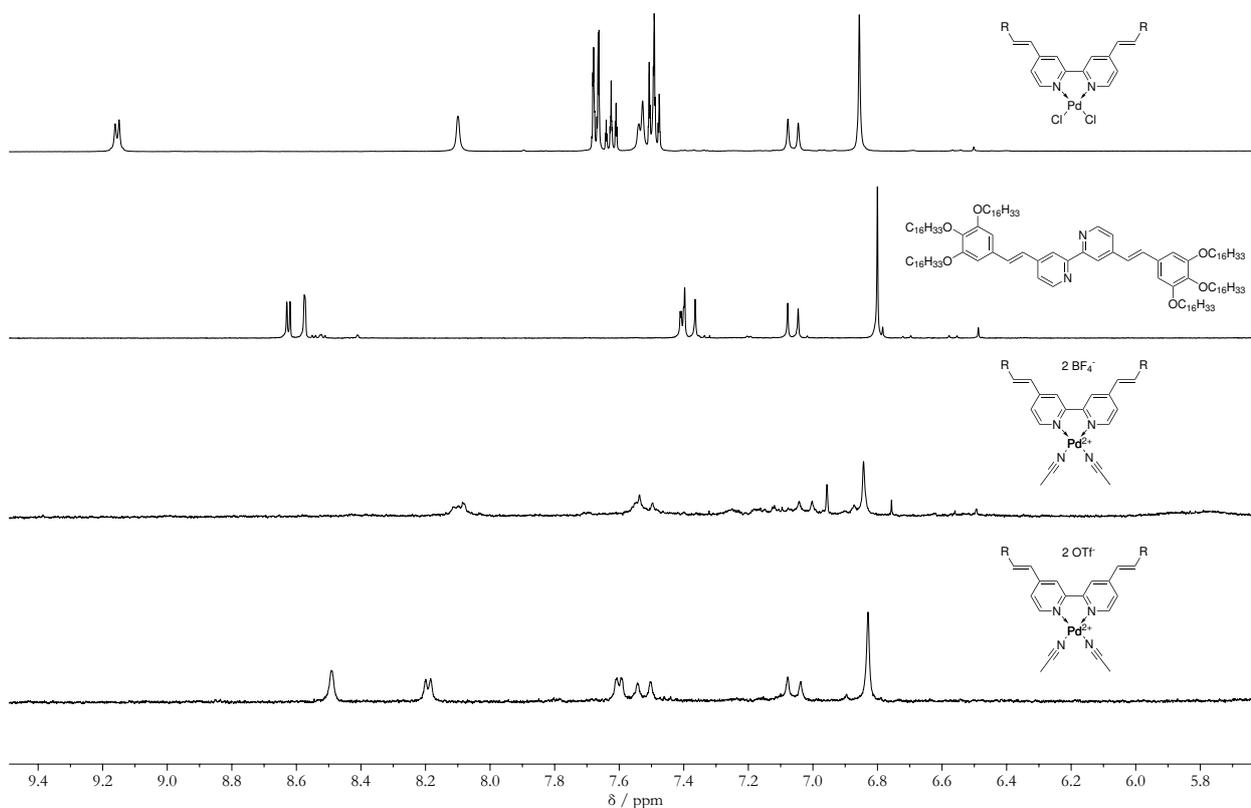


Abbildung 5.28: ^1H NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 298 K) von **39** (1. Spektrum) und **35** (2. Spektrum) bei 500 MHz sowie **40** (3. Spektrum) und **41** bei 400 MHz (4. Spektrum).

Sekunden ähnlich wie **39** blutrot. Allerdings stellte sich hier nach wenigen Minuten heraus, dass dunkler Feststoff aus der Lösung ausfällt, welcher sich nicht mehr lösen ließ. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Löslichkeit des womöglich erfolgreich gebildeten Komplexes (**40**) sowohl in Dichlormethan – aufgrund seiner Ladung am Palladiumzentrum – als auch in Acetonitril – aufgrund der darin unlöslichen Alkoxyketten – zu gering ist: Das aufgenommene ^1H NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zeigt kaum mehr als ein Rauschen in der Grundlinie. Tatsächlich ist die Löslichkeit des freien Liganden verglichen mit der des etherverbrückten Analogon deutlich geringer. Die benzyllischen Etherbrücken erhöhen die Löslichkeit deutlich, weshalb dort auch die Löslichkeit der positiv geladenen Palladiumecke kein Problem darstellte.

Das in Abbildung 5.28 (unten) gezeigte Spektrum des Anionenaustausches von **41** widerspricht dieser Vermutung. Das Spektrum weist einen klar definierten Signalsatz auf, bei dem gegenüber **39** das Signal der 6,6'-Position, wie es für die freie Palladiumecke erwartet wird, in das Hochfeld verschoben ist. Das ^1H NMR-Spektrum weist also auf einen erfolgreichen Anionenaustausch hin, wobei die Löslichkeit der Ecke ausreichend hoch blieb, um ein NMR-Spektrum aufzunehmen. Weitere Versuche zur Charakterisierung von **41** wurden nicht unternommen.

5.5.2 Komplexierung von Verbindung 36

Auch für das am Arylbaustein 3,5-disubstituierte Bipyridin **36** wurden die Komplexierungsversuche mit den beiden Palladiumsalzen durchgeführt. Abbildung 5.30 zeigt die ^1H NMR-Spektren des Liganden und der mit Palladium komplexierten Spezies. Auch hier zeigen die charakteristischen Verschiebungen der Pyridinprotonen in 6- bzw. 6'-Position in Tieffeld im Falle des neutralen Komplexes **42** bzw. ins Hochfeld im Falle der positiv geladenen Spezies **43** die erfolgreiche Umsetzung mit dem entsprechenden Palladiumsalz an, wobei die extrem schlechte Löslichkeit letzterer zu leicht verrauscht erscheinenden ^1H NMR-Spektren führt. Auch der Ligandenaustausch von **42** zu **44** scheint erfolgreich. Überraschend ist hier, dass die beiden Signale um 7.6 ppm vertauscht sind gegenüber der direkt synthetisierten Palladiumecke **43**.

Interessanterweise konnte trotz der strukturellen Ähnlichkeit zu **35** kein Farbumschlag ins Rötliche bei der Komplexierung beobachtet werden. Die Lösungen zeigen eine gelbe (**43**) bzw. gelb-orangene (**42**) Färbung, wie in Abbildung 5.29 zu sehen. Die Alkoxyketten sind bathochrome funktionelle Gruppen mit



Abbildung 5.29: Die Färbung der beiden Komplexierungsversuche von **36** zu **42** (links) und **43** (rechts).

+M-Effekt, die das Absorptionsspektrum rotverschieben. **36** absorbiert also wahrscheinlich nur im Spektralbereich des ultravioletten Lichtes, während das Adsorptionsspektrum von **35** durch die zusätzlichen Alkoxyketten in den sichtbaren Bereich des Spektrums verschoben wird.

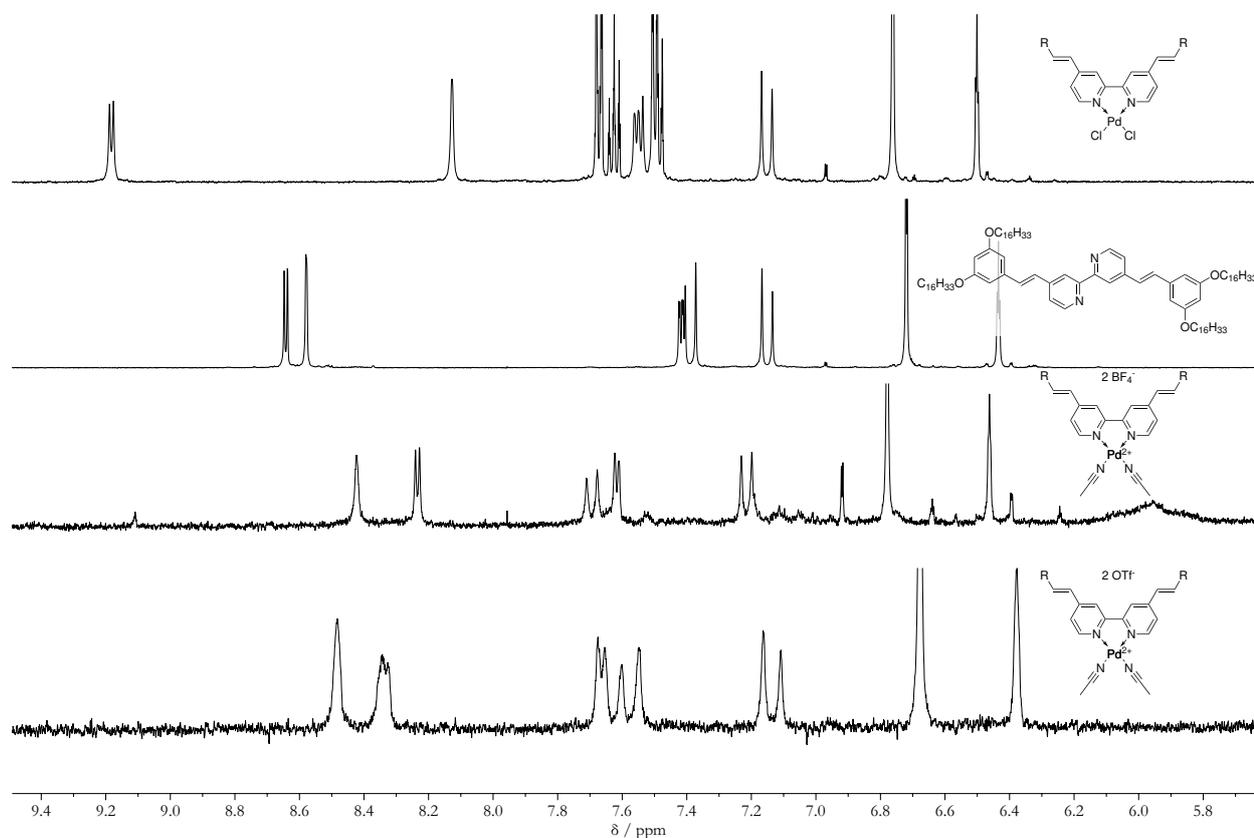


Abbildung 5.30: ^1H NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 298 K) von **42** (1. Spektrum), **36** (2. Spektrum) und **43** (3. Spektrum) bei 500 MHz, sowie **44** bei 300 MHz (4. Spektrum).

Das ^1H NMR-Spektrum des Anionenaustausch von **42** zu **44** sieht mit dem definierten Signalsatz auf den ersten Blick vielversprechend aus: gegenüber dem neutralen Palladiumkomplex **42** sind die Pyridinprotonen in 6,6'-Position hochfeldverschoben. Wie auch beim Anionenaustausch des zuvor besprochenen Liganden **35** beobachtet, sind die Signale um 7.6 ppm gegenüber der mit dem tetravalenten Palladiumsalz hergestellten Ecke vertauscht.

5.6 Metallo-supramolekulare Quadrate und Rauten auf 2,2'-Bipyridinbasis

Nachdem nun verschiedene Liganden entworfen, synthetisiert, deren Komplexierungsverhalten mit verschiedenen Palladiumsalzen, sowie in Teilen deren Adsorptionsverhalten auf HOPG untersucht wurde, sollte eine Auswahl getroffen werden, welcher Ligand am besten für die Darstellung einer quadratisch planaren Palladium(II)ecke geeignet ist und für weitere Versuche eingesetzt werden kann.

Die mit dem 3,4-disubstituierten Baustein (**4c**) über eine Etherbindung verknüpften 2,2'-Bipyridine zeigten die spannendste Adsorption auf HOPG, brachten jedoch auch die größten Schwierigkeiten mit sich. Für die rastertunnelmikroskopische Untersuchung war eine höhere Konzentration als bei den anderen beiden untersuchten etherverknüpften Bipyridinen notwendig und die Synthese gestaltete sich vergleichsweise schwierig. Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, lässt sich der Baustein **4c** nur schlecht aufreinigen, da er bei der Säulenchromatographie zersetzt wird. Auch wenn der fertige Ligand **25** stabil gegenüber Kiesegel ist, führt die einstufige Synthese mit Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat zur Palladiumecke zur Zersetzung des Liganden. Die unerwarteten und wiederholten Probleme mit diesem Substitutionsmuster – auch die in Kapitel 4 bei den Terephthal- und Benzoesäurederivaten beschriebenen – führten letztendlich dazu, dass die weiteren Komplexierungsexperimente mit diesem Liganden eingestellt wurden. Die 3,4,5- und 3,5-Substitutionsmuster am Arylbaustein erschienen zielführender.

Von den damit substituierten Bipyridinen wurden je zwei verschiedene Verbindungen synthetisiert: einmal über eine Etherbindung und einmal über eine (*E*)-konfigurierte Doppelbindung verknüpft. Abgesehen von dem Anionenaustausch waren alle Komplexierungsversuche mit Palladiumsalzen bei den etherverknüpften Bausteinen erfolgreich. Das mit dem 3,5-disubstituierten Arylbaustein versehene Bipyridin zeigte sich dabei stabiler bei der Aufnahme der Massenspektren, sodass hier auch hochauflösende Isotopenmuster der mononuklearen Komplexe erhalten werden konnten.

Die über die HWE-Reaktion dargestellten Liganden **35** und **36** zeigten eine generell geringe Löslichkeit, welche durch die Komplexierung mit dem tetravalenten zweifach positiv geladenen Palladiumsalz noch weiter verringert wurde, was auch bei weiteren Komplexierungsexperimenten voraussichtlich zu Problemen führen würde.

Insgesamt lässt sich also feststellen, dass die mit dem 3,4,5-trisubstituierten bzw. dem 3,5-disubstituierten Arylbaustein über eine Etherbindung verknüpften 2,2'-Bipyridin-palladium(II)ecken (**28** bzw. **30**) für weitere Komplexierungsversuche am besten geeignet sein sollten und wurden daher eingehender untersucht.

5.6.1 Bildung molekularer Quadrate

Wie auch schon bei dem einfachen 4,4'-Bis(hexadecyloxy)-2,2'-bipyridin (**19**) aus Abschnitt 5.3 war es auch hier zunächst das Ziel, *Stang*-Quadrate aus den Bipyridinecken **28** bzw. **30** und dem linearen 4,4'-Bipyridin (**21**) nachzubilden. Zunächst wurde mit dem Baustein **28** begonnen, wobei das Vorgehen hier identisch zu dem der Komplexierung mit **19** war, d. h. die Komponenten wurden in einem nicht koordinierenden deuterierten Lösungsmittel gemischt. Das nach einiger Zeit aufgenommene ^1H NMR-Spektrum des versuchten Quadrates **45**, welches in Abbildung 5.31 gezeigt ist, weist eine Vielzahl an Signalen auf. Dies spricht eindeutig gegen die Bildung von ausschließlich drei- oder vierkernigen Aggregaten.^[90] Gegenüber dem Komplexansatz von **19** ist dies also keine Verbesserung.

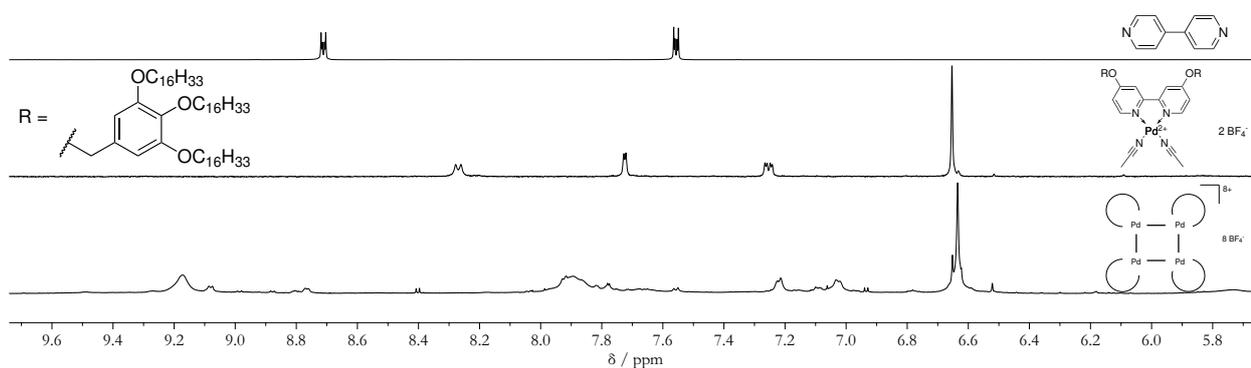


Abbildung 5.31: ^1H NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 298 K) von 4,4'-Bipyridin (**21**) bei 400 MHz (oben) und **28** bei 400 MHz (mittig) zur Referenz sowie das Spektrum nach Vermischen beider Komponenten zum versuchten Quadrat **45** bei 500 MHz.^[90]

Im nächsten Versuch wurde der Versuch mit der Palladiumecke **30** wiederholt. Um die Komplexbildung besser verfolgen zu können, wurde diese schrittweise durchgeführt und der lineare Baustein portionsweise dazugegeben. Um den Fehler bei der Einwaage zu minimieren, wurde zunächst das volle für das Quadrat benötigte Äquivalent 4,4'-Bipyridin (**21**) eingewogen, diese Menge anschließend in vier Vierteläquivalente aufgeteilt und portionsweise zu einer Lösung der Palladium(II)ecke **30** gegeben. Wie auch in den vorherigen Experimenten wurde der Komplexierungsversuch in deuteriertem Dichlormethan angesetzt, sodass nach jeder Zugabe die Veränderung durch die Aufnahme eines ^1H NMR-Spektrums, die in Abbildung 5.32 gezeigt sind, verfolgt werden konnte.

Wie in den Spektren drei bis sechs zu sehen ist, wird das 4,4'-Bipyridin **21** bei jeder Zugabe „verbraucht“: In keinem der Spektren sind die Signale des freien Bipyridins (siehe 1. Spektrum als Referenz) mehr zu sehen. Weiterhin gut nachzuverfolgen ist der „Verbrauch“ der Palladiumecke. Dazu sind die charakteristischen Signale der 2,2'-Bipyridyleinheit in der Abbildung 5.32 hellgrau hinterlegt. Wie auf den ersten Blick zu erkennen ist, nimmt die Signalintensität des Protonensignals der 6,6'-Position der freien Ecke **30** bei jeder Zugabe von 4,4'-Bipyridin **21** ab, bis in dem 6. Spektrum kein Signal mehr bei 8.35 ppm zu erkennen ist, was für einen vollständigen Umsatz der Ecke spricht. Das gleiche gilt auch für das Signal bei 7.72 ppm, welches der 3,3'-Position zugeordnet werden kann.

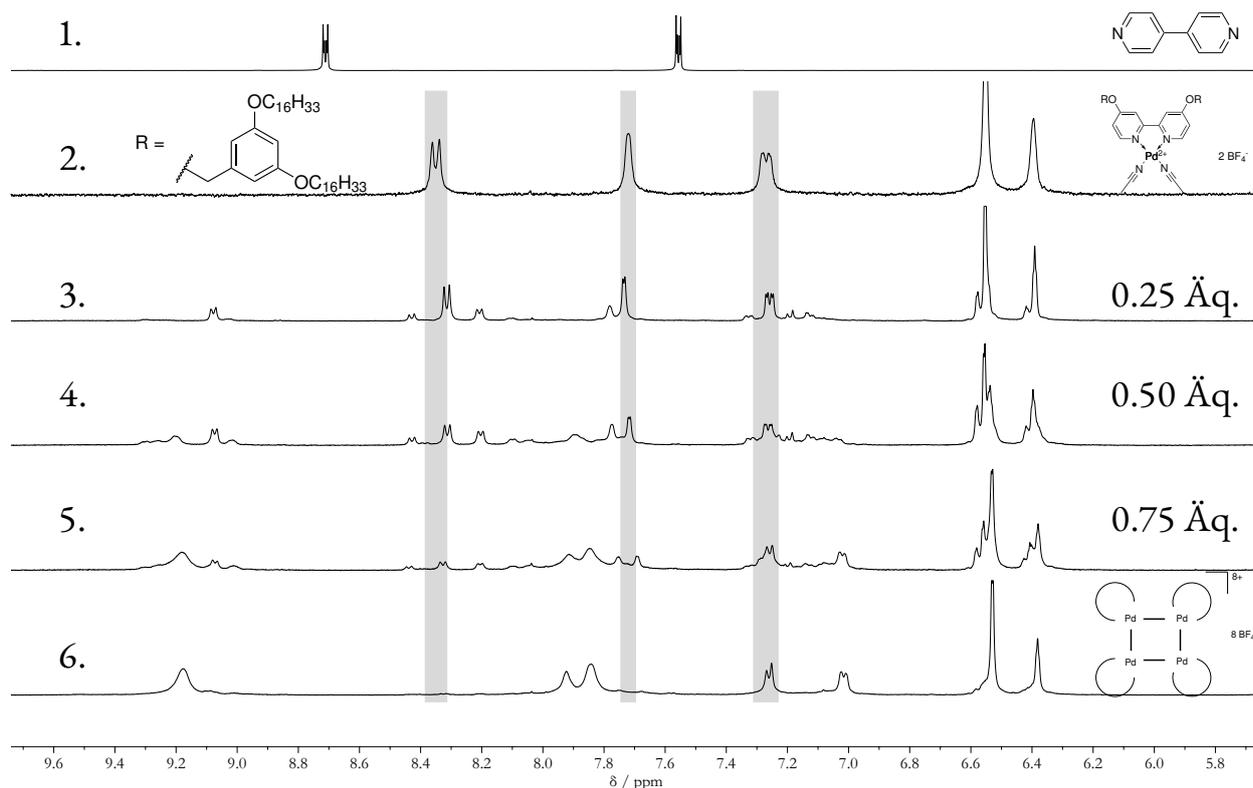


Abbildung 5.32: ^1H NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 298 K) von 4,4'-Bipyridin (**21**) bei 400 MHz (1. Spektrum) und **30** bei 300 MHz (2. Spektrum) zur Referenz sowie die Spektren nach Zugabe von 0.25 Äq., 0.50 Äq. 0.75 Äq. bzw. 1.00 Äq. 4,4'-Bipyridin zu **30** bei 400 MHz (3.–6. Spektrum).

Gleichzeitig erscheint bei 9.18 ppm ein Signal, das mit der großen Tieffeldverschiebung keinem der beiden Edukte zugeordnet werden kann. Ein Vergleich mit dem Literatursystem (Abbildung 5.7) (Quadrat) zeigt, dass die α -Protonen des 4,4'-Bipyridins (**21**) tatsächlich so weit ins Tieffeld verschoben werden (Literatur: $\delta = 9.10$ ppm in D_2O).^[65]

Das Spektrum nach Zugabe des vollen Äquivalents 4,4'-Bipyridin (6. Spektrum in Abbildung 5.32) zeigt anders als der Versuch mit **20**, der in Abbildung 5.9 gezeigt wurde (Abschnitt 5.3), einen im Vergleich zu den Spektren drei bis fünf in Abbildung 5.32 sehr aufgeräumten Signalsatz, was für die Bildung eines dominanten einzelnen diskreten Aggregates (**46**) spricht. Ein Versuch, diese Signale zuzuordnen, ist in Abbildung 5.33 gezeigt. Die gemessenen Integralverhältnisse, dargestellt als gerundete ganzzahlige Verhältnisse unterhalb der Basislinie, passen zu dem erwarteten Verhältnis der im NMR unterscheidbaren Protonen. Da das Aggregat **46** hochsymmetrisch ist, ist nur eine Ecke als Strukturausschnitt in der Abbildung gezeigt. Die Hälfte des C_2 -symmetrischen Chelatliganden sowie die des linearen Donorbausteins ist ausgegraut, um so die hohe Symmetrie und die damit verbundene geringe Anzahl an NMR-Signalen zu verdeutlichen.

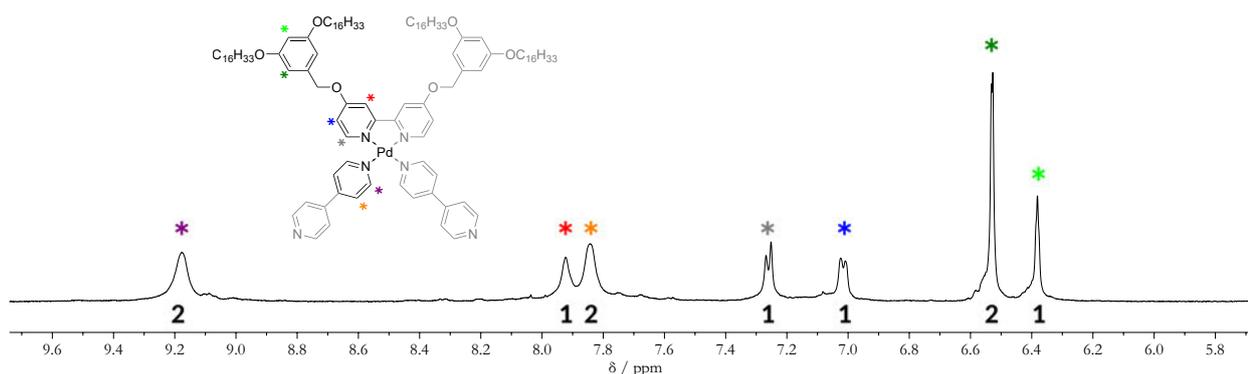


Abbildung 5.33: Eine mögliche Zuordnung der Signale aus dem ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) des vierkernigen („quadratischen“) Aggregates **46** aus **30** und 4,4'-Bipyridin (**21**). Die Integralverhältnisse sind unterhalb der Basislinie angegeben. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur eine der Ecken des Quadrates abgebildet.

Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass vor allem bei 9.10 ppm, zwischen 7.6 und 7.8 ppm sowie bei 7.1 ppm sehr kleine Signale neben den eigentlichen, dem Quadrat **46** zugeordneten Signalen auftreten, was eventuell auf geringste Mengen an einem weiteren Aggregat hindeuten könnte. Zudem sind die meisten Signale etwas verbreitert, sodass sich nicht alle Kopplungskonstanten messen lassen. Dies kann auf ein dynamisches System hindeuten, kann (zum Teil) aber auch mit der Größe des Aggregates begründet werden, welche durch die Abnahme der T_1 -Relaxationszeiten breitere Signale erwarten lässt. In der Literatur wurde ein Gleichgewicht zwischen drei- und vierkernigen Komplexen beschrieben, welches hier ebenfalls in geringen Anteilen vorliegen könnte: Das Signal bei 9.18 ppm ist etwas verbreitert in Richtung Hochfeld. Laut Literatur befindet sich das Signal der α -Protonen des 4,4'-Bipyridins (**21**) für das Dreieck in D_2O bei 8.94 ppm, eventuell liegt das dreikernige Aggregat also auch hier in sehr geringen Mengen vor.^[65]

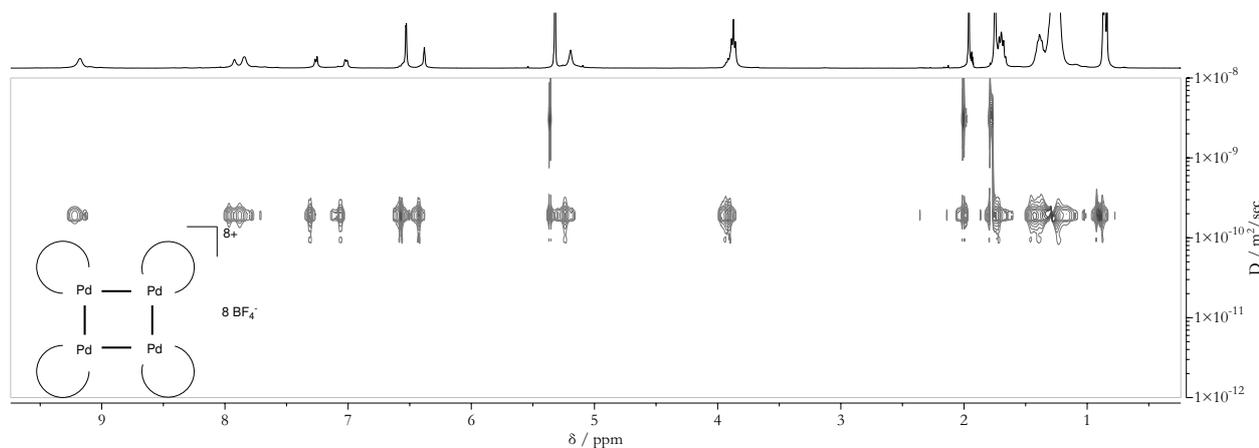


Abbildung 5.34: ^1H DOSY-NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) des supramolekularen Quadrates **46** aus **30** und 4,4'-Bipyridin. Alle Signale sind einem einzigen Aggregat mit einem Diffusionskoeffizienten von $D = 1.84 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ zuzuordnen.

In dem in Abbildung 5.34 gezeigten ^1H DOSY-NMR-Spektrum der vollständig umgesetzten Probe ist nur der Signalsatz einer Hauptspezies erkennbar, welcher zu einem Aggregat definierter Größe mit einem Diffusionskoeffizienten von $D = 1.84 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. einem dazugehörigen hydrodynamischen Radius r_{H} von 31.8 \AA , zugeordnet werden kann, was zweieinhalb mal so groß ist als der der freien Ecke ($D = 3.92 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 13.0 \text{ \AA}$). Auch hier wurde in der *Stokes-Einstein-Gleichung* (5.2) von einem kugelförmigen Aggregat ausgegangen, sodass der Radius nicht unreflektiert betrachtet werden darf. Dennoch wird an dieser Stelle mit einer Näherung versucht abzuschätzen, ob die Größenordnung stimmt. Dazu ist in Abbildung 5.35 ein mit GFN2-xTB^[102] in der Gasphase optimiertes und vereinfachtes Modell des supramolekularen Quadrates **46** zu sehen, bei dem die alkoxy-substituierten Arylbausteine durch Methoxygruppen am Bipyridin ersetzt wurden. Außerdem wurden die Gegenionen in der Rechnung nicht explizit berücksichtigt. Die einfache Modellrechnung erlaubt es uns dennoch, die markierten Palladium-Palladium-Abstände auszumessen, die 11.18 \AA entlang der Kante des Quadrates bzw. 15.81 \AA in der Diagonalen betragen. Die Arylbausteine an den Bipyridinen der Palladiumecken haben auf diese Abstände keinen erkennbaren Einfluss, sodass eine Substitution dieser durch Methoxygruppen in der Modellrechnung gerechtfertigt ist. Der „Durchmesser“ des vollständigen molekularen Quadrates lässt sich nun abschätzen, indem zu dem im Modell gemessenen diagonalen Pd-Pd-Abstand noch die „Größe“, also den im Experiment gemessenen hydrodynamischen Radius der Palladiumecken, dazuaddiert wird. Da von Ecke zu Ecke des Quadrates gemessen wird, muss dieser zweimal addiert werden. Es ergibt sich also:

$$\begin{aligned} r_{\text{H}}^{\text{gesamt}} &= 2 \cdot r_{\text{H}}^{\text{Ecke}} + 0.5 \cdot d(\text{Pd-Pd}) \\ &= 2 \cdot 13.0 \text{ \AA} + 0.5 \cdot 15.8 \text{ \AA} \\ &= 33.9 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Verglichen mit dem experimentell ermittelten hydrodynamischen Radius des Quadrates von 31.8 \AA ist diese Abschätzung erstaunlich gut und stützt so die Annahme, dass es sich bei **46** um ein metallosupramolekulares monozyklisches vierkerniges, „quadratisches“ Aggregat handelt.

Selbstverständlich wurde ebenfalls eine massenspektrometrische Charakterisierung des Aggregates **46** versucht. Auch wenn die massenspektrometrische Untersuchung der freien Palladiumecke **30** möglich war, so gestaltet sich dies bei dem vierkernigen Komplex deutlich schwieriger, sodass im ESI(+)-Massenspektrum nur Fragmente (beispielsweise eine Palladiumecke mit zwei 4,4'-Bipyridinliganden) nachgewiesen werden konnten. Wie in anderen Studien bereits festgestellt wurde, ist die massenspektrometrische Untersuchung von auf Bipyridin-Palladiumecken basierenden drei- und vierkernigen Komplexen herausfordernd.^[81] Das hier dargestellte Aggregat scheint zudem nicht ausreichend stabil gegenüber der verwendeten Ionisierungsmethode zu sein.

Der Versuch, das Aggregat **46** auf HOPG abzulegen und mittels Rastertunnelmikroskopie zu untersuchen, blieb leider erfolglos. Verantwortlich dafür können viele Faktoren sein. Zum einen ist es möglich,

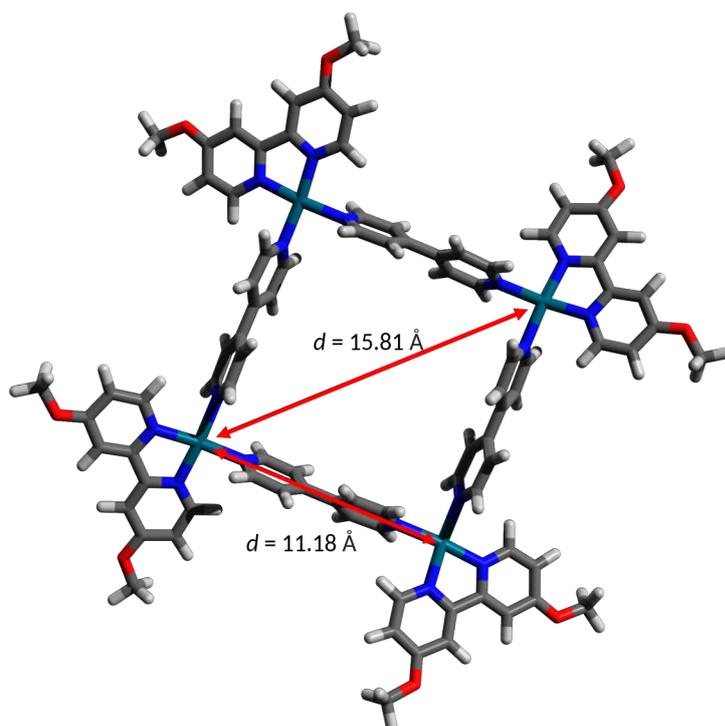


Abbildung 5.35: Ein mit GFN2-xTB^[102] in der Gasphase optimiertes und vereinfachtes Modell des supramolekularen Quadrates **46**. Die alkoxy-substituierten Arylbausteine wurden durch Methoxygruppen am Bipyridin ersetzt, die Gegenionen wurden weggelassen.

dass das Aggregat in den für die Rastertunnelmikroskopie in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel 1,2,4-Trichlorbenzol und 1-Phenyl-octan nicht stabil ist oder der Konzentrationsbereich für das Abscheidungsexperiment unterhalb der kritischen Selbstaggregationskonzentration liegt und somit nur Monomere oder kleinere Aggregatfragmente in der Lösung vorhanden waren. Es konnten keine geordneten Oberflächenstrukturen, auch nicht mit Hilfe von Tempern, ausgemacht werden. Versuche, Kristalle der Verbindung zu züchten, blieben leider ebenfalls erfolglos.

5.6.2 Bildung molekularer Rauten

Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt*, können mit Hilfe der Palladiummecke nach *Stang* und funktionalisierten Derivaten der *Tröger'schen Base* metallosupramolekulare Rauten aufgebaut werden, obwohl dabei am Palladiumzentrum vom optimalen 90°-Winkel abgewichen werden muss.^[76]

Die *Tröger'sche Base* ist eine heterozyklische Verbindung, welche sich durch zwei stereogene Stickstoffatome auszeichnet, die in den Brückenkopfpositionen einer bicyklischen Struktur sterisch fixiert sind und somit nicht invertieren können.^[103–106] Das während der Synthese entstehende Racemat kann chromatographisch getrennt werden.^[107] In der Vergangenheit konnte die Arbeitsgruppe *Lützen* zeigen, dass in 2,8-Position mit Stickstoffdonorbausteinen funktionalisierte *Tröger'sche Basen* aufgrund einer

* Siehe Seite 44.

guten Präorganisation insbesondere für die Bildung von supramolekularen Rauten zusammen mit der (dppp)-Palladium(II)ecke geeignet sind. Beim Einsatz des Racemats konnte sogar eine stereoselektive Selbstorganisation unter chiraler Selbstsortierung, d. h. es werden exklusiv achirale heterochirale zweikernige metallosupramolekulare Rauten gebildet, beobachtet werden.^[76]

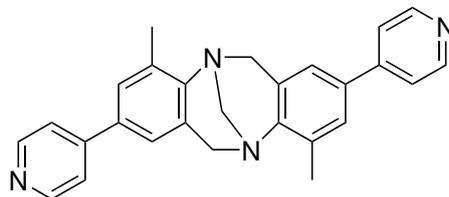


Abbildung 5.36: Skelettformel der racemischen 2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'schen Base*.

Selbstverständlich wollten wir prüfen, ob die Bildung supramolekularer Rauten mit den beiden Eckbausteinen **28** bzw. **30** ebenfalls möglich ist. Dazu haben wir diese jeweils zusammen mit der von *Tenten* und *Jarzebski* hergestellten, im Labor noch verfügbaren 2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'sche Base* (Abbildung 5.36) in racemischer und enantiomerenreiner[†] Form in einem Selbstsortierungsprozess umgesetzt.^[16,108] Das Vorgehen war hier identisch zu dem zur Darstellung der Quadrate **45** bzw. **46**: Die bereits mit Palladium(II) vororganisierte Bipyridinecke **28** bzw. **30** wurde mit einer äquimolaren Menge der Tröger'schen Base in deuteriertem Lösungsmittel vermischt. Abbildung 5.37 zeigt die ¹H NMR-Spektren für die Versuche mit der sechs Alkoxyketten tragenden Palladiumecke **28** und Abbildung 5.38 die der nur vier Alkoxyketten tragenden Ecke **30**.

Für beide Eckbausteine kommt es sowohl im Falle des enantiomerenreinen (jeweils das 2. Spektrum) als auch des racemischen (3. Spektrum) Liganden zu einer vollständigen Umsetzung: Die Spektren zeigen hauptsächlich einen Satz von scharfen Signalen, die relativ zu denen der beiden Edukte deutlich verschoben sind. Im Falle der enantiomerenrein eingesetzten Tröger'schen Base kann nur der homochirale Komplex entstehen, während in dem racemischen Fall noch die Selbstsortierung, d. h. die Frage, ob exklusiv homo- oder heterochirale Komplexe entstehen, beachtet werden muss.

Der einfache Signalsatz der enantiomerenreinen Mischung zeigt die Bildung des homochiralen Komplexes an. Eine mögliche Zuordnung der Signale ist exemplarisch für die Raute aus **30** in Abbildung 5.39 gezeigt. Um sicherzugehen, dass es sich tatsächlich um den zweikernigen M₂L₂-Komplex handelt, wurde erfolgreich eine massenspektrometrische Charakterisierung mittels Elektrosprayionisation durchgeführt, bei der das vierfach positiv geladene Aggregat ohne Gegenionen detektiert und zudem das passende hochauflösende Isotopenmuster des dreifach positiv geladenen Aggregats mit einem Tetrafluoroborat-Gegenion aufgenommen werden konnte (Abbildung B.2 in Anhang B).

Im Falle der racemischen Mischung (3. Spektrum) werden für beide Ecken jeweils doppelte Signale für einige der Protonen beobachtet. Im 2D DOSY-NMR-Spektrum (Abbildung 5.40) lassen sich alle Signale

* Vollständiger Name nach IUPAC: 2,8-Bis(4-pyridyl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]-diazocin

† Es wurde nur das (*S,S*) Enantiomer eingesetzt.

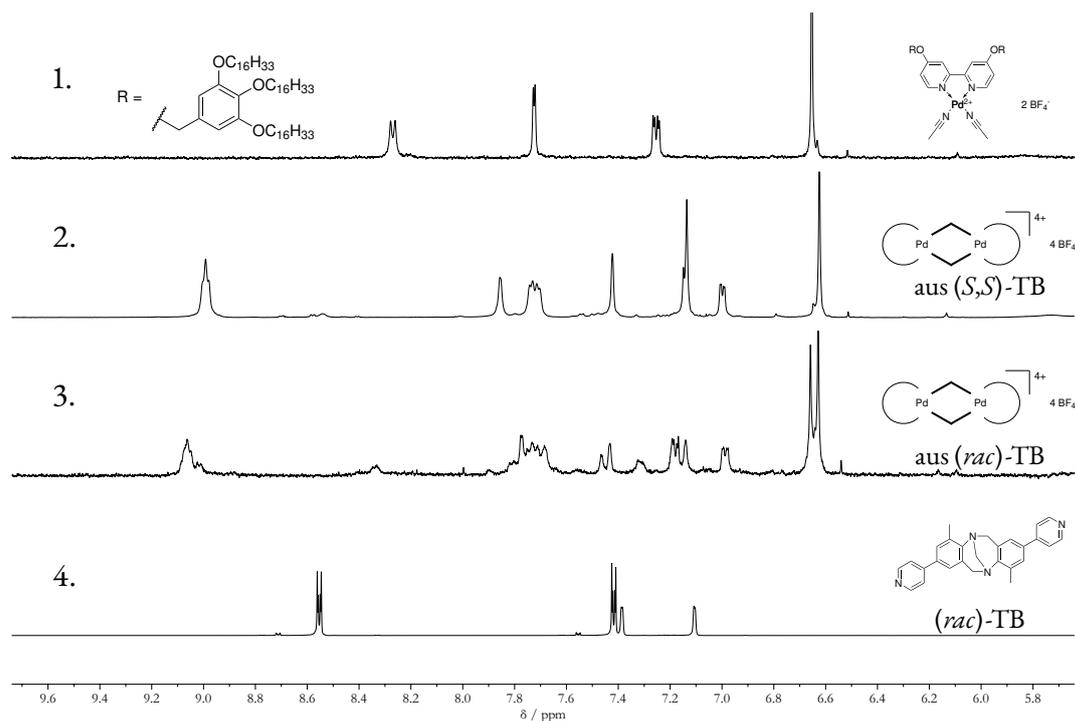


Abbildung 5.37: ^1H NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 298 K) der metallosupramolekularen Rauten **47** und **48** bei 500 MHz bzw. 400 MHz (2. bzw. 3. Spektrum). Zum Vergleich ist das Spektrum der Ecke **28** bei 400 MHz (1. Spektrum) und das der (*rac*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'sche Base bei 400 MHz (4. Spektrum) gezeigt.

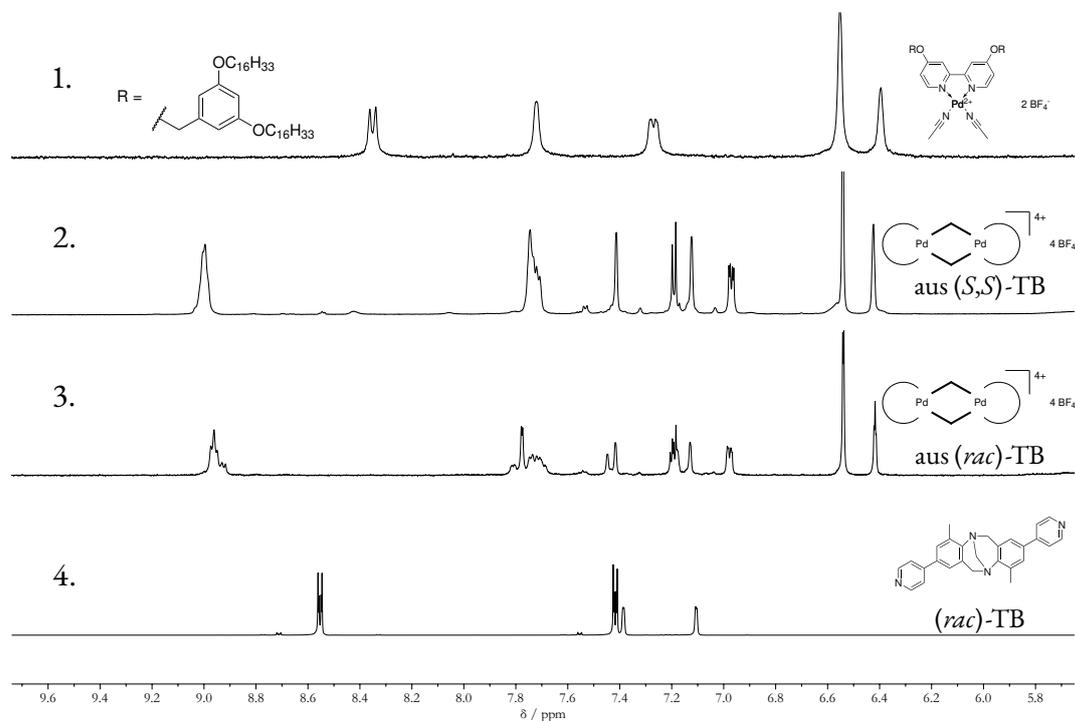


Abbildung 5.38: ^1H NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 298 K) der metallosupramolekularen Rauten **49** und **50** bei 500 MHz (2. bzw. 3. Spektrum). Zum Vergleich ist das Spektrum der Ecke **30** bei 300 MHz (1. Spektrum) und das der (*rac*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'sche Base bei 400 MHz (4. Spektrum) gezeigt.

für das Aggregat aus **30** einer oder mehreren Spezies gleicher Größe mit einem hydrodynamischen Radius r_H von 18.4 Å ($D = 2.77 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) zuzuordnen. Aufgrund der Form des Aggregates ist auch hier nicht von einer idealen Voraussetzung für die Anwendung der *Stokes-Einstein*-Beziehung auszugehen.*^[94] Der Vergleich zwischen den in mit GFN2-xTB^[102] in der Gasphase optimierten und vereinfachten Modellen ausgemessenen Abständen (Abbildung 5.41) und dem experimentell ermittelten hydrodynamischen Radius zeigt dennoch, dass dieser in der richtigen Größenordnung liegt. Im direkten Vergleich zwischen dem homo- und heterochiralen Modell zeigt sich auch, dass diese sich in ihrer Größe nur unwesentlich unterscheiden. Dieser Unterschied wäre durch 2D DOSY-NMR-Spektroskopie nicht erkennbar.

Auch in der Literatur wird eine Aufspaltung der ¹H NMR-Signale für die Raute aus der racemischen 2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'schen Base und der Palladiumecke nach *Stang* beobachtet. Zurückgeführt wird dies auf die Einschränkung der Rotation des Pyridylrestes der *Tröger'schen Base* bei Raumtemperatur, sodass die Rotamere in NMR-Spektren unterschieden werden können. Dennoch wurde in der Literatur immer ausschließlich die diastereoselektive Bildung der achiralen, heterochiralen Raute beobachtet. Um dies nachzuweisen, sind jedoch weitere Experimente nötig.^[16,76] Aus dem Gesamtbild der kombinierten Daten lässt sich ableiten, dass auch bei dem Einsatz der racemischen *Tröger'schen Base* metallo-supramolekulare Rauten gebildet werden. Der Unterschied zu den Spektren der homochiralen Rauten **47** und **49** ist zu groß, als dass die Hauptspezies in den Spektren der racemischen Mischungen **48** bzw. **50** homochirale Rauten sein könnte. Die Ähnlichkeit zu den ¹H NMR-Spektren des Literatursystems mit der (dppp)-Palladiumecke lässt dagegen vermuten, dass es auch hier zu einer stereoselektiven Selbstorganisation unter sozialer Selbstsortierung kommt. Ohne weitere Experimente kann hier nicht abschließend festgestellt werden, welche Spezies vorliegt, oder gar eine Mischung.

* In anderen Publikationen (Weilandt *et al.* [76]) werden Korrekturfaktoren^[94] für molekulare Rauten verwendet, um die Abweichung von idealen, sphärischen, kolloidal verteilten Partikeln zu berücksichtigen. Das hier vorliegende Aggregat ist jedoch aufgrund des Verhältnisses der großen mit langen Alkoxyketten substituierten Arylbausteine zu der vergleichsweise kleinen, die Raute aufspannenden 2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'sche Base nicht mehr rautenförmig (vgl. Abbildung 5.41).

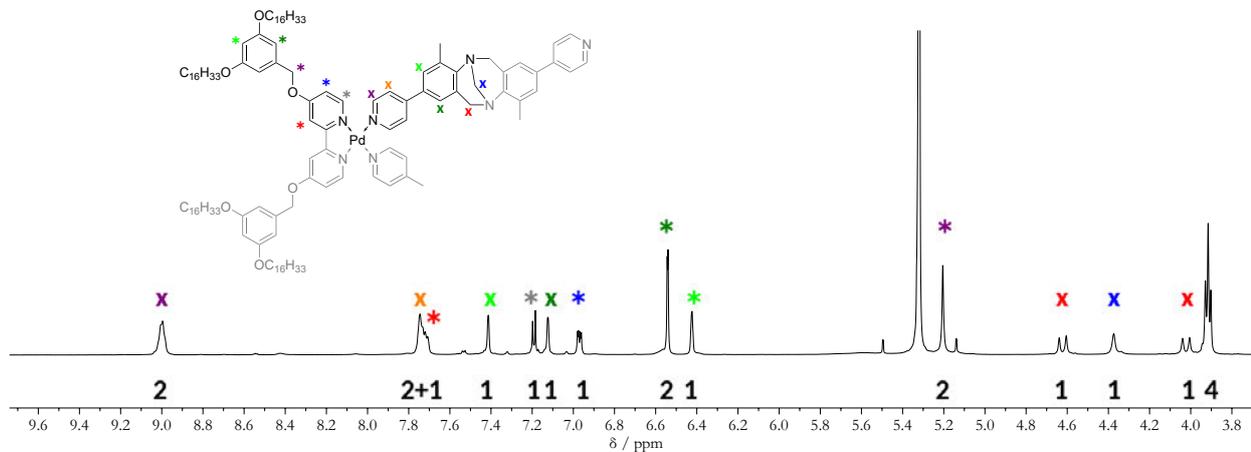


Abbildung 5.39: Mögliche Zuordnung der Signale des ^1H NMR-Spektrums (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) des zweikernigen („rautenförmigen“) Aggregates aus **30** und der (*S,S*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'schen Base. Die Integralverhältnisse sind unterhalb der Basislinie angegeben. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur ein Teil des symmetrischen Aggregates gezeigt.

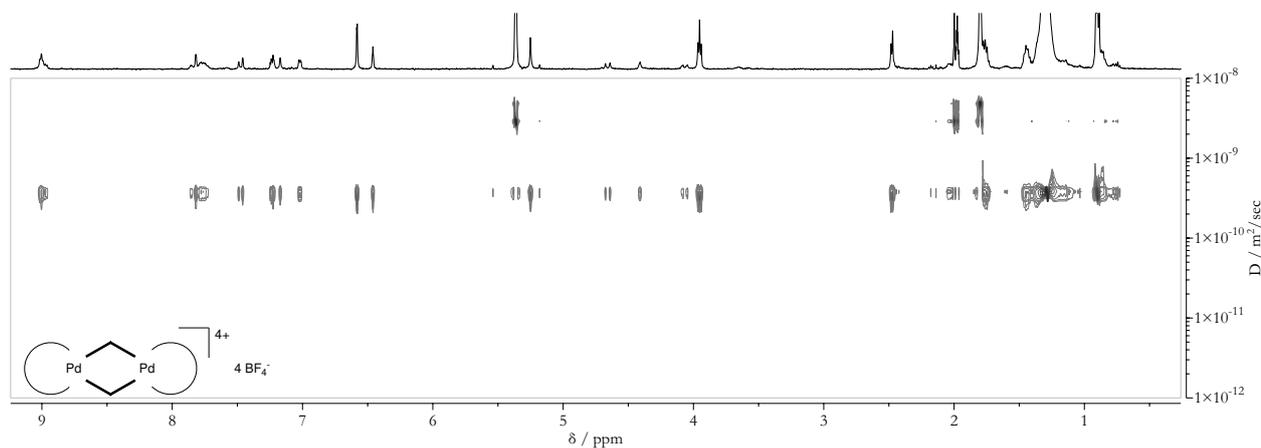


Abbildung 5.40: ^1H DOSY-NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) der supramolekularen Raute **50** aus **30** und der (*rac*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'schen Base. Alle Signale können einer oder mehreren Spezies mit einem Diffusionskoeffizienten von $D = 2.77 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ zugeordnet werden.

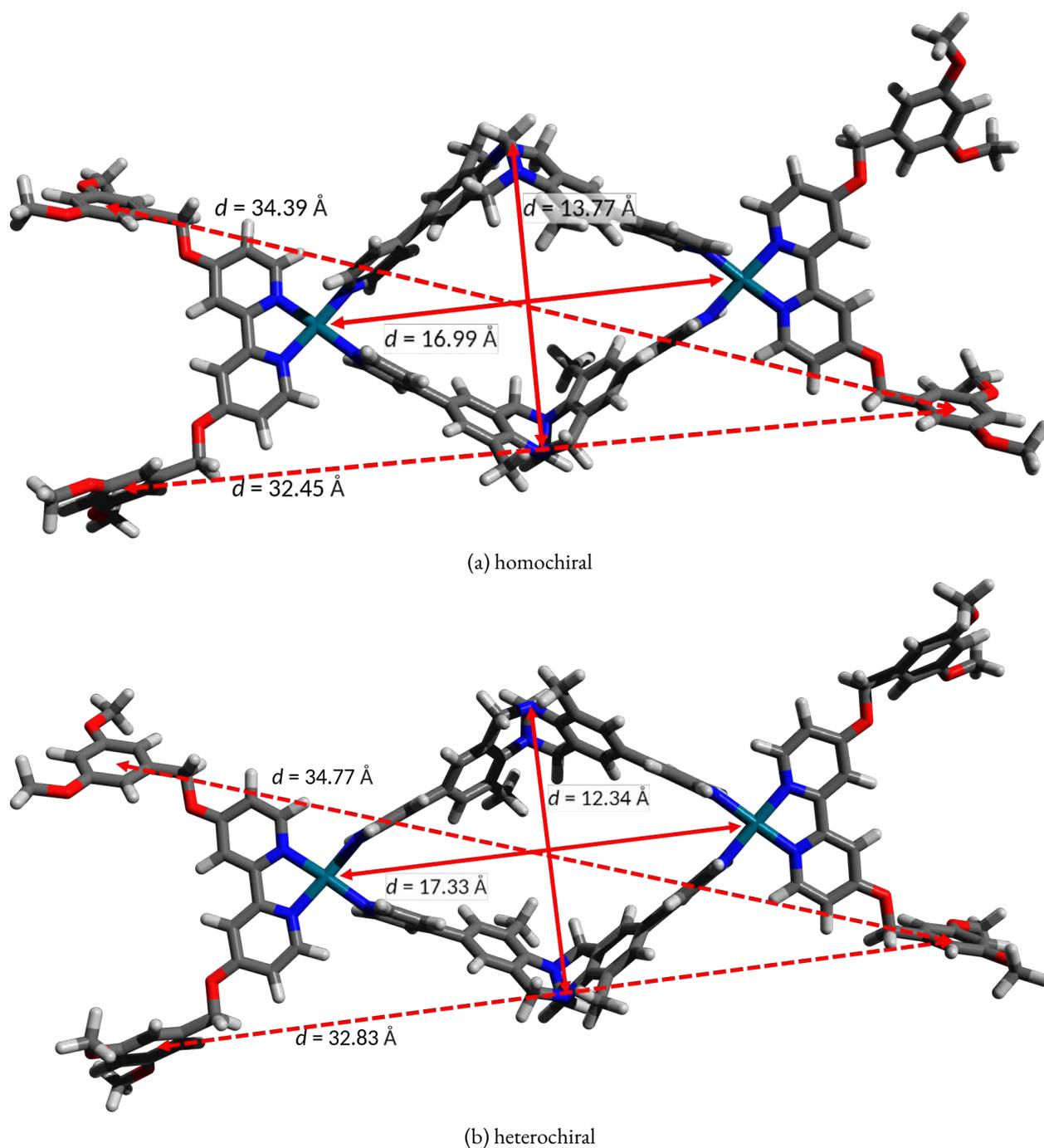


Abbildung 5.41: Ein mit GFN2-xTB^[102] in der Gasphase optimiertes und vereinfachtes Modell der metallo-supramolekularen (a) homochiralen bzw. (b) heterochiralen Raute. Die langen Alkoxyketten wurden durch Methoxygruppen ersetzt, die Gegenionen wurden weggelassen. Die eingezeichneten Abstände wurden jeweils zwischen den Palladiumatomen, den Methylenebrücken der *Träger'schen Base* bzw. den geometrischen Mittelpunkten der Arylsysteme vermessen.

5.7 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde eine ganze Reihe von neuartigen, speziell für die Oberflächenchemie entwickelten, einfach zu synthetisierenden Palladium(II)ecken auf Bipyridinbasis vorgestellt. Obwohl alle ähnlich aufgebaut sind, unterscheiden sich die Liganden in ihrer Stabilität und – sofern untersucht – auch in ihrem Adsorptionsverhalten auf der HOPG-Oberfläche. Erfreulicherweise ließen sich die in Kapitel 4 ausgearbeiteten Konzepte zur Erklärung der Oberflächenparkettierung auch hier anwenden.

Aus der Reihe der potentiellen Bipyridin-palladiumecken haben wir **28** und **30** als die zwei aussichtsreichsten ausgewählt und erfolgreich ihre Eignung als Baustein zur Darstellung monozyklischer Aggregate in Lösung im Sinne des *Molecular Library Ansatzes* nachweisen können. Mit der enantiomerenreinen (*S,S*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-*Tröger'schen Base* konnte die vollständige Umsetzung zu metallosupramolekularen homochiralen Rauten beobachtet werden. In Kombination mit 4,4-Bipyridin (**21**) führte nur die mit den 3,5-disubstituierten Benzylbausteinen versehenen Bipyridinecke **30** zu einem einzelnen diskreten Aggregat, einem mutmaßlichen Quadrat (**46**), während mit **28** eine Nebenspezies, ein mutmaßlicher dreikerniger Komplex, vorlag. Die Konzepte der *cis*-geschützten Palladiumecke aus der Literatur von *Stang* und *Fujita* ließen sich übertragen und anwenden.^[11,17,62–65]

Im nächsten Schritt galt es, die Komplexe, hier also das Quadrat **46** und die Raute **47**, auf der Oberfläche abzulegen. Hierzu wurden erste Versuche durchgeführt, die bei unserem Versuchsaufbau, dem Einsatz des Rastertunnelmikroskops an der fest/flüssig-Grenzfläche bei Umgebungsbedingung, leider nicht von Erfolg gekrönt waren. Dies kann unter anderem an einer geringeren Konzentration der Komplexlösung für der Abscheidungsexperimente liegen, bei der wir uns möglicherweise unterhalb der kritischen Selbstaggregationskonzentration befinden. Weiterhin muss das für die STM-Experimente geänderte Lösungsmittel in Betracht gezogen werden, in dem die Aggregate möglicherweise nicht stabil sind. Da diese nicht deuteriert sind, ist ein Nachweis in Lösung durch NMR-Spektroskopie nicht möglich gewesen. Massenspektrometrische Nachweise sind für die labilen Aggregate nicht aussagekräftig. Auch das vor den STM-Experimenten übliche kurzzeitige Erhitzen des Probensträgers zur Ausbildung großer geordneter Domänen, das sogenannte „Tempern“, könnte die vergleichsweise schwachen supramolekularen Bindungen auseinander gerissen haben. Bei Versuchen ohne Tempern kann es zu einer chaotischen Adsorption kommen, die nur schwer zu detektieren ist.

Die ohnehin schon herausfordernde rastertunnelmikroskopische Abbildung von nicht kovalent aufgebauten Komplexen wurde durch die Anwesenheit der Tetrafluoroborat-Gegenionen deutlich erschwert, da diese die elektrische Leitfähigkeit der Lösung erhöhen und somit die Messung von Tunnelströmen stören. Leider war zu Beginn der Arbeiten nicht absehbar, dass dieser Störfaktor so groß sein würde. Im nächsten Kapitel wird daher ein System vorgestellt, mit dem ungeladene metallosupramolekulare Komplexe gebildet werden können.

6 Ditope 60°-Liganden und Dreiecke

Im Abschnitt 5.1 wurden verschiedene, an einfache geometrische Formen angelehnte, kovalent aufgebaute monozyklische Moleküle vorgestellt, die auf HOPG abgelegt und rastertunnelmikroskopisch untersucht werden konnten. In Kapitel 5 wurde auch ein erster Versuch unternommen, einen geeigneten Baustein gemäß dem *Molecular Library Ansatz* zu entwickeln, der metallosupramolekularen Aggregaten die Adsorption auf HOPG ermöglichen soll. Neben dem daraus gebildeten supramolekularen Quadrat wurde auch noch ein rautenförmiges Aggregat vorgestellt. Beide Aggregate ließen sich jedoch leider nicht auf HOPG-Oberflächen ablegen bzw. charakterisieren, was deren Ladung geschuldet sein könnte.

Bei quadratischen Komplexen kommt zudem noch eine konzeptionelle Schwierigkeit für die Ablage auf HOPG dazu: bei näherer Betrachtung stellt sich heraus, dass der 90°-Winkel der Quadrate nicht besonders gut zu der Symmetrie des hexagonalen Graphits passt. Wie schon in Abschnitt 5.1 beschrieben, führt dies bei den kovalent aufgebauten Quadraten zu einer Verzerrung der Geometrie auf der Oberfläche. Aus diesem Grund haben wir uns dafür entschieden, einen Schritt zurückzugehen und einen neuen Baustein zu entwickeln, der besser zu der Symmetrie des Substrats passt. Die einfachste monozyklische Form ist ein gleichseitiges Dreieck, dessen 60°-Winkel ausgezeichnet zu der hexagonalen Symmetrie von Graphit passen.*

Für die Oberflächenadsorption von gleichseitigen, aus kovalenten Bindungen aufgebauten, molekularen Dreiecken gibt es bereits eine ganze Reihe von Studien, wie die in Abschnitt 5.1 bereits beschriebenen Dreiecke von Höger *et al.* und Tabara *et al.*^[19,22,56] Diese Form ist also prinzipiell in der Lage, direkt und verzerrungsfrei auf HOPG zu adsorbieren.

Mit der Idee, dreikernige metallosupramolekulare Aggregate auf HOPG abzuscheiden und mittels STM zu untersuchen, beschäftigten sich bereits Hahn *et al.* in einer Publikation von 2018, in der Ansätze aus der Metallosupramolekularen Chemie mit der Oberflächenchemie und rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen kombiniert wurden.^[109] Geometrisch ähnlich zu den vorgestellten kovalenten Dreiecken wurde ein Aggregat mit einer dreiecksförmigen Struktur (Abbildung 6.1a) aufgebaut. Hier sind drei *ortho*-substituierte Pyridinbausteine über drei koordinative Gold(I)-Stickstoff-Brücken auf den Kanten

* Bei der Bipyridinecke **28** in Verbindung mit 4,4'-Bipyridin (**21**) konnten wir in Lösung ein Gleichgewicht zwischen einem mutmaßlichen vierkernigem („quadratischem“) Komplex und einem mutmaßlichen dreikernigen („dreieckigen“) Komplex beobachten. Interessant wäre, ob sich durch die Abscheidung auf HOPG das Gleichgewicht in Richtung des dreikernigen Komplexes beeinflussen ließe, bzw. ob nur dieses selektiv auf dem hexagonalen Substrat adsorbieren würde. Leider waren die Abscheidungsversuche der geladenen Komplexe aus Kapitel 5 nicht erfolgreich.

verknüpft. Genau wie die kovalenten Dreiecke von *Jester et al.* (Abbildung 5.1)^[19] und einige Hexadehydrotribenzo[12]annulen-Derivate sowie die Triphenylenderivate von *Tahara et al.*^[22,56] bilden sich auch hier honigwabenartige Strukturen an der PHO/HOPG-Grenzfläche aus (Abbildung 6.1b).^[109]

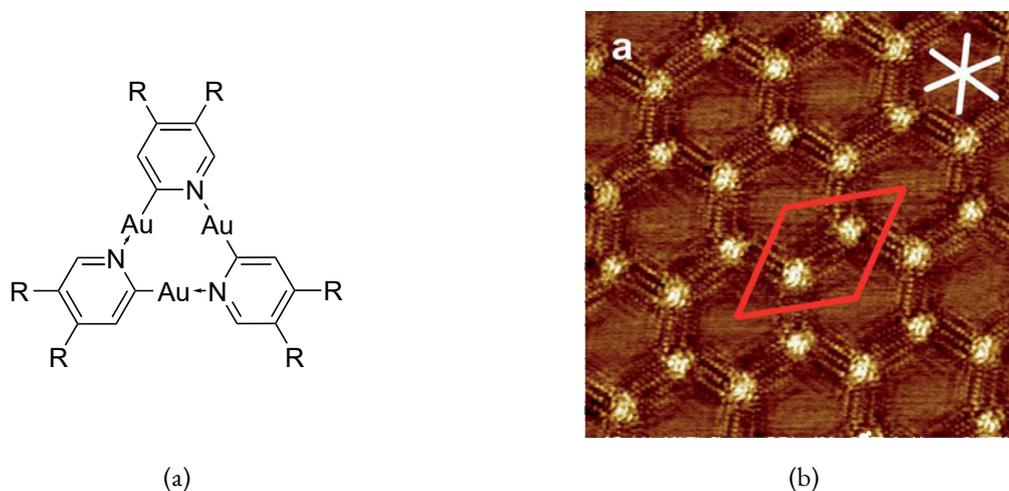


Abbildung 6.1: Ein (a) dreikerniger Pyridingold(I)-Komplex bildet (b) an der PHO/HOPG-Grenzfläche honigwabenartige Netzwerke aus.^[109] Die Abbildung (b) wurde mit freundlicher Genehmigung der The Royal Society of Chemistry (2018) adaptiert.

6.1 Design eines 60°-Liganden

Anders als im Beispiel von *Hahn et al.* mit den kovalenten Gold-Kohlenstoffbindungen^[109] strebten wir die Bildung und Abscheidung eines rein metallosupramolekularen Aggregates aus einem Metallakzeptor- und einem rein organischen Donorbaustein an, bei dem das Metall und der organische Baustein nicht durch kovalente Bindungen sondern koordinativ verknüpft sind. Die Bildung des angestrebten monozyklischen dreikernigen Metallkomplexes in Form eines gleichseitigen Dreiecks soll ausschließlich in einem supramolekularen Selbstassemblierungsprozess unter Ausbildung von sechs koordinativen Bindungen erfolgen.

In Abbildung 6.2 ist ein nach *Molecular Library Ansatz* entworfenes Dreieck gezeigt. Gegenüber dem im Abschnitt 5.6.1 vorgestellten metallosupramolekularen Quadrat, wurden die Donor- bzw. Akzeptoreinheiten hier quasi getauscht: Auf den Mitten der Seitenkanten des Dreiecks sitzt (wie auch bei *Hahn et al.*) jeweils das Metallzentrum als 180° Akzeptorbaustein, während der Winkel des ausschließlich organischen Eckbausteins die Geometrie des Aggregates definiert. Hier wurde eine 1,2-disubstituierte Phenyleinheit als Eckbaustein gewählt, da diese einen Winkel von 60°, den Innenwinkel eines gleichseitigen Dreiecks, aufspannt. Weiterhin wurde Pyridin als koordinierende Einheit gewählt. Es ist nicht direkt mit der zentralen Phenyleinheit verbunden, sondern wird über einen Ethinylspacer angebracht. Dies erfüllt den Zweck, dass sowohl die beiden Heteroaromaten als auch das Phenyl später auf HOPG flach aufliegen können, ohne

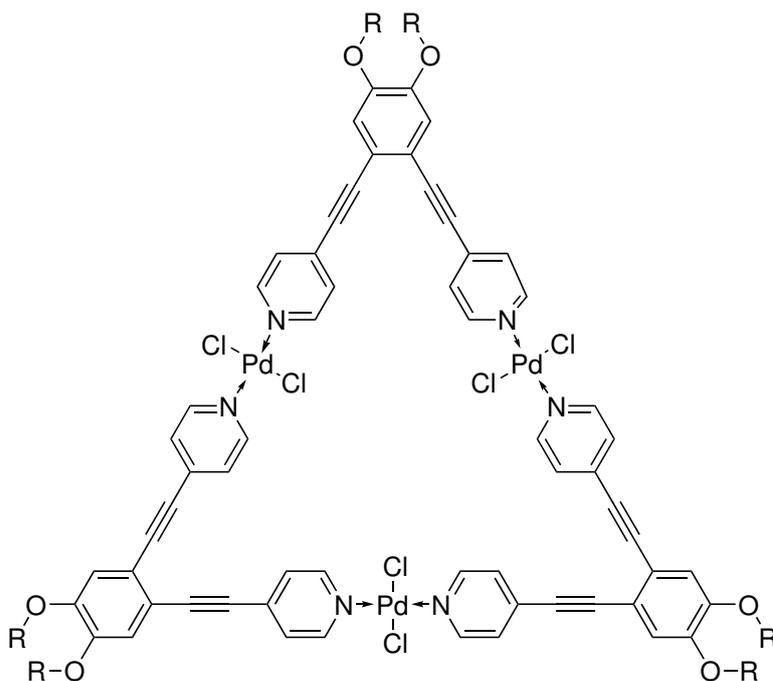


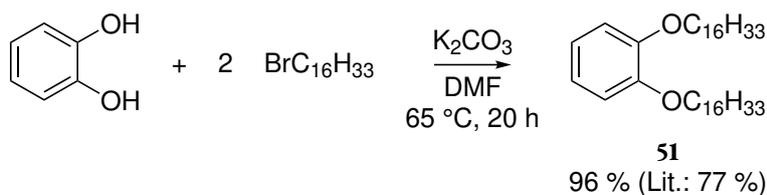
Abbildung 6.2: Struktur des geplanten dreikernigen Komplexes ($R = C_nH_{n+1}$).

dass sich die Ringe gegeneinander verdrehen müssen, so wie es bei einer direkten Substitution der Fall wäre. Der Ligand besteht somit aus einem planaren und starren Grundgerüst aus über Ethinyleinheiten verbrückten aromatischen Sechsringen. Der 60°-Öffnungswinkel zwischen den beiden Stickstoffdonor-Atomen wird durch die zentrale Phenyleinheit vorgegeben und erlaubt nur wenig Flexibilität. Die Affinität zu HOPG kann durch das Anbringen von Alkyl- oder Alkoxyketten erhöht werden. Aus synthetischen Gründen haben wir uns hier für letztere entschieden, welche einfacher einzuführen sind. Die Ketten der später in der Monolage auf HOPG benachbarten Aggregate haben so die Möglichkeit zu interdigitieren, wie es auch schon in der Monolage des Pyridingold(I)-Komplexes (Abbildung 6.1b) sowie den kovalent aufgebauten dreiecksförmigen Makrozyklen der Fall ist.^[19,22,56,109]

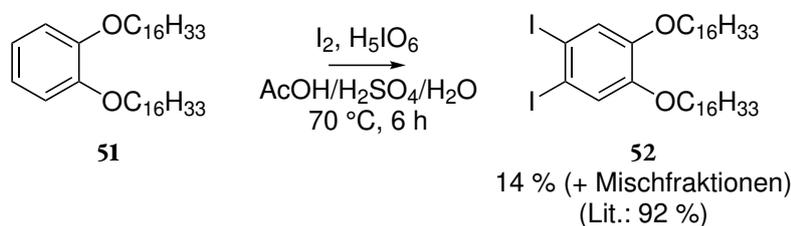
Als Akzeptorbaustein sind solche Metalle am besten geeignet, die einen planaren Koordinationspolyeder aufweisen und somit in einer Ebene mit einem planaren Liganden liegen können. Hier fiel die Entscheidung daher erneut auf Palladium(II)-Ionen. Der *trans*-Effekt des Chlorids am Palladiumzentrum begünstigt die Koordination der einzähnigen palladiumaffinen Pyridyleinheiten in einem 180°-Winkel zueinander.

6.1.1 Synthesestrategie

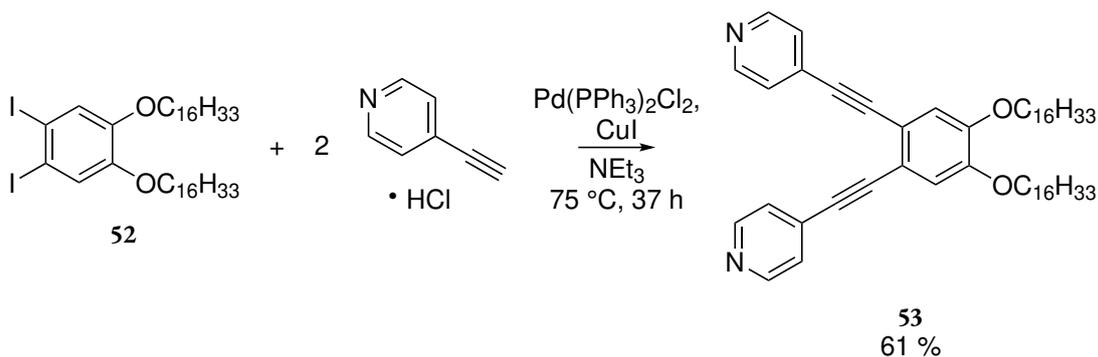
Zunächst soll die dreistufige Synthese des 60°-Liganden vorgestellt werden, wobei in den ersten beiden Schritten auf das bekannte Protokoll von *Tahara et al.* aus der DBA-Synthese^[22] zurückgegriffen werden konnte.

Abbildung 6.3: Synthese von **51** ausgehend von Catechol. (Literatur: Tahara *et al.* [22])

Ausgehend von Catechol können im ersten Schritt die Alkoxyketten nach der bereits bekannten *Williamson Ethersynthese* mit Kaliumcarbonat als Base angebracht werden. Erneut fiel die Wahl auf die C₁₆-Kettenlänge. Dieser Schritt konnte in einer hohen Ausbeute durchgeführt werden, wobei die Literaturausbeute von 77 % sogar übertroffen werden konnte.^[22]

Abbildung 6.4: Die Iodierung von **51** zu **52**. (Literatur: Tahara *et al.* [22])

Im nächsten Schritt wurde die Iodierung von **51** zu **52** durchgeführt. Anders als in der Literatur beschrieben, wurde eine nur schwer voneinander zu trennende Mischung aus einfach, doppelt und dreifach substituiertem 1,2-Bis(hexadecyloxy)benzol (**51**) erhalten, aus der nur eine kleine nebenproduktfreie Fraktion mit 14 % Ausbeute isoliert werden konnte. Auch unter Einbeziehung der Mischfraktionen konnte die Literaturausbeute von 92 % trotz mehrerer Versuche nicht reproduziert werden.^[22]

Abbildung 6.5: *Sonogashira-Kupplung* von **52** mit 4-Ethynylpyridinhydrochlorid zum fertigen Liganden **53**.

In der folgenden *Sonogashira-Kupplung* konnte der Baustein **52** mit 4-Ethynylpyridin in Form des kommerziell erhältlichen Hydrochlorids zum fertigen Liganden **53** gekuppelt werden. Die noch nicht literaturbekannte Verbindung konnte in einer Ausbeute von 61 % dargestellt werden.

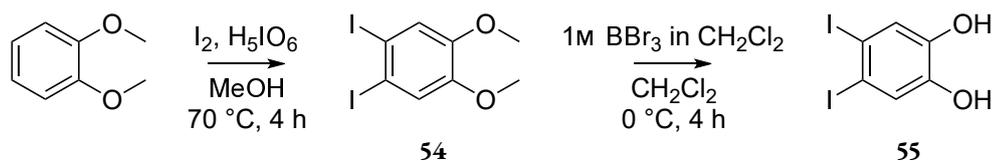


Abbildung 6.6: Alternativer Weg zum iodierten Catechol. (Literatur: Lacour *et al.* [110] und Fisher und Dusault [111])

Eines der größten Probleme der Synthese war die Iodierung des 1,2-Bis(hexadecyloxy)benzols (**51**), bei der die Literatursausbeute von 92 % nicht reproduziert werden konnte. Stattdessen wurde ein nur sehr schwer zu trennendes Produktgemisch erhalten, weshalb für eine mögliche Wiederholung der in Abbildung 6.6 gezeigte alternative Syntheseweg vorgeschlagen wird: Ausgehend von Veratrol konnte eine Iodierung zu **54** unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt werden, bei der mit einer sehr einfachen Aufarbeitung das Produkt in 89 % Ausbeute (Literatur: 94 %) als weißer Feststoff erhalten werden konnte.^[110] Anschließend konnten die Methylethergruppen mit einmolarer Bortribromidlösung in Dichlormethan gespalten werden (83 %; Literatur: quantitativ).^[111] In weiteren Schritten könnten die freien Hydroxygruppen von **55** zunächst in einer *Williamson Ethersynthese* mit den Alkoxyketten der richtigen Länge versehen werden, sodass erneut **52** erhalten wird. Dieser Syntheseweg ist um einen Schritt länger als der zuvor beschriebene und durchgeführte Weg, allerdings konnten hier beim Schritt der Iodierung wesentlich bessere Ausbeuten ohne schwer abzutrennende Nebenprodukte erhalten werden und somit könnte absehbar eine deutlich höhere Gesamtausbeute erzielt werden.

6.1.2 Darstellung eines metallosupramolekularen Dreiecks

Zur Darstellung des geplanten supramolekularen M_3L_3 -Aggregates sollte der Ligand im nächsten Schritt mit Palladiumdichlorid in einer 1:1-Stöchiometrie umgesetzt werden. Angelehnt an die Beispiele aus der Literatur zur Bildung einkerniger supramolekularer Stäbchen aus von zwei Seiten an Palladium(II)chloridzentren koordinierenden Pyridinliganden wurde auch hier der *trans*-Effekt des Chlorids am Palladium ausgenutzt.^[112] Eine Lösung des gut löslichen Bis(benzonitril)palladiumdichloridsalzes in deuteriertem Chloroform wurde über zwei Stunden hinweg zu einer Lösung des Liganden in ebenfalls deuteriertem Chloroform getropft, welche für einige Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde. Dabei verfärbte sich die anfangs gelbe Lösung in den ersten Stunden der Zugabe etwas dunkler bis diese zum Schluss eine beinahe orangene Färbung hatte, welche in den ersten Tagen der Komplexbildung immer intensiver wurde. Anschließend wurde der Komplex **56** in Acetonitril ausgefällt, abfiltriert und erneut in deuteriertem Chloroform aufgelöst. Das ^1H NMR-Spektrum der Verbindung **56** ist in Abbildung 6.7 im Vergleich zum freien Liganden **53** gezeigt. Da der Versuch in deuteriertem Chloroform durchgeführt wurde, konnten während der mehrtägigen Reaktionszeit immer wieder ^1H NMR-Spektren aufgenommen werden, um die Komplexbildung spektroskopisch zu verfolgen (vgl. Abbildung B.3 in Anhang B): Während die Signale sich in den ersten drei Tagen noch stark verändern, sind in den später aufgenommenen Spektren

keine Veränderungen mehr erkennbar. Die Komplexbildung scheint also nach weniger als einer Woche abgeschlossen gewesen zu sein.

In Abbildung 6.7 ist das ^1H NMR-Spektrum des freien Liganden **53** und das des durch die Umsetzung mit dem Palladiumsalz in einer 1:1-Stöchiometrie erhaltenen Aggregates **56** gezeigt. Dabei bleibt die Anzahl der Signale unverändert, was für ein hochsymmetrisches Aggregat spricht. Wie erwartet werden die α -Protonen des Pyridins durch die Koordination an das Palladium leicht um ca. 0.2 ppm ins Tieffeld verschoben während die β -Protonen minimal hochfeldverschoben werden, was in Übereinstimmung mit der Verschiebung bei Bildung der zuvor erwähnten supramolekularen Pyridinpalladium(II)chlorid-Stäbchen ist.^[112,113] Aufgrund der definierten Signale, die anders als bei dem Quadrat das Ablesen einer Kopplungskonstante erlauben, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um ein thermodynamisch stabiles und diskretes Aggregat handelt.

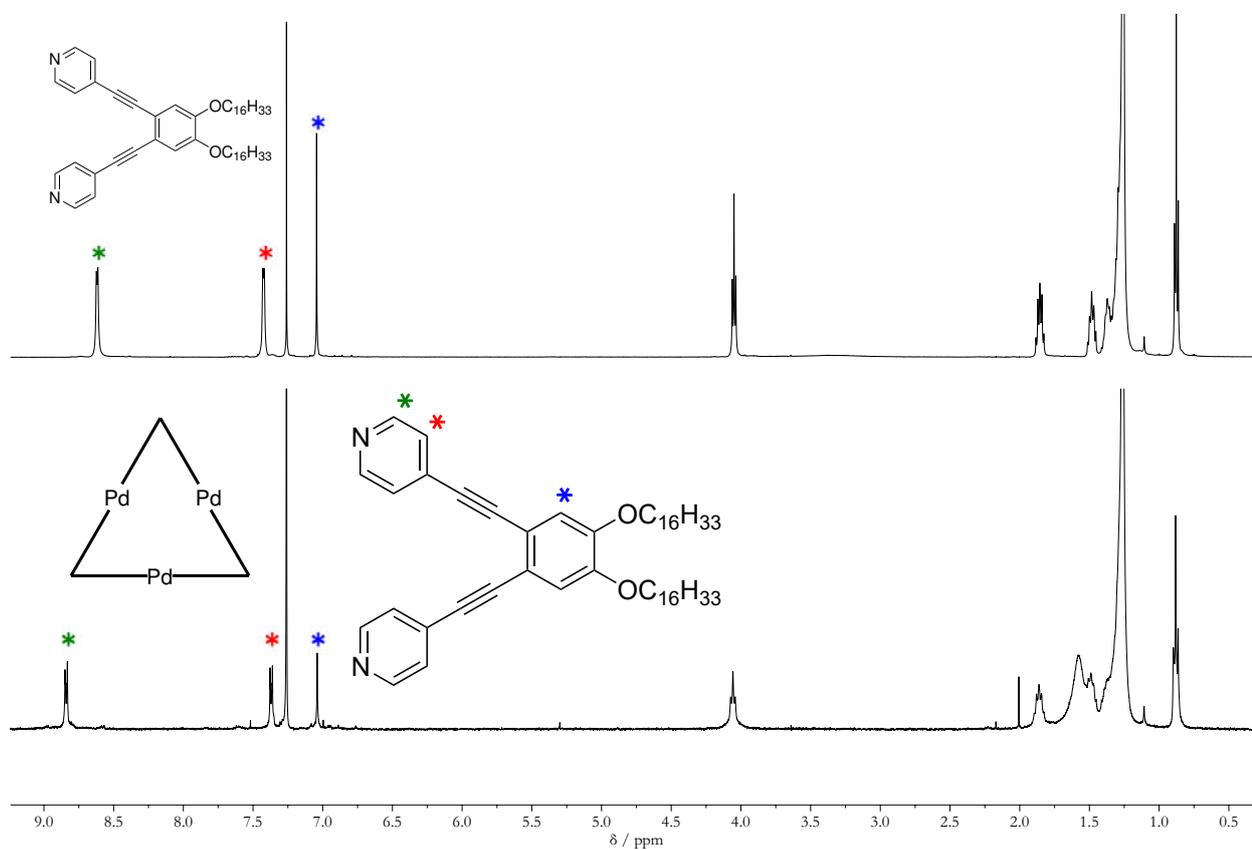


Abbildung 6.7: ^1H NMR-Spektren (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **53** (oben) sowie das des gebildeten M_3L_3 -Komplexes **56** (unten). Die Zuordnungen der aromatischen Signale sind sowohl für den Liganden als auch für den Komplex farblich markiert.

Des Weiteren wurde ein ^1H DOSY-NMR-Spektrum von **56** aufgenommen. Dieses zeigt ebenfalls nur ein einziges Aggregat mit einem Diffusionskoeffizienten von $D = 2.35 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($r_{\text{H}} = 16.3 \text{ \AA}$) und ist in Abbildung 6.8 im Vergleich mit dem des freien Liganden gezeigt, dessen hydrodynamischer Radius nur knapp halb so groß ist.

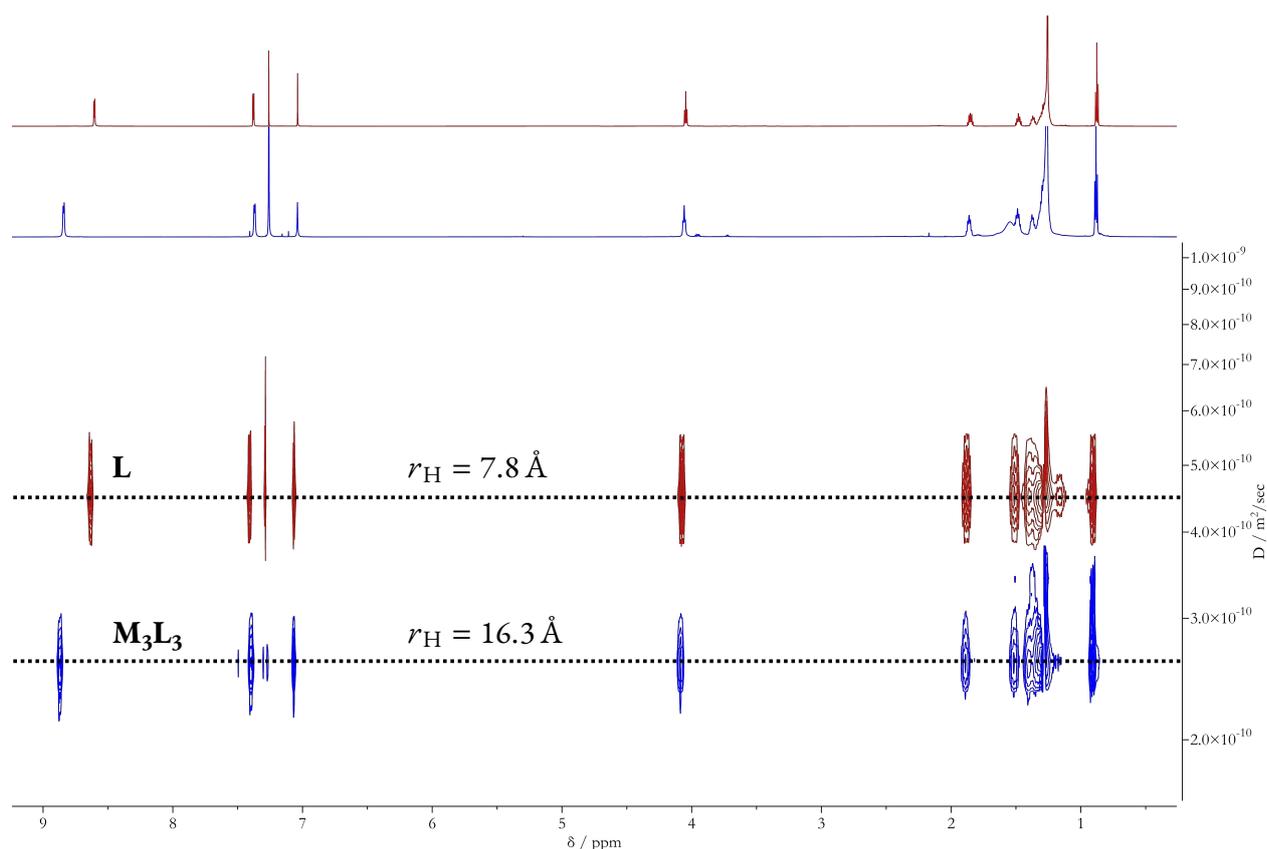


Abbildung 6.8: ^1H DOSY-NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) des Liganden **53** und des M_3L_3 -Komplexes **56** im Vergleich.

Wie auch schon bei dem metallosupramolekularen Quadrat **46** soll hier erneut der experimentell ermittelte hydrodynamische Radius mit dem eines Modells verglichen werden. Ein mit PM6* optimiertes vereinfachtes Modell ist in Abbildung 6.9a gezeigt.

Wird für den Radius des in Lösung als kugelförmig[†] angenäherten Aggregates der Radius des Umkreises[‡] des zweidimensionalen, auf Methoxygruppen heruntergebrochenen Dreiecks angenommen, so liegt dieser mit 11.81 Å ziemlich genau in der Mitte der für den freien Liganden und den Komplex experimentell ermittelten hydrodynamischen Radien. Selbstredend ist dies eine sehr grobe Näherung, da die flache, zweidimensionale Form, das „Loch“ in der Mitte und die Alkoxyketten vernachlässigt worden sind. All diese Faktoren tragen einen unbekannt, aber sicherlich nicht unwichtigen Beitrag zum Diffusionsverhalten des Aggregates bei, was den zu kleinen berechneten „Umkreisradius“ erklärt. Weiterhin möglich wäre ein zweikerniger Komplex, wie in Abbildung 6.9b gezeigt, wobei am Palladium eine aufgrund der Chloride ungünstige *cis*-Konfiguration vorliegen müsste.

* Eine Optimierung mit GFN2-xTB wurde versucht, der Komplex zerfällt jedoch in der Gasphasenoptimierung.

† Vgl. *Stokes-Einstein*-Gleichung (Gl. 5.2).

‡ Der Umkreis ist hier definiert als der Kreis, der durch die geometrischen Mittelpunkte aller in den Ecken sitzenden Phenylbausteine verläuft. Alle Entfernungen wurden von diesen Punkten aus gemessen. $r_U = a/\sqrt{3}$ mit a als Seitenlänge des regelmäßigen Dreiecks.

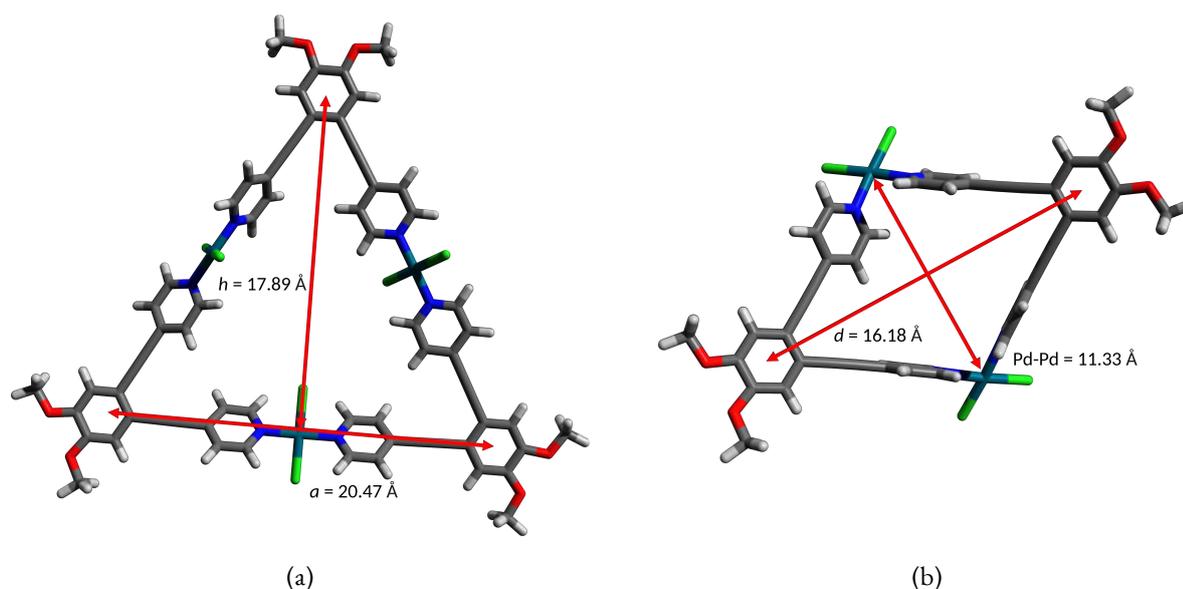


Abbildung 6.9: Mit PM6 in der Gasphase optimierte vereinfachte Modelle des (a) supramolekularen Dreiecks **56** und eines (b) denkbaren zweikernigen Aggregats aus **53** und Palladiumdichlorid. Die Hexadecyloxyketten wurden durch Methoxygruppen ersetzt. Die eingezeichneten Abstände wurden jeweils von dem geometrischen Mittelpunkt der Arylsysteme bzw. den Palladiumzentren aus gemessen.

Da aus den NMR-Daten nicht abschließend festgestellt werden konnte, ob es sich bei **56** um ein zwei- oder das erwartete dreikernige Aggregat handelt, haben wir versucht, mit Hilfe der Massenspektrometrie weitere Informationen über die Zusammensetzung zu sammeln. Während der freie Ligand problemlos mittels ESI(+)-Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte, war dies beim Komplex leider nicht mehr möglich. Mit der milderen Ionisierungsmethode MALDI ist zwar der Nachweis großer Fragmente des Komplexes, beispielsweise mit einer monoisotopischen Masse von 2 017.722 u, bestehend aus drei Palladiumzentren und zwei Liganden, ($\text{L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_5^+$) bzw. von 1 841.885 u ($\text{L}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_3^+$) (vgl. Abbildungen B.4 bzw. B.5 in Anhang B) gelungen, nicht jedoch der Nachweis eines intakten M_3L_3 -Komplexes.

Wie bereits erwähnt, konnte im Selbstorganisationsprozess eine leichte Farbänderung von hellgelb zu orange ausgemacht werden, weshalb noch UV/Vis-Spektren des freien Liganden und des Komplexes aufgenommen wurden. Wie in der Abbildung 6.10 zu sehen, absorbieren beide Substanzen bei ähnlichen Wellenlängen. Die mit bloßem Auge beobachtete Farbänderung ist aber auch im UV/Vis-Spektrum sichtbar, wenngleich die größte Änderung im nicht sichtbaren Bereich des Spektrums, das heißt bei Wellenlängen kleiner 350 nm, auftritt. UV/Vis-Spektren in anderen Konzentrationen sind in Abbildung B.6 in Anhang B gezeigt. Da in diesem Experiment die Extinktion des Komplexes relativ hoch war, musste eine dünnere Küvette verwendet werden als für den Liganden. In der Abbildung 6.10 ist deshalb, zur besseren Vergleichbarkeit, das Verhältnis von Extinktionskoeffizient E_λ und Schichtdicke d aufgetragen.

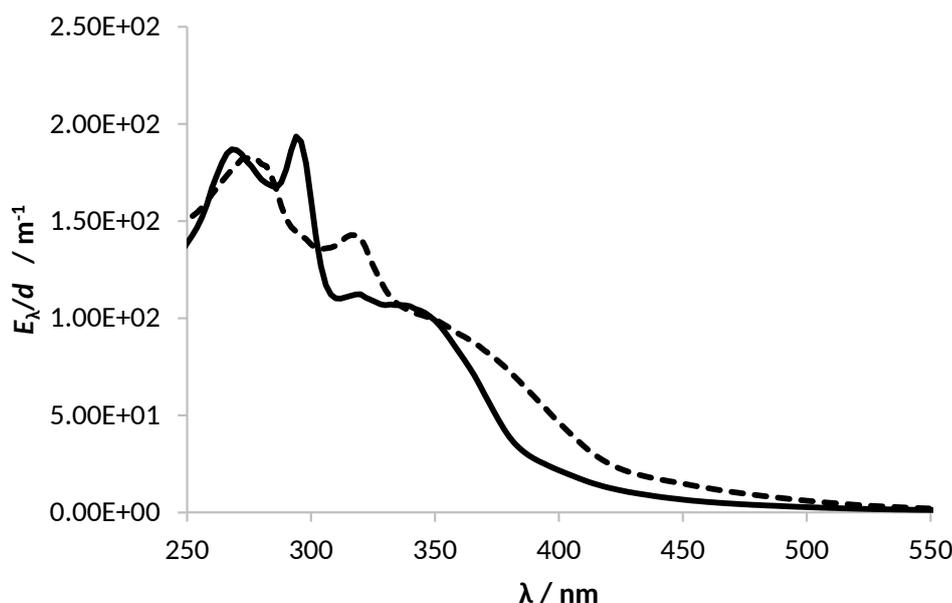


Abbildung 6.10: UV/Vis-Spektren des Liganden **53** (durchgängige Linie) und des M_3L_3 -Komplexes **56** (gestrichelte Linie) bei einer Konzentration von $4.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ in Chloroform. Die gemessene Extinktion E_λ wurde durch die Schichtdicke d geteilt.

Naheliegender wäre auch die Aufnahme eines Infrarotspektrums um die Palladium-Stickstoff- und die Palladium-Chlor-Schwingungsbanden zu untersuchen, um so festzustellen, ob die Anordnung am Metallzentrum tatsächlich *trans* ist. Für das ähnliche *trans*-Dichlorobis(pyridin)palladium(II) wird die Pd-N-Streckschwingung bei 472 cm^{-1} und eine starke Pd-Cl-Streckschwingung bei 358 cm^{-1} beobachtet.^[114] Damit liegt die charakteristische starke Bande leider im Bereich von Wellenzahlen kleiner 400 cm^{-1} , was mit dem im Institut verfügbaren Infrarotspektrometern nicht sauber abgebildet werden konnte.

Der Komplexierungsversuch wurde ebenfalls in deuteriertem Dichlormethan wiederholt, was interessanterweise ein leicht anderes Komplexierungsverhalten zur Folge hatte: nach etwa zwölf Stunden trat eine sichtbare Trübung der Komplexlösung auf. Beim Auswaschen des Komplexes aus der Filterfritte nach dessen Ausfällen in Acetonitril ließ sich ein Teil in Dichlormethan lösen, während der Rest nur mit Chloroform aus der Filterfritte gelöst werden konnte. Das Spektrum des in Chloroform gelösten Teils zeigt wieder den bekannten mutmaßlichen M_3L_3 -Signalsatz. Offensichtlich ist die Löslichkeit des gesuchten neutralen M_3L_3 -Aggregats **56** in Dichlormethan deutlich geringer als in Chloroform.

6.2 Ein kleinerer 60°-Ligand

Da die Komplexierung des Liganden **53** mit Palladium(II)chlorid zwar erfolgreich war, in Lösung jedoch nicht abschließend die genaue Zusammensetzung des Aggregates nachgewiesen werden konnte, sollte das System so abgewandelt werden, dass ein eindeutiger Nachweis der erfolgreichen Bildung eines M_3L_3 -Aggregates in Lösung möglich wird.

Für die optimale Vergleichbarkeit soll die Metallkomponente dabei identisch bleiben, während am Ligandensystem nur möglichst minimale Änderungen vorgenommen werden. Da bei der Massenspektrometrie, die analytische Methode der Wahl zur Bestimmung der genauen Zusammensetzung, die Größe bzw. das Molekulargewicht des Aggregates eine entscheidende Rolle für die erfolgreiche Ionisierung und das Flugverhalten im Massenspektrometer spielt, haben wir uns dazu entschlossen, es mit einem etwas kleineren, aber ansonsten identischen, Ligandensystem zu versuchen. Durch das Weglassen des Ethinylspacers konnte ein neuer 60°-Ligand **57** mit kürzeren Ketten in nur einem Schritt ausgehend von der bereits vorhandenen Verbindung **52** durch eine *Suzuki-Kupplung* in einer hohen Ausbeute von 96 % dargestellt werden.

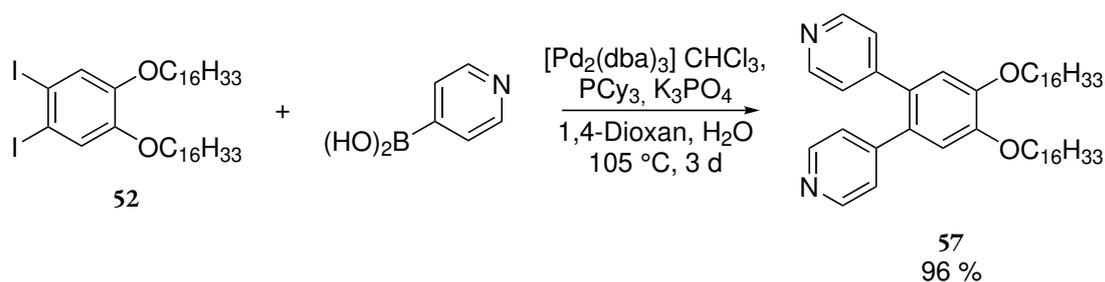


Abbildung 6.11: Die Synthese zum kleineren 60°-Liganden **57** ausgehend von der bekannten Verbindung **52**.

6.2.1 Darstellung des kleineren metallosupramolekularen Dreiecks

Analog wie auch schon für den größeren 60°-Liganden **53** wurde auch hier der Komplexierungsversuch mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid durchgeführt. Diesmal wurde jedoch deuteriertes Dichlormethan statt Chloroform verwendet, da sich der Ligand in diesem besser löst. Zur Aufreinigung wurde der Komplex der neuen Verbindung **58** anschließend gefällt. Das erhaltene ^1H NMR-Spektrum, das zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Spektrum des größeren M_3L_3 -Komplexes **56** (Abbildung 6.7) ebenfalls in CDCl_3 aufgenommen wurde, ist in Abbildung 6.12 gezeigt. Auch hier gibt es nur einen Signalsatz, der auf die Bildung eines definierten, hochsymmetrischen Aggregates schließen lässt. Die α -Pyridinprotonen sind auch hier im Vergleich zum freien Liganden tieffeldverschoben, während die anderen Signale nahezu unverändert bleiben. Bei genauerem Hinschauen fällt auf, dass das Spektrum dieses Aggregats nicht ganz so sauber ist: Unmittelbar neben den Pyridinsignalen sind zwei kleinere Nebensignale, sowie ein kleiner, sich überlagernder zweiter Alkoxy-Signalsatz bei 4.08 ppm zu erkennen. Da das Edukt eine hohe Reinheit aufwies, spricht dies für die Bildung einer Nebenspezies in geringem Anteil, die durch das Fällen des Komplexes nicht abgetrennt werden konnte. Die Pyridinsignale des Eduktes sind in Chloroform etwas verbreitert, in Dichlormethan kann dagegen ein schönes Spektrum, aus dem sich auch Kopplungskonstanten ablesen lassen, erhalten werden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde in Abbildung 6.12 das vermeintlich schlechtere Spektrum des Edukts, dafür aber im selben Lösungsmittel wie das Aggregat, gewählt.

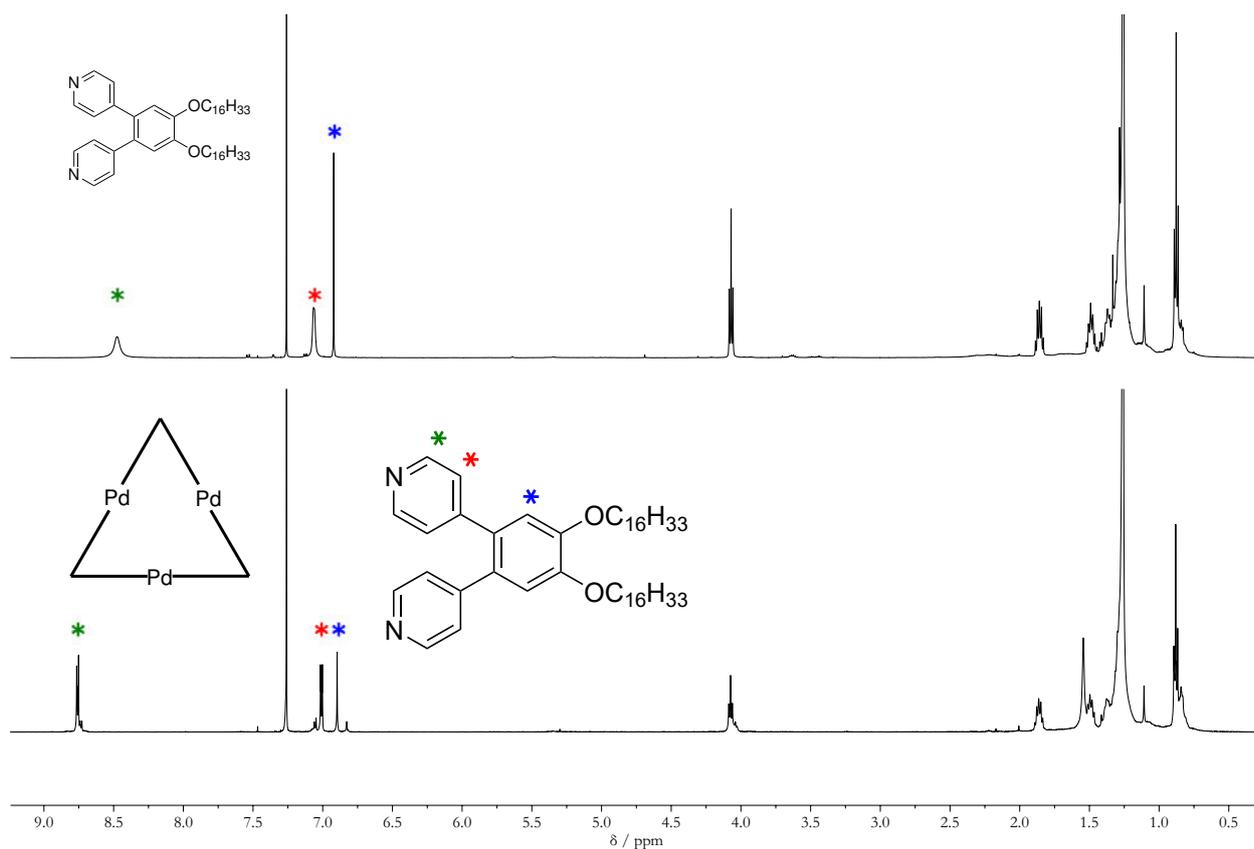


Abbildung 6.12: ^1H NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **57** (oben) sowie das des gebildeten M_3L_3 -Komplexes **58** (unten). Die Zuordnungen der aromatischen Signale sind sowohl für den Liganden als auch für den Komplex farbig markiert.

Von dem freien Liganden **57** und dem daraus gebildeten supramolekularen Aggregat **58** wurden auch ^1H DOSY-NMR-Spektren aufgenommen. Dabei wurde für den freien Liganden ein hydrodynamischer Radius von $r_{\text{H}} = 7.72 \text{ \AA}$ ($D = 4.96 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) in deuteriertem Chloroform ermittelt, was innerhalb der Messgenauigkeit dem des großen 60°-Liganden **53** entspricht. Der Wegfall der beiden C_2 -Einheiten hat einen zu geringen Einfluss auf das Diffusionsverhalten, um mit dieser Methode detektiert zu werden. Ein ^1H DOSY-NMR-Spektrum des vermuteten M_3L_3 -Aggregates **58** bei identischen Messparametern zeigt einen hydrodynamischen Radius von $r_{\text{H}} = 13.9 \text{ \AA}$ ($D = 2.75 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Abbildung 6.13 zeigt das mit PM6 optimierte und vereinfachte Modell des kleinen Dreiecks **58**. Die Seitenlänge a ist hier mit 15.34 \AA um 5.13 \AA kürzer als die des großen Dreiecks **56**. Die experimentell ermittelten hydrodynamischen Radien der beiden Aggregate unterscheiden sich um 2.4 \AA , also knapp der Hälfte des Unterschiedes in der Seitenlänge. Damit wird die Größenänderung des Liganden erstaunlich gut in der Veränderung des hydrodynamischen Radius der beiden M_3L_3 -Aggregate abgebildet.

Anders als bei dem durch **53** gebildeten größeren Aggregat **56** ist hier der massenspektrometrische Nachweis (MALDI) des dreikernigen Komplexes **58** in der $(\text{PdCl}_2)_3\text{L}_3\text{Na}^+$ - und $(\text{PdCl}_2)_3\text{L}_3\text{K}^+$ -Zusammensetzung gelungen. Die hochaufgelösten Isotopenmuster sind in Abbildung B.7 in Anhang B gezeigt.

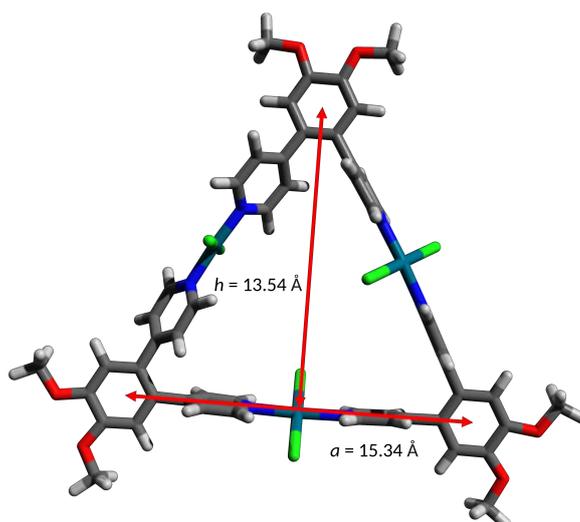


Abbildung 6.13: Ein mit PM6 in der Gasphase optimiertes und vereinfachtes Modell des supramolekularen Dreiecks **58** aus **57** und Palladiumdichlorid. Die Hexadecyloxyketten wurden durch Methoxygruppen ersetzt. Die eingezeichneten Abstände wurden jeweils von dem geometrischen Mittelpunkt der Arylsysteme aus gemessen.

Daneben ist im MALDI-Massenspektrum auch das Signal eines möglichen Dimers ($[\text{Pd}_2\text{Cl}_3\text{L}_2]^+$) und das des freien Liganden ($[\text{L}+\text{H}]^+$) zu sehen. Beide Signale können auch auf den Zerfall des dreikernigen Komplexes zurückgehen.

6.3 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der nahezu identischen ^1H NMR-Spektren der Palladiumaggregate aus dem größeren **53** und aus dem kleineren 60°-Liganden **57** kann im Hinblick auf die chemische und strukturelle Ähnlichkeit beider Liganden davon ausgegangen werden, dass in beiden Fällen ein Aggregat mit gleicher Zusammensetzung entstanden ist. Wegen des erfolgreichen massenspektrometrischen Nachweises des M_3L_3 -Aggregates aus **57** kann demzufolge auch bei dem Aggregat aus **53** mit hoher Wahrscheinlichkeit von einem dreikernigen Aggregat ausgegangen werden. Dafür spricht auch das im Massenspektrometer detektierte $\text{L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_5^+$ -Fragment.

Die Synthese beider Liganden war in nur wenigen Schritten möglich. Hier zeigt sich, dass im supramolekularen Ansatz der präparative Aufwand zur Herstellung großer Systeme erheblich geringer sein kann, als dies über den klassischen Syntheseweg, wie zum Beispiel bei den als Vorbild gewählten dreiecksförmigen DBA-Makrozyklen, der Fall ist.^[22,56] Anders als bei *Hahn et al.*^[109] haben wir uns bewusst für eine Alkoxy- gegenüber Alkylsubstitution am Aromaten entschieden, da die Länge dieser einfacher variiert werden kann. Interessant für die Variation der Bausteine, insbesondere im Hinblick auf eine spätere Abscheidung, wäre die Variation der Alkoxykettenlänge. Neben verschiedenen Porengrößen, könnte hier möglicherweise auch ein Effekt einer geradzahligen vs. ungeradzahligen Anzahl von Kohlenstoffatomen

in den Alkoxyketten („even-odd-Effekt“) beobachtet werden.^[56,80,115] Denkbar wären auch asymmetrisch substituierte 60°-Liganden, beispielsweise in Form von einzelnen chiralen Seitenketten, wodurch exklusiv homochirale Oberflächenparkettierungen forciert werden können.^{*[24–27,56]}

In der aktuellen Synthesestrategie ist die Einführung der Alkoxyketten jedoch der erste Schritt. Aus präparativen Gesichtspunkten vorteilhafter ist der alternativ vorgeschlagene Syntheseweg zum 4,5-Diiodbenzol-1,2-diol **55**, wodurch die Einführung der Alkoxykette auf einen späteren Schritt verschoben werden kann (vgl. Abbildung 6.6). Eine ebenfalls für den ersten Schritt denkbare direkte Iodierung des Catechols wurde von *Jenniches* im Rahmen ihrer Masterarbeit versucht, was zu einem Produktgemisch führte, das nur geringe Anteile des gewünschten Produktes enthielt. *Jenniches* hat sich zudem mit der Darstellung weiterer auf **53** aufbauender Liganden mit verschiedenen Alkoxykettenlängen beschäftigt, wobei ihr ebenfalls die Umsetzung zu dem M_3L_3 -Aggregat mit der C_{14} - bzw. der C_{18} -Kettenlänge geglückt ist.^{†[49]}

* Vgl. Abschnitt 11.2.

† Auch hier war es leider nur möglich $L_2Pd_3Cl_5^+$ -Fragmente im Massenspektrometer nachzuweisen.

7 Ditope 120°-Liganden, Sechsecke und Rauten

Ermutigt durch den Erfolg der ditopen 60°-Bausteine aus dem vorherigen Kapitel, entschlossen wir uns, einen weiteren ditopen, verbrückenden Donorbaustein mit einem anderen zu HOPG passenden Koordinationswinkel zu entwickeln. Mit Hilfe eines 1,3-disubstituierten Phenyls kann auf einfache Weise ein solcher 120°-Winkel erreicht werden. Abbildung 7.1 zeigt zwei mögliche Variationen.

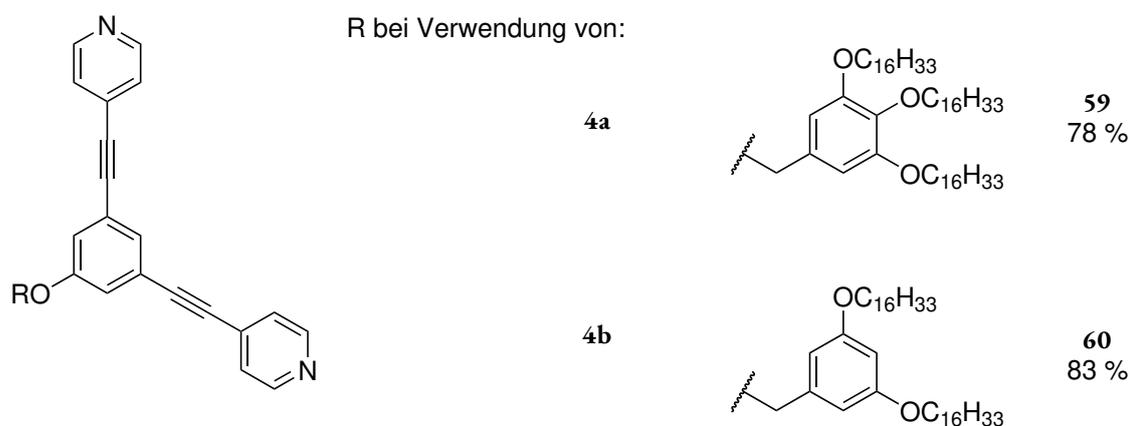


Abbildung 7.1: Struktur der geplanten ditopen 120°-Liganden.

Der gewählte 120°-Winkel passt nicht nur zu der Symmetrie von Graphit, sondern ergänzt auch die Bibliothek der in dieser Arbeit bereits vorgestellten, nach dem *Molecular Library Ansatz* designten Bausteine. Zusammen mit dem 180°-Akzeptorbaustein, dem *trans*-Palladiumdichlorid, kann theoretisch ein monozyklisches sechskerniges Aggregat in Form eines regelmäßigen Sechsecks gebildet werden. Aus der Literatur ist bereits ein solcher sechskerniger, monozyklischer, metallosupramolekularer Komplex bekannt, der aus einem ganz ähnlichen 120°-Donorbaustein und einem platin(II)-basierten 180°-Akzeptorbaustein gebildet werden kann.^[116] Durch Kombination mit weiteren, zusätzlichen Bausteinen, in unserem Fall dem 60°-Baustein, sind aber auch weitere Formen, wie zum Beispiel ein vierkerniges, rautenförmiges Aggregat, denkbar.

7.1 Synthesestrategie

Bei der Synthese wurde sich an dem bereits erwähnten ähnlichen 120°-Bausteinen aus der Literatur orientiert.^[116] Die dort beschriebene Strategie führt die Funktionalisierung an der Hydroxygruppe erst im letzten Schritt ein, sodass beide Ligandenvariationen **59** und **60** aus einem gemeinsamen Vorläufermolekül in nur jeweils einem Schritt zugänglich sind.

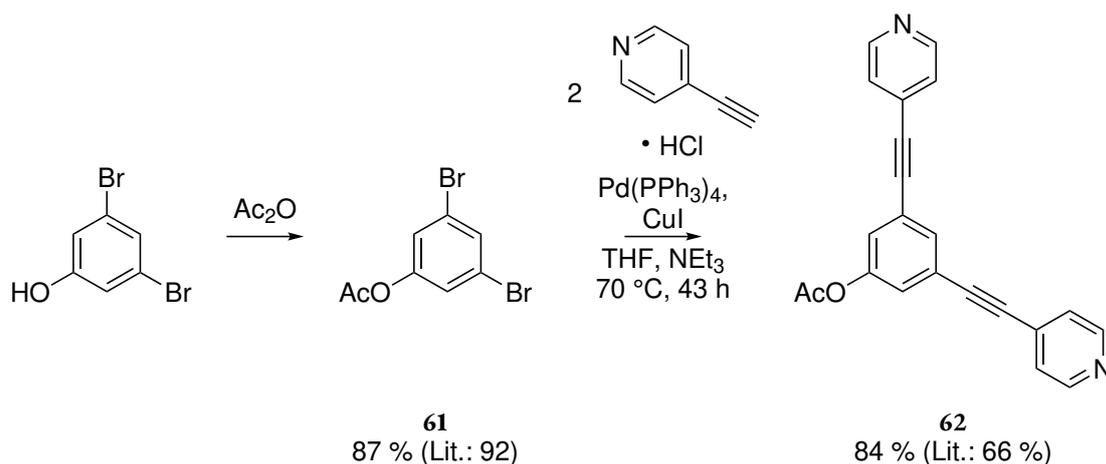


Abbildung 7.2: Die ersten beiden Schritte der Synthese eines 120° gewinkelten ditopen Liganden. (Literatur: [116])

Damit die Hydroxygruppe in der folgenden *Sonogashira-Kupplung* nicht stört, wurde das kommerziell erhältliche 2,6-Dibromphenol zunächst mit Essigsäureanhydrid zu **61** verestert. Der Essigsäureester konnte in einer Ausbeute von 87 % (Literatur 92 %) erhalten werden. In der anschließenden doppelten *Sonogashira-Kupplung* zu **62** wurden die „Ärmchen“ angebracht. Das Dibromid ist reaktiv genug, damit die Reaktion in einer Ausbeute von knapp 84 % ablaufen konnte, was die Literaturausbeute sogar leicht übertrifft.^[116]

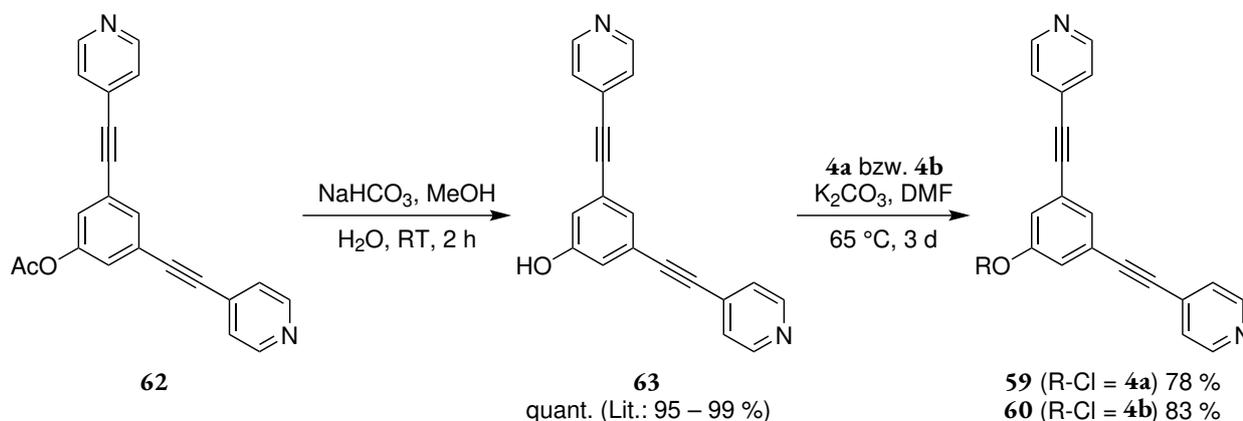


Abbildung 7.3: Die Verseifung von des Esters **62** verläuft quantitativ und die anschließende *Williamson Ethersynthese* in hohen Ausbeuten. (Literatur: [116])

In der darauffolgenden Verseifung des Acetats **62** konnte unter milden Bedingungen das Phenol **63** in einer quantitativen Ausbeute (Literatur 95–99 %) erhalten werden.^[116] Die anschließende *Williamson Ethersynthese* zur Anbringung der beiden alkoxy-substituierten Arylsysteme **4a** und **4b** verlief unter den in der bisherigen Arbeit verwendeten Standardbedingungen problemlos zum fertigen Liganden **59** in 78 % bzw. zu **60** in 83 % Ausbeute.

7.2 Komplexierungsversuch zum Sechseck

Mit dem Liganden **60** wurde ein erster Versuch zur Ausbildung eines metallosupramolekularen monozyklischen sechskernigen Komplexes **64** unternommen. Dazu wurden der Ligand und Bis(benzonitril)palladiumdichlorid in deuteriertem Dichlormethan gelöst und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der gebildete Komplex anschließend in Acetonitril ausgefällt. Das ¹H NMR-Spektrum der Verbindung **64** ist in Abbildung 7.4 im Vergleich zu dem des freien Liganden **60** gezeigt. Durch die Komplexierung wurde das Signal der α -Protonen des Pyridins deutlich in das Tieffeld verschoben, was den Erwartungen entspricht. Es zeigte sich jedoch ein Aufspalten des Signals in zwei Signale bei 8.80 ppm und 8.64 ppm in einem 1:1-Verhältnis, wobei letzteres deutlich verbreitert ist. Dies widerspricht der Literatur für ähnliche Komplexe, wo nur ein Signal für das α -Proton beobachtet wurde.^[116b]

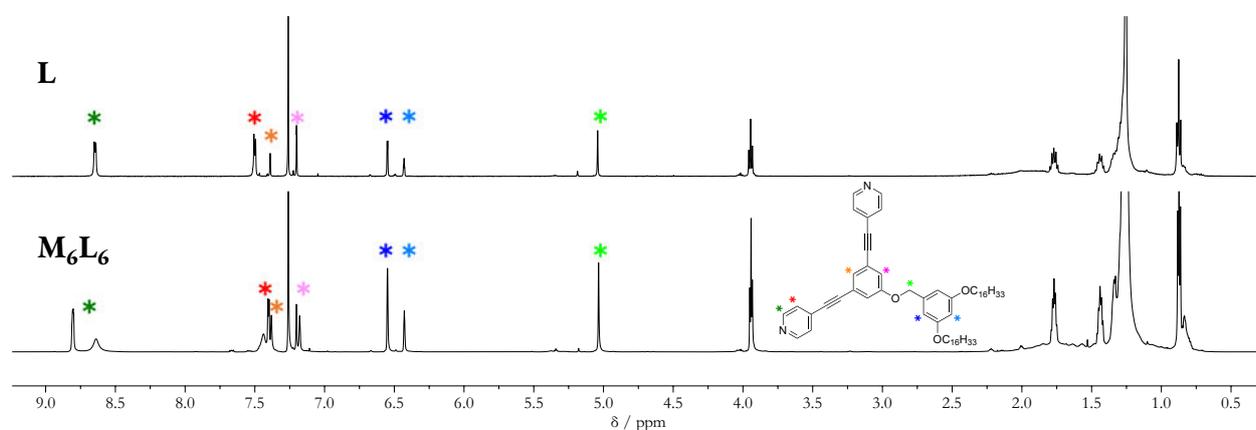


Abbildung 7.4: ¹H NMR-Spektren (CDCl₃, 298 K) von **60** (oben) bei 500 MHz sowie das des erhofften M₆L₆-Komplexes **64** (unten) bei 700 MHz. Die Zuordnungen der charakteristischsten Signale sind sowohl für den Liganden als auch für den Komplex farblich markiert.

Zusätzlich wurde noch ein ¹H DOSY-NMR-Spektrum des Komplexes aufgenommen, welches nur eine Spezies zeigt. Der nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung (Gl. 5.2) ermittelte hydrodynamische Radius des Aggregates ($r_H = 17.1 \text{ \AA}$, $D = 2.26 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) wurde mit dem des freien Liganden **60** ($r_H = 8.52 \text{ \AA}$, $D = 5.96 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) verglichen. Der größere Radius deutet, wie auch schon die Tieffeldverschiebung des α -Protons, auf eine erfolgreiche Komplexierung hin. Auf einen Vergleich mit einem berechneten Radius, wie für das Dreieck oder das Quadrat durchgeführt, wurde hier verzichtet, da das Sechseck, sofern es denn tatsächlich gebildet wurde, eine Geometrie weit entfernt von einer Kugel haben dürfte und darüber

hinaus ein noch viel größeres „Loch“ in der Mitte aufweist, dessen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten nicht abgeschätzt werden kann.

Der doppelte Signalsatz für das α -Pyridylproton im ^1H NMR-Spektrum und das Vorliegen nur einer Spezies im ^1H DOSY-NMR-Spektrum spricht gegen die Bildung monozyklischer Strukturen, wie Fünf-, Sechs- oder Siebenringe, dafür aber für die Bildung einer offenen Struktur mit definierter Größe. Eine Mischung aus individuellen Komponenten unterschiedlicher Größe scheint nicht vorzuliegen. Ein massenspektrometrischer Nachweis der Zusammensetzung war leider nicht erfolgreich, da das Aggregat selbst unter milden MALDI-Bedingungen nicht stabil genug gewesen ist, sodass der freie, protonierte Ligand, der im ^1H NMR-Spektrum des Komplexes nicht sichtbar war, den Basispeak im Massenspektrum bildet. Weitere Signale haben eine Intensität von weniger als 10 % im Vergleich zum Basispeak und lassen sich keinem sechskernigen Aggregat zuordnen.

Auch in der Literatur wird die Aufnahme der Massenspektren der bereits erwähnten auf Platin basierten metallosupramolekularen sechskernigen Aggregaten als herausfordernd beschrieben.^[116b] Die dort beschriebenen Sechsecke sind jedoch über stabilere Platinbrücken verbunden und dazu bereits geladen. Das hier versuchte Aggregat dagegen ist neutral, muss also zunächst ionisiert werden. Die Versuche wurden an dieser Stelle bereits abgebrochen, da wir die genaue Zusammensetzung des Aggregats ohne die Massenspektrometrie nicht aufklären konnten. Das Auskristallisieren zum Vermessen einer Kristallstruktur war leider ebenfalls nicht erfolgreich.

7.3 Heteromere Rauten

Nachdem die Versuche zum sechskernigen Aggregat eingestellt wurden, sollte der 120°-Baustein in einem anderen, kleineren und leichter zu bildenden Komplex eingesetzt werden. Entschieden haben wir uns für die Form einer supramolekularen Raute, da diese gemäß dem *Molecular Library Ansatz* durch die Kombination unseres stumpfen 120°-Winkel und einem spitzen Winkel leicht zugänglich sein sollte (vgl. Abbildung 5.3). Das Ziel war es, den 120°-Baustein mit den 60°-Bausteinen aus Kapitel 6 und Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid als 180°-Akzeptorbaustein zu einer metallosupramolekularen vierkernigen heteromeren Raute zu kombinieren. Ein ähnlicher Ansatz wurde mit dem bereits erwähnten und aus der Literatur bekannten ditopen 120°-Baustein durchgeführt. Dieser konnte in einem Selbstassemblierungsprozess mit einem zuvor dargestellten und isolierten 60°-Organoplatinbaustein erfolgreich zu einer molekularen Raute umgesetzt werden (Abbildung 7.5).^[116b]

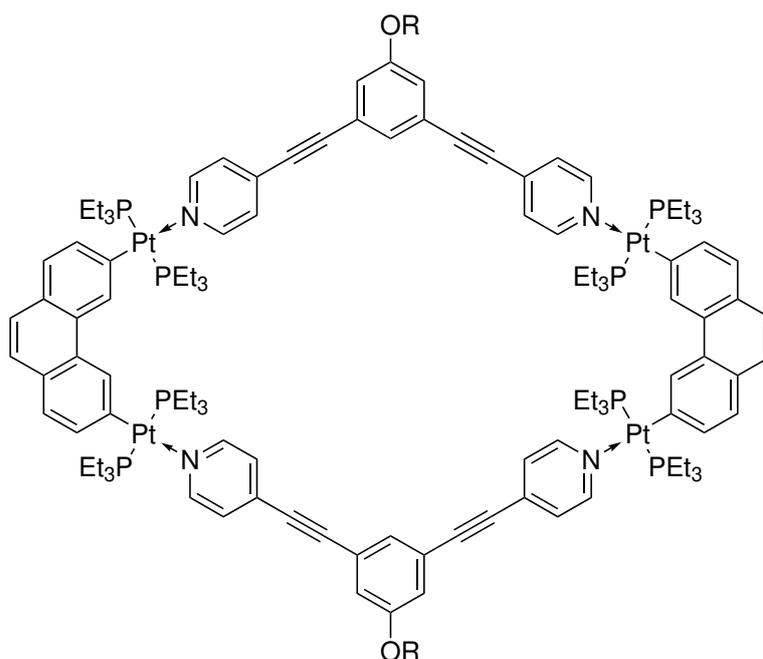


Abbildung 7.5: Heteromere Raute aus ditopen 120°-Donorliganden und 60°-Organoplatinbausteinen nach *Stang* (R = Dendrone verschiedener Größen).^[116b]

7.3.1 Das Problem der Selbstsortierung

In dem angesprochenen Literaturbeispiel (Abbildung 7.5) wurden zwei zueinander komplementäre Bausteine eingesetzt, wobei die Metallkomponente bereits kovalent in einen der beiden Bausteine eingebunden war. Bei der Darstellung der gemischten Raute aus unseren Bausteinen ist dies nicht der Fall und es müssen die beiden Liganden mit der Metallkomponente in einem 1:1:2-Verhältnis gemischt werden. Dabei wird die Komplexität der Selbstassemblierung durch den Einsatz drei individueller Bausteine erheblich erhöht. Wie bereits aus dem Kapitel 6 bekannt, können die 60°-Liganden ein Dreieck bilden, wohingegen sechs 120°-Liganden und ebenso viele Metallzentren theoretisch ein supramolekulares regelmäßiges Sechseck aufspannen können.* Kommt es nicht nur zu einer statistischen Mischung aller möglichen Aggregate, so wird von einer Selbstsortierung gesprochen, welche im folgenden Abschnitt genauer beleuchtet werden soll. Dazu können diese nach verschiedenen Kategorien klassifiziert werden. Dabei wird vor allem auf die Nomenklatur von *Isaacs* und *Schmittel* zurückgegriffen. Nach *Isaacs* spricht man von *sozialer* Selbstsortierung (auch *selbstdiskriminierend* genannt), wenn verschiedene Komponenten in ein gemeinsames heteromeres Aggregat eingebaut werden. Andernfalls wird von *narzisstischer* Selbstsortierung gesprochen, bei der homomere Komplexe entstehen.^[117] Werden alle Komponenten quantitativ verwendet, um daraus ein oder mehrere Aggregate aufzubauen, so spricht *Schmittel* von *vollständiger* Selbstsortierung. Bleibt

* Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, kommt es bei der equimolaren Mischung des 120°-Liganden und dem Palladiumsalz nicht zur Bildung eines hochsymmetrischen sechskernigen Metallkomplexes. Dennoch wird ein supramolekulares Aggregat einer definierten Größe ausgebildet. Da die Form unbekannt ist, wird im Folgenden dennoch weiterhin von einem hypothetischen Sechseck geschrieben.

eine der Komponenten übrig und wird in keinem der aus allen anderen Bausteinen gebildeten Aggregate verwendet, so ist diese Selbstsortierung *nicht vollständig*.^[118]

In Abbildung 7.6 sind die möglichen Selbstsortierungsprozesse bei Verwendung der 60°- und 120°-Donorbausteine sowie dem 180°-Akzeptorbaustein unter Annahme weniger im Folgenden aufgelisteten Vereinfachungen schematisch dargestellt.

1. Der Selbstorganisationsprozess erfolgt unter Einbeziehung aller Bausteine (vollständige Selbstorganisation nach *Schmittel*).
2. Es werden alle Koordinationsstellen des zweiwertigen Palladiumsalzes abgesättigt, d. h. es entstehen nur monozyklische, diskrete Aggregate (gemäß dem *Molecular Library Ansatz*). Das Chlorid verbleibt am Palladiumzentrum und blockiert zwei der vier Koordinationsstellen (*trans*-Pd(II)).
3. Von den vorgegebenen 60°, 120°- und 180°-Winkeln wird nicht abgewichen.

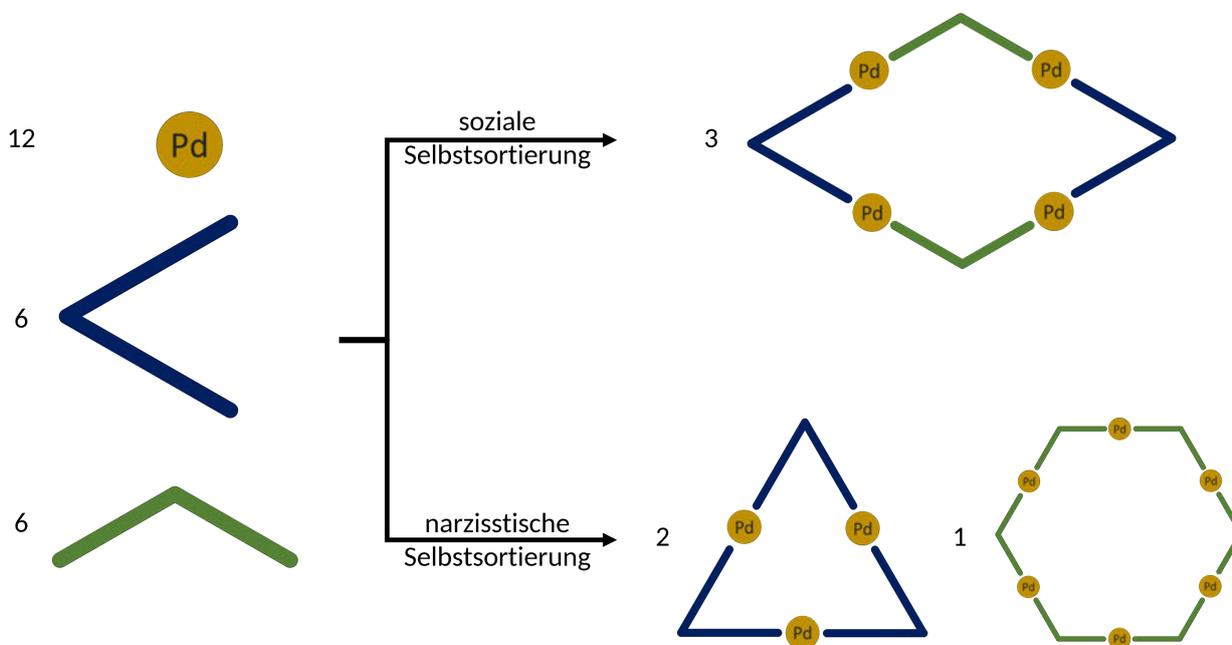


Abbildung 7.6: Aus insgesamt zwölf divalenten Palladium(II)-zentren und jeweils sechs der 60°- bzw. 120°-Donorliganden können entweder ein Typ Aggregat (soziale Selbstorganisation) oder zwei verschiedene Typen von Aggregaten (narzisstische Selbstorganisation) gebildet werden.

Da alle drei möglichen Aggregate eine 1:1-Stöchiometrie zwischen Akzeptor- und Donorbausteinen aufweisen, können aus zwölf Palladium(II)-zentren und jeweils sechs Liganden beider Sorten entweder drei vierkernige Rauten oder zwei drei- und ein sechskerniges Aggregat entstehen. Im ersten Fall wird bezogen auf die Liganden von einem sozialen oder auch selbstdiskriminierenden Selbstsortierungsprozess, bei dem alle Bausteinsorten in einem Komplex verbaut werden, im zweiten Fall von einem narzisstischen Selbstsortierungsprozess, bei dem nur Liganden *einer* Sorte in einem Aggregat verbaut werden, gesprochen.^[117] In beiden Prozessen werden aus insgesamt jeweils 24 Teilchen drei Aggregate aufgebaut. Die narzisstische

Selbstsortierung ist entropisch jedoch etwas günstiger, da hier unterschiedliche Aggregate ausgebildet werden.

7.3.2 Ein Modellsystem

Bevor der eigentliche Komplexierungsversuch mit den drei individuellen Komponenten durchgeführt wurde, sollte zunächst mit einem weniger komplexen Modellsystem aus einer vororganisierten dppp-Palladium(II)ecke und dem 120° -Baustein, hier erneut die Variation **60** mit zwei Alkoxyketten, getestet werden, ob die Ausbildung von supramolekularen Rauten mit dem in diesem Kapitel vorgestellten ditopen 120° -Liganden überhaupt möglich ist. Dazu wurden beide Komponenten in deuteriertem Dichlormethan gelöst, miteinander vermischt und die gemeinsame Lösung über Nacht gerührt. Das anschließend aufgenommene ^1H NMR-Spektrum der versuchten Raute **65** ist in Abbildung 7.7 gezeigt.

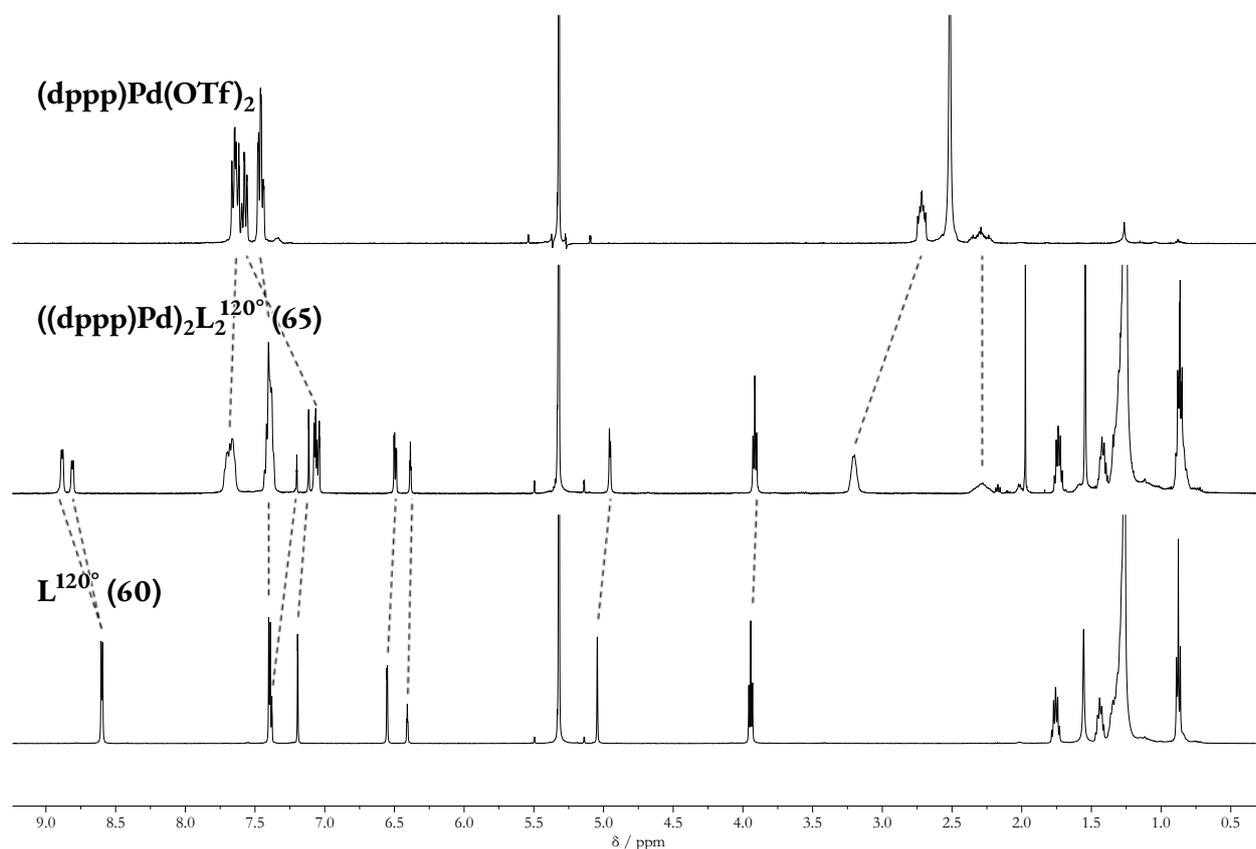


Abbildung 7.7: ^1H NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 298 K) der dppp-Palladium(II)ecke (oben) bei 400 MHz, das des gebildeten Komplexes **65** (mittig) bei 499 MHz und das des 120° -Liganden **60** (unten) bei 499 MHz.

Das Spektrum des Komplexes (mittleres Spektrum) wirkt sehr definiert und aufgeräumt: Beide Komponenten wurden bei der Komplexierung vollständig „verbraucht“. Das Protonensignal der zum Phosphor benachbarten CH_2 -Gruppen der freien dppp-Ecke bei 2.72 ppm ist im Komplexspektrum deutlich in

Richtung des Tieffeldes (3.20 ppm) verschoben, was ein eindeutiges Zeichen für eine erfolgreiche Koordination der Palladiumecke an die Pyridyleinheiten ist. Die aromatischen Protonen des dppps erscheinen als breites Multiplett.

Wie auch schon bei den Rauten aus der *Tröger'schen Base* und den 90°-Bipyridinecken im Abschnitt 5.6.2 zeigt sich, dass die Pyridylprotonen aufspalten, was für Rotamere sprechen könnte. Ansonsten zeigt das Spektrum einen einfachen Signalsatz. Auch im ^{31}P NMR-Spektrum ist eine Signalsplittung zu beobachten – erneut in Übereinstimmung mit dem Verdacht auf die bei Raumtemperatur auftretenden Rotamere in supramolekularen Rauten.^[76]

Ein dazugehöriges 2D DOSY-NMR-Spektrum bestätigt die Bildung eines einzelnen Aggregates ($r_{\text{H}} = 14.8 \text{ \AA}$, $D = 3.43 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), wobei eventuelle Rotamere hier nicht unterscheidbar wären.

Im Massenspektrum (ESI(+)) konnte neben dem intakten [2+2]-Komplex mit einem oder zwei Triflat-Ge-
genion noch weitere Fragmente oder sogar größere Aggregate, welche sich aber durchaus im Massenspek-
trometer zusammenfinden können („Dimere“), nachgewiesen werden. Größere intakte Fragmente mit
einer 1:1-Zusammensetzung von Ligand und Palladiumzentrum, wie ein [3+3]-Komplex, konnten im
Massenspektrometer nicht detektiert werden. Durch das DOSY-NMR-Spektrum können noch größe-
re Aggregate, wie eine [4+4]-Spezies, ausgeschlossen werden. Damit liefert das Massenspektrum zwar
keinen eindeutigen Beweis für die ausschließliche Bildung der gewünschten Raute, zusammen mit den
schönen ^1H NMR- und ^{31}P NMR-Spektren und dem DOSY-NMR-Spektrum ergibt sich aber ein relativ
klares Bild: Wie durch das Design des 120°-Liganden im *Molecular Library Ansatz* vorgegeben, werden
mutmaßlich zweikernige rautenförmige Komplexe gebildet.

7.3.3 Darstellung einer kleinen heteromeren supramolekularen Raute

Ermutigt durch den schnellen Erfolg mit der dppp-Ecke wollten wir nun die ursprünglich geplante heteromere Raute aus drei nicht präorganisierten Komponenten in Angriff nehmen. Hier galt es herauszufinden, ob es trotz der in Abschnitt 7.3.1 angesprochenen Herausforderungen zu einer Selbstsortierung kommt.

Zunächst wurde für die Komplexierung zur heteromeren Raute der „kleine“ 60°-Ligand ohne Ethinylspacer **57** zusammen mit der Variation des 120°-Liganden mit zwei Alkoxyketten **60** eingesetzt. In Abbildung 7.8 ist das ^1H NMR-Spektrum der 1:1:2-Mischung (Verbindung **66** 3. Spektrum) im Vergleich zu den freien Liganden (60° 2. Spektrum; 120° 4. Spektrum) und der homomeren Komplexversuche (Dreieck **58** oben; versuchtes Sechseck **64** unten) gezeigt.

Die beiden freien Liganden sind im Spektrum des versuchten Aggregates nicht mehr sichtbar. Im Bereich von 7.7 bis 7.5 ppm sind die Signale der Benzonitrilprotonen des eingesetzten Palladiumsalzes zu

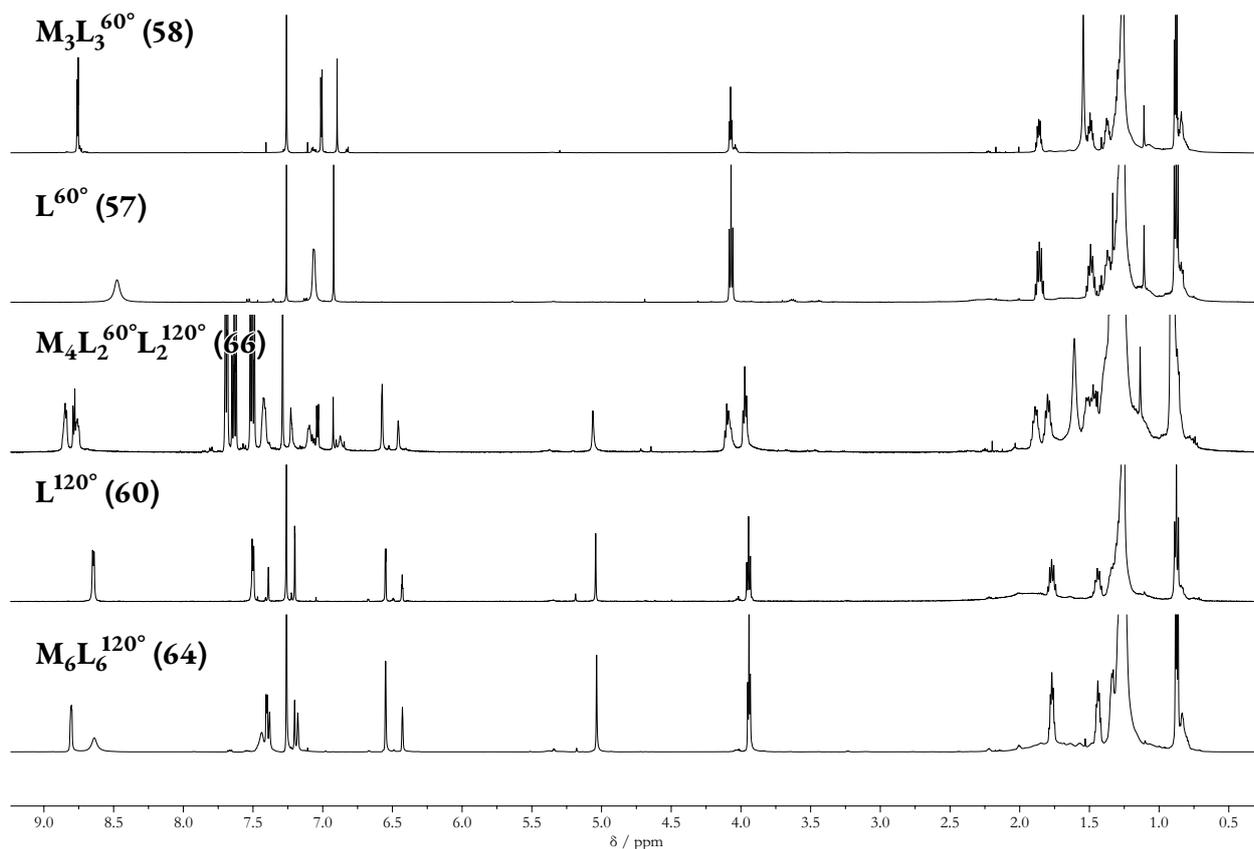


Abbildung 7.8: Von oben nach unten: Das ^1H NMR-Spektrum (CDCl_3 , 298 K) des dreikernigen $\text{M}_3\text{L}_3^{60^\circ}$ -Komplexes („Dreieck“) (**58**) (1. Spektrum) bei 700 MHz, das des 60° -Liganden (**57**) (2. Spektrum) bei 499 MHz, das des gebildeten heteromeren Komplexes **66** (3. Spektrum) bei 499 MHz, das des 120° -Liganden (**60**) (4. Spektrum) bei 499 MHz und das des $\text{M}_6\text{L}_6^{120^\circ}$ -Komplexes (versuchtes „Sechseck“) (**64**) (5. Spektrum) bei 700 MHz ($\text{M}=\text{PdCl}_2$).

sehen. Es wurde auch ein Versuch unternommen, dieses zu entfernen, die im Anschluss aufgenommenen ^1H NMR-Spektren zeigten allerdings mehr Signale und deuten auf eine beginnende Zersetzung des Komplexes hin.

Im ^1H DOSY-NMR-Spektrum scheinen alle Signale (abgesehen die Signale vom Benzotrinitril) einer Spezies mit einem hydrodynamischen Radius r_{H} von 29.3 \AA ($D = 1.39 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) zugeordnet werden zu können. Dies ist deutlich größer als die hydrodynamischen Radien der Einzelkomponenten* und spricht somit für eine erfolgreiche Komplexierung. Gegenüber dem ermittelten Radius im Modellsystem mit der dppp-Palladiumecke entspricht dies einer Verdoppelung. Der Ursprung dieser dürfte an dem neu eingeführten 60° -Liganden liegen, welcher die Raute auch entlang der kürzeren Diagonalen „aufspannt“: Zwei sich gegenüberliegende 120° -Liganden koordinieren nicht mehr an dasselbe Palladiumzentrum, sondern an zwei verschiedene Metallzentren, deren Abstand durch den 60° -Liganden vorgegeben wird. Insgesamt wird die Raute also entlang beider Diagonalen vergrößert. Dazu kommen die zusätzlichen langen Alkoxyketten, die ebenfalls den hydrodynamischen Radius vergrößern.

* $r_{\text{H}}^{60^\circ} = 7.72 \text{ \AA}$; $r_{\text{H}}^{120^\circ} = 8.52 \text{ \AA}$

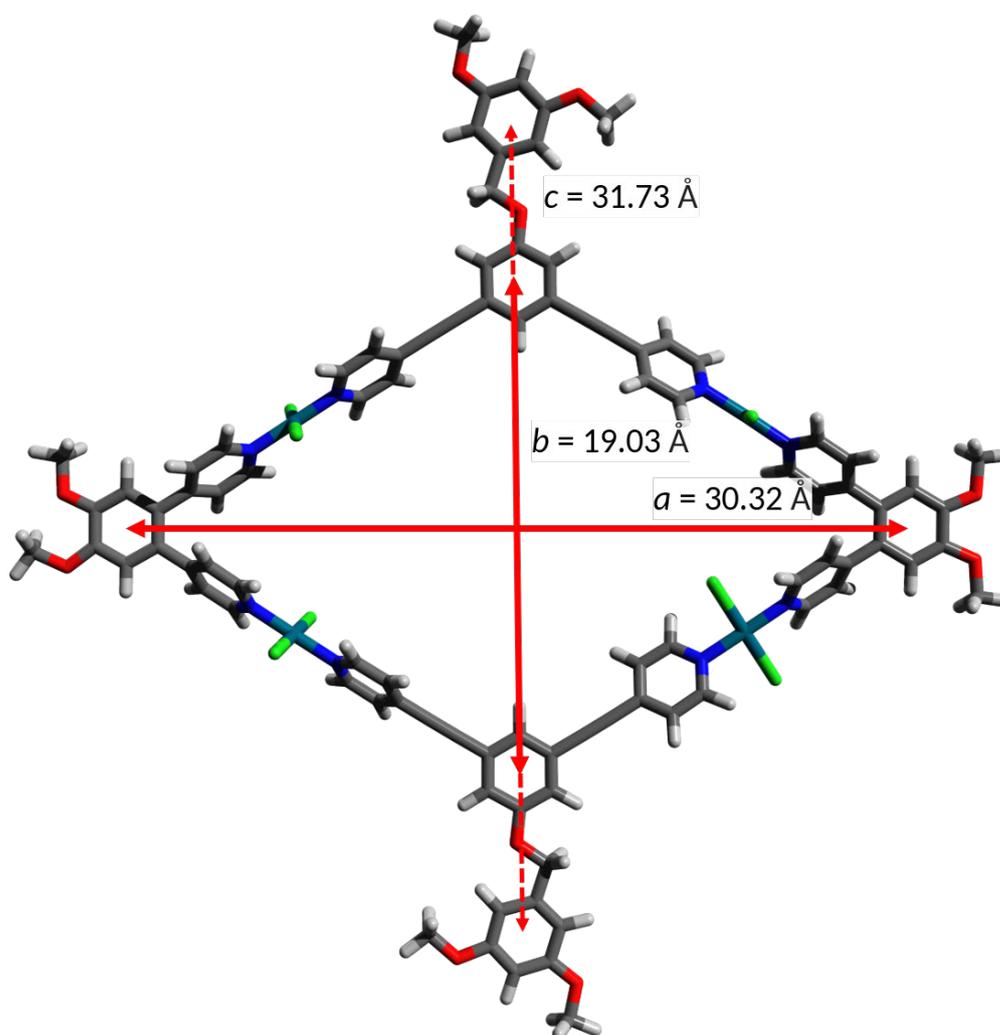


Abbildung 7.9: Ein mit PM6 in der Gasphase optimiertes vereinfachtes Modell der supramolekularen Raute **66** aus dem „kleinen“ 60°-Liganden **57** und dem 120°-Liganden **60**. Die Alkoxyketten wurden durch Methoxygruppen ersetzt. Die eingezeichneten Abstände wurden jeweils von dem geometrischen Mittelpunkt der Arylsysteme aus gemessen.

Um die Größenordnung besser abschätzen zu können, ist in Abbildung 7.9 ein mit PM6 optimiertes vereinfachtes Modell von **66** gezeigt. Unter Berücksichtigung der dort nicht dargestellten Ketten und den bereits bekannten Unzulänglichkeiten der *Stokes-Einstein*-Gleichung (Gl. 5.2) für dieses nicht kugelförmige Aggregat mit Hohlraum, stimmen experimentell ermittelter Radius und der hier abgeschätzte Radius gut überein.

Offensichtlich wird also ein definierter Komplex gebildet. Die vergleichsweise geringe Anzahl an Signalen im ^1H NMR-Spektrum lässt auf eine symmetrische Spezies schließen – eine Selbstsortierung zu *einem* Aggregat findet also statt. Ein massenspektrometrischer Nachweis (MALDI(+)) des $\text{M}_4\text{L}_2^{60^\circ}\text{L}_2^{120^\circ}$ -Komplexes war leider nicht erfolgreich.

7.3.4 Darstellung einer größeren heteromeren supramolekularen Raute

Im Anschluss wurde der Komplexierungsversuch wiederholt, dieses Mal allerdings mit dem größeren 60° -Liganden mit Ethinylspacern **53**. In Abbildung 7.10 ist das ^1H NMR-Spektrum der 1:1:2-Mischung (Verbindung **67** 3. Spektrum) im Vergleich zu den Spektren der freien Liganden (60° 2. Spektrum; 120° 4. Spektrum) und der homomeren Komplexversuche (Dreieck **56** 1. Spektrum; versuchtes Sechseck **64** 5. Spektrum) gezeigt.

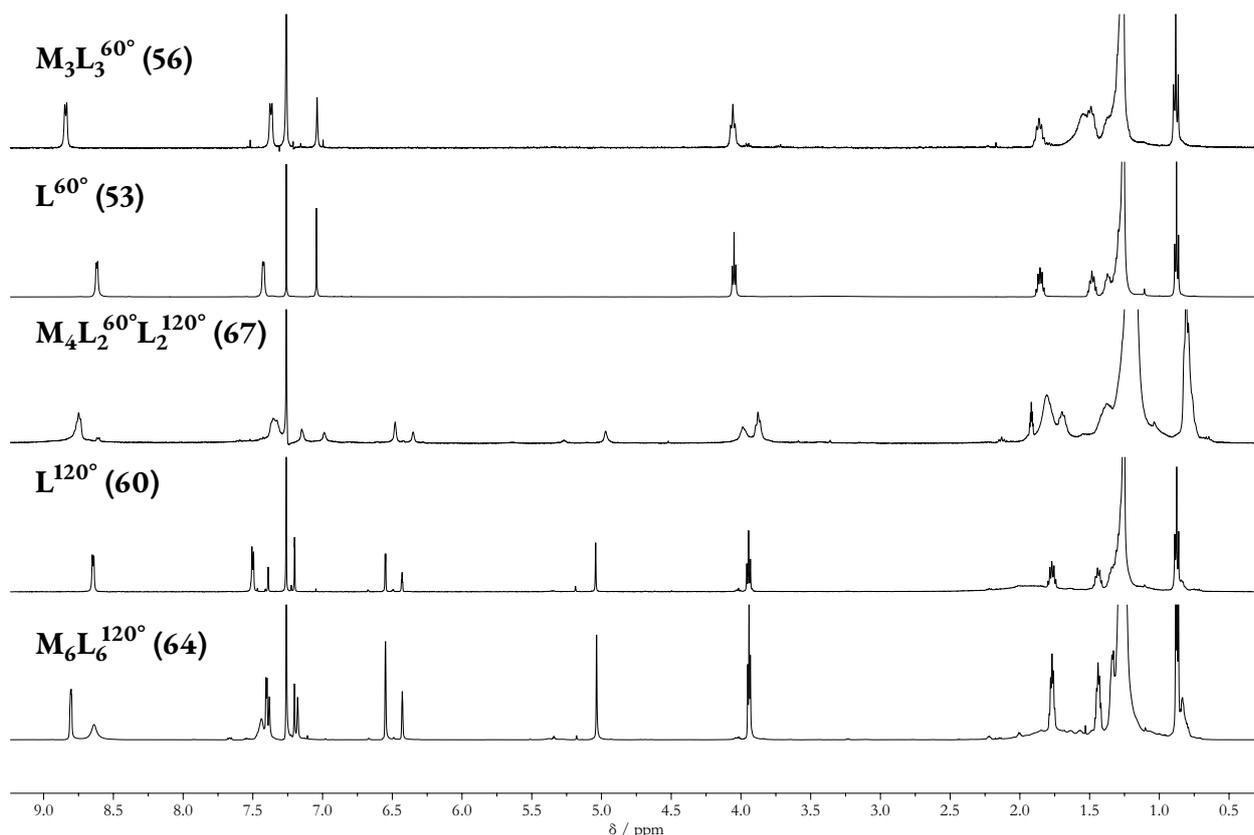


Abbildung 7.10: Von oben nach unten: Das ^1H NMR-Spektrum (CDCl_3 , 298 K) des dreikernigen $\text{Pd}_3\text{L}_3^{60^\circ}$ -Komplexes („Dreieck“) (**56**) (1. Spektrum) bei 400 MHz, das des 60° -Liganden (**53**) (2. Spektrum) bei 499 MHz, das des gebildeten heteromeren Komplexes **67** (3. Spektrum) bei 400 MHz, das des 120° -Liganden (**60**) (4. Spektrum) bei 499 MHz und das des $\text{Pd}_6\text{L}_6^{120^\circ}$ -Komplexes (versuchtes „Sechseck“) (**64**) (5. Spektrum) bei 700 MHz ($M=\text{PdCl}_2$).

Auch hier ist eine Tieffeldverschiebung der α -Protonen der Pyridyleinheiten zu sehen. Anders als bei den beiden zuvor vorgestellten Rauten erscheint hier nur ein Signal, welches sowohl den Pyridylprotonen des 60° - als auch denen des 120° -Liganden zugeordnet werden kann. Bei der Komplexierung an das Palladium(II)chlorid erfahren alle α -Pyridylprotonen, die bereits in den Eduktspektren eine nahezu identische Verschiebung haben, eine ähnliche Tieffeldverschiebung, sodass sich die Signale im Komplexspektrum überlagern. Ein Auftreten von Rotameren auf der NMR-Zeitskala, wie beim Komplex aus der dppp-Ecke ist ebenfalls unwahrscheinlich, da die Pyridylreste beider Liganden durch ihre Verknüpfung an das Ethinyl und die sterisch anspruchslose *trans*-Koordination am Palladium frei drehen können. Die

^1H DOSY-NMR-Spektroskopie zeigt ebenfalls nur eine einzelne große Spezies mit einem hydrodynamischen Radius r_{H} von 36.6 \AA ($D = 1.09 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Dies ist nochmal um einige wenige Ångström größer als die Raute mit dem kleineren 60° -Liganden **57**.

Da keine Signale der freien Liganden mehr sichtbar sind und alle Komponenten in einem Aggregat eingebaut werden, findet eine *vollständige* Selbstsortierung im Sinne einer *Selbstdiskriminierung* unter Bildung eines heteromeren Komplexes statt.

In der Abbildung 7.11 ist ein mit PM6 optimiertes vereinfachtes Modell von **67** gezeigt. Ein Vergleich mit dem ^1H DOSY-NMR ist hier erneut schwierig durch die langen Alkoxyketten (im PM6-Modell nicht gezeigt) an allen Seiten des Liganden, die den hydrodynamischen Radius des Aggregates deutlich vergrößern. Eine Ausdehnung von bis zu 80 \AA Durchmesser ist somit gar nicht unwahrscheinlich. Auch hier ist das gemessene MALDI-Massenspektrum leider nicht aussagekräftig, da es nur Fragmente, vor allem den 60° -Baustein, zeigt.

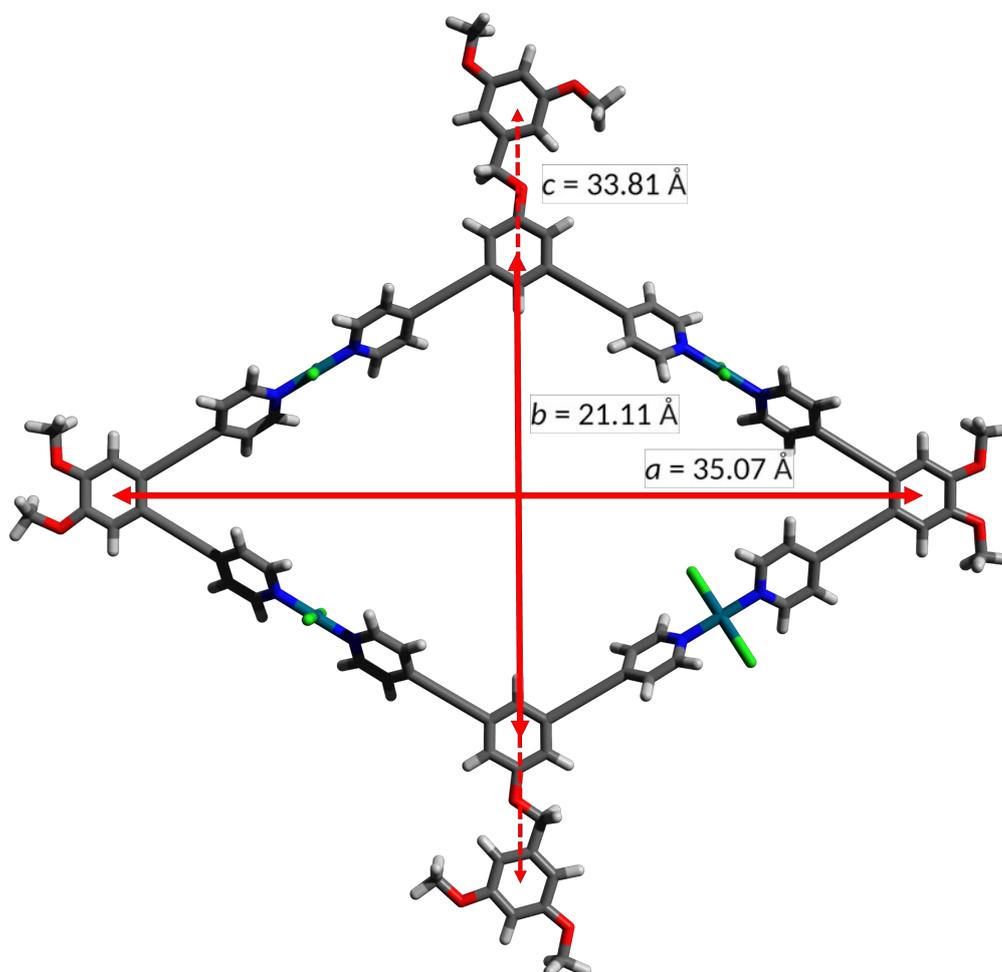


Abbildung 7.11: Ein mit PM6 in der Gasphase optimiertes vereinfachtes Modell der supramolekularen Raute **67** aus dem „großen“ 60° -Liganden **53** und dem 120° -Liganden **60**. Die Alkoxyketten wurden durch Methoxygruppen ersetzt. Die eingezeichneten Abstände wurden jeweils von dem geometrischen Mittelpunkt der Arylsysteme aus gemessen.

7.4 Fazit

In diesem Kapitel konnte erfolgreich in wenigen Schritten ein 120°-Baustein dargestellt werden, der die in dieser Arbeit vorgestellte Reihe an 60°- und 90°-Bausteinen für metallosupramolekulare Aggregate sinnvoll ergänzt. Durch die vorgeschlagene Synthesereihenfolge kann ausgehend von dem Phenol **63** auf einfache Art und Weise eine Funktionalisierung eingeführt werden. Mit Hilfe einer der beiden synthetisierten Variationen konnte dann auch gezeigt werden, dass metallosupramolekulare Rauten sowohl mit präorganisierten 90°-Ecken (dppp-Palladium(II)ecke) als auch mit freien 60°-Bausteinen und *trans*-Palladium einfach zugänglich sind. Die dabei beobachtete vollständige, soziale Selbstsortierung hat uns sehr gefreut. Die Bildung eines supramolekularen Sechsecks dagegen scheint aufgrund mangelnder Präorganisation nicht erfolgreich. Massenspektrometrische Untersuchungen zur Ermittlung der genauen Zusammensetzung der entstandene Komplexe blieben leider sowohl für das Sechseck als auch die heteromeren Rauten erfolglos, weshalb hier auf die ¹H DOSY-NMR-Spektroskopie zurückgegriffen werden musste.

Die Entwicklung der hydrodynamischen Radien der in Abschnitt 7.3 dargestellten Rauten **65**, **66** und **67** erscheint konsistent. Kommt nur der 120°-Ligand ($r_H = 8.52$) mit der dppp-Palladium(II)ecke zum Einsatz, weist das resultierende Aggregat **65** einen deutlich größeren hydrodynamischen Radius von $r_H = 14.8$ auf. Ein direkter Vergleich ist schwierig, da sowohl der freie Ligand als auch die Raute keine Kugelsymmetrie aufweisen, wie in der *Stokes-Einstein*-Gleichung (Gl. 5.2) angenommen. Die Anwendung von Korrekturfaktoren wird durch die flexiblen Alkoxyketten quasi unmöglich. Die signifikante Größenänderung um einen Faktor zwei scheint zumindest nicht abwegig. Wird der dppp-Palladiumeckbaustein durch den „kleinen“ 60°-Liganden **57** und zwei Äquivalente eines *trans*-koordinierenden Palladiumsalzes ausgetauscht (**66**), verdoppelt sich der hydrodynamische Radius erneut auf $r_H = 29.3$. Erklären lässt sich das durch die langen C₁₆-Alkoxyketten und das „Aufspannen“ der Raute durch den 60°-Baustein. Wird der größere 60°-Ligand **53** eingesetzt, vergrößert dies erneut die Raute **67** entlang beider Diagonalen, dieses Mal jedoch weniger stark. Auch diese Größenänderung kann mittels ¹H DOSY-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden ($r_H = 36.6$). In Anbetracht der hier ermittelten und in sich konsistenten hydrodynamischen Radien wirkt der für das versuchte supramolekulare Sechseck ermittelte Radius von $r_H = 17.1$ deutlich zu gering. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die nicht erfolgreiche Bildung des Sechsecks.

Für die Zukunft wäre eine massenspektrometrische Untersuchung mit sanfteren Ionisierungsmethoden wünschenswert. Auch die Darstellung der Komplexe mit Platin(II)- anstelle von Palladium(II)chlorid würde zu stabileren Aggregaten führen, welche eventuell weniger im Massenspektrometer fragmentieren würden. Neben einer koordinativen Verbindung zu Platin(II)-Zentren wäre auch der Einsatz noch stabilerer kovalenter Organoplatinbausteine (Abbildung 7.12) denkbar, ähnlich wie dem Ansatz von *Stang et al.*^[116b] (vgl. Abbildung 7.5).

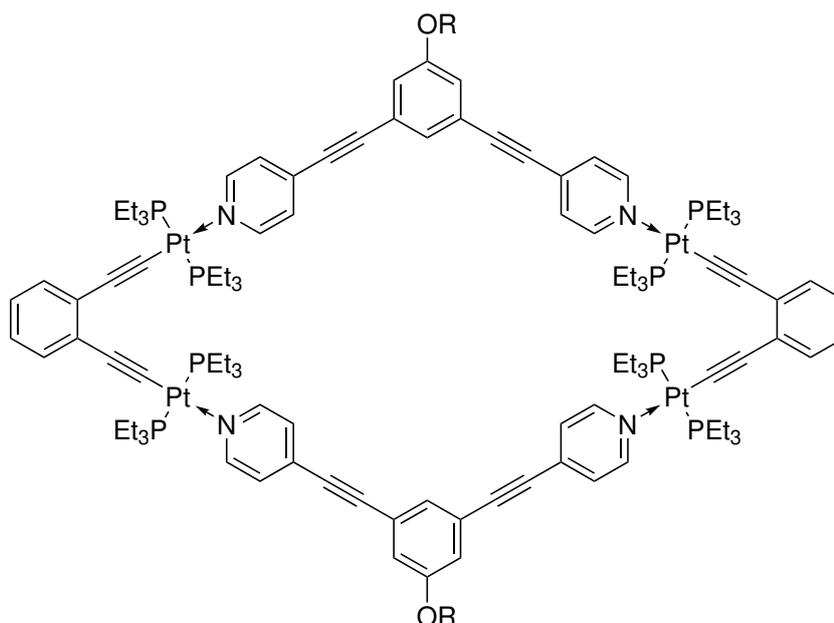


Abbildung 7.12: Alternativer Vorschlag zur heteromeren Raute mit 60°-Organoplatinbausteinen (R-Cl = **4a**, **4b**) (vgl. auch Ansatz von *Stang et al.*^[116b] gezeigt in Abbildung 7.5).

7.5 Ausblick

Auch wenn das Design und die Synthese der in diesem Kapitel vorgestellten 120°-Liganden als Erfolg gewertet werden muss, so stellt sich doch die Frage, ob das Design der Liganden nicht noch verbessert werden kann. Dabei sind wir in den Arbeiten von *Tahara, Tobe, De Feyter et al.*, die auch schon mit den in Abschnitt 5.1 vorgestellten DBAs die Vorlage für das in Kapitel 6 vorgestellte metallosupramolekulare Dreieck darstellten, auch auf das in Abbildung 7.13 gezeigte Decahydrotetrabenzo[12]annuleno[12]-annulen (bisDBA) gestoßen.^[22,119] Dieses ist quasi aus zwei über eine gemeinsame Kante verknüpfte Dreiecke aufgebaut, bildet also in seiner Gesamtgestalt ebenfalls ein rautenförmiges bitykisches Molekül, welches mit langen Alkylketten versehen ist, wodurch es auf HOPG abgelegt und abgebildet werden konnte. Es bildet lineare Muster oder Kagomé-Netzwerke, abhängig von der Alkylkettenlänge und dem verwendeten Lösungsmittel bei der Abscheidung.^[22]

Nun, da wir wissen, dass der 60°-Baustein zusammen mit 120°-Bausteinen in der Lage ist, metallosupramolekulare heteromere Rauten auszubilden, wäre es interessant, die bitykische rautenförmige Gestalt des bisDBAs mit einem supramolekularen Ansatz nachzubilden, um so das Adsorptionsverhalten der Aggregate auf HOPG mit dem kovalent aufgebauten bisDBA vergleichen zu können. Dazu sollte zunächst für das Bachelorprojekt von *Brambeer*^[120] ein neuer Ligand entworfen werden, dessen grundlegender Aufbau in Abbildung 7.14 gezeigt ist. Nach Beendigung der synthetischen Arbeiten von *Brambeer* wurde das Projekt, d.h. die unvollständigen Schritte der Ligandensynthese, von mir fortgeführt.

Im Prinzip handelt es sich bei dem in Abbildung 7.14 gezeigten Baustein um zwei über eine Brücke noch unbekannter Länge miteinander verbundene, ditope 120°-Bausteine wodurch ein großer tetratope Li-

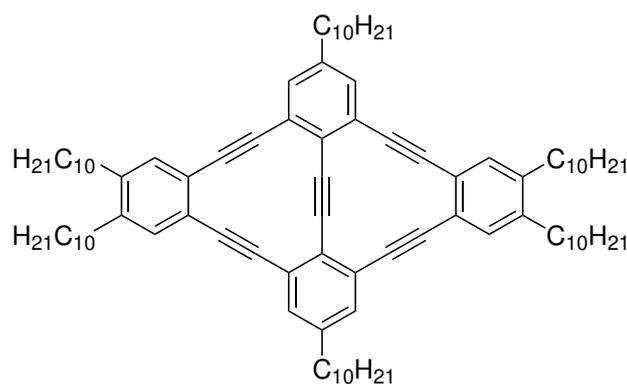


Abbildung 7.13: Struktur des Decadehydrotetrabenzo[12]annuleno[12]annulens (bisDBA), welches von *De Feyter et al.* auf der Oberfläche untersucht wurde.^[22]

gand entsteht, welcher ebenfalls zur Bildung heteromerer Komplexe in Form einer bityklich aufgebauten Raute geeignet sein soll. Gegenüber den freien 120°-Bausteinen **59** und **60** gibt dies nicht nur ein neues Strukturmotiv, sondern vereinfacht auch die Komplexität der Selbstsortierung zur Raute in mehreren Aspekten. Zum einen wird eine bessere Präorganisation im Selbstassemblierungsprozess eines rautenförmigen Komplexes erreicht, zum anderen wird die Bildung anderer, nicht gewünschter, homomerer Aggregate aus dem tetratopen Liganden erschwert. Monozyklische Aggregate aus ausschließlich 120°-Bausteinen, wie sie theoretisch mit nicht verbrückten Liganden möglich sind, werden gänzlich ausgeschlossen. Auch entropisch gibt es einen kleinen Vorteil gegenüber dem ditopen 120°-Baustein: Die Raute wird aus sieben anstelle von acht Teilchen aufgebaut. All diese Aspekte sollten dazu führen, dass ein bitykliches rautenförmiges Aggregat quasi erzwungen wird. Diese Syntheseidee, die Bausteine bereits vorzuorganisieren, ist aus dem Gebiet der kovalenten Synthese bereits bekannt. So konnten beispielsweise *Höger et al.* mit einer

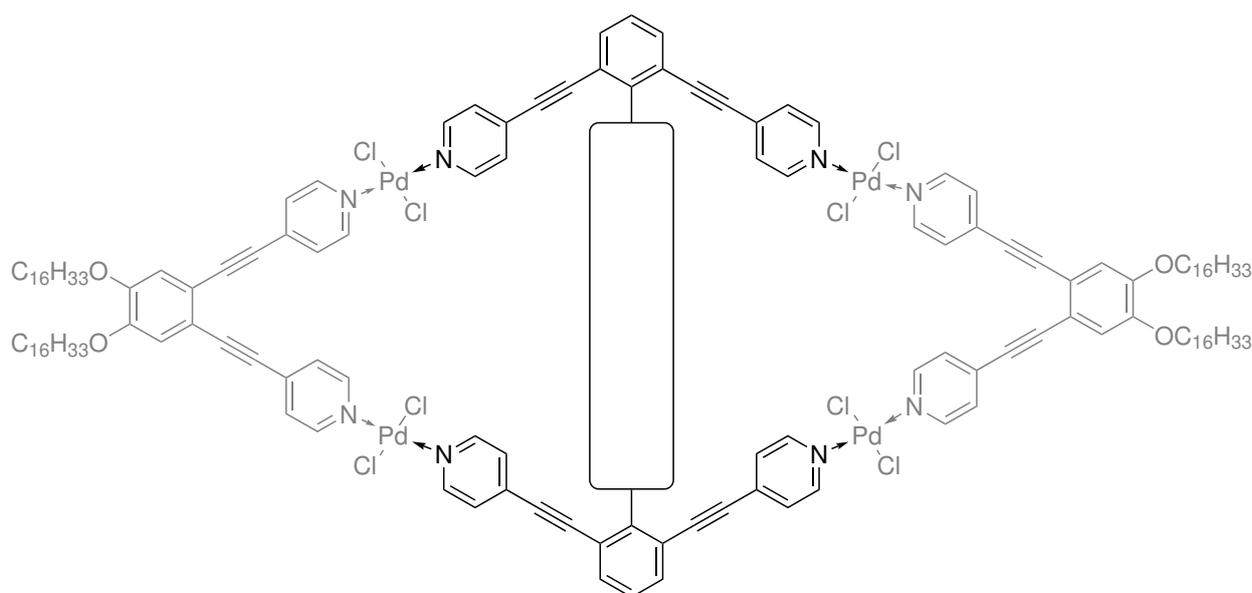


Abbildung 7.14: Struktur der geplanten metallosupramolekularen Raute mit einem tetratopen Liganden in der Mitte, welcher aus zwei 120°-Liganden aufgebaut ist, die miteinander über eine hier nicht näher spezifizierte Brücke verknüpft werden.

sogenannten templatgestützten Synthese die Ausbeute bei der Darstellung von Makrozyklen deutlich erhöhen. Dazu wurden die Ringfragmente vor der eigentlichen Ringschlussreaktion untereinander durch flexible Alkylkettenhaltige Bausteine miteinander verbrückt wurden. Interessanterweise hat die genaue Länge dieser Verknüpfungen, die später wieder entfernt werden konnten, nur eine untergeordnete Rolle für den Erfolg der Ringschlussreaktion gespielt.^[121] Für den in dieser Arbeit vorgestellten tetratopen Liganden, sollte die Brücke im Nachhinein allerdings nicht entfernt werden, da diese dem neuen rautenförmigen Komplex eine höhere Stabilität verleihen sollte, was sowohl bei den massenspektrometrischen Untersuchungen als auch bei der geplanten Abscheidung auf der HOPG-Oberfläche von Vorteil ist. Zudem wird das „Loch“ in der Raute verkleinert, was wiederum der Analyse durch die DOSY-NMR-Spektroskopie zugutekommt.

7.5.1 Design der Brücke

Für das Brückendesign wichtig ist in erster Linie, dass der Abstand zwischen den beiden 120°-Untereinheiten und damit auch zwischen den koordinierenden Pyridyleinheiten zu dem Abstand, den der 60°-Baustein vorgibt, passt. Da die metallosupramolekulare Raute aus dem größeren 60°-Baustein **53** aufgebaut werden soll, kann der Abstand aus dem in Abbildung 7.11 gezeigten Modell ermittelt werden.

Die Abbildung 7.15 zeigt zwei mögliche Brückenmotive. Teilabbildung (a) zeigt eine simple Verknüpfung über eine lange Alkylkette, während in (b) ein komplexeres Brückenmotiv dargestellt ist. Beide Brückenmotive sind aus Alkylketteneinheiten aufgebaut, die Flexibilität und Spielraum bezüglich des gewählten Pyridin-Pyridin-Abstands mitbringt. Dies kann bis zu einem gewissen Grad den Selbstassemblierungsprozess zur Raute unterstützen, indem etwaige Abweichungen in der Geometrie des tatsächlichen Aggregates von unserem Computermodell ausgeglichen werden. Gleichzeitig wird durch zu viel Flexibilität aber auch die Präorganisation des Liganden beeinträchtigt, sodass die in Abbildung 7.15b gezeigte Variante mit ihren zusätzlichen rigiden Phenylenheiten in der Brücke hier einen Vorteil bringt: Die Länge der Kette und somit auch der flexible Anteil an der Brücke wird deutlich reduziert. Eine kurze Kette von wenigen CH₂-Einheiten reicht dennoch aus, um kleine Fehler im berechneten Stickstoff-Stickstoff-Abstand auszugleichen. Damit stellt das Design der Phenoxyalkylbrücke (b) also einen Kompromiss zwischen dynamischer Anpassungsfähigkeit (Flexibilität) und Präorganisation (Starrheit) dar.

Durch Variation der Kettenlänge, also der Zahl der CH₂-Einheiten, kann der Abstand zwischen den beiden 120°-Untereinheiten und damit auch zwischen koordinierenden Pyridyleinheiten eingestellt werden. Die Anzahl der jeweils nötigen CH₂-Einheiten für beide in Abbildung 7.15 gezeigten Variationen wurden aus dem Modell aus Abbildung 7.11 abgeschätzt und durch eine Kraftfeldoptimierung* inklusive Brücke validiert.

* Verwendetes Kraftfeld: Merck Kraftfeld (Merck molecular force field, MMFF)

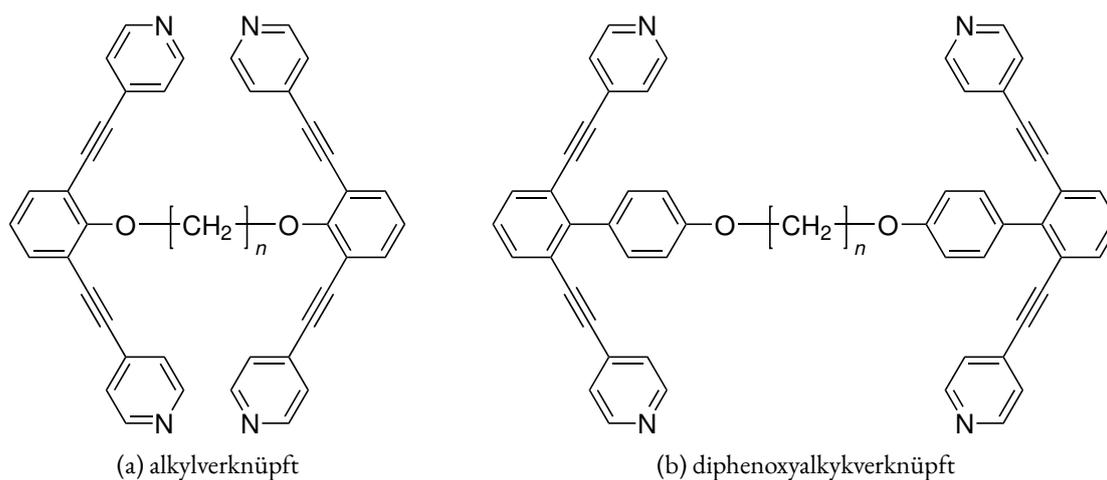


Abbildung 7.15: Zwei mögliche Brückenmotive für einen tetrapoden Liganden.

Das Ligandendesign fand nach wie vor vor dem Hintergrund der möglichen späteren Abscheidung der metallosupramolekularen Raute auf HOPG statt. Die Biphenyleinheiten in der phenoxyalkylverknüpften Variante (b) sind dabei nicht optimal, da diese sich gegeneinander verdrehen können. Da dieses Strukturmotiv in der Arbeitsgruppe Höger beim Aufbau von großen, wagenradartigen Makromolekülen, welche ebenfalls auf HOPG adsorbieren und per Rastertunnelmikroskopie untersucht werden können, seit Jahren etabliert ist, sollte dies allerdings kein unüberwindbares Hindernis für die Abscheidung potentieller Komplexe dieses Liganden darstellen.^[47,53] Anders als bei den nicht verbrückten, ditopen 120°-Liganden **59** und **60** wird hier auf hexadecyloxysubstituierte Arylbausteine verzichtet. Einerseits würde die Synthese für den Grundbaustein dadurch komplizierter, denn es kann nicht mehr von 1,3-Dibrom-2-iodanilin ausgegangen werden, andererseits erhöht dies das Molekulargewicht des Bausteins deutlich, was die Aufnahme von Massenspektren möglicher Komplexe voraussichtlich erschweren würde. Es wird davon ausgegangen, dass die 60°-Eckbausteine mit ihren Alkoxyketten genug Affinität zu HOPG aufbauen können, um den gesamten Komplex auf der Oberfläche zu adsorbieren. Damit ist der neue Baustein nur in Kombination mit einem zweiten Liganden mit genügend Affinität zu HOPG einsetzbar, was ihn zusätzlich zu seinem speziell auf eine Raute einer bestimmten Größe zugeschnittenen Bindungsmotiv als Liganden im *Molecular Library Ansatz* wesentlich unflexibler einsetzbar macht als die unverbrückten, ditopen 120°-Liganden.

7.5.2 Synthesestrategie der phenoxyalkylverknüpften Variante

Zunächst wurde aufgrund der besseren Präorganisation und damit der aussichtsreicheren Komplexierung zur Raute versucht, die phenoxyalkylverknüpfte Variante des Liganden (Abbildung 7.15b) zu synthetisieren. Die berechnete optimale Kettenlänge liegt zwischen drei und vier CH₂-Einheiten, sodass hier beide Varianten synthetisiert werden sollten. Die ersten Schritte der Synthese führte dabei Brambeer im

Rahmen ihrer Bachelorarbeit durch.^[120] Es wurde zunächst mit der Darstellung des literaturbekannten biphenylischen Grundgerüsts **69** begonnen.^[122]

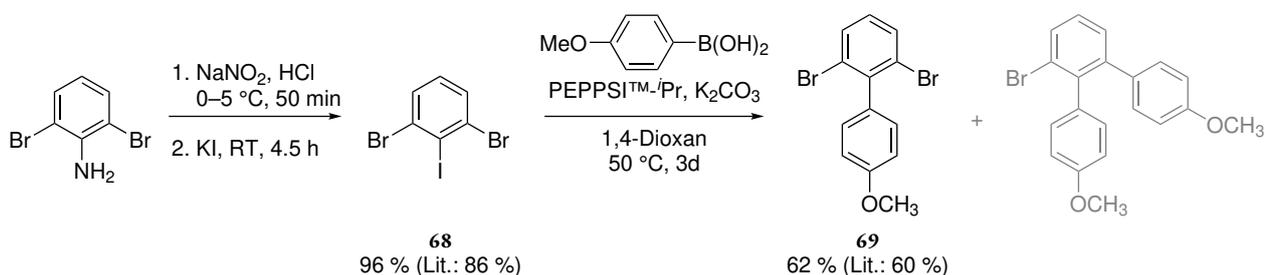


Abbildung 7.16: Die Synthese von **69**. Literatur: [122, 123]

Das 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**68**) ist kommerziell erhältlich, konnte aber auch durch eine Nitrosierung des im Verhältnis sehr viel günstigeren 2,6-Dibromanilin in das Diazoniumsalz mit einer anschließenden radikalisch verlaufenden *Sandmeyer*-ähnlichen Reaktion in einer hohen Ausbeute von 96 % (Literatur: 86 %^[123]) dargestellt werden.

Im nächsten Schritt, der *Suzuki-Kupplung*, wird die höhere Reaktivität des Iods zur regioselektiven Kreuzkupplung mit der käuflich erworbenen 4-Methoxyphenylboronsäure ausgenutzt. Für diesen Schritt ist die Wahl des Katalysators von größter Bedeutung, um die Bildung des in der obigen Reaktionsgleichung grau dargestellten doppelt gekuppelten Nebenproduktes zu vermeiden. Bei Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) oder Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) mit Tricyclohexylphosphin als Ligand betrug das Verhältnis von unerwünschtem Nebenprodukt zu gewünschtem Produkt bis zu 5:1.^[120] Nur mit dem in der Literatur vorgeschlagenen $\text{PEPPSI}^{\text{TM}}\text{-}i\text{Pr}$ -Katalysator konnte eine hohe Regioselektivität erreicht werden, bei der das Nebenprodukt nur noch in Spuren vorlag.^[122] Die Literaturausbeute von 60 % konnte nur reproduziert werden*, indem ein Überschuss (1.5 Äq.) der 4-Methoxyphenylboronsäure eingesetzt wurde.^[122] Der Umsatz der Reaktion blieb jedoch begrenzt und konnte auch nicht durch einen noch größeren Überschusses der Boronsäure erhöht werden. Nicht umgesetztes Edukt **68** konnte zurückgewonnen werden.

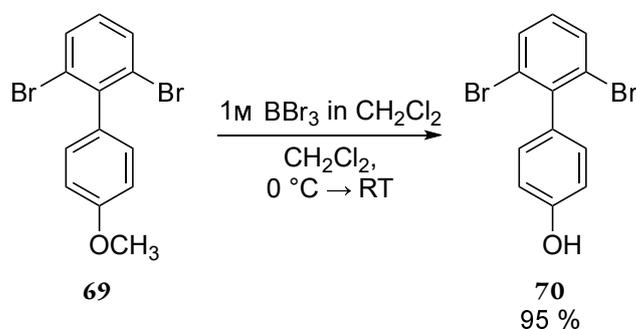


Abbildung 7.17: Die Synthese von **70** ausgehend von **69**.

* Bezogen auf das Substrat 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**68**).

Anschließend musste der Methylether gespalten werden, was durch eine einmolare Lösung von Bortribromid in Dichlormethan nach einer Literaturvorschrift für phenolische Methylether mit einer guten Ausbeute von 95 % gelang.^[124]

Ausgehend von [1,1'-Biphenyl-2',6'-dibrom]-4-ol (**70**) kamen zwei verschiedene Synthesewege in Frage. Im ersten Syntheseweg, von nun an als Option **A** gekennzeichnet, werden zunächst die „Pyridylärmchen“ angebracht, bevor zwei ditope Liganden zu einem tetratopen Liganden miteinander verbrückt werden (Abbildung 7.19).

Bei der anderen hier vorgestellten Option (Syntheseweg **B**, Abbildung 7.18) werden zunächst zwei phenolische Bausteine (**70**) über die freien Hydroxyfunktionen miteinander verknüpft und anschließend die „Pyridylärmchen“ in einer vierfachen *Sonogashira-Kupplung* angebracht. Erfahrungsgemäß können mehrfache Kreuzkupplungsreaktion eine Herausforderung darstellen, sodass hier gegebenenfalls mit einem Produktgemisch aus einfach, zweifach, dreifach und vierfach umgesetzten Substrat gerechnet werden muss. Der Syntheseweg **A** dagegen scheint mit seiner doppelten *Sonogashira-Kupplung* einfacher zu handhaben. Die freie Hydroxyfunktion von **70** kann hier jedoch stören und sollte zunächst geschützt werden, was den Weg **A** inklusive Entschützung um zwei Schritte verlängert. Die *Sonogashira-Kupplung* wäre auch von **69** aus denkbar, eine Entschützung der Verbindung mit BBr_3 wäre anschließend jedoch zu riskant. Die anstelle dessen eingeführte Acetatschutzgruppe lässt sich unter sehr milden, für die Pyridylfunktionen und die Dreifachbindungen „ungefährlichen“ basischen Bedingungen abspalten (Abbildung 7.19).*

Trotz der vierfachen *Sonogashira-Kupplung* wurde zunächst der kürzere Weg **B** versucht. Die doppelte $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion im ersten Schritt wurde zunächst mit 1,3-Diodpropan durchgeführt (nicht gezeigt). Durch eine unvorhergesehene Eliminierungsreaktion wurde hier neben dem eigentlich gewünschten Produkt, der zwei über eine $(\text{CH}_2)_3$ -Kette verknüpften **70** Bausteinen, auch 4'-(Allyloxy)-2,6-dibrom-1,1'-biphenyl erhalten. Nur mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography, HPLC) konnten Produkt und Nebenprodukt sauber voneinander getrennt (siehe Abschnitt B.5 im Anhang) und anschließend mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Leider verlief die Reaktion zu unseren Ungunsten, sodass das Verhältnis von Produkt zu unerwünschtem Nebenprodukt etwa 1:4 beträgt.[†]

Diese Eliminierungsreaktion beobachteten wir beim Einsatz von 1,3-Dihalogenpropanen, unabhängig davon, ob das Diiodid, Dibromid oder Dichlorid verwendet wurde. Auch verschiedene Reaktionstemperaturen und der Einsatz des Natriumphenolats wurden ausprobiert. Bei Verwendung des C_4 -Bausteins 1,4-Dibrombutan traten keine derartigen Probleme auf, sodass Verbindung **71** in hoher Ausbeute von 70 % dargestellt werden konnte (Abbildung 7.18). Es liegt die Vermutung nahe, dass aus dem 1,3-Dihalogenpropan *in situ* ein Allylkation erzeugt wird, welches mit dem Phenolat zum unerwünschten Nebenprodukt reagiert.

* Vgl. auch die Herstellung des unverbrückten 120°-Baustein-Vorläufers **63** (Abbildung 7.3).

† Aus den Integralverhältnissen des ^1H NMR-Spektrums ermittelt.

Ausgehend von **71** konnte die vierfache *Sonogashira-Kupplung* zu **72** in erstaunlich hoher Ausbeute von 82 % durchgeführt werden.

Anschließend wurde noch der längere Weg **A** ausprobiert. Wie in Abbildung 7.19 gezeigt, verlief die Acetatschützung von **70** zu **73** quantitativ. Das Produkt der darauffolgenden Kreuzkupplungsreaktion ließ sich nur mit großen Verlusten durch Chromatographie an Kieselgel reinigen. Da das ^1H NMR-Spektrum des Rohproduktes im aromatischen Bereich fast ausschließlich Produkt zeigte, wurde **74** nicht isoliert, sondern direkt zum Phenol **75** umgesetzt und dieses durch Chromatographie an Umkehrphasen-Kieselgel gereinigt. Die Ausbeute ist mit nur 38 % über zwei Stufen unbefriedigend. Für den letzten Schritt wurde hier nur 1,4-Dibrombutan eingesetzt, da für das 1,3-Dihalogenpropan aller Voraussicht nach dieselbe

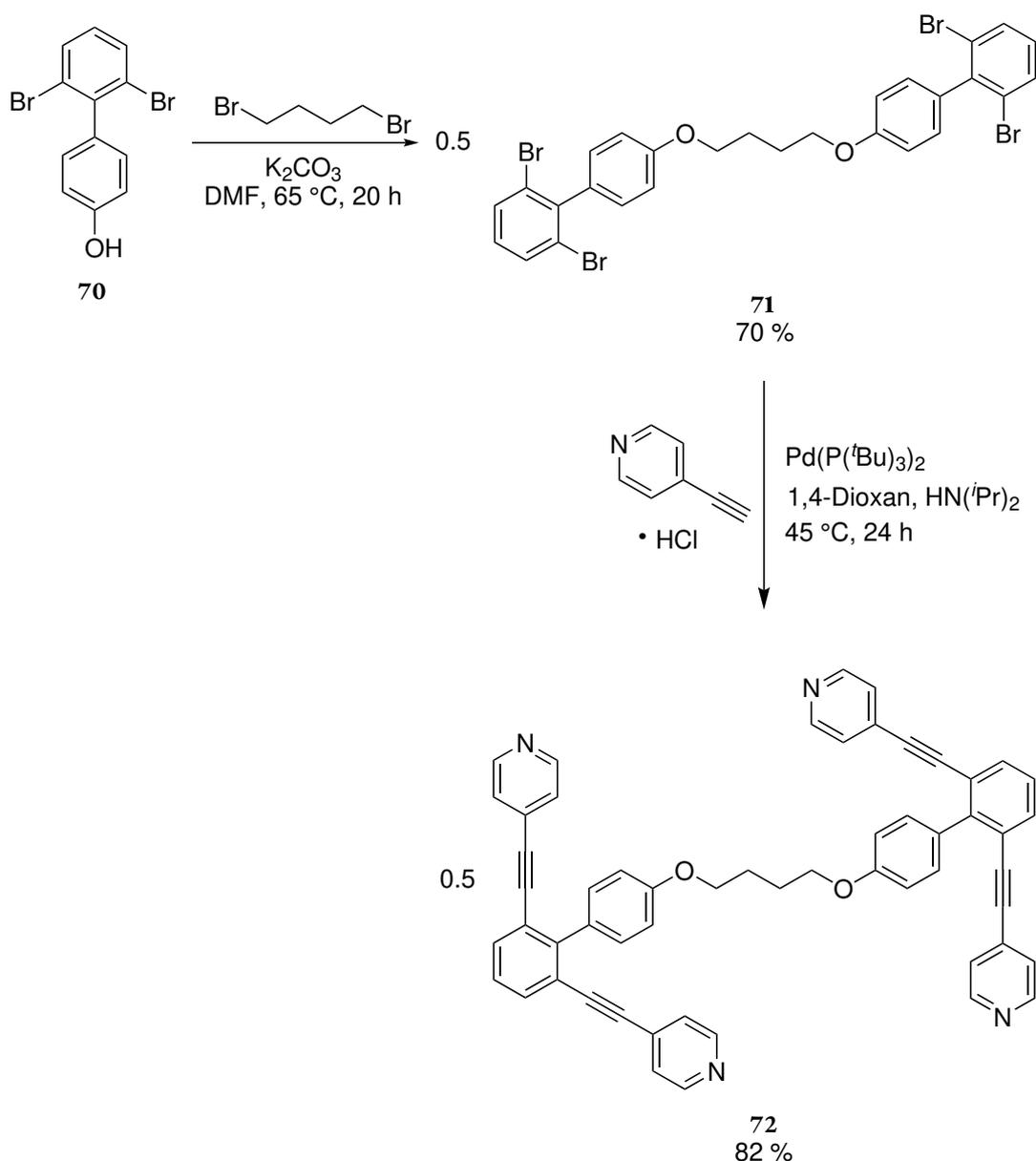


Abbildung 7.18: Der Syntheseweg **B** zum fertigen Liganden **72** ausgehend von **70**.

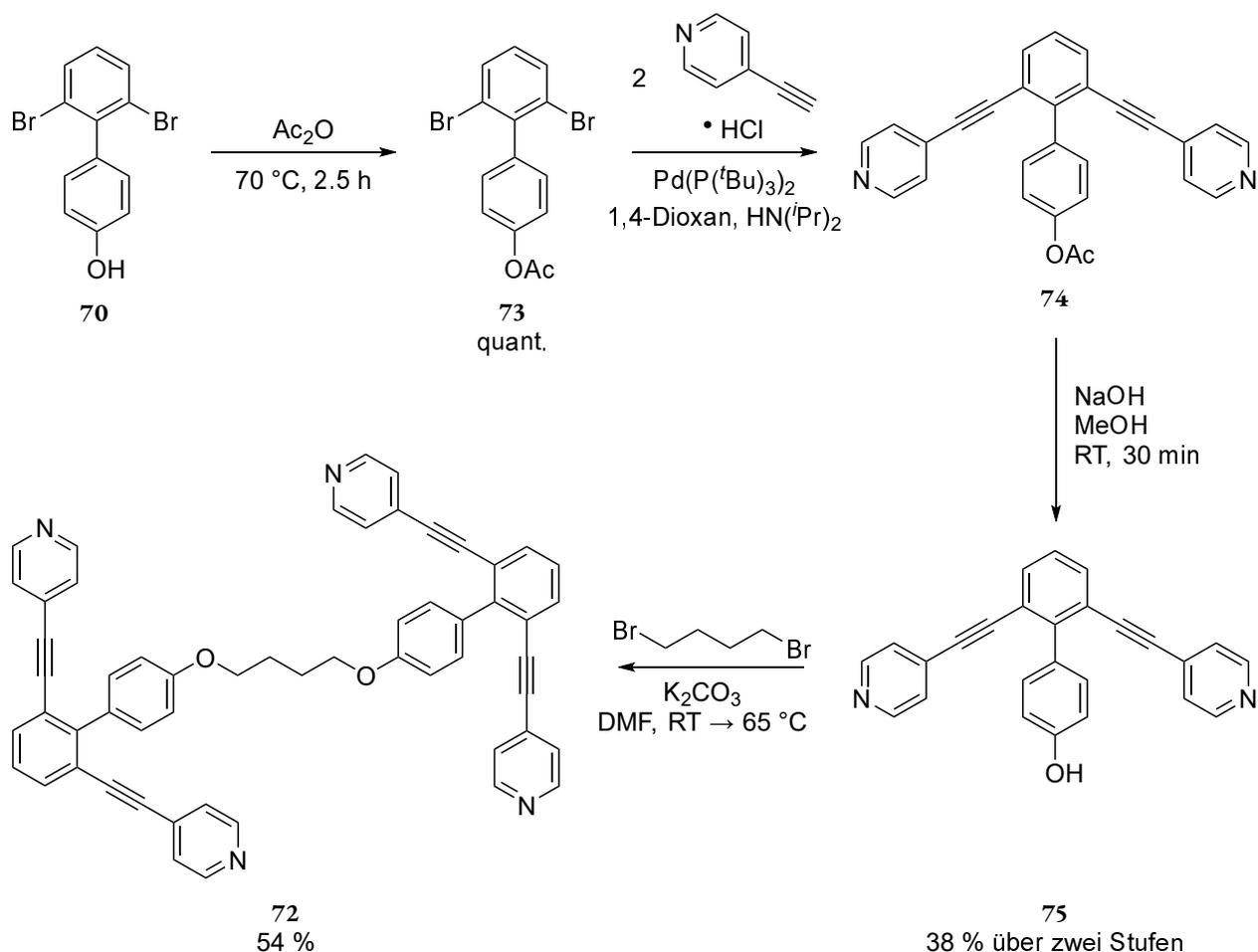


Abbildung 7.19: Der Syntheseweg **A** zum fertigen Liganden **72** ausgehend von **70**.

Problematik bezüglich einer Eliminierungsreaktion wie auch schon in Syntheseweg **B** auftreten würde. Die Ausbeute ist mit nur 54 % für eine *Williamson Ethersynthese* eher gering.

Es wurden zwei verschiedene Synthesestrategien vorgestellt, um den neuen tetratope Liganden **72** darzustellen. Hier hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass der vermeintlich einfachere Weg **A** mit einer Gesamtausbeute von nur 18 % ausgehend von dem literaturbekannten Baustein **69** deutlich schlechter funktioniert hat als der Syntheseweg **B** mit einer Gesamtausbeute von 50 %. Die Synthese der Brücke mit nur drei CH_2 -Einheiten war leider nicht erfolgreich.

7.5.3 Synthesestrategie der alkyverknüpften Variante

Ogleich die Präorganisation der alkyverknüpften Variante (Abbildung 7.15a) schlechter sein dürfte als die der phenoxyalkylverknüpften Variante (Abbildung 7.15b), erscheint die Synthese ersterer einfacher. Da die Länge der flexiblen Brücken schwer vorauszusagen war, wurden mit C_{11} und C_{12} wieder zwei verschiedene Brückenlängen ausprobiert.

Wie schon bei der Synthese der phenoxyalkylverbrückten Bausteine, gibt es auch hier zwei denkbare Synthesestrategien. Entweder wird zunächst ausgehend von 2,6-Dibromphenol eine doppelte *Sonogashira-Kupplung* durchgeführt und anschließend die Alkylkette angebracht (Syntheseweg **A**), oder aber es werden im ersten Schritt zwei 2,6-Dibromphenol-Moleküle zunächst über die Kette verknüpft und anschließend eine vierfache Kupplung durchgeführt (Syntheseweg **B**).

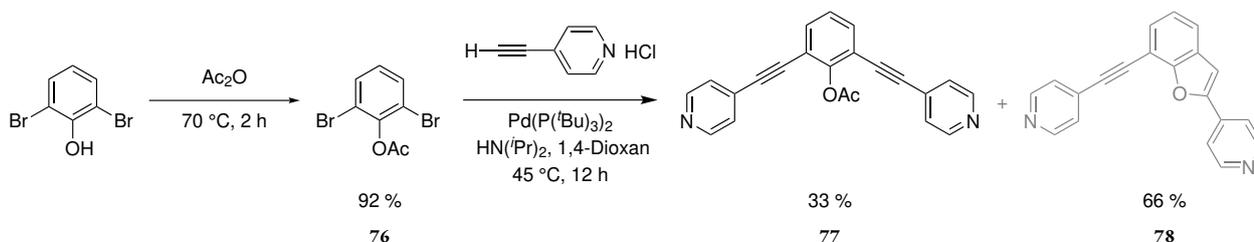


Abbildung 7.20: Die ersten Schritte des Synthesewegs **A** zu den alkylverknüpften tetratopen Liganden.

Da im ersten Weg (**A**) die Diversifizierung, also das Einführen der verbrückenden Ketten verschiedener Längen, im letzten Schritt stattfindet und zudem alle Schritte dieses Weges vor der Einführung der Alkylkette bereits literaturbekannt sind, sodass auf bereits erprobte Vorschriften zurückgegriffen werden kann, haben wir uns zunächst für diesen entschieden.^[125] Im ersten Schritt wird das Phenol acetatgeschützt.^[126] Dies ist für die *Sonogashira-Kupplung* essentiell, da 2-Halogenphenole palladiumkatalysiert mit Phosphinliganden und terminalen Alkinen zu Benzofuranen reagieren können.^[126] Bei der Acetatschätzung zu **76** haben wir uns für leicht andere Reaktionsbedingungen als in der Literatur entschieden.^[116a] Beim Schritt der doppelten *Sonogashira-Kupplung* zu **77** kam es trotz sorgfältiger Schätzung und Reaktionsführung zu großen Problemen mit der bereits angesprochenen, aber in der Literaturvorschrift nicht beobachteten Nebenreaktion zum in Abbildung 7.20 in grau dargestellte Benzofuran **78**, welches wir leider als Hauptprodukt, in einem Ansatz sogar exklusiv, erhalten haben. Scheinbar kam es bei unseren Versuchen *in situ* zur Entschätzung zum Phenol, sodass die Cycloisomerisierung ablaufen kann. Das bei der Reaktion

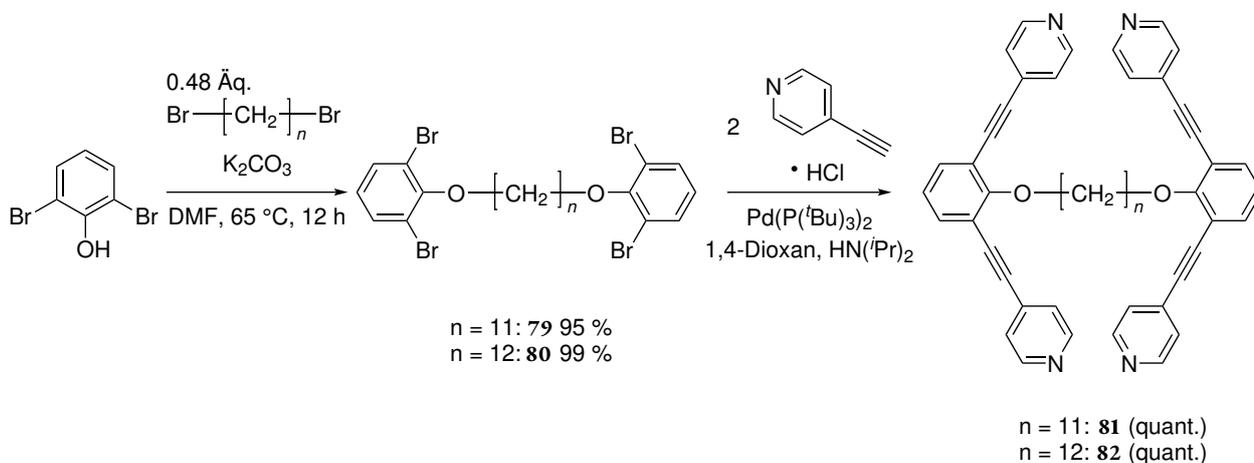


Abbildung 7.21: Der zweistufige Syntheseweg **B** zu den fertigen alkylverbrückten tetratopen Liganden.

unerwünscht gebildete Produkt wäre mit seinem 90°-Winkel ebenfalls ein interessanter ditoper Baustein, der an dieser Stelle jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Aufgrund dessen wurde Syntheseweg **B** versucht, wo zunächst eine doppelte *Williamson Ethersynthese* durchgeführt wird. Ausgehend von 2,6-Dibromphenol und 0.48 Äquivalenten* des jeweiligen Dibromalkans konnte die Verbindung **79** und **80** jeweils in hoher Ausbeute von 95 % bzw. 99 % erhalten werden (Abbildung 7.21).

Im zweiten Schritt konnten dann die vierfachen Kupplungen zu den gewünschten Liganden **81** und **82** in erstaunlich guten Ausbeuten durchgeführt werden. Damit ist der Syntheseweg **B** mit nur zwei Schritten nicht nur deutlich kürzer, sondern auch überraschenderweise problemlos in hohen Ausbeuten durchführbar.

7.5.4 Komplexierungsversuche

Nachdem erfolgreich eine Variante des phenoxyalkylverbrückten Liganden (**72**) und zwei Varianten des alkoxyverknüpften Liganden (**81** und **82**) synthetisiert werden konnten, wurden erste Komplexierungsversuche zur supramolekularen „verbrückten“ Raute unternommen. Dabei kam es jedoch in allen Fällen zu Löslichkeitsproblemen, sodass keine bzw. keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden konnten. Auch wenn alle Komplexkomponenten eine hinreichende Löslichkeit in Dichlormethan und Chloroform besitzen, so kam es immer bei Vermengen des tetratopen Liganden mit dem Palladiumsalz zur Bildung unlöslicher Verbindungen. Das Design des Liganden zielte darauf ab, dass dieser möglichst schlecht vororganisiert für eine Komplexbildung mit sich selber ist. Das Ausfallen von Feststoff, was leider in einigen Anläufen beobachtet werden konnte, deutet dennoch auf die Bildung polymerer Aggregate hin.

Das Screening weiterer Komplexierungsbedingungen (andere Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, Temperaturen, etc.) wäre der nächste sinnvolle Schritt. Für eine breit gefächerte Studie war aber nicht genügend Ligand vorhanden. Eine weitere Möglichkeit wäre es, am Liganden erneut lange Alkyl- oder Alkoxyketten, ähnlich wie beim unverbrückten 120°-Liganden, einzuführen, um so die Löslichkeit des Liganden und eines eventuell gebildeten Komplexes zu erhöhen. Eine erhöhte Löslichkeit wäre nicht nur für die NMR spektroskopischen Untersuchungen hilfreich, sondern auch für eine spätere Abscheidung auf der Oberfläche. Es wäre schade, das spannende Ligandendesign aufzugeben, sodass dieses Projekt hoffentlich ein Bestandteil zukünftiger Bachelor-, Master- oder Promotionsarbeiten wird.

* Die Synthese an sich verläuft quasi quantitativ. Da das Dibromid eine Flüssigkeit ist und um Einwägefehler zu vermeiden, wurde ein leichter Unterschuss verwendet. Nicht umgesetztes 2,6-Dibromphenol ist aufgrund der hohen Polarität leichter vom Produkt abzutrennen als nicht umgesetztes Alkylbromid.

Teil II

Computergestützte Modelle

8 Simulation von Adsorbatlagen auf HOPG

Die Interpretation von experimentellen STM-Bildern kann herausfordernd sein – das hat sich auch in den bisherigen Kapiteln dieser Arbeit immer wieder gezeigt. Oft ist die Auflösung* gut, aber nicht gut genug, um beispielsweise die exakte Position einer jeden CH₂-Einheit in den Alkylketten auf der Oberfläche zu bestimmen. In anderen Aufnahmen lässt sich dagegen nicht einmal die genaue Lage der Ketten erkennen, wie es bei dem STM-Bild von Verbindung **24** in Abbildung 5.11 der Fall war. Bei der Interpretation der Bilder behelfen wir uns daher mit einfachen, manuell erstellten Kalottenmodellen. Dazu wird zunächst die periodische Einheit in der experimentellen STM-Aufnahme ermittelt. Anschließend werden am Computer separate unflexible, teilweise zuvor mit Kraftfeldmethoden auf Graphen strukturoptimierte Molekülbausteine, wie Alkylketten oder aromatische Rückgrate, unter Berücksichtigung bekannter Struktur motive, wie beispielsweise die Orientierung und der Abstand von Alkylketten auf HOPG, zurecht geschoben, bis STM-Bild und Kalottenmodelle deckungsgleich sind. Eine darauffolgende computergestützte Optimierung oder Validierung der händisch erstellten Geometrien findet nicht statt. Diese Methodik erlaubt bei guter Auflösung des STM-Bildes, ein fundiertes Modell zu erstellen, ist aber für weniger detaillierte Aufnahmen oder gar für die Voraussage von Strukturen ungeeignet und kann somit keinen Ersatz für Molekulardynamiksimulationen oder quantenchemische Strukturoptimierungen darstellen. Leider sind Computersimulationen nicht nur rechenaufwändig, sondern zudem auch noch mit weiteren Schwierigkeiten und Einschränkungen verbunden, welche im Verlauf dieses Kapitels thematisiert werden.

8.1 Rechenaufwand und Systemgröße

Die Computerchemie bietet eine Vielzahl an Methoden zur Beschreibung der elektronischen Struktur und der Geometrie chemischer Systeme. Generell gilt: je größer das System, desto größer die Rechenzeit und der Bedarf an Arbeitsspeicher. Über die spezifische Skalierung zwischen Systemgröße und dem Rechenaufwand entscheidet die gewählte Methodik. Klassische Kraftfeldmethoden sind in Bezug auf die Rechenzeit

* Die in dieser Arbeit aufgenommenen Bilder entstanden unter Umgebungsbedingungen an der fest/flüssig-Grenzfläche (siehe Abschnitt 13.1). Unter diesen Bedingungen ist eine gute submolekulare Auflösung möglich. Unter anderen Bedingungen kann mit der Rastertunnelmikroskopie eine noch höhere, atomare Auflösung erreicht werden.^[41,127,128]

am genügsamsten, dafür aber stark parametrisiert. Aufgrund der vernachlässigten Elektronenstruktur liefern sie oft nur unzureichend genaue Ergebnisse insbesondere dann, wenn der Parametersatz nicht perfekt auf das untersuchte System zugeschnitten ist. *Ab initio**-Methoden, die diese Elektronenstruktur berücksichtigen, verlangen viel Rechenleistung. Moderne semiempirische Methoden ermöglichen die Optimierung großer Systeme, wie beispielsweise die eines metallorganischen, tetravalenten Goldberg-Polyeders $[\text{Pd}_{30}\text{L}_{60}](\text{BF}_4)_{60}$ von *Fujita et al.* aus 2 430 Atomen in wenigen Tagen bei guter Genauigkeit in Bezug auf die Strukturdaten.^[129,130]

Um eine Vorstellung von der Größenordnung, also der Anzahl der sichtbaren Atome in einem STM-Bild zu bekommen, wird an dieser Stelle die Detailaufnahme der Verbindung **23** (Abbildung 5.11) exemplarisch betrachtet. Die dort abgebildete Verbindung **23** besteht aus 342 Atomen. In der Aufnahme sind rund 20 Moleküle nahezu vollständig und circa zehn weitere in Teilen sichtbar. Werden in einer Rechnung zu dieser STM-Aufnahme alle Moleküle vollständig berücksichtigt, d. h. keine nur halb sichtbaren Moleküle werden durch kleinere Molekül(-fragmente) substituiert, ergeben sich mehr als 10 000 Atome.[†] Für eine korrekte Beschreibung einer Adsorbatschicht darf das unterliegende Substrat natürlich nicht fehlen. Auf der im STM-Bild gezeigten Fläche von $14.0 \times 14.0 \text{ nm}^2$ sind dies über 7 500 Atome pro Graphenlage[‡], die in der Rechnung berücksichtigt werden müssen. Und bei diesem Beispiel wird nur die Detailaufnahme betrachtet, die einen kleinen Ausschnitt einer über $200 \times 200 \text{ nm}^2$ großen Domäne zeigt (vgl. Abbildung A.13a im Anhang).

Es wird offensichtlich, dass für die Simulation solcher Systeme Vereinfachungen genutzt werden müssen. Glücklicherweise kann die Periodizität in der Oberflächenstruktur ausgenutzt werden, um so die Systemgröße drastisch, im Idealfall auf die kleinstmögliche, sich wiederholende Einheit, zu reduzieren. Zwei dazu in der Theoretischen Chemie gebräuchliche Ansätze sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

8.1.1 Das freie Clustermodell

Das freie Clustermodell (free cluster model, FCM) ist der einfachste Ansatz, die Oberflächenparkettierung zu simulieren. Dabei wird ein ausreichend großer Abschnitt aus der periodischen Struktur entnommen und isoliert, d. h. als molekulares System, gerechnet. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass es mit nahezu allen quantenchemischen Programmen, die auch in der Lage sind, Moleküle zu berechnen, problemlos möglich ist, diese Art von Modellrechnung auszuführen.

In unserem Fall wird also ein kleiner Ausschnitt der im STM-Bild sichtbaren periodischen Adsorbatschicht über einer ausreichend großen Graphenlage platziert. Der gewählte Ausschnitt kann ein oder mehrere

* in der Quantenchemie: eine auf Naturgesetzen und -konstanten beruhende Rechnung ohne empirische Parameter (*ab initio* aus dem Lateinischen für „von Anfang an“)

† $30 \times 342 = 10\,260$

‡ Eine rechtwinklige Graphenzelle, bestehend aus vier Kohlenstoffatomen, besitzt folgende Gitterparameter: $a = 4.244 \text{ \AA}$ und $b = 2.450 \text{ \AA}$. Um eine $14.0 \times 14.0 \text{ nm}^2$ Fläche abbilden zu können, werden also ca. 33×57 dieser Zellen benötigt, was 7 524 Kohlenstoffatomen entspricht.

organische Moleküle enthalten, wobei die Berücksichtigung eines einzelnen Moleküls nicht sinnvoll ist, da – wie in Kapitel 4 bereits ausführlich beleuchtet – die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Alkylketten in der Adsorbatlage eine essentielle Rolle für die Ausbildung der Oberflächenparkettierung spielen. Die Startkonformationen und die Platzierung der Moleküle müssen für die darauffolgende Geometrieoptimierung mit chemischem Sachverstand gewählt werden. Um die energetisch günstigste Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche, also im besten Fall jene, die auch im experimentellen STM-Bild sichtbar ist, zu ermitteln, kann es notwendig sein, mehrere Optimierungen mit verschiedenen Startkonformationen und -konfigurationen* durchzuführen, da die Optimierung nur bis zu einem lokalen Minimum läuft. Eine Garantie, dass das globale Minimum gefunden wird, gibt es auch bei der Verwendung verschiedener Startkonformationen bzw. -konfigurationen nicht.

Im freien Clustermodell wird die Periodizität nicht implizit in der Wellenfunktion berücksichtigt. Wenn also im Experiment ein periodisches Oberflächenmuster beobachtet wurde, so werden im FCM mehrere Einheitszellen nebeneinander gepackt und das Molekül so zumindest auf kleinem Raum wiederholt. Während bei einer ausreichend großen Wiederholung in der Mitte des Modells ein annähernd identisches chemisches Umfeld wie im tatsächlich periodischen Muster vorherrscht, kommt es am Rand des Modells zwangsweise zu Artefakten. Bei der Wahl der Größe des periodischen Ausschnitts sollte also darauf geachtet werden, dass dieser groß genug ist, damit in der Mitte eine überwiegend „korrekte“ chemische Umgebung herrscht. Statt einem Adsorbatmolekül wird also wieder eine Vielzahl von Molekülen modelliert. Damit wird das Problem der Vielzahl von sichtbaren Atomen in einer STM-Aufnahme also nur auf einen kleineren Bildausschnitt reduziert, aber nicht gelöst. Im freien Clustermodell müssen immer mehrere Moleküle bzw. periodische Einheiten und eine ausreichend großer Ausschnitt des Festkörpers, hier HOPG, explizit berücksichtigt werden.

Auch beim unterliegenden Substrat stellt sich die Frage, wie groß der Festkörperausschnitt gewählt werden muss. Neben der Anzahl der Graphenlagen senkrecht zur Oberfläche ist auch noch die Ausdehnung der einzelnen Schichten relevant. Um den Fehler gering zu halten, muss die Oberfläche im Vergleich zu den Adsorbatmolekülen ausreichend groß sein, damit alle Substrat-Adsorbat-Wechselwirkungen berücksichtigt werden und diese bis zum Rand der Oberfläche auf null abfallen. Da Dispersionswechselwirkungen zwischen HOPG und dem Adsorbatmolekül eine der Hauptursachen für die Adsorption darstellen, kann man sich hier am Grenzradius orientieren, der in den Dispersionskorrekturen für die Dichtefunktionaltheorie von *Grimme* (vgl. Abschnitt 9.5.1) implementiert ist[†]. Paarweise Dispersionswechselwirkungen werden nur dann berechnet, wenn der Abstand zwischen zwei Atomen kleiner als der Grenzradius ist. Bei weiter voneinander entfernten Teilchen wird davon ausgegangen, dass die Dispersionswechselwirkungen in guter Näherung vernachlässigt werden können. Da der Grenzradius mit ca. 50 Ångström in

* In dieser Arbeit wird die Physisorption achiraler Moleküle an die Oberfläche behandelt, sodass hier hauptsächlich unterschiedliche Konformationen (insbesondere der flexiblen Seitenketten) relevant sind. Nichtsdestotrotz kann es auch mit achiralen Molekülen zu chiralen Oberflächenparkettierung kommen, wie in Teil III der Arbeit noch gezeigt werden wird, sodass man hier auch von „Konfigurationen“ sprechen könnte.

† In der zweiten Version der Dispersionskorrektur von *Grimme* wird ein Radius von 95 Bohr (ca. 50 Å) verwendet.^[131]

der D2-Korrektur recht groß ist, sind in Rechnungen mit dem FCM ausgedehnte Graphenoberflächen nötig, um alle Dispersionswechselwirkungen zu berücksichtigen, sodass sich hier ebenfalls nur schnelle Methoden anbieten. Neben den sehr schnellen Kraftfeldmethoden kommen schnelle semiempirische Methoden in Frage.

Bei Anwendung des freien Clustermodells auf HOPG als Substrat müssen die am Rand der Graphenlage auftretenden dreibindigen Kohlenstoffatome mit Wasserstoffatomen abgesättigt werden. Dadurch verlieren kleine Graphenausschnitte ihre leitende Eigenschaft. Für die Strukturoptimierung organischer Adsorbatlagen, die hauptsächlich durch die van-der-Waals-Wechselwirkungen zum Substrat und den intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbatschichten definiert sind, spielt die elektrische Leitfähigkeit von Graphit eine untergeordnete Rolle. Für andere Eigenschaften oder die Simulation von STM-Bildern ist das FCM aus diesem Grund allerdings nicht geeignet. Ein weiterer Nachteil ist die schlechte Vergleichbarkeit einzelner Rechnungen, da die Größe der Graphenschicht, die möglicherweise zwischen verschiedenen Rechnungen variiert, immer in die Gesamtenergie einfließt.

Im Abschnitt 10.1 wird das freie Clustermodell für unser System getestet.

8.1.2 Periodische Randbedingungen

Einen weitaus realistischeren Ansatz zur Berechnung der Oberflächenparkettierung können quantenchemische Rechnungen bieten, die unter periodischen Randbedingungen (periodic boundary conditions, PBCs) durchgeführt werden. Diese ermöglichen es, die Periodizität von Festkörpern (dreidimensional), Oberflächen (zweidimensional) oder Polymeren (eindimensional) in der Wellenfunktion zu berücksichtigen, sodass nur ein kleiner Ausschnitt des Systems tatsächlich berechnet werden muss. Die Wellenfunktion wiederholt sich dann periodisch in die angegebenen Raumrichtungen.

Im Falle von Graphit würde es beispielsweise ausreichen, eine hexagonale Einheitszelle mit nur zwei Kohlenstoffatomen unter periodischen Randbedingungen zu berechnen, um so einen unendlich großen, oberflächenfreien Graphit-Festkörper zu beschreiben. Für die Beschreibung unserer STM-Bilder (Oberflächen) sind periodische Randbedingungen in zwei Dimensionen ausreichend. Die dritte Dimension des HOPGs kann durch eine ausreichend große Anzahl von Graphenlagen simuliert werden, wobei hier wie auch beim freien Clustermodell Kompromisse zwischen Rechenzeit und Genauigkeit eingegangen werden müssen. Erfreulicherweise hat sich in Modellrechnungen zu Kohlenwasserstoffen auf der Graphit(0001)-Oberfläche gezeigt, dass eine einzige Graphenschicht für gute Ergebnisse ausreichend ist.^[44,132]

Lässt sich ein periodisches Muster im STM-Bild der Monolage erkennen, so kann ein Gitterparameter und damit eine zweidimensionale Einheitszelle ermittelt werden. Im Falle des Bildes von Verbindung **23** bedeutet dies, dass nur noch ein einziges Molekül, also nur noch 342 anstelle von 10 000 Atomen, in der

Darstellung der Adsorbatschicht auf HOPG berücksichtigt werden muss.* Die Gitterparameter definieren dann die periodischen Randbedingungen.

Gegenüber dem freien Clustermodell ermöglichen periodische Randbedingungen, die Adsorbatlage und das unterliegende Substrat chemisch akkurat ohne Randartefakte abzubilden – sofern die Einheitszellen von Substrat und Adsorbatlage kommensurabel sind (vgl. Abschnitt 10.3.1). Die in der Einheitszelle befindlichen Moleküle müssen nur ein einziges Mal explizit berücksichtigt werden.

Damit scheint das Problem auf den ersten Blick gelöst: ein System mit nur 342 Atomen (zuzüglich der darunter liegenden Atome des Substrats) stellt kein Problem für heutige Computersysteme mehr dar. Hierbei müssen neben den Randbedingungen des Adsorbats auch die des Substrats berücksichtigt werden. Soll eine Rechnung mit periodischen Randbedingungen durchgeführt werden, ist es notwendig, dass die Randbedingungen auf *eine* Wellenfunktion angewandt werden können. Da es sich bei dem Konstrukt Festkörper/Adsorbatschicht um *ein* System handelt mit *einer* gemeinsamen Wellenfunktion, muss es auch *einen* Satz von periodischen Randbedingungen, also einheitliche Zellparameter, geben. Stimmen die Gitterparameter des periodischen Substrats und die der Adsorbatlage überein bzw. sind die der Adsorbatlage ein ganzzahliges Vielfaches von denen des Substrats und sind die Gittervektoren der Systeme nicht gegeneinander verkippt, so kann das kombinierte System von Substrat und Adsorbatlage problemlos in einer gemeinsamen Rechnung mit einem gemeinsamen Satz periodischer Randbedingungen (und einer Wellenfunktion) erfasst werden. Jedoch ist eine solch perfekte Übereinstimmung für große organische Moleküle auf HOPG extrem unwahrscheinlich und auch für die Verbindung **23** nicht der Fall. Das Thema Kommensurabilität zwischen zwei Zellen wird in Abschnitt 10.3.1 vertiefend aus mathematischer Sicht behandelt.

* Vgl. Seite 128.

9 Theoretische Grundlagen

Das Ziel des theoretischen Anteils dieser Arbeit war es, eine Methode zu entwickeln, die die theoretische Modellierung von Graphen mit Adsorbatschicht(en) und somit die genauere Interpretation von STM-Bildern zulässt. Zum Einsatz kommen sollen dafür quantenchemische Verfahren, die die Modellierung und Untersuchung von Eigenschaften von Atomen, chemischen Bindungen, Molekülen, Festkörpern etc. ermöglichen. In den folgenden Abschnitten sollen die Grundlagen der in dieser Arbeit genutzten quantenchemischen Methoden vorgestellt werden.

9.1 Die Schrödingergleichung

Die zentrale Gleichung der Quantenchemie ist die Schrödingergleichung, dessen nichtrelativistische, stationäre Form in Gleichung 9.1 gezeigt ist. Die Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators \hat{H} beschreibt den Zusammenhang zwischen miteinander wechselwirkenden Teilchen, hier Elektronen und Atomkernen, dargestellt durch die Wellenfunktion (Eigenfunktion) Ψ , die abhängig von den Elektronen- (\vec{r}) und Atomkoordinaten (\vec{R}) ist, und der Gesamtenergie (Eigenwert) E des quantenchemischen Systems.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (9.1)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} setzt sich im Allgemeinen aus den Operatoren für die potentielle Energie V und die der kinetischen Energie \hat{T} zusammen. Für ein System mit N Elektronen und $N_{\text{At.}}$ Kernen lässt sich die allgemeine Form des molekularen Hamiltonoperators in atomaren Einheiten schreiben als:^[133]

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2}}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_I^{N_{\text{At.}}} \frac{\nabla_I^2}{2M_I}}_{\hat{T}_K} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^{N_{\text{At.}}} \frac{Z_I}{r_{iI}}}_{V_{eK}} + \underbrace{\sum_{i<j}^N \sum \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} + \underbrace{\sum_{I<J}^{N_{\text{At.}}} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}}}_{V_{KK}} \quad (9.2)$$

In dieser Form ist der Operator für die kinetische Energie des Systems \hat{T} in den Operator für die kinetische Energie der Kerne \hat{T}_K und den der Elektronen \hat{T}_e unterteilt. Die potentielle Energie setzt sich aus den

Termen für die attraktiven Elektron-Kern-Wechselwirkungen V_{eK} sowie aus den repulsiven Kern-Kern-Wechselwirkungen V_{KK} bzw. den Elektron-Elektron-Wechselwirkungen V_{ee} zusammen. Dabei ist M_I die Kernmasse des Atoms I , angegeben in Elektronenmassen, Z_I die Ordnungszahl des Atoms I und r_{ab} der Abstand zwischen den Teilchen a und b .

9.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Im Rahmen der sogenannten Born-Oppenheimer-Näherung können Elektronen- und Kernbewegung voneinander separiert und getrennt betrachtet werden.^[134] Grundlage dafür ist das Massenverhältnis zwischen Elektronen und Kernen, das bereits beim leichtesten aller Elemente, dem Wasserstoffatom, $1.84 \cdot 10^3$ beträgt, wodurch die Bewegung der Kerne relativ zu der der Elektronen sehr viel langsamer ist.

Die kinetische Energie der Kerne wird im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung komplett vernachlässigt. Bei ruhenden Kernen wird die potentielle Energie der Kern-Kern-Wechselwirkungen V_{KK} zu einer Konstanten, die nur ein einziges Mal für eine gegebene Kernanordnung berechnet und anschließend zu der elektronischen Energie addiert wird. Die Born-Oppenheimer-Näherung erlaubt so den molekularen Hamiltonoperator zum elektronischen Hamiltonoperator zu vereinfachen.

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + V_{eK} + V_{ee} \quad (9.3)$$

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{el} + V_{KK} \quad (9.4)$$

Während die Berechnung der kinetischen Energie und die der Elektron-Kern-Anziehung wenig problematisch ist, ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht analytisch lösbar. Die exakte, analytische Lösung der Schrödingergleichung (9.1) ist daher auf nur wenige Systeme, wie das Wasserstoffatom, limitiert. Für alle anderen größeren molekularen Systeme müssen Näherungslösungen gefunden werden.^[133,135] Um die Elektronenstruktur dennoch zu berechnen, gibt es eine Vielzahl von Näherungsmethoden, von denen die Dichtefunktionaltheorie (density functional theory, DFT) in dieser Arbeit die größte Rolle spielt.

9.3 Der LCAO-Ansatz

Da die exakten Wellenfunktionen von chemischen Systemen bis auf wenige Ausnahmen unbekannt sind, müssen diese genähert werden. Tatsächlich lassen sich solche Mehrelektronenwellenfunktionen mit Hilfe von Einelektronwellenfunktionen (Spinorbitalen) ϕ_a in einer Slaterdeterminante Ψ^{SD} konstruieren. Anders als das Hartree-Produkt im Modell unabhängiger Teilchen erfüllt die Slaterdeterminante (Gleichung 9.5) prinzipielle physikalische Anforderungen wie das Pauli-Verbot, das Pauli-Prinzip und die Ununterscheidbarkeit der Elektronen.^[133,135]

$$\Psi^{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}; \quad \langle \phi_a | \phi_b \rangle \stackrel{!}{=} \delta_{ab} \quad (9.5)$$

Hierbei ist N die Anzahl der Elektronen im System und $\phi_a(n)$ eine Eielektronwellenfunktion des Elektrons n , welche aus dem Produkt eines Molekülorbitals ψ_a und einer Spinfunktion η_a gebildet wird:

$$\phi_a = \psi_a \eta_a; \quad \eta = \{\alpha, \beta\} \quad (9.6)$$

Die Molekülorbitale ψ_a selbst unterscheiden sich für jedes System und sind daher ebenfalls unbekannt. Sie können jedoch durch eine Linearkombination von m bekannten atomzentrierten Basisfunktionen $\{\chi_\mu\}$ genähert werden:

$$\psi_a = \sum_{\mu}^m c_{\mu a} \chi_{\mu} \quad (9.7)$$

Je mehr Basisfunktionen dabei für diesen sogenannten LCAO-Ansatz (Linearkombination von Atomorbitalen (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO)) zur Verfügung stehen, desto besser kann das Molekülorbital ψ_a genähert werden.

Um einen Satz von Molekülorbitalen zu finden, der das System optimal beschreibt, wird das Variationsverfahren genutzt: Durch Variation der LCAO-Koeffizienten $c_{\mu a}$ wird in einem iterativen Verfahren, dem sogenannten SCF-Verfahren (selbstkonsistentes Feld (self consistent field, SCF)), die für die gegebene Struktur und den gegebenen Satz von atomzentrierten Basisfunktionen zugehörige Energie, welche niemals günstiger (negativer) sein kann als die Energie der wahren Wellenfunktion (Gleichung 9.8), minimiert. Während des Verfahrens müssen die Spinorbitale orthonormiert bleiben. Das Minimum unter dieser Randbedingung zu finden, ist mit Hilfe von Lagrange-Multiplikatoren möglich.^[133,135]

$$E_{\text{min},0} = \langle \Psi^{\text{SD}} | \hat{H}_e | \Psi^{\text{SD}} \rangle \geq E_{\text{exakt},0} \quad (9.8)$$

Aus dem Variationsverfahren ergeben sich schließlich die *Roothaan-Hall*-Gleichungen in Matrixschreibweise:^[135,136]

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (9.9)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$$

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{f} | \chi_\nu \rangle$$

$$= \underbrace{\langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle}_{(T_e)_{\mu\nu} + (V_{eK})_{\mu\nu}} + \underbrace{\sum_{\kappa} \sum_{\lambda} \sum_i^{N/2} c_{\kappa i}^* c_{\lambda i}}_{P_{\kappa\lambda}} \left(\underbrace{2 \langle \chi_\mu \chi_\kappa | r^{-1} | \chi_\nu \chi_\lambda \rangle}_J - \underbrace{\langle \chi_\mu \chi_\kappa | r^{-1} | \chi_\lambda \chi_\nu \rangle}_K \right) \quad (9.10)$$

Dabei ist \mathbf{F} die Fockmatrix (hier in der Schreibweise für geschlossenschalige Systeme mit N Elektronen und m Basisfunktionen), die die Einelektronen-Wechselwirkungen (T_e und V_{eK}) sowie die aufwendig zu berechnenden Coulomb- J und Austauschintegrale K (Zweielektronenintegrale V_{ee}) beinhaltet, \mathbf{S} die Überlappungsmatrix, \mathbf{C} die Matrix der LCAO-Koeffizienten $c_{\mu a}$ und $\boldsymbol{\varepsilon}$ eine Diagonalmatrix mit den Orbitalenergien.

Da die Basisfunktionen $\{\chi_\mu\}$ zwar normiert, aber nicht zwangsläufig orthogonal zueinander sind, ist \mathbf{S} nicht die Einheitsmatrix und Gleichung 9.9 damit auch keine Eigenwertgleichung. Durch Transformation ist es jedoch möglich, einen orthonormierten Satz von Orbitalen zu erhalten. Die Observablen ändern sich dabei nicht. In der Praxis wird nicht die Basis orthogonalisiert, sondern die *Roothaan-Hall*-Gleichungen 9.9 transformiert, sodass ausgehend von Gleichung 9.9 und 9.11 die Pseudo-Eigenwertgleichung 9.12 erhalten werden kann. Eine passende Transformationsmatrix \mathbf{X} kann durch Diagonalisierung der Überlappungsmatrix erhalten werden. \mathbf{X}^\dagger ist die adjungierte Matrix von \mathbf{X} .*

$$\mathbf{C} = \mathbf{XC}' \quad (9.11)$$

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (9.9)$$

$$\underbrace{\mathbf{X}^\dagger \mathbf{FX}}_{\mathbf{F}'} \mathbf{C}' = \underbrace{\mathbf{X}^\dagger \mathbf{SX}}_1 \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon}$$

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon} \quad (9.12)$$

\mathbf{C}' ist dabei eine neue Koeffizientenmatrix und \mathbf{F}' die Fockmatrix in einer orthonormalen Basis. Bei Gleichung 9.12 handelt es sich um ein Eigenwertproblem, das von Computern durch Diagonalisierung von \mathbf{F}' effizient gelöst werden kann. Da die Fockmatrix selbst von den Orbitalkoeffizienten abhängig ist, handelt es sich bei Gleichung 9.12 vielmehr um eine *Pseudo*-Eigenwertgleichung, sodass die LCAO-Koeffizienten in einem iterativen Verfahren bestimmt werden müssen.

* $(\mathbf{X}^\dagger)_{ij} = X_{ji}^*$

Dazu werden zunächst aus der nicht-orthonormalen Basis einmalig die Ein- und Zweielektronenintegrale sowie die Überlappungsmatrix \mathcal{S} und daraus resultierend auch die Transformationsmatrix \mathbf{X} berechnet. Anschließend kann die Fockmatrix \mathbf{F} aus den bereits berechneten Integralen und den LCAO-Koeffizienten $c_{\mu a}$, welche zunächst unbekannt sind und daher „geraten“ werden müssen*, zusammengesetzt werden (Gleichung 9.10). Die Transformation von \mathbf{F} zu \mathbf{F}'

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$$

ermöglicht die Lösung der Eigenwertgleichung 9.12 mit den Eigenfunktionen \mathbf{C}' und Eigenwerten ε . Mit Hilfe von Gleichung 9.11 können die ursprünglichen Orbitalkoeffizienten \mathbf{C} und so ein (erster) Satz an Molekülorbitalen (Gleichung 9.7) erhalten werden, aus denen dann eine neue Fockmatrix gebildet werden kann. Eine erneute zeitintensive Berechnung der Ein- und Zweielektronenintegrale ist nicht notwendig, da diese in der nicht-orthonormalen Basis berechnet wurden, die sich nicht verändert hat. Durch erneute Transformation zu \mathbf{F}' und anschließender Diagonalisierung können bessere Orbitalkoeffizienten erhalten werden. Dieses Vorgehen wird so lange wiederholt, bis die Eigenfunktionen bzw. Eigenwerte (Orbitalkoeffizienten bzw. Orbitalenergien) als konvergiert betrachtet werden können. Der erhaltene Satz von Funktionen (Molekülorbitale) stellt die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen dar.

Der Clou des Verfahrens liegt darin, dass die rechenintensiven Ein- und Zweielektronenintegrale in einer nicht veränderlichen Basis berechnet werden und so nur einmalig zu Beginn des SCF-Verfahrens berechnet werden müssen. Die Transformation der *Roothaan-Hall*-Gleichungen umgeht die Neuberechnung der Integrale bei Änderung der Fockmatrix, sodass das eigentliche Problem auf die Berechnung der Koeffizientenmatrix \mathbf{C} bzw. \mathbf{C}' , also der Optimierung geeigneter Molekülorbitale für die Wellenfunktion des Systems (Slaterdeterminante), reduziert wird.

Der LCAO-Ansatz, die Slaterdeterminante und die *Roothaan-Hall*-Gleichungen sind die zentralen Punkte der Wellenfunktionstheorie, die die Grundlage der Hartree-Fock-Methode bilden. Durch die Verwendung einer einzigen Slaterdeterminante werden nur die mittleren Wechselwirkungen zwischen den Elektronen berücksichtigt, weshalb man bei Hartree-Fock auch von einer *mean-field*-Methode spricht. Die dabei nicht berücksichtigte Coulomb-Korrelation führt bei der Berechnung von Moleküleigenschaften zu Fehlern kritischer Signifikanz.

9.4 Die Dichtefunktionaltheorie

Aufgrund der fehlenden Korrelationsenergie hat Hartree-Fock als Methode in den letzten Jahrzehnten immer weiter an Bedeutung für den direkten Einsatz in der Computerchemie verloren, während die Dichtefunktionaltheorie (density functional theory, DFT) durch eine näherungsweise Berücksichtigung

* Die initialen Koeffizienten können tatsächlich zufällig gewählt werden, sinnvoller ist jedoch die Berechnung erster LCAO-Koeffizienten mit einer schnellen (semi-)empirischen Methode.

der Korrelationsenergie in verschiedenen Funktionalen immer mehr an Bedeutung gewonnen hat. So können signifikant bessere Ergebnisse erreicht werden, während systematische Verbesserungen der Wellenfunktionstheorie, wie Configuration Interaction oder Coupled Cluster, den Rechenaufwand schon für kleine Systeme unzumutbar verlängern.

Die Grundidee von DFT ist die Annahme, dass alle Systemeigenschaften eines N -Teilchensystems aus der Elektronendichte, die nur von drei Raumkoordinaten abhängig ist, zugänglich sind. Diese kann auch in Abhängigkeit der elektronischen Wellenfunktion definiert werden:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (9.13)$$

Das Vielteilchenproblem wird somit effektiv auf eine Einteilchendichte reduziert. Durch die reduzierte Anzahl an Variablen skaliert DFT in der Theorie deutlich besser mit der Systemgröße als Hartree-Fock.^[135]

9.4.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Gerechtfertigt wird die Grundidee von DFT, die Nutzung einer Einteilchendichte anstelle der Wellenfunktion, durch die sogenannten Hohenberg-Kohn-Theoreme. Nach dem ersten Theorem kann die elektronische Energie des Grundzustands vollständig durch seine Elektronendichte beschrieben werden.^[137] *Hohenberg* und *Kohn* haben zudem gezeigt, dass für den nicht entarteten elektronischen Grundzustand ein Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Wellenfunktion des Systems besteht. Dieser Zusammenhang wird durch ein Energiefunktional $E[\rho(\vec{r})]$ beschrieben, dessen exakter Ausdruck jedoch unbekannt ist. Eine systematische Lösung ist nicht möglich.^[135]

Das zweite *Hohenberg-Kohn*-Theorem besagt, dass das bei Wellenfunktionsmethoden zum Einsatz kommende Variationsprinzip (Gleichung 9.8) auch auf Dichten anwendbar ist.

$$E[\rho^{\text{Test}}(\vec{r})] \geq E[\rho_{\text{exakt},0}(\vec{r})] = E_0 \quad (9.14)$$

Ähnlich wie beim molekularen Hamiltonoperator (Gleichung 9.2) kann das Dichtefunktional in folgende Terme zerlegt werden:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{eK}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{KK} \quad (9.15)$$

Bestandteile sind die kinetische Energie der Elektronen $T_e[\rho(\vec{r})]$, die attraktiven Elektron-Kern-Wechselwirkungen $V_{eK}[\rho(\vec{r})]$ und die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$, die in einen Coulomb- $J[\rho(\vec{r})]$ und einen Austauschanteil $K[\rho(\vec{r})]$ aufgespalten werden können. $V_{eK}[\rho(\vec{r})]$ und $J[\rho(\vec{r})]$ können über klassische Gleichungen beschrieben werden, die Terme für die kinetische Energie der Kerne

und die Austauschenergie jedoch nicht. In der Born-Oppenheimer-Näherung kann die kinetische Energie der Kerne vernachlässigt werden und die Kern-Kern-Repulsion V_{KK} als Konstante betrachtet werden, sodass auf diese hier nicht weiter eingegangen wird.

Das Funktional der elektronischen Energie $E_{el} [\rho(\vec{r})]$ ergibt sich somit wie folgt:

$$E [\rho(\vec{r})] = T_e [\rho(\vec{r})] + E_{eK} [\rho(\vec{r})] + E_{ee} [\rho(\vec{r})] \quad (9.16)$$

9.4.2 Das Kohn-Sham-Modell

Alle bekannten Ansätze für die orbitalfreie Dichtefunktionaltheorie können molekulare Systeme nicht bzw. nur unzureichend beschreiben, sodass von *Kohn* und *Sham* 1965 wieder Orbitale eingeführt wurden.^[138] Der Preis dafür ist, dass die Zahl der Variablen wieder von 3 auf $4N$ erhöht wird.*

Im Kohn-Sham-Modell wird das Funktional für die kinetische Energie in zwei Teile aufgespalten: Ein Teil, der exakt berechnet werden kann, und einem Korrekturterm. Unter Annahme von wechselwirkungsfreien Quasiteilchen kann deren kinetische Energie aus Einteilchenorbitalen $\phi^{\text{KS}}(\vec{r})$ berechnet werden. Der verbleibende Teil der kinetischen Energie $T_C [\rho(\vec{r})]$ wird separat behandelt.

Die exakte Dichte eines Systems kann durch einen unendlich großen Satz von Orbitalen, deren Besetzungszahlen zwischen 0 und 1 liegen, beschrieben werden. In der Praxis wird ein endlicher Satz verwendet und die Elektronendichte über die besetzten Spinorbitale berechnet (Gleichung 9.17). Während diese bei molekularen Systemen voll besetzt sind (Besetzungszahl von 1) wird bei Metallen eine Fermi-Funktion für die Besetzungszahlen verwendet.

$$\rho = \sum_{i=1}^{\text{occ}} |\phi_i^{\text{KS}}|^2 \quad (9.17)$$

Durch die im Kohn-Sham-Modell zur Berechnung der kinetischen Energie getroffene Annahme wird – wie auch schon bei Hartree-Fock – nur etwa 99 % der Gesamtenergie erfasst. Die fehlende kinetische Energie, sowie alle nicht klassischen Austausch- und Korrelationswechselwirkungen werden in dem Zusatzterm $E_{xc} [\rho]$ zusammengefasst.

$$E_{\text{DFT}} [\rho(\vec{r})] = T_{\text{KS}} [\rho(\vec{r})] + V_{eK} [\rho(\vec{r})] + J [\rho(\vec{r})] + E_{xc} [\rho(\vec{r})] \quad (9.18)$$

$$E_{xc} [\rho(\vec{r})] = (T [\rho(\vec{r})] - T_{\text{KS}} [\rho(\vec{r})]) + (V_{ee} [\rho(\vec{r})] - J [\rho(\vec{r})]) \quad (9.19)$$

$E_{xc} [\rho(\vec{r})]$ ist der einzige unbekannte Term in der Gleichung 9.18, für den verschiedene Näherungen an das unbekannte exakte Austausch-Korrelationsfunktional entwickelt wurden. Die Aufgabe im Kohn-Sham-Modell ist es also, einen Ausdruck für das Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc} [\rho(\vec{r})]$ zu finden. Die Güte dieses Ausdrucks entscheidet letztendlich über die Genauigkeit des Dichtefunktionals.

* $4N$: Neben den drei Raumkoordinaten pro Elektron muss auch noch dessen Spin berücksichtigt werden.^[135]

9.4.3 Austausch-Korrelationsfunktionale

Die Qualität der Dichtefunktionale lässt sich grob mit Hilfe der an die Bibel angelehnten Jakobsleiter* in verschiedene Klassen einordnen.^[139,140] Je höher das Funktional auf dieser „Leiter“ eingeordnet ist, desto komplexer ist die unterliegende Theorie zur Beschreibung des Austausch-Korrelationsfunktionals. Mit steigender Komplexität wird eine höhere Genauigkeit erwartet, die jedoch nicht garantiert werden kann und mit einem höheren Rechenaufwand erkauft wird. Die Klassen von Austausch-Korrelationsfunktionalen auf der Jakobsleiter sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Die einfachste Form stellt die Local Density Approximation (LDA) dar, bei der die Elektronendichte lokal als homogenes Elektronengas behandelt wird, was für molekulare Systeme eine unzureichende Beschreibung ist, für Metalle, bei denen die Dichte nur eine schwache räumliche Variation aufweist, aber eine ausreichende Näherung darstellen kann.^[139] LDA betrachtet die α - und β -Spindichten nicht getrennt, weshalb diese Methode heute durch die Local Spin Density Approximation (LSDA) ersetzt wurde.^[135]

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{HEG}}(\rho(\vec{r})) \quad (9.20)$$

Die nächsthöhere Stufe bildet die Generalized Gradient Approximation (GGA), bei der nicht nur die Elektronendichte an einem gegebenen Punkt, sondern auch noch der Gradient der Dichte berücksichtigt wird. Für die Berechnung der Austausch- und Korrelationsenergie gibt es eine Reihe verschiedener Ansätze, weshalb die Wahl des Funktionals einen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse haben kann. Das in dieser Arbeit für einen Methodentest zum Einsatz kommende Perdew-Burke-Ernzerhof-Dichtefunktional (PBE)^[141] ist auf Stufe der GGA-Funktionale auf der Jakobsleiter einzuordnen.

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (9.21)$$

Die Austausch- ϵ_x sowie Korrelationsterme ϵ_c werden im PBE-Funktional als Produkt der LSDA-Terme mit einem Faktor gebildet, der abhängig vom Gradienten ist. Für den Austauschterm ϵ_x^{PBE} ist dieser Faktor $F(s)$ mit den nicht-empirischen Parametern $\mu = 0.21951$ und $\kappa = 0.804$ beispielsweise:^[141]

$$F(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}; \quad s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2\sqrt[3]{3\pi^2}\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})}$$

Wird bei der Ableitung der Elektronendichte nicht nur die erste, sondern auch die zweite Ableitung berücksichtigt, spricht man von den *meta*-GGA-Funktionalen. Um noch genauer zu werden, kann das Austausch-Korrelationsfunktional durch Beimischung von Fockaustausch verbessert werden. So wird bei den sogenannten Hybridfunktionalen ein Teil des Austausches im Hartree-Fock-Formalismus unter

* Genesis 28,12.

Verwendung von Kohn-Sham-Orbitalen berechnet. Die letzte Stufe bilden die Doppelhybride, bei denen auch virtuelle Orbitale berücksichtigt und die Elektronenkorrelation explizit (z.B. durch störungstheoretische Ansätze) behandelt werden. Die Hybrid- und Doppelhybridfunktionale sind in der Berechnung signifikant aufwendiger als die GGA- oder *meta*-GGA-Funktionale und werden daher in dieser Arbeit nicht verwendet.^[135]

9.5 Dispersionswechselwirkungen

Für die Physisorption von Molekülen auf Oberflächen sind die nichtkovalenten Wechselwirkungen entscheidend. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Teilchen setzt sich aus einem elektrostatischen Anteil und der van-der-Waals-Energie zusammen. Da in dieser Arbeit hauptsächlich ungeladene Kohlenwasserstoffe über Graphen berechnet werden sollen, sind van-der-Waals-Kräfte die Hauptwechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat. Diese beruhen auf induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und treten auch bei Molekülen ohne permanentes Dipolmoment auf, da es durch die Fluktuation der Elektronen kurzzeitig zu ungleichmäßigen Ladungsverteilungen im System kommen kann. Das temporäre Dipolmoment kann dann in benachbarten Molekülen (oder benachbarten Gruppen des gleichen Moleküls) ein weiteres Dipolmoment induzieren. Neben den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die den größten Teil der Dispersionsenergie ausmachen, gibt es auch noch Wechselwirkungen höherer Ordnungen, wie Dipol-Quadrupol- oder Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen. Die wichtigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen fallen dabei mit R^{-6} mit steigendem Kernabstand R ab.^[131,135,142,143]

Die Kraft aus diesen induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wird häufig als London-Dispersion bezeichnet.^[142] Eine einfache und häufig genutzte Funktion zur Beschreibung dieser Wechselwirkungen ist das Lennard-Jones-Potential, dessen Verlauf in Abbildung 9.1 für das Argondimer gezeigt ist. Bei kurzen Distanzen überwiegt die Pauli-Repulsion, welche jedoch mit steigendem Abstand auf null abfällt. Gleichzeitig wirkt die London-Dispersion attraktiv und nähert sich asymptotisch (von unten) mit R^{-6} der Null an. In dem Bereich, wo die London-Dispersion die Pauli-Repulsion überwiegt, wirkt das Lennard-Jones-Potential attraktiv.^[144]

Das Potential wird häufig in der 12-6-Form

$$\begin{aligned} E_{\text{LJ}}(R_{ij}) &= 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right] \\ &= \varepsilon \left[\left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^6 \right]; \quad R_0 = \sqrt[6]{2}\sigma \end{aligned} \quad (9.22)$$

geschrieben, wobei der Exponent des repulsiven Anteils nur deshalb 12 ist, da dies durch einfache Quadratur des attraktiven Terms schnell zu berechnen ist. Eine mathematisch-physikalische Grundlage für

diesen Exponenten gibt es nicht. ε ist ein Parameter für die Tiefe der Potentialmulde, während σ der Teilchenabstand ist, an dem E_{LJ} eine Nullstelle besitzt. Alternativ kann auch der Minimumsabstand R_0 zwischen den Teilchen als Parameter verwendet werden.^[144]

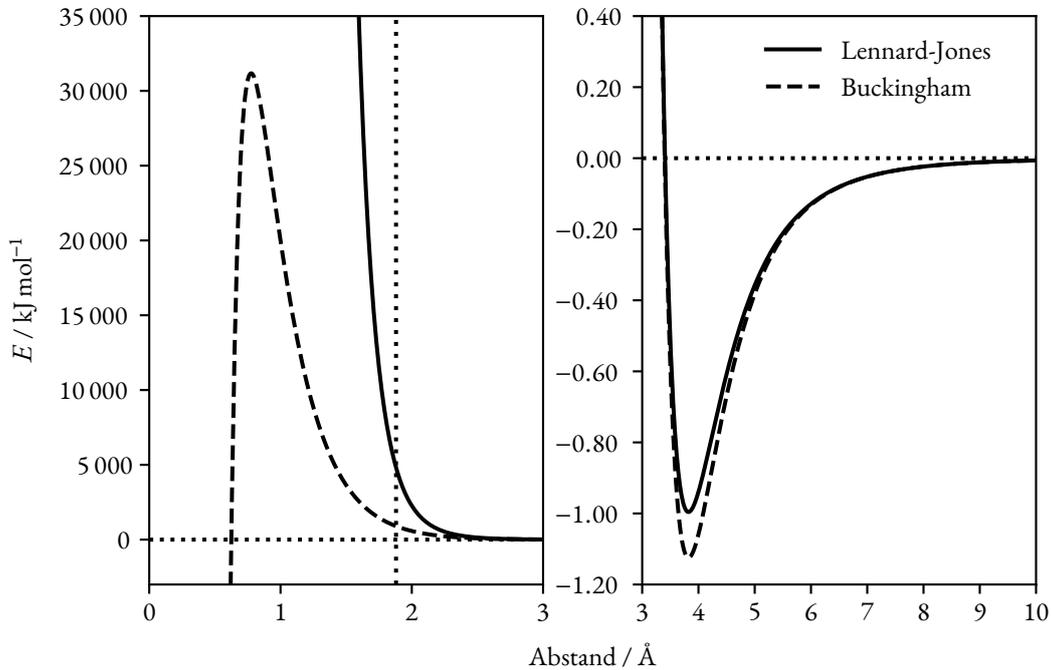


Abbildung 9.1: Das Lennard-Jones- und das Buckingham-Potential des Argondimers. Die vertikale Linie kennzeichnet den van-der-Waals-Radius des Argonatoms bei 1.88 Å.^[145] Die Parameter sind der Veröffentlichung von Rowley *et al.* [146] bzw. Buckingham [147] entnommen.

Physikalisch fundiertere Potentiale sind das Buckingham-^[147] bzw. Hill-Potential^[148], welche sich in der Definition der Parameter leicht unterscheiden. In Anlehnung an die exakte Wellenfunktion des Wasserstoffatoms, welche eine Exponentialfunktion ist, wird hier für den repulsiven Anteil des Potentials eine Exponentialfunktion verwendet.^[149] Das Buckingham-Potential geht ursprünglich auf *Slater* und *Kirkwood* zurück, die für das Heliumdimer ein Potential aus theoretischen Überlegungen abgeleitet haben.^[150] *Buckingham* hat dieses dann 1938 verallgemeinert.

Das Buckingham-Potential

$$E_{\text{Buckingham}}(R_{ij}) = Ae^{-CR_{ij}} - BR_{ij}^{-6} \quad (9.23)$$

gibt bessere Ergebnisse als das Lennard-Jones-Potential, führt aber zu Problemen bei kleinen Abständen, da die R^{-6} -Funktion für $R \rightarrow 0$ auf $-\infty$ abfällt, während der repulsive Anteil auf einen endlichen Wert (A) zuläuft (vgl. Abbildung 9.1).^[135,147,151–153] *Buckingham* selbst hat hier vorgeschlagen, ab einem Abstand von $R < R_0$ eine andere Form für den repulsiven Anteil des Potentials zu verwenden.^[147] Um die Anzahl der Parameter zu beschränken, werden i. d. R. homonukleare Parameter definiert und die

paarweisen Parameter als geometrisches (A und B) bzw. als arithmetisches Mittel (C) der homonuklearen Parameter definiert.^{[152,154–156]*}

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \sqrt{A_i A_j} \\ B_{ij} &= \sqrt{B_i B_j} \\ C_{ij} &= 1/2 (C_i + C_j) \end{aligned} \quad (9.24)$$

Zudem ist der repulsive Teil der Gleichung mit den Parametern A und C doppelt parameterisiert, so dass diese stark korrelieren und beim Anpassen an experimentelle Daten einer von beiden Parametern festgehalten wird. Sie lassen sich quasi beliebig wählen, so lange das Verhältnis stimmt.^[154,155b]

Eine modifizierte Form des Buckingham-Potentials wurde 1954 als „Exp-Six“-Potential vorgestellt:^[151]

$$E_{\text{Exp-6}}(R_{ij}) = \varepsilon \left[\frac{6}{\alpha - 6} e^{\alpha(1-R_{ij}/R_0)} - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (9.25)$$

Bei ε und R_0 handelt es sich um die bereits bekannten Größen aus dem Lennard-Jones-Potential, während α ein dimensionsloser Skalierungsfaktor ist. Für α gibt es zwei übliche Werte: $\alpha = 12.0$ reproduziert das langreichweitige Verhalten des Lennard-Jones-Potentials, während $\alpha = 13.772$ zu einer mit dem Lennard-Jones-Wert identischen Kraftkonstante am Minimumsabstand führt.^[135,152]

Gleichung 9.23 und 9.25 lassen sich ineinander überführen:

$$\begin{aligned} A &= \varepsilon e^\alpha \frac{6}{\alpha - 6} \\ B &= \varepsilon R_0^6 \frac{\alpha}{\alpha - 6} \\ C &= \frac{\alpha}{R_0} \end{aligned} \quad (9.26)$$

Sowohl das Buckingham- als auch das Exp-Six-Potential weisen den gleichen falschen Potentialverlauf bei kleinen Abständen auf (s.o.). Bei letzterem wird $E_{\text{Exp-6}}$ bei Unterschreiten des Abstandes, für den das Potential sein Maximum erreicht, auf $+\infty$ gesetzt. Dies begründen die Entwickler dieser Variante des Buckingham-Potentials mit der hohen Potentialbarriere, die in Simulationen i. d. R. ohnehin nicht überschritten werden könne – eine physikalisch halbwegs korrekte Startstruktur vorausgesetzt.

Der Abstand R_{ij} muss für Gleichung 9.23 bzw. 9.25 explizit berechnet werden, indem der Betrag des Abstandsvektor \vec{R}_{ij} gebildet wird. Dieser Schritt erfordert die relativ langsame Rechenoperation einer Quadratwurzel. Beim Lennard-Jones-Potential ist dies durch die geradzahigen Exponenten nicht nötig,

* In einigen Publikationen werden die homonuklearen Parameter von C so definiert, dass diese nicht mehr gemittelt sondern addiert werden:^[154,155a,b] $C_{ij} = C_i + C_j$

weshalb auch heute noch das Lennard-Jones-Potential bei besonders schnellen Computersimulationen bevorzugt wird.

9.5.1 Dispersionskorrekturen

Da durch GGA- und Hybridfunktionale die langreichweitige Elektronenkorrelation, welche für die in dieser Arbeit essentiellen Dispersions- bzw. van-der-Waals-Wechselwirkungen verantwortlich ist, nicht bzw. nicht vollständig erfasst wird, sollte bei DFT-Rechnungen unbedingt eine Dispersionskorrektur zum Einsatz kommen.^[131,143,157-159] Zu den bekanntesten Dispersionskorrekturen zählen die von *Grimme* entwickelten DFT-D-Korrekturen.^[131,143,160,161] Die Versionen DFT-D2 und DFT-D3, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, sollen im Folgenden kurz beschrieben werden. Die neuste Fassung DFT-D4^[161] wurde erst im Laufe dieser Arbeit entwickelt und wurde daher nicht eingesetzt.

DFT-D2^[131]

Die Gesamtenergie ist gegeben als die Summe der Kohn-Sham-DFT-Energie und der Dispersionskorrektur:

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{KS-DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (9.27)$$

Der funktionalabhängige Korrekturterm E_{disp} ist sowohl in der ersten als auch zweiten Version der DFT-D-Korrektur gegeben durch:^[131,143]

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{\text{At.}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{At.}}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{damp}}(R_{ij}) \quad (9.28)$$

Die Doppelsumme läuft über alle Atumpaare in dem System, wobei R_{ij} deren interatomarer Abstand ist. Der globale Skalierungsfaktor s_6 stellt die asymptotische Korrektheit sicher und muss an die Methode bzw. das Dichtefunktional angepasst werden. Die atumpaarspezifischen Dispersionskoeffizienten C_6^{ij} werden aus dem geometrischen Mittel der Atomkoeffizienten, die aus *ab initio* berechneten Ionisierungsenergien und Dipol-Polarisierbarkeiten berechnet wurden, erhalten.

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (9.29)$$

Um in Gleichung 9.28 Singularitäten für kleine Abstände zu vermeiden, wird eine Dämpfungsfunktion $f_{\text{damp}}(R_{ij})$ angewandt.

$$f_{\text{damp}} = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}} \quad (9.30)$$

R_r ist die Summe der van-der-Waals-Radien R_0 , die aus *ab initio*-Rechnungen stammen. d ist ein empirischer Parameter, der für die D2-Korrektur auf den Wert 20 festgelegt wurde.

DFT-D3^[160a]

Die DFT-D3-Korrektur stellt die Weiterentwicklung der vorherigen Versionen dar. Zu den signifikantesten Änderungen zählt die explizite Berechnung von atompaarespezifischen Dispersionskoeffizienten C_n^{ij} , die Berücksichtigung der Koordinationszahl in den Dispersionskoeffizienten sowie die Berücksichtigung der C_8 -Koeffizienten neben den C_6 -Koeffizienten. Außerdem können jetzt neben der Atompaarespezifischen Dispersion $E^{(2)}$ auch die Dreizentrensterme $E^{(3)}$ berücksichtigt werden:

$$E_{\text{disp}} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (9.31)$$

Der Zweizentrensterm $E^{(2)}$ wird im Vergleich zu Gleichung 9.28 um die Dispersion achter Ordnung erweitert. Anders als in früheren Versionen der DFT-D-Korrektur wird s_6 auf eins gesetzt und nur s_8 zur Skalierung verwendet.* Auch die Dämpfungsfunktion wurde gegenüber den früheren Versionen angepasst. Hier hat sich herausgestellt, dass die Dämpfung nach *Becke* und *Johnson* die besten Ergebnisse bringt.^[160b]

Die atompaarespezifischen Dispersionskoeffizienten selbst können mit der Casimir-Polder-Formel berechnet werden:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega \quad (9.32)$$

$\alpha^A(i\omega)$ ist dabei die gemittelte Dipol-Polarisierbarkeit bei der imaginären Frequenz $i\omega$, welche über die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (time-dependent density functional theory, TDDFT) zugänglich ist. Die Gleichung 9.32 wird jedoch nicht für jedes System neu gelöst, sondern einmalig für eine Reihe von Referenzsystemen berechnet. Als Referenzsysteme werden die Elementhydride $A_m H_n$ verwendet, wobei der Beitrag der Wasserstoffe subtrahiert wird. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt darin begründet, dass die „atomaren“ C_6 -Koeffizienten abhängig von der Koordinationszahl berechnet werden können. So werden Effekte durch die chemische Umgebung direkt berücksichtigt. Die Koeffizienten höherer Ordnung werden rekursiv berechnet.

Die Dreizentrensterme $E^{(3)}$ werden über die Summe aller Atom-Tripel in dem System berechnet, weshalb die Berücksichtigung dieser die Skalierung des Rechenaufwands in Abhängigkeit der Anzahl der Atome im System von $O(N_{\text{At.}}^2)$ auf $O(N_{\text{At.}}^3)$ erhöht. In den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen wurde $E^{(3)}$ nie berechnet.

Die DFT-D-Korrekturen sind auch für periodische Systeme geeignet, unterstützen jedoch nur periodische Randbedingungen in alle Raumrichtungen. 2D-periodische DFT-Rechnungen werden in dieser Arbeit von den DFT-D-Dispersionskorrekturen 3D-periodisch behandelt.

* Eine Ausnahme bilden Funktionale, die Teile der langreichweitigen Dispersionswechselwirkung, bspw. durch Störungstheorie, bereits berücksichtigen, wie das Doppel-Hybrid-Funktional B2PLYP, wodurch s_6 auf Werte kleiner eins gesetzt werden kann.^[160a,162]

9.6 Festkörperquantenchemie

Die Festkörperquantenchemie ermöglicht die Beschreibung kristalliner Materie basierend auf kleinen Ausschnitten der sich periodisch wiederholenden Struktur. Dazu müssen die bis hierher vorgestellten Ansätze erweitert werden. Auch für die Beschreibung eines sich regelmäßig wiederholenden Adsorbatsmusters auf einem kristallinen Festkörper (HOPG) sind die Näherungen der Festkörperquantenchemie von Bedeutung.

9.6.1 Das Kristallgitter

Zunächst soll der Aufbau des Kristalls allein durch das Kristallgitter – ein rein geometrisches Konstrukt – beschrieben werden. Jeder Gitterpunkt des Kristallgitters ist identisch von Atomen umgeben. Verbunden sind die Gitterpunkte durch die Basisvektoren \vec{a}_i , die eine sogenannte Elementarzelle – im dreidimensionalen Raum ein Parallelepiped – aufspannen.^[163] Das Kristallgitter ergibt sich aus der Gesamtheit der Linearkombinationen der Basisvektoren:

$$\vec{T} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i; \quad n_i \in \mathbb{Z}; \quad \widehat{t}\vec{r} = \vec{r} + \vec{T} \quad (9.33)$$

Durch Aneinanderreihung der Parallelepipeden lassen sich Kristallstrukturen im dreidimensionalen Raum beschreiben. \vec{T} ist der Translationsvektor, erzeugt durch den Translationsoperator \widehat{t} .^[163]

Es wird zwischen zwei verschiedenen Typen von Elementarzellen unterschieden, der primitiven Elementarzelle (primitive unit cell, PUC), bei der die Einheitszelle aus nur einem Gitterpunkt besteht, und der konventionellen Elementarzelle (conventional unit cell, CUC), bei der die Symmetrie des Kristalls wiedergegeben wird. Im Falle eines primitiven Gittertyps sind PUC und CUC identisch.^[164]

Eine wichtige Spezialform der primitiven Einheitszelle ist die sogenannte Wigner-Seitz-Zelle (WSZ): Alle Orte im Inneren der Zelle liegen dem Gitterpunkt im Zentrum der Zelle näher als den Gitterpunkten der benachbarten Zellen.^[164,165]

9.6.2 Der reziproke Raum

Neben dem Realraum ist in der Festkörperphysik und -chemie auch der reziproke Raum, beispielsweise bei der Beobachtung und Interpretation von Beugungserscheinungen, von großer Bedeutung. Definiert wird der Kristall hier über die reziproken Gittervektoren \vec{b}_j , die mit den realen Gittervektoren \vec{a}_i direkt verknüpft sind:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (9.34)$$

Auch im reziproken Raum sind alle Gitterpunkte durch entsprechende Translationsvektoren, die hier jedoch als \vec{G} bezeichnet werden, miteinander verknüpft:

$$\vec{G} = \sum_{i=1}^3 g_i \vec{b}_i; \quad g_i \in \mathbb{Z} \quad (9.35)$$

Als Elementarzelle im reziproken Raum wird hier meist die erste Brillouin-Zone (Irreducible Brillouin Zone, IBZ) gewählt, der Entsprechung der WSZ aus dem Realraum.^[164,165]

9.6.3 Bloch-Funktionen

Um die stationäre Schrödingergleichung (Gleichung 9.1) für periodische Systeme zu lösen, hat *Felix Bloch* 1929 das Theorem aufgestellt, dass sich die Wellenfunktion des gesamten Kristalls durch die Wellenfunktion einer Referenzzelle darstellen lässt.^[166] Ausgangspunkt ist das sich in der Kristallstruktur periodisch wiederholende Kernpotential V_K , welches im Blochtheorem den Ansatz für ein gitterperiodisches Potential bildet und den entsprechenden Term im elektronischen Hamiltonoperator (Gleichung 9.3) ersetzt. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen V_{ee} werden zunächst vernachlässigt.

$$V_K(\vec{r} + \vec{T}) = V_K(\vec{r}) \quad (9.36)$$

Da V_K translationsinvariant ist, ist es auch \hat{H} . Damit müssen auch die Kristallorbitale $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sein, welche aus Linearkombinationen von speziellen Einelektronwellenfunktionen, sogenannten Blochfunktionen, die die Anforderungen an die Periodizität erfüllen, konstruiert werden. Analog zum LCAO-Ansatz wird dies als Linearkombination von Blochfunktionen (Linear Combination of Bloch Functions, LCBF) bezeichnet. Blochfunktionen $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ und damit verknüpfte Observablen müssen bei Translation unverändert bleiben, was durch den Ansatz als periodische Wellenfunktionen erreicht wird:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (9.37)$$

$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ ist der Phasenfaktor mit dem Wellenvektor \vec{k} im reziproken Raum, während $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ eine gitterperiodische Funktion ist, für die gilt:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) \quad (9.38)$$

Die gitterperiodische Funktion $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ kann aus atomzentrierten Basisfunktionen oder aus ebenen Wellen aufgebaut werden.

Sofern $\vec{k} \neq 0$ ist, unterscheidet sich die Wellenfunktion bei Translation um \vec{T} (Gleichung 9.33) im Phasenfaktor:

$$\begin{aligned}\widehat{t}\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{T})} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \phi_{\vec{k}}(\vec{r})\end{aligned}\tag{9.39}$$

Während die Periodizität für die Wellenfunktion also nur bei ausgewählten Vielfachen der Einheitszelle (Superzellen) wieder erfüllt wird, wiederholt sich die Elektronendichte durch Wegfallen des Phasenfaktors im Betragsquadrat (vgl. Gleichung 9.13) in allen replizierten Einheitszellen.^[164,167]

In der tatsächlichen Rechnung wird das externe Kernpotential in Gleichung 9.36 durch ein effektives translationsinvariantes Potential, welches auch die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen berücksichtigt, ersetzt.^[167]

9.6.4 Born-von-Kármán-Bedingung

Nach dem Bloch-Theorem ist es also ausreichend, die Wellenfunktion innerhalb einer Einheitszelle zu kennen. Dazu wird im Prinzip die Wellenfunktion *aller* Elektronen im unendlich ausgedehnten kristallinen Festkörper auf eine endliche Anzahl von Elektronen in der Einheitszelle mit einer unendlichen Anzahl von \vec{k} -Vektoren in der IBZ abgebildet.^[167] Um diese auf eine endliche Anzahl zu reduzieren, können periodische Randbedingungen eingeführt werden, indem eine Superzelle im Kristall (Hauptregion) mit der Translationssymmetrie der Wellenfunktion definiert wird.

Entlang der jeweiligen Basisvektoren \vec{a}_i ergibt sich so die folgende als Born-von-Kármán-Bedingung bezeichnete Beziehung:^[164,167]

$$\begin{aligned}\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \phi_{\vec{k}}\left(\vec{r} + \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i\right) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i} \cdot \phi_{\vec{k}}(\vec{r}); \quad n_i \in \mathbb{Z}\end{aligned}\tag{9.40}$$

Dies ist nur dann erfüllt, wenn der Phasenfaktor zu eins wird:

$$e^{i2\pi m_i} = 1; \quad m_i \in \mathbb{Z}$$

Aus den Gleichungen 9.40 und 9.34 lässt sich damit für den Wellenvektor \vec{k} folgende Beziehung herleiten:

$$\begin{aligned}
 i\vec{k} \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i &= i2\pi m_i; & m_i, n_i &\in \mathbb{Z} \\
 \Leftrightarrow \vec{k} &= \sum_{i=1}^3 \frac{2\pi m_i}{n_i} \vec{a}_i \\
 \vec{k} &= \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{n_i} \vec{b}_i
 \end{aligned} \tag{9.41}$$

Hier ist es ausreichend, das Intervall $m_i \in [0, 1]$ bzw. das Intervall $m_i \in [-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ zu betrachten, das der ersten Brillouin-Zone (IBZ) entspricht. Durch die Beschränkung der Wellenvektoren auf eine endliche Anzahl spezieller \vec{k} -Punkte, wird auch oft von κ -Punkten gesprochen.^[164,167]

Die praktische Umsetzung der Born-von-Kármán-Bedingung wird durch das Monkhorst-Pack-Gitter realisiert. Durch Angabe von sogenannten „Shrinking-Faktoren“, welche das reziproke Gitter in gleich große Abschnitte unterteilen, werden mögliche Werte für m_i und somit die speziellen κ -Punkte ausgewählt. Dabei werden nur solche innerhalb der IBZ berücksichtigt, die an den Kanten der IBZ nur anteilig.^[167]

Die Näherung besteht also darin, dass sich auf *endlich* viele Blochfunktionen beschränkt wird, indem nur bestimmte Wellenvektoren (κ -Punkte) innerhalb der IBZ berücksichtigt werden. Das Ziel ist es, mit einer endlichen Anzahl von κ -Punkten die Eigenschaften des Systems abzubilden. Durch ein feineres κ -Punktgitter kann die numerische Präzision der Rechnung erhöht werden.^[167]

Wird eine Superzelle als Einheitszelle gewählt, wird die Anzahl der benötigten κ -Punkte bei gleichbleibender Genauigkeit im Vergleich zur Rechnung mit der primitiven Elementarzelle (PUC) reduziert: Bei einer Verdopplung der PUC halbiert sich die Anzahl der κ -Punkte. Wird dies immer weiter fortgesetzt, kann bei sehr großen Superzellen als PUC die Rechnung auf nur einem κ -Punkt, dem sogenannten Γ -Punkt in der Mitte der IBZ ($\kappa = (0, 0, 0)$), durchgeführt werden.

Solche Rechnungen sind dann quasi molekulare Rechnungen, die keine komplexen Phasenfaktoren und keine Integration im reziproken Raum benötigen. Auch gibt es nur noch eine Fockmatrix (wie in der molekularen Quantenchemie), wohingegen die Fockmatrix bei mehreren κ -Punkten in mehrere Blöcke aufgeteilt werden muss, deren Lösungen separat in den *Roothaan-Hall*-Gleichungen 9.9 erfolgen kann. Nachteilig sind der erhöhte Speicheraufwand und die größeren Matrizen, die diagonalisiert werden müssen.

Die Rechnungen für unsere Systeme sind alle nur mit $\kappa = (0, 0, 0)$ (Γ -Punkt-Näherung) durchgeführt worden. Möglich ist diese Näherung in unserem Fall aufgrund der großen Gitterparameter unserer Adsorbatsysteme: Das Produkt der atomzentrierten Basisfunktionen zwischen einem Atom in der PUC und seinem um den *großen* Gitterparameter (20 Å) translatierten Kopien kann vernachlässigt werden.

9.6.5 Ebene Wellen

Neben dem LCAO-Ansatz mit seinen atomzentrierten Basisfunktionen können auch ebene Wellen als Basisfunktionen gewählt werden. Sie bilden die natürliche Wahl für periodische Systeme (vgl. Gleichung 9.39). Um Inhomogenitäten in der Elektronenverteilung zu beschreiben, wird eine Linearkombination von ebenen Wellen notwendig. Aufgrund der starken Lokalisation der kernnahen Elektronen lassen sich diese besonders schlecht mit einer endlichen Anzahl von ebenen Wellen beschreiben, sodass zu deren Beschreibung auf Pseudopotentiale zurückgegriffen wird, während die Valenzelektronen durch eine moderate Basis ebener Wellen beschrieben werden kann.^[167]

Die Größe der Basis aus ebenen Wellen wird nicht durch einen definierten elementspezifischen Basissatz bzw. die Kardinalzahl, wie bei den atomzentrierten Basisfunktionen, sondern durch die Welle mit der höchsten kinetischen Energie definiert, welche invers die kleinste Variation festlegt, die die Wellenfunktion beschreiben kann. Dazu wird die eigentlich unendliche Expansion von ebenen Wellen abgeschnitten sobald eine zuvor festgelegte „Cutoff“-Energie erreicht oder überschritten wird. Alle Wellen mit einer kinetischen Energie kleiner diesem Wert werden berücksichtigt.^[167]

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2 < E_{\text{cut}}$$

\vec{G} ist der in Gleichung 9.35 definierte Translationsvektor im reziproken Raum. E_{cut} wird in den in dieser Arbeit verwendeten Programmen in eV angegeben. Da ebene Wellen orthogonal zueinander sind (anders als zum Beispiel Gaußorbitale an verschiedenen Zentren), gibt es hier keine linearen Abhängigkeiten und keinen Basissatzsuperpositionsfehler (basis set superposition error, BSSE), sondern eine variationelle Annäherung an die exakte Energie mit zunehmender Cutoff-Energie (vgl. Gleichungen 9.8 und 9.14). Im Realraum entspricht eine Erhöhung von E_{cut} einem feineren Sampling der Wellenfunktion auf einem dichteren Netz von Gitterpunkten. Der passende Wert für E_{cut} muss für jedes System durch Auskonvergieren bestimmt werden.^[167]

Da bei der Berechnung mit ebenen Wellen stets auf dreidimensionale periodische Randbedingungen zurückgegriffen werden muss, können diese nur dann als Basis für molekulare Rechnungen verwendet werden, wenn das molekulare System in einer ausreichend großen „Box“ platziert wird. Nur wenn diese groß genug gewählt ist, die Atome also von ausreichend „Vakuum“ umgeben sind, dann ist das System wechselwirkungsfrei mit den durch die Translation replizierten benachbarten Boxen.^[135,168]

9.6.6 Pseudopotentiale

Wie oben erwähnt, lassen sich stark lokalisierte, also kernnahe, Elektronen mit ebenen Wellen nur sehr schlecht beschreiben. Aus diesem Grund werden in den meisten Implementierungen von ebenen Wellen Pseudopotentiale genutzt, die den Kern mit seinen inneren Elektronen ersetzen. Die Valenzelektronen

werden durch Pseudo-Wellenfunktionen aus ebenen Wellen beschrieben, die keine Lösung mehr für das ursprüngliche Potential sind.^[167] Da die Wellenfunktion so keine Informationen mehr über die eigentliche Elektronenverteilung in der Nähe der Kerne mehr trägt, können damit zusammenhängende Eigenschaften, wie die Hyperfeinstruktur, nicht mehr berechnet werden.^[169]

Ein sehr ähnlicher, aber weitgehenderer Ansatz, der den Charakter einer Wellenfunktion, die alle Elektronen berücksichtigt, beibehält, ist die von *Blöchl* 1994 vorgestellte projector-augmented wave (PAW)-Methode. Hier werden glatte Pseudo-Wellenfunktionen $\tilde{\Psi}$ genutzt, um in linearen Transformationen $\hat{\mathcal{T}}$ die physikalisch korrekten Allelektronen-Wellenfunktionen Ψ abzubilden.^[170]

$$\Psi = \hat{\mathcal{T}}\tilde{\Psi}$$

Dazu werden zunächst wieder zwei Bereiche unterschieden, ein kernnaher, kugelförmiger Bereich um jedes Atom, und der Bereich außerhalb dieser festgelegten Kugelradien. Innerhalb dieser wird die Wellenfunktion durch atomzentrierte Pseudo-Partialwellenfunktionen $\tilde{\phi}$ und Allelektronen-Partialwellenfunktionen ϕ aufgebaut. Außerhalb dieser Bereiche muss die Pseudo-Wellenfunktion $\tilde{\Psi}$ mit der Allelektronen-Wellenfunktion übereinstimmen. Für Ψ ergibt sich somit:^[167,170]

$$\Psi = \tilde{\Psi} + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle$$

\tilde{p}_i sind dabei Projektionsfunktionen, die ebenfalls innerhalb der angesprochenen Kugelradien liegen und für die gilt:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$$

Die Allelektronen-Wellenfunktion Ψ wird also dadurch konstruiert, dass zu einer Pseudo-Wellenfunktion $\tilde{\Psi}$, die im Kernbereich eine nur unzureichende Näherung darstellt, aber die Valenzelektronen gut beschreiben kann, eine passende Entwicklung von Allelektronen-Partialwellenfunktionen ϕ_i innerhalb des Kernbereichs dazuaddiert wird. Die falsche Beschreibung der Pseudo-Wellenfunktion muss dann in diesem Bereich anschließend noch abgezogen werden ($\tilde{\phi}_i$).

In der PAW-Methode wird die Wellenfunktion also in drei getrennte Beiträge unterteilt, nämlich eine glatte Pseudo-Wellenfunktion $\tilde{\Psi}$ und die zwei lokalisierten Beiträgen ϕ_i und $\tilde{\phi}_i$. $\tilde{\Psi}$ kann auf einem kartesischen Gitter ausgewertet werden, die lokalisierten Funktionen werden auf radialen Gittern ausgewertet. Die kernnahen Orbitale werden in der Regel auf die eines Referenzsystems eingefroren (frozen-core-approximation).^[167]

Obwohl die ursprüngliche Allelektronen-Wellenfunktion aus der Pseudo-Wellenfunktion rekonstruiert werden kann, muss diese nie explizit berechnet werden, da die gewünschten Observablen durch ent-

sprechende Transformation der Operatoren auch aus den Pseudo-Wellenfunktionen berechnet werden können.^[170]

$$\tilde{A} = \hat{T}^\dagger A \hat{T}$$

9.7 Verwendete Quantenchemiepakete

9.7.1 GFN-xTB

Die von *Grimme et al.* entwickelten GFN-Methoden (GFN-FF^[171], GFN0-xTB^[172], GFN1-xTB^[173] und GFN2-xTB^[102]) können als semiempirische Näherung an die Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie verstanden werden. In dieser Arbeit kamen nur die GFN-Methoden GFN1-xTB sowie GFN2-xTB zum Einsatz, wobei Letztere nur für die Strukturoptimierung von Liganden und metallosupramolekularen Aggregaten in der Gasphase in Teil I der Arbeit verwendet wurde. GFN1-xTB wurde dagegen für die Tests des freien Clustermodells in Abschnitt 10.1 verwendet. Im Folgenden wird daher hauptsächlich auf GFN1-xTB eingegangen, auch wenn allen Variationen ähnliche Theorien zugrunde liegen.

GFN-xTB steht für **G**eometry, **F**requency, **N**oncovalent, **eX**tended **T**ight **B**inding, wobei das **GFN** direkt das Design und den Anspruch der Methode ausdrückt, belastbare Geometrien, Frequenzen und nichtkovalente Wechselwirkungen berechnen zu können, während das **x** für die Erweiterungen in der zugrunde liegenden Tight Binding-Theorie sowie die Parameterisierung für den überwiegenden Teil des Periodensystems steht. Tight Binding bezeichnet eine aus der Festkörperphysik kommende Näherung an die Dichtefunktionaltheorie, bei der zur Verkürzung der Rechenzeit kernnahe Elektronen und verschiedene Matrixelemente vernachlässigt werden. Die Beschreibung der kovalenten Bindungen kommt aus der Hückel-Theorie, während weitere Elektron-Elektron-Wechselwirkungen explizit berechnet und addiert werden.^[130,173,174]

Wie die meisten semiempirischen Methoden basiert auch xTB auf atomzentrierten Basisfunktionen von kontrahierten Gaußorbitalen, die im LCAO-Ansatz zu Molekülorbitalen kombiniert werden. Die Minimierung der Energie erfolgt unter Variation der Orbitalkoeffizienten entsprechend der *Roothaan-Hall*-Gleichungen 9.9 in einem eingeschränkten SCF-Verfahren. Im Unterschied zu anderen typischen wellenfunktionsverfahrenbasierten semiempirischen Methoden verwendet das xTB-Verfahren eine nicht orthogonale Basis.

Die GFN1-xTB-Energie setzt sich aus den folgenden Teilbeträgen zusammen:

$$E_{\text{GFN1-xTB}} = E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}}^{\text{D3}} + E_{\text{XB}}^{\text{GFN1}} + E_{\text{EHT}} + E_{\gamma} + E_{\Gamma}^{\text{GFN1}}$$

Die Kern-Kern-Abstoßung E_{rep} wird über ein klassisches Potential mit elementspezifischen Parametern realisiert. Kovalente Bindungen werden über die erweiterte Hückeltheorie (extended Hückel method,

EHT) E_{EHT} berücksichtigt. $E_{\text{disp}}^{\text{D3}}$ ist die bekannte Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson-Dämpfung, wobei xTB-spezifische Skalierungs- und Dämpfungsparameter verwendet werden. Da im GFN1-xTB-Modell Halogenbrückenbindungen nur unzureichend beschrieben werden, wird ein geometrieabhängiger Korrekturterm $E_{\text{XB}}^{\text{GFN1}}$ addiert. E_{γ} ist ein Term zur Berücksichtigung der isotropen Elektrostatik sowie zur Austauschkorrelationsenergie, welcher durch eine Korrektur dritten Grades E_{Γ}^{GFN1} zur Stabilisierung hoher Partialladungen elektronegativer Elemente verbessert werden soll.

Ähnlich wie Halogenbrückenbindungen werden auch Wasserstoffbrückenbindungen mit der Minimalbasis im GFN1-xTB-Modell nur schlecht beschrieben. Anstelle einer Korrektur wird für Wasserstoff eine *double- ζ* -Basis verwendet.

Während der Ausdruck für E_{rep} in beiden xTB-Versionen identisch ist, unterscheiden sich alle anderen Terme der Energieberechnung in GFN2-xTB:

$$E_{\text{GFN2-xTB}} = E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}}^{\text{D4}} + E_{\text{EHT}} + E_{\gamma} + E_{\text{AES}} + E_{\text{AXC}} + E_{\Gamma}^{\text{GFN2}}$$

Die Parameter für E_{EHT} sind für GFN2-xTB speziell angepasst, ebenso die Dämpfungsfunktion in E_{γ} . Der Ausdruck für E_{Γ}^{GFN2} wird um einen schalenspezifischen Parameter erweitert. Bei der Dispersionskorrektur kommt ein modifiziertes D4-Dispersionsmodell zum Einsatz. Elektrostatik E_{AES} sowie die Austauschkorrelationsenergie E_{AXC} wird anisotrop berücksichtigt, sodass Korrekturen für Halogenbrückenbindungen oder ein erweiterter Basissatz für Wasserstoffbrückenbindungen nicht mehr notwendig sind.

Im Folgenden wird GFN1-xTB nur als GFN-xTB bezeichnet.

9.7.2 ASE und GPAW

Das Atomic Simulation Environment (ASE)^[175] ist ein quelloffenes* Paket aus Werkzeugen und auf der Programmiersprache Python basierenden Modulen zum Durchführen, Analysieren und Visualisieren verschiedener Arten von computerchemischen Rechnungen. Durch die offenen Python-Schnittstellen, Datenstrukturen und verfügbaren Algorithmen lässt sich das Paket mit eigenen Modulen leicht erweitern, weshalb dieses Paket die Grundlage aller im Kapitel 10 vorgestellten Methoden und Rechnungen darstellt.

Das ebenfalls quelloffene† GPAW ist ein mit ASE eng verzahnter Python-basierter DFT-Programmcode basierend auf der PAW-Methode.^[176] Anstelle ebener Wellen können hier auch atomzentrierte Basisfunktionen im PAW-Ansatz verwendet werden.^[177] Für alle in dieser Arbeit gezeigten DFT-Rechnungen wurde GPAW verwendet.

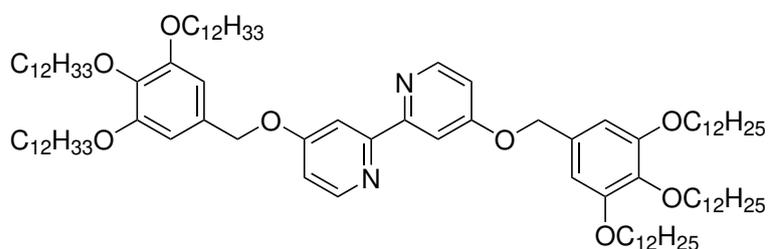
* GNU LGPL-Lizenz

† GNU General Public License v3.0

10 Entwicklung von Modellen

10.1 Anwendung des freien Clustermodells

Zunächst wurde getestet, inwiefern das einfachste aller Modelle, das in Abschnitt 8.1.1 beschriebene freie Clustermodell, für unsere Systeme geeignet ist. Aufgrund der bereits angesprochenen Problematik der notwendigen Größe der Cluster wurde die schnelle GFN-xTB-Methode^[173] der *Grimme*-Gruppe gewählt.* Als Testsystem sollte hier die auf Seite 55 angesprochene Bipyridinverbindung **26** zum Einsatz kommen. Diese zeigt ein vergleichbares Adsorptionsverhalten zu dem der bereits in Abschnitt 5.4.1 ausführlich untersuchten größeren Verbindung **23**, ist aufgrund der kürzeren Alkoxyketten allerdings einfacher zu berechnen. Anders als bei den Carbonsäureverbindungen aus Kapitel 4 sind bei Verbindung **26** maßgeblich die intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen strukturbestimmend für das Adsorptionsverhalten. Stärkere Wechselwirkungen, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, gibt es nicht, sodass diese Effekte außer acht gelassen werden können.



26

Abbildung 10.1: Strukturformel von **26**.

10.1.1 2×2 -Cluster

Im ersten Test wurde ein 2×2 -Cluster der Verbindung **26** über einer einzelnen Graphenlage, die, um der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs gerecht zu werden, am Rand mit Wasserstoffatomen abgesättigt wurde,

* Die Rechnungen zum freien Clustermodell sind zu einem frühen Zeitpunkt der Promotionsphase durchgeführt worden, sodass hier noch die erste Version von GFN-xTB zum Einsatz kam. Die in den vorherigen Kapiteln gezeigten Strukturen basieren dagegen auf GFN2-xTB.^[102]

positioniert.* Für die Startstruktur wurde die prinzipielle Verzahnung der 4,4'-Bis(trialkyloxybenzyl)-substituierten 2,2'-Bipyridinliganden nachgebildet, wie sie auch deutlich im STM-Bild von Verbindung **23** (Abbildung 5.12) zu sehen war. Wie bereits beim Vergleich zwischen den verschiedenen substituierten Bipyridinliganden (Kapitel 5) festgestellt, ist das Substitutionsmuster ausschlaggebend für die mögliche Verzahnung und damit auch für das resultierende Oberflächenmuster. Während eine „falsche“ Verzahnung in der Startstruktur im Zuge der Strukturoptimierung nicht mehr korrigiert werden kann, ist die genaue Ausrichtung der Ketten auf der Oberfläche weniger wichtig, weshalb es nicht zwingend erforderlich ist, die Ketten in der Startstruktur äquidistant und exakt parallel zueinander auszurichten (Abbildung 10.2a).

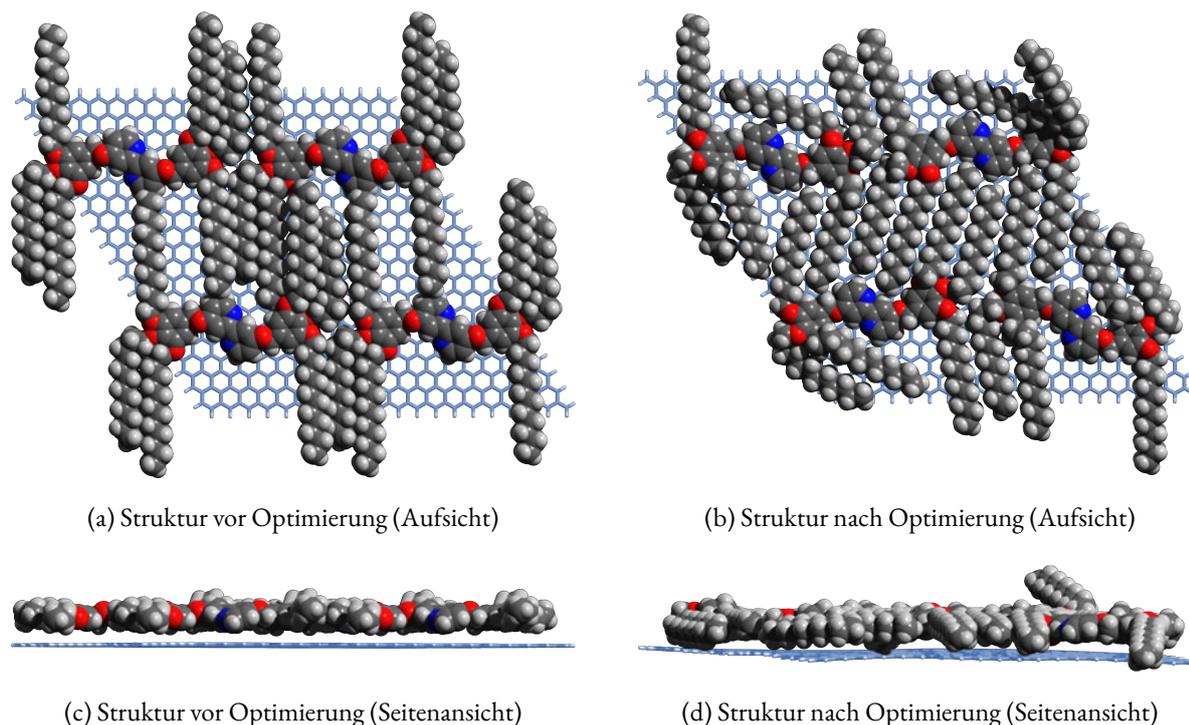


Abbildung 10.2: Ein 2×2 -Cluster der Verbindung **26** über einer abgesättigten Graphenschicht, welche für einen höheren Kontrast blau eingefärbt und nicht im Kalottenmodell gehalten ist. 1 960 Atome; Konvergenz in 1 354 Optimierungsschritten.

Damit die Rechenzeit akzeptabel bleibt, wurde eine einfache und zudem „zu kleine“ Graphenlage verwendet, deren Ausdehnung geringer als die Ausdehnung des Adsorbatclusters ist (vgl. Abbildung 10.2a). Der dabei auftretende Überhang der Ketten wurde in Kauf genommen, da die äußeren Ketten ohne Verzahnung ohnehin nicht das Strukturmotiv aus dem STM-Bild nachbilden können. Das Ergebnis der Optimierung dieser Ketten besitzt in Hinblick auf die Interpretation des experimentellen STM-Bildes keinerlei Relevanz, da es diese „Rand“ketten innerhalb des 2D-Kristalls, den wir beobachten und simulieren

* Bei der geringen Größe der Graphenschicht verliert das Kohlenstoffgerüst durch die Absättigung mit Wasserstoff typische Eigenschaften von Graphen, wie beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit. Obwohl die Verwendung des Wortes „Graphen“ für das resultierende Kohlenstoffgerüst damit problematisch ist, wird diese Vokabel der Einfachheit beibehalten.

wollen, nicht gibt. Wie später festgestellt wurde, verschlechtern diese am Rand liegenden, unverzahnten Alkoxyketten durch ihre strukturelle Freiheit die Konvergenz der Optimierung signifikant.

Wie in der Abbildung 10.2 zu sehen ist, wurde die Struktur in den 1354 Optimierungsschritten deutlich verändert: Die großen Lücken, die in der Startstruktur zwischen den Ketten liegen, wurden geschlossen, indem die Ketten, die im Zentrum des 2×2 -Clusters liegen, sich weitgehend parallel und äquidistant angeordnet haben, so wie es in den experimentellen STM-Bildern auch immer zu beobachten war. Dazu wurde sogar die zentrale Bipyridineinheit eines jeden Liganden auf der Oberfläche gedreht. Alle anderen Alkoxyketten ohne direkte Nachbarketten von beiden Seiten zeigen Anordnungen, wie sie im Experiment nicht sichtbar wären. Dies ist zum einen der zu kleinen Graphenlage, zum anderen den fehlenden intermolekularen Wechselwirkungen in der Adsorbatschicht geschuldet. Artefakte, hervorgerufen durch die kleine Graphenschicht, treten insbesondere dort auf, wo die Ketten in der Startstruktur in voller Länge über die Graphenlage hinausragen. Diese Ketten richten sich also so aus, dass sie möglichst viel Kontakt zu der Graphenlage bekommen. Bei der Alkoxykette in der rechten oberen Ecke ist dies nicht möglich, sodass diese Kette, aufgrund der fehlenden van-der-Waals-Wechselwirkungen zu dem an dieser Stelle nicht unterliegenden Substrat, nach oben zeigen kann und somit nicht in der Ebene der restlichen Adsorbatmoleküle liegt (vgl. Abbildung 10.2d).

Ein weiteres in der Seitenansicht deutlich erkennbares Artefakt ist die stark verzerrte Graphenlage nach der Optimierung. Auch dies würde im Experiment nicht auftreten, da die weiteren Graphenschichten im Festkörper die oberste Lage stabilisieren.

10.1.2 3×3 -Cluster

Im nächsten Schritt sollte das Modell verbessert werden. Es wurde schnell ersichtlich, dass die Alkoxyketten, die nicht einer direkten Verzahnung mit Nachbarmolekülen unterliegen, eine nicht dem Experiment entsprechende Orientierung auf der Oberfläche einnehmen. Sie sind also störend für das Modell. Weiterhin sollten keine Ketten über den Rand der Oberfläche herausragen, da diese zur verbleibenden Oberfläche hin optimiert werden und so eventuell die Struktur verzerren. Aus dem 2×2 -Modell lässt sich zudem kein vollständiges Molekül ohne Randeffekte extrahieren. Rückschlüsse auf die im Experiment beobachtete Oberflächenparkettierung erlaubt das Modell daher nicht.

Für das neue Modell habe ich mich also dazu entschlossen, die am Rand des freien Clusters liegenden Alkoxyketten, die nicht unmittelbar mit benachbarten Dodecyloxyketten verzahnen können, zu entfernen und durch Methoxygruppen zu ersetzen. Dies verringert nicht nur die Anzahl der Optimierungsschritte, sondern reduziert auch die Rechenzeit pro Optimierungsschritt, da weniger Elektronen und Basisfunktionen berücksichtigt werden müssen. Das Ergebnis verliert gleichzeitig nicht an Aussagekraft, da nur die für den 2D-Kristall nicht relevanten äußeren Ketten wegfallen. Gleichzeitig bin ich auf ein 3×3 Adsorbatmoleküle großes Modell umgestiegen, bei dem ein vollständiges und intaktes Adsorbatmolekül

in der Mitte liegt (blau hervorgehoben in Abbildung 10.3a). Dies sollte im Idealfall eine Konformation besitzen, die der experimentellen Beobachtung am nächsten kommt. Schwächere van-der-Waals-Wechselwirkungen zu weiter entfernten Molekülen und auch in Richtung weiterer Graphenlagen werden nicht berücksichtigt. Die umgebenen acht Moleküle sollen der Verzahnung und Stabilisierung des Moleküls auf der Graphenschicht dienen, werden aber bei der Interpretation des experimentellen Bildes nur zur Ermittlung des Gitterparameters herangezogen. Nach der Optimierung soll das zentrale Molekül extrahiert und periodisch wiederholt werden.

Das hier gezeigte Modell könnte noch weiter reduziert werden, indem die beiden Moleküle, die nicht in unmittelbarer Nachbarschaft des zentralen Moleküls liegen bzw. die keine direkten Berührungspunkte mit diesem haben (also das obere linke und das untere rechte Molekül in Abbildung 10.3a), außer Acht gelassen werden. Dementsprechend müsste jeweils die äußere Alkoxykette der beiden äußeren Moleküle der mittleren Reihe durch eine Methoxygruppe ersetzt werden. Ich habe mich jedoch dagegen entschieden, da die stark beschnittenen angesprochenen Moleküle (oben links, unten rechts) mit jeweils nur einer Dodecyloxygruppe wenige Freiheitsgrade beitragen und somit die Optimierung nur unwesentlich verlangsamen, während die Adsorbatlage weiter stabilisiert wird.

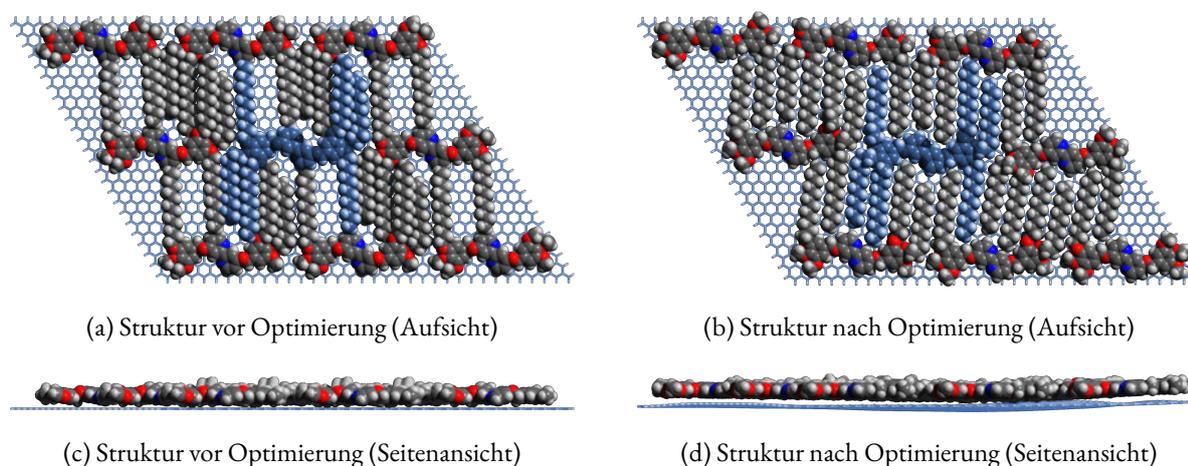


Abbildung 10.3: Ein 3×3 -Cluster der Verbindung **26** über einer abgesättigten Graphenschicht, welche für einen höheren Kontrast blau eingefärbt und nicht im Kalottenmodell gehalten ist. 3 390 Atome; Konvergenz in 466 Optimierungsschritten.

Die Rechnung für das 3×3 -Modell wurde zweimal durchgeführt, wobei beim zweiten Mal die Auslenkung der Graphenlage während der Optimierung durch das Anlegen eines starken harmonischen Potentials eingeschränkt wurde. Dies war nötig, da sich die Graphenlage in der ersten Rechnung ohne Einschränkungen deutlich durchgebogen hat (vgl. Abbildung C.1). Zudem wurde die Rechenzeit auf etwa $2/3$ reduziert und die Anzahl der Optimierungsschritte von 2 380 auf nur 466 Schritte verringert. Das Ergebnis der zweiten Rechnung ist in Abbildung 10.3 gezeigt. Das vollständige mittlere Molekül ist farbig hervorgehoben.

Erneut ist zu erkennen, wie sich die Alkoxyketten überwiegend parallel und äquidistant zueinander anordnen, und die Lücken in der Startstruktur so geschlossen werden. Die Artefakte am Rand treten durch die Substitution der Dodecyloxyketten mit Methoxygruppen nicht mehr auf. Auf den ersten Blick scheint die Struktur des Clusters regelmäßig mit einer gleichmäßigen Verteilung der einzelnen Moleküle zu sein. Beim Nachmessen muss jedoch festgestellt werden, dass die individuellen Rückgrate bis zu 10° gegeneinander verdreht sind (vgl. Tabelle 10.1). Die gesamte Adsorbatlage wurde verglichen mit der Startstruktur leicht im Uhrzeigersinn gegenüber der Graphenlage gedreht (im Mittel um 2.1°).*

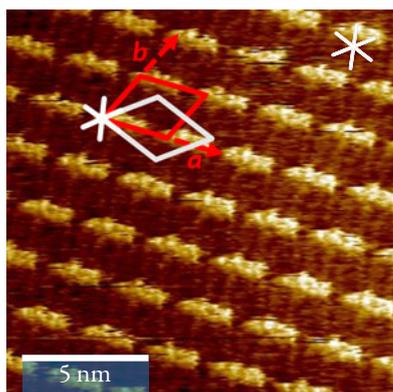
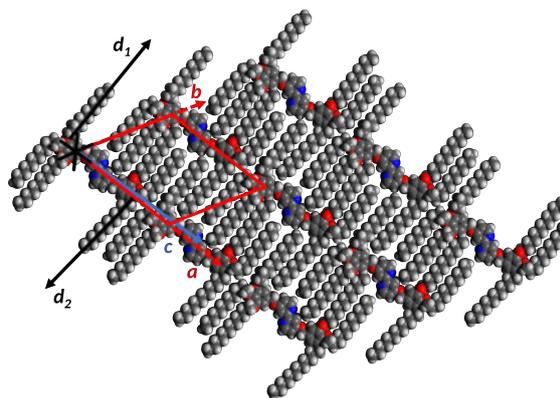
Tabelle 10.1: Vergleich der Rotationen der Rückgrate in Abbildung 10.3b im Vergleich zu der Startstruktur (Abbildung 10.3a). Alle Angaben in Grad. Positive Werte entsprechen einer Drehung im Uhrzeigersinn. Gemessen wurde der Winkel zwischen den geometrischen Mittelpunkten der äußeren Arylsysteme zur Bildhorizontalen, welche einer HOPG-Hauptachse entspricht.

	links	mittig	rechts
obere Reihe	-3.3	5.5	3.5
mittlere Reihe	-4.9	1.5	-1.0
untere Reihe	4.9	-0.5	-0.2

Anders als beim 2×2 -Modell kann hier ein vollständiges Molekül ohne Randartefakte aus der Mitte des Clusters extrahiert und als Grundlage für einen periodischen 2D-Kristall genutzt werden (vgl. Abbildung 10.4b). Um diese Abbildung zu erstellen, mussten Gitterparameter aus dem freien Clustermodell ermittelt werden. Wie schon anhand der verschiedenen Drehungen der Rückgrate auf der Oberfläche zu erkennen (Tabelle 10.1), ist die Verteilung der Moleküle auf der Oberfläche nicht so homogen wie sie auf den ersten Blick scheint. Deshalb wurden für den Gitterparameter in \vec{a} -Achsenrichtung die gemittelten Abstände zwischen den Molekülen in der mittleren Reihe herangezogen und für den Gitterparameter in \vec{b} -Achsenrichtung die mittleren Abstände zwischen der mittleren und der oberen, sowie der unteren und der mittleren Reihe verwendet. Auch der Winkel $\gamma(\vec{a}, \vec{b})$ wurde über mehrere Moleküle gemittelt.

Schon auf den ersten Blick ist in Abbildung 10.4b erkennbar, dass die Abstände zwischen den Ketten nicht ganz perfekt sind. Zudem liegt eine der im Molekül nach unten zeigenden Alkoxyketten schief zu den anderen Alkoxygruppen. Generell sind die Alkoxyketten nicht wie erwartet an den HOPG-Hauptachsen ausgerichtet.^[44] Gegenüber der Orientierung zu Beginn der Optimierung ist hier nur eine leichte Neigung in Richtung der Hauptachsen erkennbar. Im 2×2 -Modell war die Ausrichtung entlang der Hauptachsen von HOPG klarer zu erkennen (vgl. Abbildung 10.2). Verglichen mit den experimentellen Gitterparametern, ist der Winkel $\gamma(\vec{a}, \vec{b})$ um ca. 7° zu klein, wodurch die Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} etwas länger als im Experiment sind. Ganz deutlich fällt zudem auf, dass sich die Gesamtrotation der Adsorbatlage gegenüber der HOPG-Hauptachsen deutlich von der im experimentellen STM-Bild unterscheidet. Dies liegt sicherlich auch zu einem Großteil an der Startstruktur der Optimierung: Um eine Ausrichtung wie im STM-Bild zu erreichen, hätte bereits der gesamte Cluster an Adsorbatmolekülen in der Startstruktur

* Obere Reihe: 1.5° ; mittlere Reihe: 2.8° ; untere Reihe: 1.9° .

(a) STM-Bild von **26**.

(b) periodische Oberflächenparkettierung extrahiert und erweitert aus dem freien 3×3-Clustermodell.

Abbildung 10.4: (a) STM-Bild von Bipyridin **26**. $15.4 \times 15.4 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen an der PHO/HOPG-Grenzfläche mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.8 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 50 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (2.7 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (2.3 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (65 \pm 2)^\circ$. In Rot dargestellt ist die experimentelle Zelle; in Grau die aus der Rechnung.

(b) Das optimierte mittlere Molekül aus dem 3×3-Cluster von **26** (Abbildung 10.3b) periodisch wiederholt. Gitterparameter Modell: $a = 2.7982 \text{ nm}$, $b = 2.4609 \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = 58.5^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{c}) = 3^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = 30^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{d}_2) = -96^\circ$.

weiter gedreht werden müssen. Für eine Drehung durch den Strukturoptimierungsalgorithmus wäre die zu überwindende Potentialbarriere viel zu groß.

10.1.3 Fazit zum freien Clustermodell

Wie bereits in den allgemeinen Diskussionen zu dem freien Clustermodell (vgl. Abschnitt 8.1.1) vorhergesehen, ist dieses Modell nur sehr eingeschränkt für die Modellierung von Adsorbatlagen organischer Moleküle auf Festkörpern geeignet. Es sind große Systeme mit mindestens 3×3 Adsorbatmolekülen nötig, um selbst vergleichsweise einfache Oberflächenparkettierungen mit nur einem Molekül in der Einheitszelle zu simulieren. Unverzahnte, flexible Alkoxyketten am Rand müssen entfernt werden und wegen des Rechenaufwands eine sehr kleine Graphenschicht genutzt werden. Durch die geringe Ausdehnung werden nicht alle Wechselwirkungen erfasst. In einer unendlich ausgedehnten bzw. über den Wechselwirkungsradius hinausgehende Graphenlage gibt es nur zwei chemisch verschiedene Kohlenstoffatome. Umgekehrt gibt es (unendlich) viele chemisch äquivalente Positionen, auf denen ein Adsorbatmolekül sitzen darf, um dieselbe Adsorptionsenergie zu haben. Durch die minimale Ausdehnung der Graphenlage in dieser Rechnung, weit geringer als der Wechselwirkungsradius von van-der-Waals-Wechselwirkungen, erhält ein Molekül bei Translation um eine oder mehrere Grapheneinheitenzellen eine andere Energie. Schematisch ist dies in Abbildung 10.5 verdeutlicht: Eine Translation eines Moleküls (bzw. hier eines einzelnen Punktes/Atoms) über eine eigentlich äquivalente Position in der Graphenlage berücksichtigt nicht

zwingend die gleiche Menge an Adsorptionswechselwirkung. Die Vergleichbarkeit zweier Rechnungen ist so quasi unmöglich.

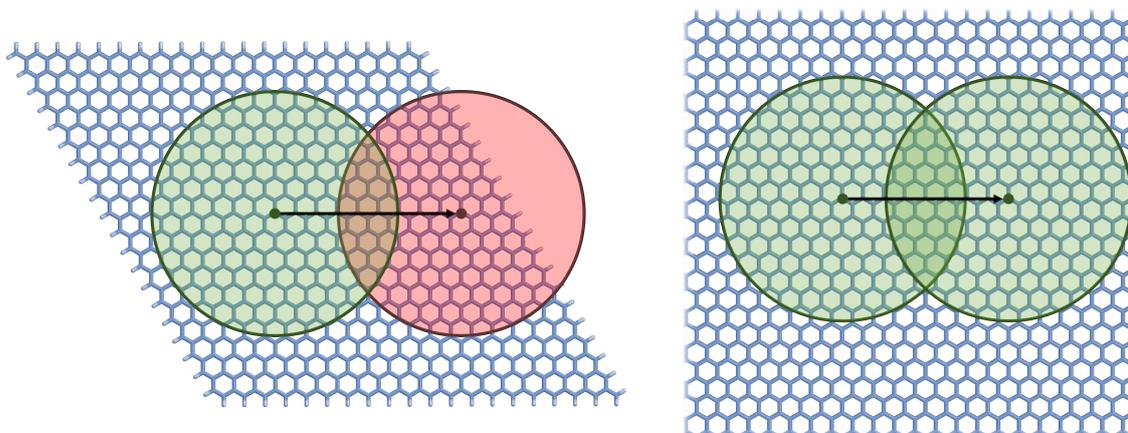


Abbildung 10.5: Vergleich der berücksichtigten van-der-Waals-Wechselwirkungen im freien Clustermodell (links) im Vergleich zu einer ausreichend bzw. durch periodische Randbedingungen „unendlich“ großen Graphenlage (rechts). Eine Verschiebung eines Atoms im freien Clustermodell zu nah an den Rand führt zu nicht berücksichtigten Wechselwirkungen. Eine Vergleichbarkeit zweier Rechnungen ist so kaum möglich. (Die Kreise sollen den hier zur Übersichtlichkeit bewusst zu klein dargestellten Wechselwirkungsradius veranschaulichen.)

Weitere Schwierigkeiten liegen in den auftretenden Randeffekten, die sich insbesondere bei unverzahnten Alkoxyketten zeigen, die ohne benachbarte Moleküle zu viele Freiheitsgrade auf der Oberfläche besitzen. Systeme mit vielen Alkoxyketten sind generell herausfordernd für computergestützte Strukturoptimierungen. Weiterhin ließen die resultierenden Strukturdaten keine klare Bestimmung eines Gitterparameters zu, sodass über verschiedene Abstände gemittelt werden musste.

Es lässt sich festhalten, dass dieses Modell eine in nahezu allen Molekülquantenchemieprogrammen umsetzbare Möglichkeit bietet, um mit schnellen Methoden eine grobe Struktur(vor)optimierung durchzuführen. Zur Berechnung geordneter Monolagen ist das freie Clustermodell jedoch ungeeignet.

10.2 Der Kraftfeldansatz:

Separation von Adsorbat und Substrat

Aufgrund der angesprochenen Mängel des freien Clustermodells für unser System wurde ein neues Modell benötigt, welches Graphit in der Strukturoptimierung eines Adsorbat-Substrat-Systems darstellen kann, ohne die zuvor angesprochenen Probleme des freien Clustermodells aufzuweisen, aber gleichzeitig die Vorteile von periodischen Randbedingungen trotz eventueller Inkommensurabilität zwischen den Gitterparametern Substrat und Adsorbat (vgl. Abschnitt 8.1.2) nutzen kann.

Um ein solches Modell zu entwickeln, habe ich mich gefragt, welche Rolle das Graphit überhaupt spielt: Im Wesentlichen dient es dazu, das Adsorbatmolekül (bzw. die Adsorbatmoleküle) und insbesondere dessen lange Alkoxyketten in einer möglichst ebenen Adsorbatschicht zu halten. Aus der Strukturoptimierung eines einzelnen Moleküls in der Gasphase, bzw. eines kleinen Molekülclusters, resultiert keine planare Struktur.*

Die Wechselwirkungsenergie zwischen Adsorbat und Substrat E_{ads} ergibt sich innerhalb der gewählten Methode als:

$$E_{\text{ads}} = E(\text{Adsorbat} + \text{Substrat}) - E(\text{Adsorbat}) - E(\text{Substrat}) \quad (10.1)$$

Die Berechnung von $E(\text{Adsorbat} + \text{Substrat})$ ist mit einer hochwertigen Rechenmethodik aufgrund der mit der Größe unserer Adsorbatmoleküle verbundenen Systemgröße nicht in angemessener Rechenzeit realisierbar. Die Einzelsysteme des Adsorbats und des Substrats ($E(\text{Adsorbat})$ bzw. $E(\text{Substrat})$) lassen sich für unsere Systeme dagegen noch vergleichsweise schnell berechnen.

Für die Physisorption von organischen Molekülen an Graphit sind hauptsächlich van-der-Waals-Wechselwirkungen ausschlaggebend.^[132] Werden diese van-der-Waals-Wechselwirkungen durch ein Kraftfeld simuliert und gleichzeitig weitere Wechselwirkungen vernachlässigt, kann Gleichung 10.1 umgeschrieben werden und die Wellenfunktionen von Adsorbat und Substrat getrennt voneinander betrachtet werden. Somit kann das Gesamtsystem in drei Beiträge unterteilt werden, die separat betrachtet werden können:

$$\begin{aligned} E(\text{Adsorbat} + \text{Substrat}) &= E(\text{Adsorbat}) + E_{\text{ads}} + E(\text{Substrat}) \\ \widehat{H}_{\text{ges}} &= \widehat{H}(\text{Adsorbat}) + \widehat{H}^{\text{vdW}}(\text{A-S}) + \widehat{H}(\text{Substrat}) \end{aligned} \quad (10.2)$$

Die Adsorbatschicht kann mit einer beliebigen quantenchemischen Methode behandelt werden. Intra- und durch periodische Randbedingungen auch intermolekulare Wechselwirkungen werden innerhalb der Adsorbatschicht durch die gewählte Methode ($\widehat{H}(\text{Adsorbat})$) abgedeckt. Der Einfluss des unterliegenden Graphits auf die Adsorbatschicht ($\widehat{H}^{\text{vdW}}(\text{A-S})$) soll durch ein geeignetes van-der-Waals-Kraftfeld

* Dies wurde überprüft durch Optimierung eines 2×2 -Clusters von Adsorbatmolekülen in der Gasphase ohne Graphenschicht: Die planare Anordnung wird aufgebrochen und die Alkoxyketten ordnen sich teilweise übereinander an, um so inter- und intramolekulare Wechselwirkungen zu vergrößern.

berücksichtigt werden. Hier gehe ich näherungsweise davon aus, dass die Struktur des Festkörpers an der Grenzfläche unverändert bleibt. Die Wechselwirkung wirkt sich also nur einseitig auf die Adsorbatmoleküle aus, nicht aber auf das Substrat.* Durch die Trennung von \widehat{H} (Adsorbat) und \widehat{H}^{vdW} (A-S) können die Gitterparameter des Adsorbats von denen des Substrats entkoppelt werden.

Da die Graphenlage nicht optimiert wird und \widehat{H}^{vdW} (A-S) nur einseitig auf das Adsorbat wirken soll, bleibt die Energie und Struktur der Graphenlage über die gesamte Optimierung hinweg konstant. Im Prinzip muss die Energie nur ein einziges Mal für die gesamte Optimierung berechnet und zum Schluss aufaddiert werden, sofern diese überhaupt relevant bzw. gefordert ist.† Da in dieser Arbeit aber zunächst nur die Struktur interessiert, ist dies irrelevant und \widehat{H} (Substrat) wird vernachlässigt.

Der soeben vorgestellte Ansatz orientiert sich am QM/MM-Ansatz, für dessen ursprüngliche Entwicklung *Karplus, Levitt* und *Warshel* 2013 den Nobelpreis in Chemie verliehen bekommen haben.^{[178–180]‡} Auch hier werden große Systeme in zwei Regionen unterteilt, wovon die chemisch interessanten Regionen mit einer „hochwertigen“ quantenchemischen Methode (*Quantum Mechanics* QM) gerechnet werden, während die für das betrachtete Problem chemisch weniger relevanten Teile des Systems mit einer weniger aufwendigen Kraftfeldmethode aus der klassischen Physik (*Molecular Mechanics* MM) simuliert werden. Dies ermöglicht die Berechnung sehr großer Systeme, wie beispielsweise Enzyme, wobei nur das aktive Zentrum mit einer quantenchemischen Methode berechnet wird, und der Rest des Proteins mit einem schnellen Kraftfeld. Für die Berechnung der Grenzregion zwischen QM- und MM-Bereich gibt es verschiedene Modelle, auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden soll. Der QM/MM-Ansatz hat sich vor allem bei der Berechnung größerer Biomoleküle bewährt.^[180]

Auch in dem hier vorgestellten Ansatz wird das Adsorbat-Substrat-System in zwei Teile aufgeteilt: Während die Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbatlage möglichst präzise mit einer hochwertigen Methode erfasst werden sollen („QM-Bereich“), bleibt das Substrat selbst unbeeinflusst von der Adsorbatlage, kann also als statisch angesehen werden. Dies würde in der Analogie zum QM/MM-Ansatz dem weniger wichtigen „MM-Bereich“ entsprechen. Die Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Systemen („Grenzregion“) nehmen wie auch im QM/MM-Ansatz Einfluss auf die Atome im QM-Bereich. Während die Grenzregion im QM/MM-Ansatz möglichst klein gehalten wird, werden hier die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen beiden Regionen vollständig erfasst und nicht nur innerhalb einer kleinen Grenzregion.

* In diesem Fall von einer *Wechselwirkung* zu sprechen, ist wohl nicht ganz korrekt.

† Hier muss allerdings die Größe der Graphenlage beachtet werden: Falls die zweidimensionale Ausdehnung der Einheitszelle von Adsorbat und Substrat verschieden sind, muss die Energie der Graphenzelle auf den Inhalt der Einheitszelle des Adsorbats umgerechnet werden.

‡ Der Nobelpreis wurde für die Entwicklung von Multiskalenmodellen für komplexe chemische Systeme verliehen.

10.2.1 Homogenes Kraftfeld

Entsprechend des eben vorgestellten Ansatzes der Separation von Adsorbat und Substrat gilt es nun einen geeigneten Ausdruck für $\widehat{H}^{\text{vdW}}(\text{A-S})$ zu finden. Um die Moleküle der Adsorbatschicht in einer Ebene zu halten, wäre in erster Näherung auch ein einfaches homogenes Kraftfeld ausreichend, welches im Rahmen dieser Arbeit als Erweiterung zu dem Computerchemiepaket Atomic Simulation Environment (ASE) implementiert wurde. Das Homogene Kraftfeld wirkt nur senkrecht zur Festkörperoberfläche und wirkt nur auf das Adsorbat. Anders als realer Graphit hat es keine vorgegebene Ausdehnung (Gitterparameter). Es ersetzt in der Rechnung das unter der Adsorbatschicht liegende Substrat und eliminiert damit gleichzeitig das Problem, dass in einer periodischen Rechnung die Gitterparameter des Substrates neben denen der Adsorbatlage, die in den von uns beobachteten Oberflächenparkettierungen (meist) inkompatibel zueinander sind, berücksichtigt werden müssen. Folglich können die periodischen Randbedingungen auf der Einheitszelle der Adsorbatlage basierend definiert werden.

Form des Potentials und Implementierung

Das Potential sollte im Idealfall die Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und dem Adsorbat möglichst exakt nachbilden können. Für gemeinsam gerechnete Adsorbat-Substrat-Systeme haben wir in der Vergangenheit mit dem PBE-Funktional mit D3-Korrektur, welches sowohl Graphit als Festkörper als auch organische Systeme ausreichend akkurat beschreibt, gute Erfahrungen gemacht.^[90,141,160] Von den in der Regel genaueren Hybridfunktionalen, wie PBE0 oder B3LYP wurde wegen des damit verbundenen Rechenaufwands Abstand genommen.

Das PBE-D3-Potential eines parallel zu einer Graphenlage ausgerichteten Benzolmoleküls ist in Abhängigkeit vom Oberflächenabstand in Abbildung 10.7 gezeigt. Dieses Potential sollte idealerweise durch das neue Kraftfeld nachgebildet werden. Hier käme zum Beispiel ein entsprechend parametrisiertes anharmonisches Lennard-Jones-Potential in Frage. Anstelle einer aufwendigen Parametrisierung des Lennard-Jones-Potentials wird die Dispersionskorrektur von *Grimme* dem Potential zugrunde gelegt, die bereits C_6 -Parameter für die Elemente von Wasserstoff bis Xenon enthält. Da die D2-Korrektur anders als die neueren Versionen der Dispersionskorrektur keine koordinationszahlabhängigen Koeffizienten enthält, war diese Version schneller zu implementieren.^[131,160,161]

Das homogene auf der D2-Korrektur basierende Kraftfeld wird über ein Calculator-Objekt in das ASE-Paket implementiert, das zunächst den Abstand eines jeden Atoms von der gedachten Graphenlage ermittelt und dann die paarweisen Kräfte und Energien mit Hilfe einer auf der Gleichung 9.28 basierenden modifizierten Variante der D2-Korrektur mit Zero-Damping berechnet.* Um die Rechnung zu beschleunigen, kann das Kraftfeld nur Graphenlagen simulieren, die in der xy -Ebene liegen, sodass nur mit z -Koordinaten gerechnet werden muss und keine tatsächlichen Abstandsvektoren berechnet werden müssen.

* Quellcode in Anhang D.2.

Der Abstand R_{ij} aus Gleichung 9.28 ist dementsprechend die z -Koordinate eines Atoms der Adsorbatlage abzüglich der Lage des Kraftfeldes, der gedachten z -Position der Graphenlage im Raum, R_i^z . Die C_6^{ij} -Koeffizienten enthalten als einen Anteil immer den Kohlenstoffkoeffizienten C_6^{Ci} . In der Summe der van-der-Waals-Radien R_r ist immer der Radius des Kohlenstoffs einer der beiden Summanden. Die Doppelsumme der Gleichung 9.28 wird zu einer einfachen Summe über alle Atome in der Adsorbatschicht:

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{\text{At}}} \frac{C_6^{Ci}}{(R_i^z)^6} f_{\text{damp}}(R_i^z) \quad (10.3)$$

Die Kraft auf ein Atom ergibt sich aus der Ableitung des Summanden

$$F_{\text{disp}}^i = -s_6 \frac{C_6^{Ci}}{(R_i^z)^6} \left(\frac{6}{R_i^z} f_{\text{damp}}(R_i^z) - f'_{\text{damp}}(R_i^z) \right) \quad (10.4)$$

mit f'_{damp} als Ableitung der Dämpfungsfunktion f_{damp} (Gleichung 9.30):

$$f'_{\text{damp}} = \frac{d}{2R_r (\cosh(d - (dR_i^z R_r^{-1})) + 1)} \quad (10.5)$$

Die berechneten Kräfte und die Energie des Homogenen Kraftfeldes $\widehat{H}^{\text{vdW}}(\text{A-S})$ dürfen nicht für sich alleine verwendet werden, sondern nur in Kombination mit einem weiteren in ASE implementierten Calculator-Objekt, wie zum Beispiel dem GPAW-Calculator, der mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie die Energie und Kräfte für das Adsorbatmolekül $\widehat{H}(\text{Adsorbat})$ unter periodischen Randbedingungen berechnen kann. Durch Verkettung von Calculator-Objekten wird die Berechnung des Homogenen Kraftfeldes im Anschluss an die Rechnungen der anderen Calculator-Objekte, hier der D3-Calculator und der GPAW-Calculator für $\widehat{H}(\text{Adsorbat})$, durchgeführt. F_{disp}^i wird dann der z -Komponente des Kraftvektors des Atoms i hinzuaddiert, während die aufsummierte Wechselwirkungsenergie E_{disp} als Korrekturterm der Gesamtenergie zugeschlagen wird.

In Abbildung 10.6 ist exemplarisch der Verlauf des Potentials zwischen zwei Kohlenstoffatomen und dessen erste Ableitung, die Kraft, die auf die Atome wirkt, gezeigt. Anders als bei der tatsächlichen Wechselwirkung zwischen dem Graphit und dem Adsorbat, gibt es hier keinen repulsiven Anteil, lediglich die Dämpfungsfunktion, die die attraktive Kraft für kleine Abstände auf null dämpft. Dies liegt daran, dass die Dispersionskorrekturen von *Grimme* nur zur Korrektur der unterschätzten Dispersion in den gängigen Dichtefunktionalen, nicht aber zur Berechnung der vollen Wechselwirkung gedacht ist. Die bei kleinen Abständen auftretende Pauli-Repulsion wird daher gar nicht berücksichtigt.

Der Verlauf der D2-Korrektur ist ebenfalls in Abbildung 10.7 mit zwei verschiedenen s_6 -Parametern gezeigt. Dabei fällt auf, dass das Minimum in beiden Fällen verschoben ist und die Funktion bei größeren Abständen nicht steil genug abfällt. Bei kleinen Abständen ist das Potential nicht repulsiv. Für $s_6 = 1.0$ ist

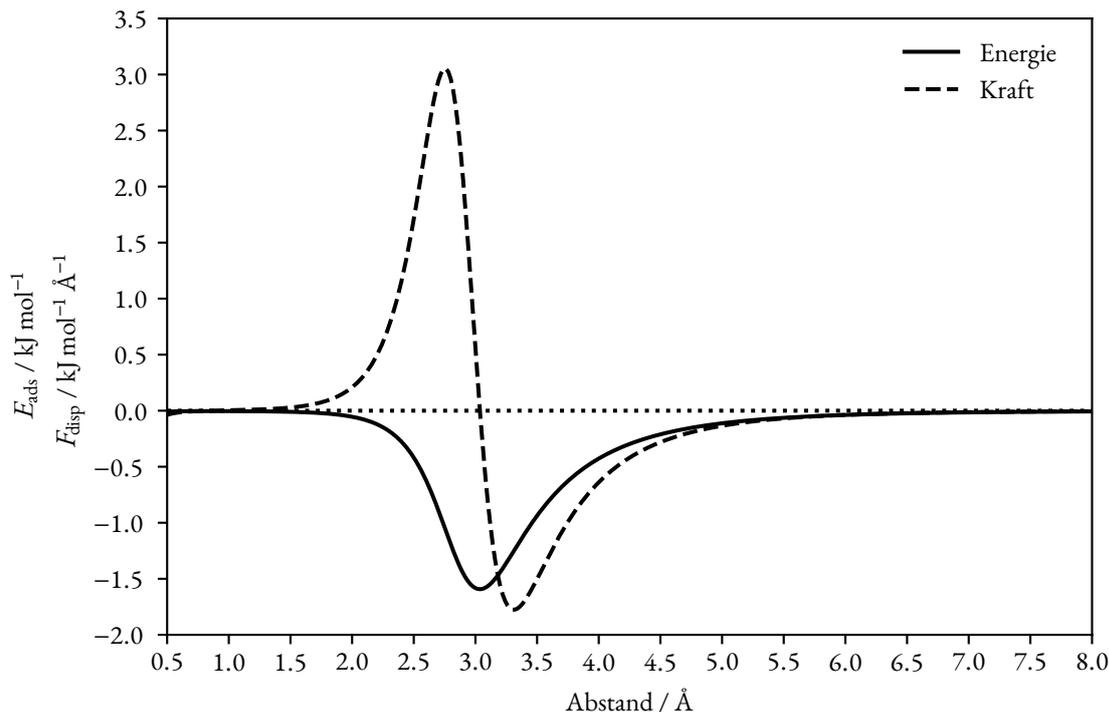


Abbildung 10.6: Verlauf des D2-Potentials (C-C) und dessen erste Ableitung, der Kraft, die auf eines der Atome wirkt; $s_G = 1.0$; $d = 20.0$

das Potential nicht attraktiv genug. Abbildung 10.7 zeigt auch die DFT-Potentialkurve sowie die isolierte Kurve der D3-Dispersionskorrektur, welche zusammen den Verlauf der PBE-D3-Potentialkurve bilden. Das auf D2 basierende homogene Kraftfeld kann also niemals den exakten Verlauf des kombinierten PBE-D3-Potentials nachbilden, da immer der Bestandteil des Dichtefunktionals fehlt.

Damit das Homogene Kraftfeld, das auf das D2-Potential setzt, die gleiche Tiefe erreicht wie die PBE-D3-Potentialkurve, wurde der empirische, eigentlich funktionalabhängige s_G -Parameter als systemabhängigen Skalierungsparameter verwendet. Den empirischen Parameter für die Dämpfungsfunktion blieb unverändert bei der Empfehlung der Originalpublikation ($d = 20$).^[131] In Abbildung 10.7 ist zu sehen, wie mit $s_G = 2.9$ für das Potential zwischen Benzol und einer Graphenlage die gleiche Potentialtiefe wie in der PBE-D3-Wechselwirkungskurve erreicht werden kann. In dem Homogenen Kraftfeld wird für jedes Atom der Adsorbatlage nur eine einzige Adsorbat-„Graphenkohlenstoff“-Wechselwirkung berechnet. Die DFT-Rechnung berücksichtigt dagegen die Wechselwirkung zu allen Kohlenstoffatomen der Graphenlage innerhalb des Grenzradius. Dies versucht mein Ansatz durch einen höheren Skalierungsfaktor auszugleichen. Es bleibt zu beachten, dass der Skalierungsparameter s_G zwar nicht mehr funktionalabhängig dafür aber systemabhängig ist – hier zugeschnitten auf die Adsorption von Benzol auf Graphen.

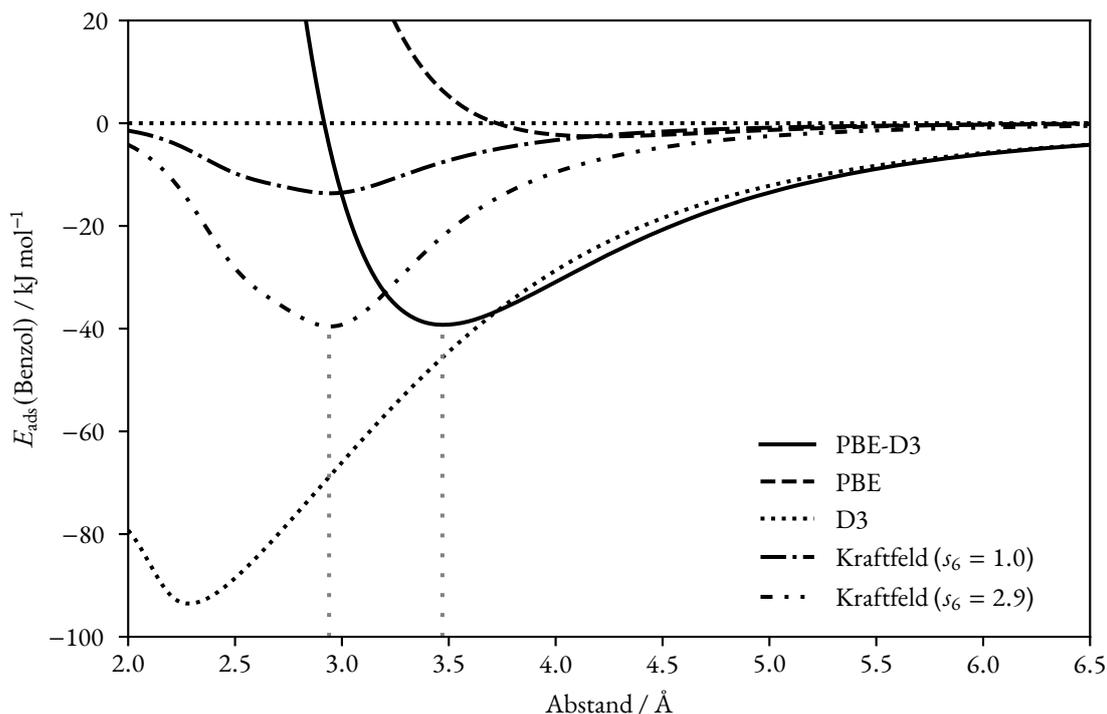


Abbildung 10.7: Der Vergleich der PBE-D3-Potentialkurve (PW 550 eV) der Adsorption eines Benzolmoleküls an einer Graphenschicht mit der Korrektur, wie sie im Homogenen Kraftfeld auf D2-Basis, berechnet wird. Die Positionierung des Benzolmoleküls über der Graphenlage ist in Abbildung C.2 gezeigt. Einzelpunkte wurden im Abstand von 0.1 Å berechnet und als interpolierte Kurve dargestellt.

Testrechnung

Um das neue homogene Potential zu testen, wurde wieder die Verbindung **26** gewählt, wobei aufgrund der Verwendung von periodischen Randbedingungen ein einzelnes Molekül für die Strukturoptimierung der Adsorbatschicht ausreichend ist. Die Konformation von **26** in der Startstruktur ist identisch zu der, die im freien Clustermodell verwendet wurde. Auch die Abstände zwischen den Adsorbatmolekülen sind identisch, da die periodischen Randbedingungen entsprechend den Gitterparametern gewählt wurden, die auch genutzt wurden, um die 2×2- bzw. 3×3-Cluster in Abschnitt 10.1 zu erstellen.*

Eine Strukturoptimierung wurde mit PBE-D3//dzp unter periodischen Randbedingungen mit dem zugeschalteten Homogenen Kraftfeld durchgeführt. Dabei wurden die vorgegebenen Gitterparameter nicht optimiert. Die Wahl der kleinen LCAO-Basis war nötig, um die bei dieser flexiblen Struktur hohe Anzahl von Optimierungsschritten in einer annehmbaren Rechenzeit bewältigen zu können. Zum Vergleich wurde eine reine PBE-D3//dzp-Rechnung ohne Kraftfeld durchgeführt, bei der eine Graphenlage explizit berücksichtigt wurde. Wie in der Rechnung mit GFN-xTB aus Abschnitt 10.1 wurde diese während der Strukturoptimierung festgehalten. Des Weiteren wurde bei den Kohlenstoffatomen der Graphenlage mit

* Die Parameter ($a = 27.368$; $b = 24.883$; $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = 60^\circ$) wurden so gewählt, dass diese kommensurabel zu denen von Graphen sind, sodass leicht eine Vergleichsrechnung mit PBE-D3 durchgeführt werden konnte.

einer Minimalbasis (sz) gearbeitet, um die Rechenzeit zu reduzieren. Da die Gitterparameter der Adsorbatlage so gewählt wurden, dass diese zum Graphen passen, konnte das Gesamtsystem mit periodischen Randbedingungen in zwei Dimensionen gerechnet werden.

In Abbildung 10.8 ist der Vergleich zwischen der nicht optimierten Struktur von Verbindung **26** mit der durch das homogene D2-basierte Kraftfeld bzw. der durch mit expliziter Graphenlage optimierten Struktur zu sehen. Wie aus den Abbildungen 10.8b und 10.8e ersichtlich wird, sind die Alkoxyketten nach der Optimierung sehr viel gleichmäßiger angeordnet als in der nicht optimierten Struktur (Abbildung 10.8a und 10.8d) – ein Effekt, der auch schon in den Strukturoptimierungen des freien Clustermodells beobachtet werden konnte. Verantwortlich für diese Anordnung der Ketten sind die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in der Adsorbatlage – hier durch die periodischen Randbedingungen in \widehat{H} (Adsorbat) berücksichtigt. Das Homogene Kraftfeld sorgt lediglich dafür, dass die Ketten in einer Ebene bleiben, bewirkt aber keine Kräfte parallel zum Substrat. Die Wirkung des Kraftfeldes in Richtung der gedachten Graphenlage, deren Position in Abbildung 10.8 durch eine blaue Linie gekennzeichnet ist, wird in den Seitenansichten (Abbildung 10.8d und 10.8e) ganz besonders deutlich: Der Abstand des Moleküls von dem Ursprung des Potentials (mittlerer „Graphen“-Kohlenstoff(Adsorbat)-Abstand) wird von 4.89 Å in 884 Optimierungsschritten auf nur 3.22 Å verringert. In der Seitenansicht der optimierten Struktur (Abbildung 10.8e) befinden sich einige wenige Atome sehr nah an der durch das Potential dargestellten Graphenschicht, was auf das Fehlen eines repulsiven Anteils im Potential zurückzuführen ist. Verbessert werden kann dieses Verhalten entweder durch Ersetzen der Dämpfungsfunktion durch eine physikalisch sinnvolle repulsive Funktion (vgl. Abschnitt 9.5) oder durch die Wahl größerer s_6 -Skalierungsparameter. Die zweite Methode führt zu einem steileren, wenngleich immer noch nicht repulsiven, Potential und somit insgesamt zu einer „planarerer“ Struktur. Da dies das Minimum artifiziell herabsetzt und auch den restlichen Verlauf des Potentials beeinflusst, ist davon aber abzusehen.

Zum Vergleich ist in den Abbildungen 10.8c und 10.8f das Ergebnis der Optimierung mit PBE-D3 und expliziter Graphenlage gezeigt. Hier beträgt der mittlere Abstand von Graphen zu den Kohlenstoffatomen des Adsorbats 3.02 Å. Anders als nach den Potentialkurven von Benzol über Graphen (Abbildung 10.7) zu erwarten wäre, ist der Minimumsabstand in der DFT-Rechnung also geringer. Hier liegt der Grund sicherlich bei der Verwendung der kleinen Basissätze.

Die Ausrichtung der Alkoxygruppen ist in der optimierten Kraftfeld- und der DFT-D3-Rechnung mit expliziter Graphenlage ähnlich, wenngleich nicht identisch. Dies unterstreicht einmal mehr, dass die Oberflächenparkettierung von intermolekularen Wechselwirkungen *innerhalb* der Adsorbatlage dominiert wird, die in beiden Rechnungen auf PBE-D3 basieren. Durch die fehlenden Wechselwirkungen, hervorgerufen durch die Symmetrie des Graphits, sind die Ketten in Abbildung 10.8b sehr geradlinig ausgerichtet. Die Struktur entstand basierend auf intermolekularen Wechselwirkungen der verzahnenden Adsorbatmolekülen untereinander. Im Falle der Optimierung mit expliziter Graphenlage wirken inhomogene Kräfte auf die Adsorbatstruktur, basierend auf dem tatsächlichen Abstand zu den individuellen Kohlenstoffatomen in der Substratschicht. Dies erklärt den leicht verschiedenen Verlauf der Optimierung.

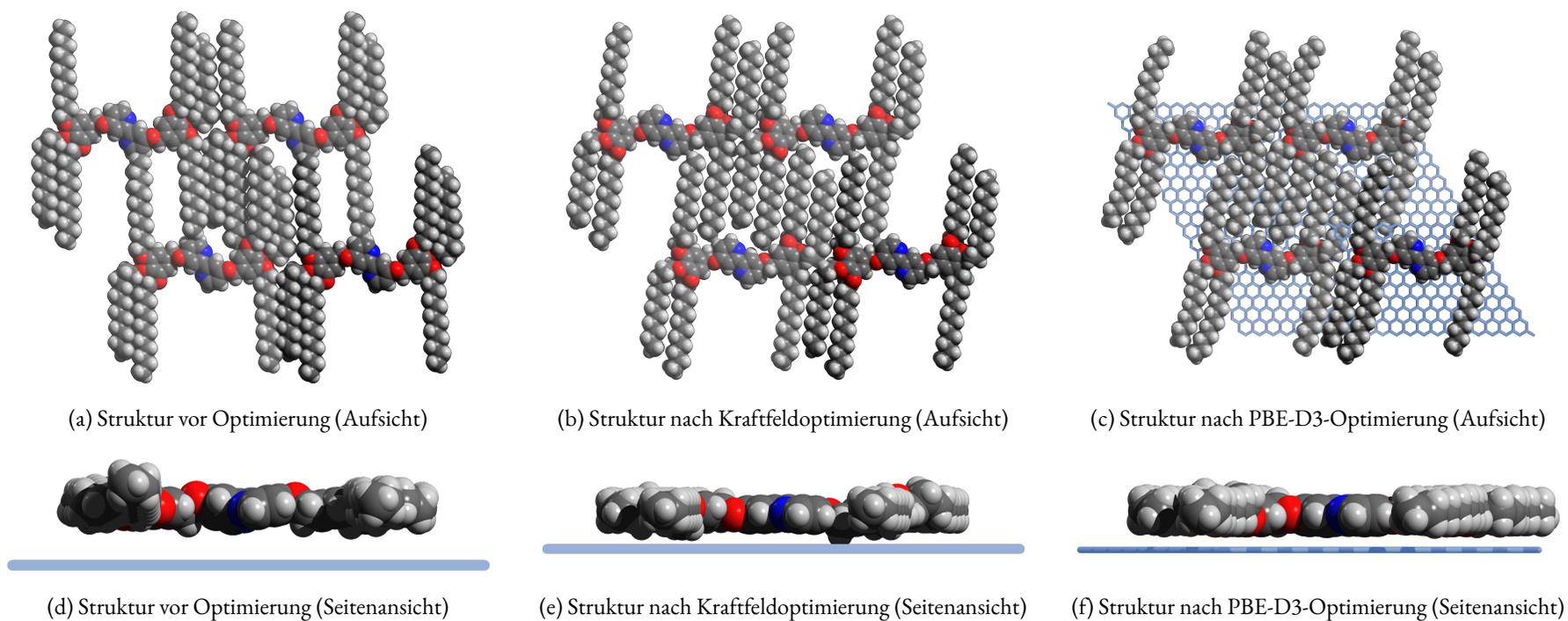


Abbildung 10.8: Strukturoptimierung der Verbindung **26** mit dem Homogenen Kraftfeld (b & e) sowie mit PBE-D3//dzp über einer festgehaltenen Graphenschicht mit Minimalbasis (sz) (c & f). Die Graphenschicht ist für einen höheren Kontrast blau eingefärbt und nicht im Kalottenmodell gehalten, während die Position der theoretischen Graphenlage im Kraftfeldmodell durch eine blaue Linie gekennzeichnet ist. Die tatsächlich unter periodischen Randbedingungen gerechnete Einheitszelle (Kraftfeld: 270 Atome; mit expliziter Graphenlage: 490 Atome) ist in der Aufsicht in satteren Farben dargestellt, während die zur besseren Sichtbarkeit der Verzahnung wiederholten Zellen blasser dargestellt sind.

Fazit zum Homogenen Kraftfeld

Wie die Testrechnung gezeigt hat, ist ein einfaches homogenes Potential ausreichend für schnelle Strukturoptimierungen mit sinnvollen Ergebnissen. Von der reinen DFT-D3-Optimierung mit expliziter Graphenlage abweichende Strukturdaten, wie die leicht andere Orientierung der Ketten, lassen sich vollständig mit der Homogenität des Potentials und dessen Verlauf (Gleichung 10.3) erklären.

Gegenüber dem freien Clustermodell (Abschnitt 10.1) werden signifikant bessere Strukturen ohne Randartefakte bei gleichzeitig kleinerer Modellgröße erreicht. Da die Kohlenstoffatome der Oberfläche nicht mehr explizit berücksichtigt werden, wird die Anforderungen an benötigter Rechenzeit und an die Größe des Arbeitsspeichers deutlich reduziert. Durch die periodischen Randbedingungen müssen auch nur noch die Adsorbatmoleküle einer einzigen Einheitszelle explizit berücksichtigt werden, was gegenüber dem freien Clustermodell zu deutlich kleineren Systemen führt.*

Zudem wäre es denkbar, die Zellparameter der Adsorbatschicht unabhängig vom Substrat zu optimieren. Die Kräfte in z -Richtung durch das Potential spielen für die relevanten Gitterparameter in x y -Richtung keine Rolle, welche alleine durch die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen aus dem PBE-D3-Anteil der Optimierung definiert werden.

Das gewählte D2-Potential ist hier jedoch nicht optimal, da es nur als Korrekturterm für die unterschätzte Dispersionsenergie in der Dichtefunktionaltheorie konzipiert wurde. Die Form des Potentials entspricht auch nicht der, welche in einer PBE-D3-Vergleichsrechnung (Abbildung 10.7) zustande gekommen ist, demzufolge sollte diese Methode keinesfalls zur Abschätzung oder gar Berechnung von Adsorptionsenergien genutzt werden. Sie dient allein zur Strukturoptimierung. Der fehlende repulsive Anteil bei kleinen Abständen ist ein weiterer Nachteil des gewählten D2-Potentials.

Der im Anhang D.2 gezeigte Quellcode ließe sich leicht um andere Potentiale erweitern. Die Implementierung eines passenderen Lennard-Jones-Potentials – oder besser noch eines Buckingham- oder Exp-Six-Potentials – wäre kein Problem, jedoch müsste dieses für exakte Abstände und Energien zu der durch eine homogene Ebene angenäherte Graphenlage neu parametrisiert werden. Weiterhin ließe sich das Kraftfeld auch für andere nicht kohlenstoffbasierte aber weitere weitgehend homogene Oberflächen, wie zum Beispiel die Gold(111)-Oberfläche, anpassen.

Nachteilig ist, dass die Morphologie des HOPGs vollständig vernachlässigt wird: Es kann also nicht nur der Effekt der Alkoxyketten entlang der HOPG-Hauptachsen nicht simuliert werden, sondern auch nicht die Ausrichtung der Adsorbatlage auf der Oberfläche erkannt und ausgelesen werden. Der Vergleich mit dem Experiment ist in dieser Hinsicht also unmöglich. Da \widehat{H} (Substrat) nicht berücksichtigt wird, wird auch die Energie des HOPGs nicht berechnet. Sollte sie benötigt werden, muss diese zusätzlich mit anderen Methoden berechnet werden.

* 270 Atome anstelle von 1 960 bzw. 3 390 Atomen im freien 2×2- bzw. 2×2-Clustermodell (vgl. Abbildung 10.2 bzw. 10.3).

10.2.2 Inhomogenes Kraftfeld

Im vorherigen Modell wurde die Graphenlage nur durch ein homogenes Kraftfeld angenähert, wodurch wichtige Eigenschaften in der Rechnung nicht abgebildet werden konnten. Um substratspezifische Phänomene, wie die Ausrichtung von Alkoxyketten entlang der HOPG-Hauptachsen, zu simulieren, muss das (inhomogene) Substrat explizit in der Rechnung berücksichtigt werden.

Das im letzten Modell eingeführte homogene Kraftfeld wird daher verworfen und stattdessen erneut eine Graphenlage wie im freien Clustermodell eingeführt. Durch die Trennung von Adsorbat und Substrat wird die Herausforderung der Kommensurabilität allerdings weiterhin umgangen. Anstelle eines homogenen Kraftfeldes wird ein inhomogenes für $\hat{H}^{\text{vdW}}(\text{A-S})$ eingesetzt, nämlich eines, das sich an den Atompositionen von Graphen orientiert.

Implementierung

Die Simulation der Adsorbatschicht ist für uns am relevantesten und soll daher auch mit einer „hochwertigen“ quantenchemischen Methode behandelt werden, weshalb dafür erneut auf die Dichtefunktionaltheorie mit Dispersionskorrektur (PBE-D3) zurückgegriffen wird. Wie auch beim Homogenen Kraftfeld wird $\hat{H}(\text{Substrat})$ nicht berücksichtigt.

Für $\hat{H}^{\text{vdW}}(\text{A-S})$ wird erneut ein Kraftfeld als Calculator-Objekt* in das ASE-Paket implementiert, welches im Anschluss an die PBE-D3-Rechnung ($\hat{H}(\text{Adsorbat})$) aufgerufen wird. Im ersten Schritt wird eine Graphenlage generiert, deren Größe von der räumlichen Größe der Adsorbatmoleküle abhängt. Anschließend werden zwischen allen zuvor gespeicherten Atompositionen der Graphenlage und den Atomen aus dem Adsorbatsystem paarweise van-der-Waals-Wechselwirkungen berechnet. Anders als beim Homogenen Kraftfeld sind hier die Beträge der tatsächlichen Abstandsvektoren relevant. Die Kräfte aus diesen Berechnungen werden den Kraftvektoren der Atome des Adsorbatsystems (aus $\hat{H}(\text{Adsorbat})$) hinzuaddiert. Die paarweisen Kraftfeld-Wechselwirkungsenergien werden aufaddiert und anschließend als Korrekturterm der Energie aus $\hat{H}(\text{Adsorbat})$ zugeschlagen. Durch die Trennung des Substrats von den Gitterparametern des Adsorbats kann eine ausreichend große Graphenlage generiert werden, sodass alle van-der-Waals-Wechselwirkungen innerhalb eines festgelegten Grenzradius berücksichtigt werden können. Außerhalb dieses Radius wird davon ausgegangen, dass Wechselwirkungen in guter Näherung vernachlässigt werden können. Durch die Wahl eines klassischen Kraftfeldes erfolgt die Berechnung schnell genug, um auch große Graphenlagen problemlos berücksichtigen zu können. Dadurch, dass das Potential an jeder Kohlenstoffposition anliegt, sollten, anders als beim Homogenen Potential, durch die leichte Inhomogenität von Graphen hervorgerufene Effekte, wie die richtungsabhängige Physisorption von Kohlenwasserstoffen, nachgebildet werden. Gleichzeitig werden die wichtigen Adsorbatlagen-internen intermolekularen Wechselwirkungen durch die periodischen Randbedingungen der quantenchemischen

* Quellcode in Anhang D.3.

Methode berücksichtigt. So treten im Vergleich zum freien Clustermodell quasi (vgl. Abschnitt 10.3) keine Randeffekte auf.

Wie bereits im Abschnitt 10.2.1 festgestellt, ist das D2-Potential keine gute Annäherung an die tatsächliche Wechselwirkungsenergie. Um die Effekte der Inhomogenität des Kraftfeldes ausreichend zu berücksichtigen, ist es an dieser Stelle für wichtig, ein Potential zu verwenden, das auch die repulsiven Kräfte bei kleinen Abständen berücksichtigt. Falls durch die ungeschickte Wahl einer Startstruktur oder durch die Optimierung selbst ein Atom der Adsorbatschicht einem Kohlenstoffatom des Substrates zu nahe kommen sollte, darf die starke Pauli-Repulsion nicht vernachlässigt werden. Wie bereits in Abschnitt 9.5 erläutert, nähern Exponentialfunktionen den repulsiven Anteil am besten an, weshalb ich mich für das Buckingham bzw. Exp-Six-Potential (Gleichung 9.23 bzw. 9.25) entschieden habe. Auch in anderen Arbeiten wird das Exp-Six-Potential gegenüber dem Lennard-Jones-Potential bevorzugt, da dieses in Bezug auf Potentialbarrieren „weicher“ ist.^[152,181]

Das Dreiding-Kraftfeld

Die konkreten Parameter für die in dieser Arbeit vorgenommene Implementierung des Buckingham-Potentials wurden dem Dreiding-Kraftfeld entnommen, welches erstmals im Jahr 1990 vorgestellt wurde.^[152] Dieses greift für „typische“ Elemente aus der Organischen Chemie, wie C, H, N und O, auf Parameter aus den Arbeiten von *Williams et al.*^[154,155] zurück, wobei diese zum Teil modifiziert wurden.^[152] Ziel der Autoren des Dreiding-Kraftfeldes war es, ein möglichst generisches, unter anderem für die Vorhersage von organischen Molekülstrukturen geeignetes Kraftfeld zu entwickeln, das nur wenige Parameter pro Element benötigt. So wird bei der Berechnung der van-der-Waals-Wechselwirkungen die Koordinationszahl bzw. die Bindungssituation außer acht gelassen.^[152] Dieser einfachen Philosophie folgend, baut der hier vorgestellte Ansatz zum Inhomogenen Kraftfeld mit einer eigenen Implementierung eines Potentials für die Graphen-Adsorbat-Wechselwirkungen in die ASE auf die Parameter aus dem Dreiding-Kraftfeld auf.

Die van-der-Waals-Wechselwirkungen werden im Dreiding-Kraftfeld entweder durch ein Lennard-Jones-Potential in der 12-6-Form (Gleichung 9.22) oder durch das Buckingham- bzw. Exp-Six-Potential (Gleichung 9.23 bzw. 9.25) berechnet. Da ersteres im ursprünglichen Dreiding-Kraftfeld den Standard zur Berechnung der van-der-Waals-Wechselwirkungen darstellt, sind in der Originalpublikation entsprechend elementspezifische homonukleare Parameter für ε und R_0 angegeben. Die Autoren schlagen vor, die Lennard-Jones-Parameter ε und R_0 für die Exp-Six-Form zu übernehmen, was zu einer ähnlichen Beschreibung um R_0 führt.^[152] Zusätzlich werden Werte für den Skalierungsfaktor α angegeben.^[152]

Aus den in Abschnitt 9.5 genannten Gründen wurde in dieser Arbeit das Buckingham- bzw. Exp-Six-Potential gegenüber dem Lennard-Jones-Potential bevorzugt. Die Umrechnung von ε , R_0 und α in die Parameter A , B und C erfolgt entsprechend der Gleichungen 9.26 und die Mittelung zu den elementpaarspezifischen Parametern gemäß Gleichungen 9.24. Weitere Bestandteile des Dreiding-Kraftfeldes, wie

die Terme für kovalente Bindungen, ionische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen sind hier nicht relevant und daher auch nicht Bestandteil der hier vorgestellten Implementierung.

In der Veröffentlichung zum Dreiding-Kraftfeld sind zwei Parametersätze für die van-der-Waals-Parameter angegeben. In der als „DREIDING/A“ bezeichneten Variante wird α als globaler Skalierungsparameter verwendet, wobei die Autoren hier einen Wert von 12.0 empfehlen. Da zusätzlich noch $\alpha = 13.772$ ausprobiert wurde, werden in dieser Arbeit die Bezeichnungen DREIDING/A(12) und DREIDING/A(13) zur Unterscheidung genutzt. Der andere Parametersatz für die van-der-Waals-Wechselwirkungen nutzt in der Exp-Six-Form („DREIDING/X6“) dagegen elementspezifische Skalierungsparameter α , die vor allem für die parametrisierten Elemente der ersten und zweiten Periode höhere Werte annehmen und somit das Potential steiler machen. Des Weiteren gibt es auch Unterschiede in den Parametern für ε und R_0 zwischen „DREIDING“ und „DREIDING/A“. [152]

Neben den Ausdrücken für die Energie (Gleichung 9.23 bzw. 9.25) sind für uns auch die Kräfte, die auf die individuellen Atome wirken und sich aus der jeweiligen Ableitung ergeben, relevant:

$$F_{\text{Buckingham}}^i(R_{ij}) = -ACe^{-CR_{ij}} + 6B * R_{ij}^{-7} \quad (10.6)$$

bzw.

$$F_{\text{Exp-6}}^i(R_{ij}) = \varepsilon \frac{6\alpha}{\alpha - 6} \left[-R_0^{-1} e^{\alpha(1-R_{ij}/R_0)} + R_0^6 R_{ij}^{-7} \right] \quad (10.7)$$

Anders als beim Homogenen Kraftfeld ist nicht nur die z -Komponente des Kraftvektors von Bedeutung; es sind die Komponenten aller Raumrichtungen wichtig:

$$\vec{F}^i(R_{ij}) = \frac{\vec{R}_{ij}}{R_{ij}} F^i(R_{ij})$$

Die Vektoren werden zwischen jedem Atom der Adsorbatschicht i mit jedem Graphenatom innerhalb des Wechselwirkungsradius berechnet und für jedes Adsorbatatom i aufaddiert.

Minimumsabstände

Zunächst sollte die Eignung des Dreiding-Potentials für unsere Systeme, im Wesentlichen Kohlenwasserstoffe über Graphen, getestet werden. Dazu wurden drei einfache, zunächst mit PBE-D3 in der Gasphase mit $E_{\text{cut}} = 450$ eV optimierte Moleküle, Ethan, Ethen und Ethin, entsprechend der Abbildung 10.9 parallel über einer C-C-Bindung einer Graphenlage positioniert und die Energie des Kraftfeldes in Abhängigkeit vom Abstand beider Systeme zueinander bestimmt. Diese Potentialkurven wurden mit den mit PBE-D3 für verschiedene Abstände berechneten Adsorptionsenergien verglichen. Bei den DFT-Berechnungen kamen ebene Wellen mit verschiedenen Cutoff-Energien (450 eV und 550 eV) zum Einsatz.*

* Das Konvergenzverhalten bezüglich der Cutoff-Energien ist für Ethin und Graphen exemplarisch in Abbildung C.3 im Anhang C gezeigt.



Abbildung 10.9: Positionierung eines Ethanmoleküls über Graphen (Aufsicht).

In Abbildung 10.10 sind die Potentialkurven von Ethan, Ethen und Ethin der verschiedenen Parametersätze der Dreiding-Publikation^[152] im Vergleich mit den DFT-D3-Potentialverläufen gezeigt.* Bei allen drei Molekülen liegt die Kurve des DREIDING/A(12)-Kraftfeldes im bindenden Bereich unterhalb der DFT-Rechnung mit ebenen Wellen und überbindet damit leicht. Der für uns wichtige Strukturparameter, der Abstand zwischen Graphen und Adsorbat (vgl. Tabelle 10.2), wird für Ethan und Ethin (nahezu) perfekt getroffen, während er für Ethen leicht um ca. 6 pm (−1.7 %) unterschätzt wird. Die Kurven verlaufen im mit R_{ij}^{-6} abfallenden attraktiven Bereich nahezu parallel zu der Referenzkurve, der repulsive Anteil steigt dagegen etwas zu steil an. Der in der Dreiding-Publikation^[152] standardmäßig verwendete DREIDING/X6-Parametersatz führt für die von mir getesteten Systeme zu etwas zu großen Minimumsabständen. Auch dieses Potential bindet zu stark, wenngleich weniger ausgeprägt als der DREIDING/A-Parametersatz.

Außerdem wurden die Auswirkungen der Veränderung des globalen Parameters α im DREIDING/A-Parametersatz von 12.0 auf 13.772 untersucht. Vor allem bei Ethan über Graphen wird die Veränderung deutlich: Gegenüber der DREIDING/A(12)-Kurve ist diese insgesamt weniger attraktiv und für Abstände größer dem Minimumsabstand dadurch der DFT-Referenzkurve deutlich näher. Dieser Effekt wird allerdings mit steigendem Abstand schwächer und mit zunehmend größeren Abständen nähern sich die beiden DREIDING/A-Kurven wieder einander an. Der höhere Skalierungsfaktor macht sich vor allem im Exponenten der e -Funktion bemerkbar, wo dieser zu einem zu steilen Anstieg des repulsiven Anteils des Potentials führt. Die Stärken des veränderten Skalierungsfaktors liegen eindeutig in der Beschreibung der Minimumsenergie, die für Ethan und Ethin nahezu perfekt getroffen wird und für Ethen deutlich weniger von der Referenzenergie abweicht als DREIDING/A(12) und DREIDING/X6. Der Minimumsabstand wird durch den veränderten Parameter nur für Ethen verbessert, während der Zahlenwert für Ethan und Ethin schlechter wird.

Zusätzlich zu den C_2 -Bausteinen sollte auch die Eignung des Parameters von Stickstoff untersucht werden, da auch dieses Element zentraler Baustein in unseren Bipyridinsystemen ist. Dazu wurde Hydrazin wie auch schon das Ethanmolekül in Abbildung 10.9 über einer C-C-Bindung der Substratschicht platziert und eine Potentialkurve der Adsorptionsenergie in Abhängigkeit vom Abstand berechnet.† Das Ergebnis

* Die Potentialkurven bei Cutoff-Energien von 450 und 550 eV sind visuell voneinander nicht zu unterscheiden, weshalb nur jeweils die von 550 eV gezeigt wird.

† Für Hydrazin ist eine höhere Cutoff-Energie im Vergleich zu den C_2 -Kohlenwasserstoffen nötig (vgl. Konvergenzverhalten in Abbildung C.4).

Tabelle 10.2: Mit verschiedenen Methoden berechnete Minimumsabstände und Adsorptionsenergien für Ethan, Ethen, Ethin und Hydrazin über Graphen. Die prozentualen Abweichungen gegenüber den entsprechenden DFT-Werten mit der jeweils höchsten Cutoff-Energie sind in Klammern angegeben. DREIDING/C wird im nächsten Abschnitt erläutert.

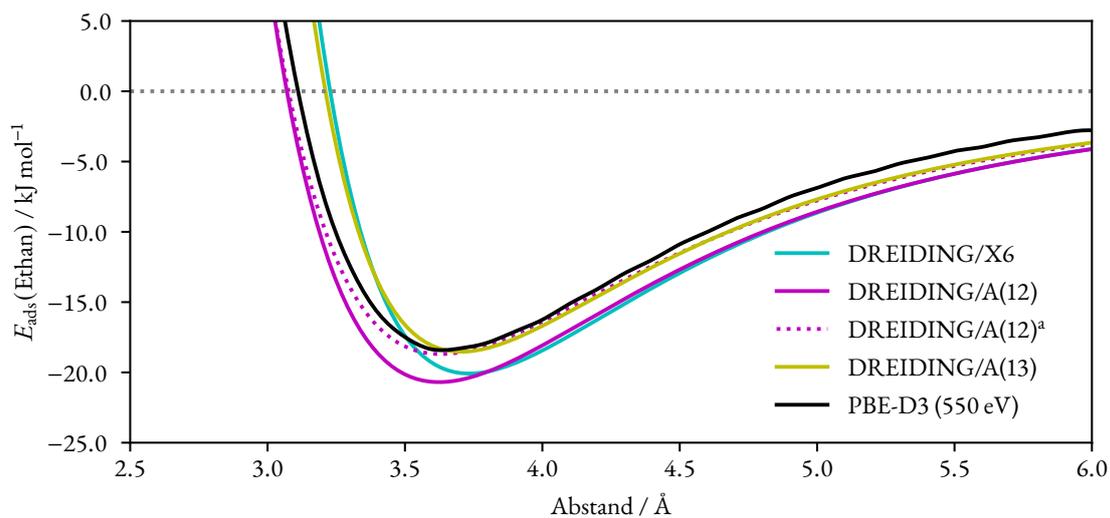
	r_0 / Å	$(\Delta / \%)$	E_{ads} / kJ mol ⁻¹	$(\Delta / \%)$
Ethan:				
PBE-D3 (450 eV)	3.63		-18.5	
PBE-D3 (550 eV)	3.63		-18.4	
DREIDING/X6	3.74	(2.8)	-20.1	(9.0)
DREIDING/A(12)	3.62	(-0.3)	-20.7	(12.3)
DREIDING/A(12) ^a	3.63	(0.0)	-18.7	(1.5)
DREIDING/A(13)	3.70	(1.9)	-18.5	(0.6)
DREIDING/C ^b	3.68	(1.3)	-22.2	(20.4)
DREIDING/C ^{b,c}	3.69	(1.6)	-18.9	(2.8)
Ethen:				
PBE-D3 (450 eV)	3.38		-18.4	
PBE-D3 (550 eV)	3.38		-18.3	
DREIDING/X6	3.39	(0.3)	-21.2	(15.4)
DREIDING/A(12)	3.33	(-1.7)	-21.3	(16.3)
DREIDING/A(12) ^a	3.33	(-1.7)	-19.3	(5.1)
DREIDING/A(13)	3.38	(0.0)	-19.7	(7.1)
DREIDING/C ^b	3.34	(-1.4)	-23.2	(26.2)
DREIDING/C ^{b,c}	3.33	(-1.7)	-19.8	(7.7)
Ethin:				
PBE-D3 (450 eV)	3.36		-16.2	
PBE-D3 (550 eV)	3.36		-16.1	
DREIDING/X6	3.43	(2.0)	-17.2	(6.6)
DREIDING/A(12)	3.36	(0.0)	-17.8	(10.3)
DREIDING/A(12) ^a	3.36	(0.0)	-15.9	(-1.2)
DREIDING/A(13)	3.41	(1.4)	-16.4	(1.9)
DREIDING/C ^b	3.37	(0.3)	-18.8	(16.4)
DREIDING/C ^{b,c}	3.36	(0.0)	-15.8	(-2.2)
Hydrazin:				
PW (650 eV)	3.43		-17.3	
PW (750 eV)	3.39		-17.5	
DREIDING/X6	3.59	(5.7)	-14.9	(-15.0)
DREIDING/A(12)	3.45	(1.7)	-20.3	(16.0)
DREIDING/A(12) ^a	3.45	(1.7)	-19.1	(9.1)
DREIDING/A(13)	3.53	(4.0)	-18.2	(4.2)
DREIDING/C ^{b,c}	3.53	(4.0)	-14.9	(-14.7)
DREIDING/C ^{b,c,d}	3.51	(3.4)	-17.5	(0.1)

^a $\epsilon(\text{C}) = 0.084 \text{ kcal mol}^{-1}$

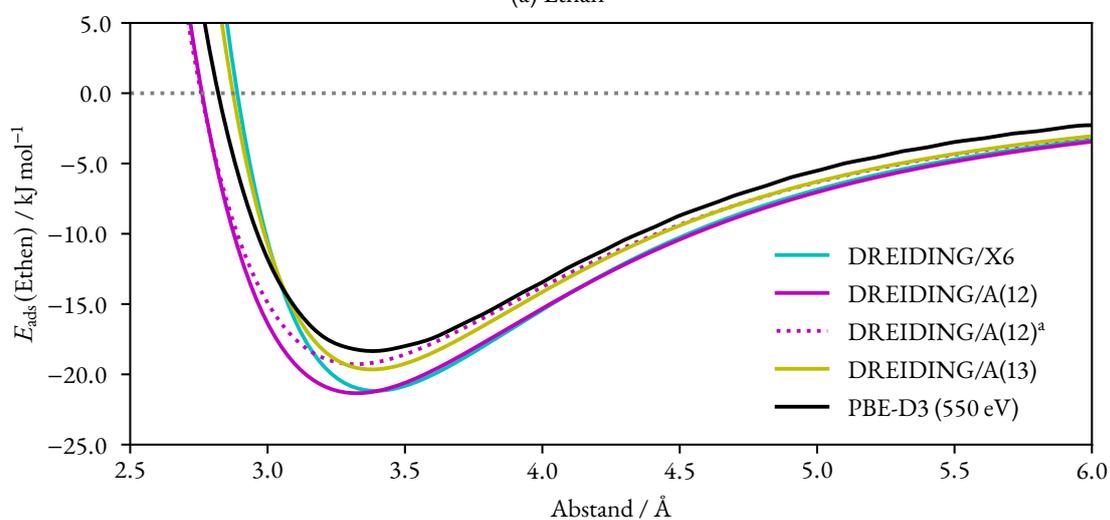
^b ϵ und R_0 aus DREIDING/X6-Parametersatz

^c $\epsilon(\text{C}) = 0.078 \text{ kcal mol}^{-1}$

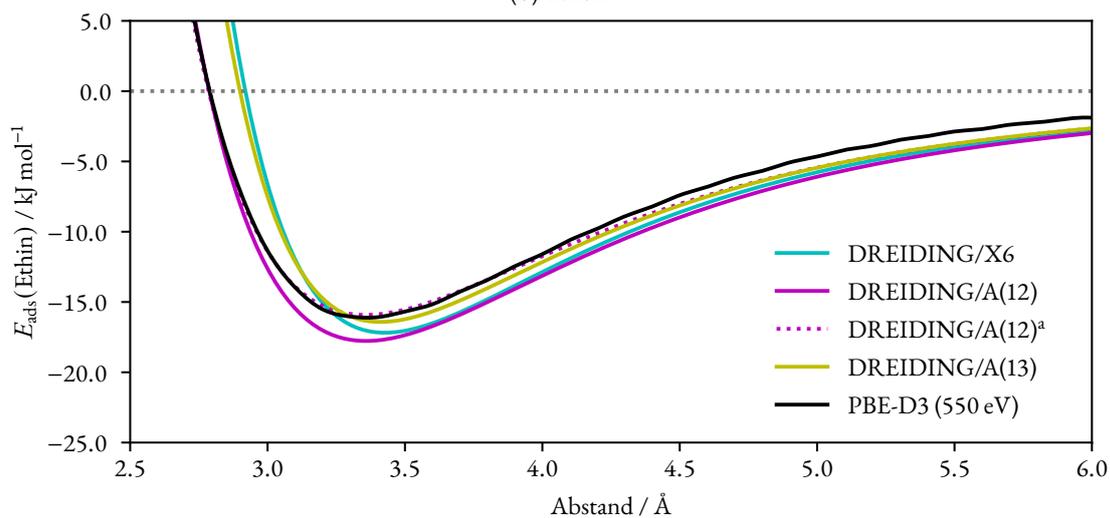
^d $\epsilon(\text{N}) = 0.120 \text{ kcal mol}^{-1}$



(a) Ethan



(b) Ethen



(c) Ethin

Abbildung 10.10: Mit verschiedenen Methoden berechnete Potentialkurven der Adsorptionsenergien von (a) Ethan, (b) Ethen und (c) Ethin über Graphen in Abhängigkeit vom Abstand; ^a $\epsilon(\text{C}) = 0.084 \text{ kcal mol}^{-1}$.

ist in Abbildung 10.11 sowie in Tabelle 10.2 gezeigt. Auch hier reproduziert DREIDING/A(12) den Abstand zwischen Substrat und Adsorbat am besten bei einer deutlich überschätzten Adsorptionsenergie. DREIDING/X6 unterschätzt die Adsorptionsenergie dafür um beinahe die gleiche Größe in die andere Richtung. Durch Anpassung des α -Parameters auf 13.772 kann in DREIDING/A wie auch schon bei den Kohlenwasserstoffen die Adsorptionsenergie verbessert werden zum Preis eines zu steilen repulsiven Potentialverlaufs.

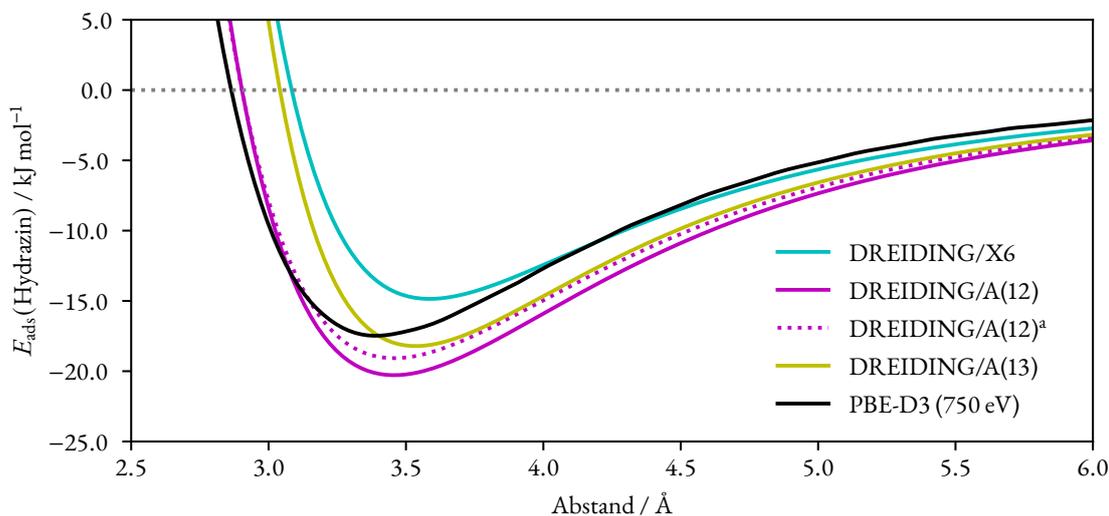


Abbildung 10.11: Mit verschiedenen Methoden berechnete Potentialkurven der Adsorptionsenergien von Hydrazin über Graphen in Abhängigkeit vom Abstand; ^a $\varepsilon(\text{C}) = 0.084 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Keiner der drei hier getesteten Parametersätze liefert also optimale Ergebnisse für die Beschreibung der Adsorption von C_2 -Kohlenwasserstoffen bzw. Hydrazin auf Graphen. Obwohl der DREIDING/A-Parametersatz mit $\alpha = 12.0$ mit Abstand am stärksten überbindet, sind die Minimumsabstände im Mittel am besten. Durch Variation des Parameters ε kann die Tiefe der Potentialkurve verändert werden ohne wichtige Punkte, wie den Minimumsabstand bzw. den Nulldurchgang, zu beeinflussen.* Für Veränderungen von E_{ads} bietet sich also die Anpassung dieses Parameters an. Zu beachten ist, dass die Anpassung des Parameters für Kohlenstoff, auch die Kohlenstoffatome in der Graphenschicht betrifft. Einen guten Mittelwert bildet die Verringerung des Wertes $\varepsilon(\text{C})$ von $0.095 \text{ kcal mol}^{-1}$ im DREIDING/A-Parametersatz auf $0.084 \text{ kcal mol}^{-1}$.[†] Die Ergebnisse dieser Veränderung für Ethan, Ethen, Ethin und Hydrazin sind ebenfalls in den Abbildungen 10.10 und 10.11 sowie in Tabelle 10.2 gezeigt. Die Abweichung von der Referenzenergie am Minimumsabstand liegen nun im einstelligen Prozentbereich, die Abstände selbst sind (innerhalb der angegebenen Genauigkeit) unverändert geblieben.

Die Potentialverläufe für die Adsorption der C_2 -Verbindungen (gestrichelte Kurven in Abbildung 10.10) sind um den Minimumsabstand herum deutlich näher an der jeweiligen DFT-Referenzkurve als der

* Dies ist zumindest richtig für die Potentialverläufe von Atompaaren. ε streckt bzw. staucht als vorangestellter Faktor das Potential in „ γ -Richtung“ (vgl. Gleichung 9.25). Beim Potentialverlauf zwischen Molekülen können durch die veränderten Energien dennoch Minimumsabstand und Nulldurchgang beeinflusst werden.

† In dieser Arbeit wird der elementspezifische Parameter ε nicht in der SI-Einheit kJ mol^{-1} sondern in kcal mol^{-1} angegeben – in Übereinstimmung mit den Angaben in der Originalpublikation.^[152]

DREIDING/A(12)-Parametersatz, auf dem diese Neuparametrisierung beruht. Bei kleinen Abständen wird die Diskrepanz bei Ethan und Ethen wieder größer. Bei Ethin wird der Verlauf der Referenzkurve fast perfekt getroffen. Für sehr große Abstände nähern sich alle Kraftfeldkurven unabhängig vom gewählten Parametersatz wieder einander an.

Mit der Anpassung von nur einem Parameter ist es also möglich, die Genauigkeit des DREIDING/A(12)-Parametersatzes für die von mir getesteten Systeme deutlich zu verbessern.

DREIDING/C

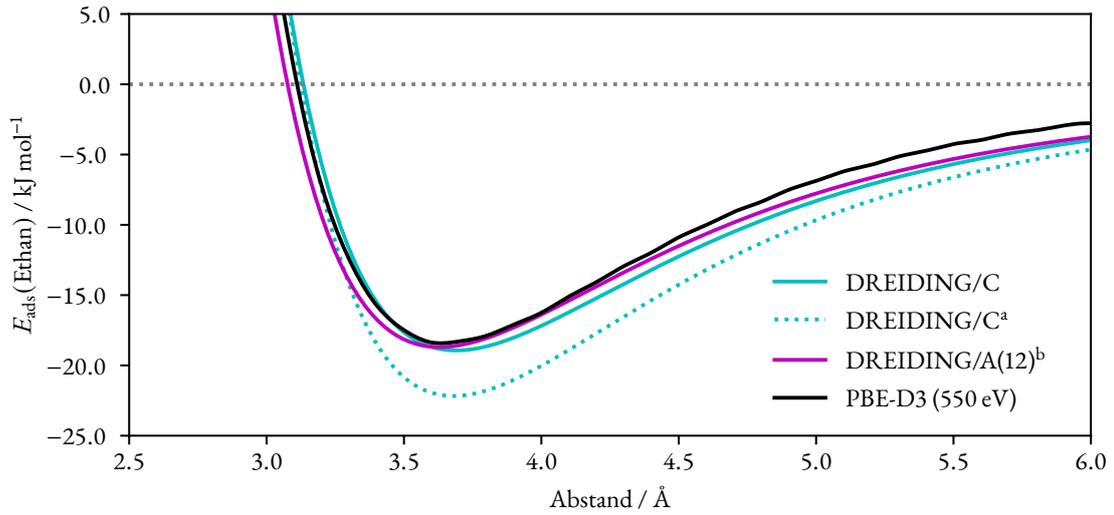
Die in der Dreiding-Publikation^[152] vorgeschlagene Mittelwertbildung konvertiert die elementspezifischen Parameter ε , R_0 und α zunächst in A , B und C (Gleichungen 9.26), um aus diesen dann die elementpaarspezifischen Parameter A_{ij} , B_{ij} und C_{ij} (Gleichungen 9.24) zu bilden.

Eine andere Möglichkeit der Mittelwertbildung ist es, die elementspezifischen Parameter ε geometrisch und R_0 arithmetisch ohne vorherige Umrechnung zu mitteln. Während dies für A_{ij} keinerlei Unterschied macht, gibt es für B_{ij} und C_{ij} durchaus Unterschiede: Die Dreiding-Mittelung bildet in B_{ij} das geometrische Mittel für ε und R_0 , während ohne vorherige Umrechnung R_0 arithmetisch gemittelt würde. Beim arithmetischen Mittel C_{ij} wird der Kehrwert von R_0 arithmetisch gemittelt, was ebenfalls zu abweichenden Werten gegenüber dem direkten arithmetischen Mittel führen kann.

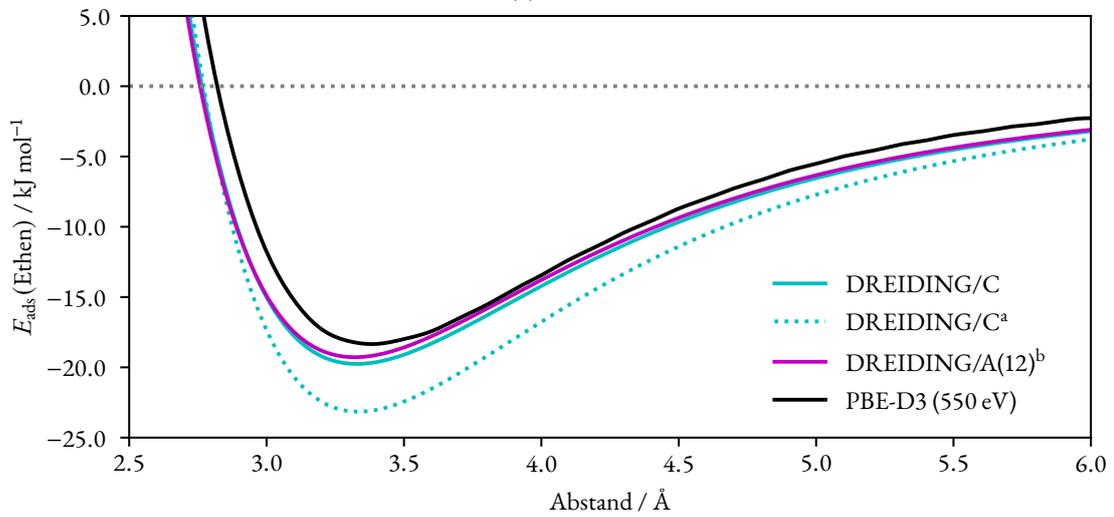
Die originale Dreiding-Publikation ist hier in gewisser Weise also inkonsistent bei der Mittelung des R_0 -Parameters: Im Exponenten (C -Parameter) wird der Kehrwert arithmetisch gemittelt, im Vorfaktor (B) des attraktiven Terms des Potentials als geometrisches Mittel. Aus diesem Grund wurde eine eigene Implementierung der hier vorgeschlagenen direkten Mittelung vorgenommen.

Die Mittelwerte von ε und R_0 können direkt in die Exp-Six-Form des Potentials (Gleichung 9.25 bzw. 10.7) eingesetzt werden, sodass auch diese Formeln zur Berechnung implementiert wurden und die Umrechnung in A , B und C entfällt. α wird als globaler Parameter verwendet. Diese eigene Form soll als „DREIDING/C“ bezeichnet werden in Anlehnung an das Elementsymbol für Kohlenstoff – dem für uns zentralen Element. Für ε und R_0 wird jedoch nicht der DREIDING/A sondern der DREIDING/X6-Parametersatz zu Grunde gelegt. Die Parameter ε für Kohlenstoff und Stickstoff werden angepasst werden müssen – auch um so den Effekt des vernachlässigten elementspezifischen α -Parameters, welcher in DREIDING/C als globaler auf 12.0 festgelegt wird, auszugleichen, was im Folgenden gezeigt wird.

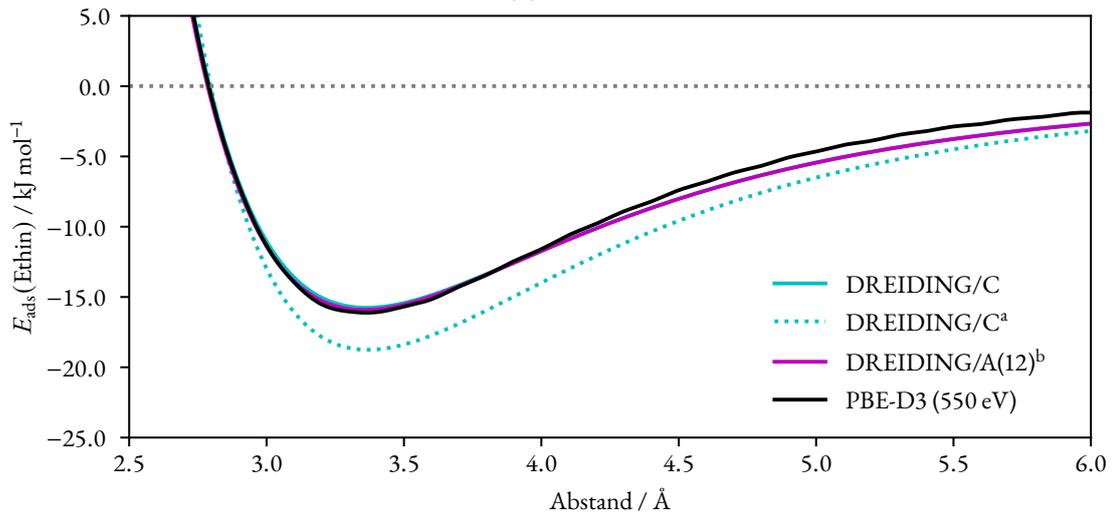
In Abbildung 10.12 sind die DREIDING/C-Potentialverläufe (mit und ohne angepassten Kohlenstoffparameter) für Ethan, Ethen und Ethin im Vergleich zu den besten Kurven aus Abbildung 10.10, also der DREIDING/A(12)-Kurve mit $\varepsilon(C) = 0.084 \text{ kcal mol}^{-1}$, und den PBE-D3-Referenzkurven gezeigt (Werte in Tabelle 10.2). Die gestrichelten Kurven zeigen den DREIDING/C-Verlauf mit den DREIDING/X6-Parameterwerten für R_0 und ε sowie $\alpha = 12.0$, die alle unterhalb der Rechnung mit den ebenen Wellen liegen. Das Kraftfeld überbindet also etwas. Bei Abständen größer dem Minimumsabstand



(a) Ethan



(b) Ethen



(c) Ethin

Abbildung 10.12: Mit verschiedenen Methoden berechnete Potentialkurven der Adsorptionsenergien von (a) Ethan, (b) Ethen und (c) Ethin über Graphen in Abhängigkeit vom Abstand. ^aDREIDING/X6-Parameter für ϵ und R_0 ; ^b $\epsilon(\text{C}) = 0.084 \text{ kcal mol}^{-1}$.

r_0 verläuft die Potentialkurve parallel zu der der ebenen Wellen, der repulsive Anteil wächst jedoch zu stark an. Mit dem Parameter $\alpha = 13.772$ wird die Form der Potentialkurve um den Minimumsabstand akkurater dargestellt (nicht gezeigt); die für uns wichtigeren langreichweitigen Wechselwirkungen werden jedoch weniger genau beschrieben. Der für uns wichtige Strukturparameter, der Minimumsabstand (vgl. Tabelle 10.2), ist bei Ethan um ca. 5 pm (1.3 %) zu groß, während der Abstand von Ethen um 4 pm (1.4 %) zu klein ist. Der von Ethin ist nahezu perfekt getroffen (0.3 % Abweichung).

Um den Fehler in den Adsorptionsenergien, also den zu attraktiven Verlauf der Potentialkurven, zu minimieren, wurde die Tiefe des Potentials durch Justierung des Parameters $\varepsilon(\text{C})$ von $0.0951 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf $0.0780 \text{ kcal mol}^{-1}$ angepasst. Dadurch können für alle drei gezeigten C_2 -Kohlenwasserstoffe ähnlich gute Ergebnisse erreicht werden wie für DREIDING/A(12) mit angepasstem Kohlenstoffparameter.

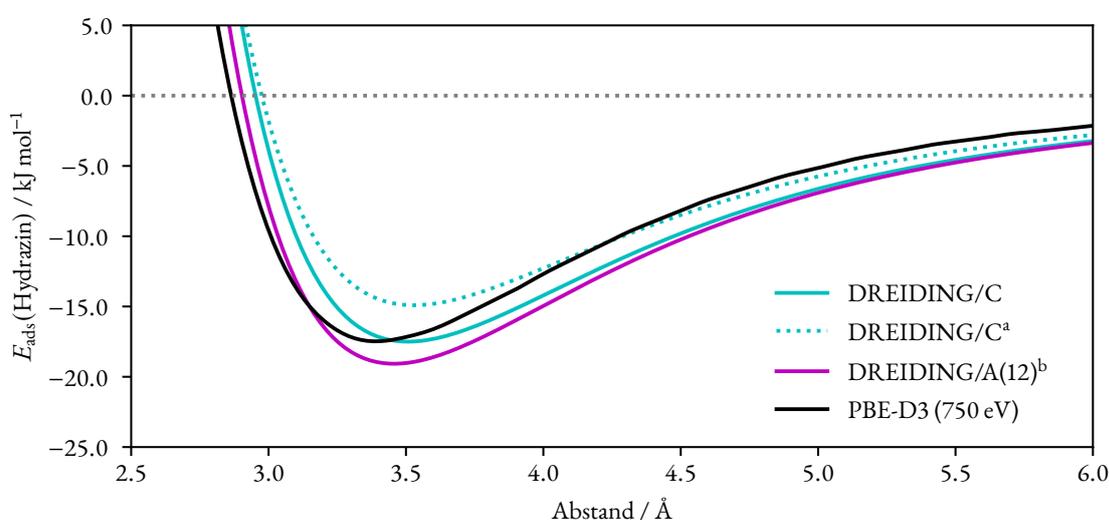


Abbildung 10.13: Mit verschiedenen Methoden berechnete Potentialkurven der Adsorptionsenergien von Hydrazin über Graphen in Abhängigkeit vom Abstand. ^aDREIDING/X6-Parameter für ε und R_0 mit Ausnahme von $\varepsilon(\text{C}) = 0.078 \text{ kcal mol}^{-1}$; ^b $\varepsilon(\text{N}) = 0.120 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Auch für Hydrazin wird die Eignung von DREIDING/C überprüft. In Abbildung 10.13 sind die verschiedenen Potentialverläufe gezeigt (Werte in Tabelle 10.2). Die gestrichelte Kurve zeigt diesmal den Verlauf von DREIDING/C mit bereits angepasstem Parameter für Kohlenstoff, welche um 2.57 kJ mol^{-1} zu schwach bindet. Da Stickstoff ein zentrales Element in unseren Bipyridinsystemen ist, wurde der Stickstoffparameter $\varepsilon(\text{N})$ von $0.0774 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf $0.120 \text{ kcal mol}^{-1}$ erhöht, um die zu schwache Adsorption auszugleichen. Trotz Anpassung des Parameters wird der Minimumsabstand deutlich (11 pm; 3.4 %) überschätzt. Es wurde davon abgesehen, den van-der-Waals-Parameter für Stickstoff anzupassen. Ab hier werden für DREIDING/C in allen folgenden Rechnungen die angepassten Parameter $\varepsilon(\text{C}) = 0.078 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\varepsilon(\text{N}) = 0.120 \text{ kcal mol}^{-1}$ verwendet. Es wird nicht mehr explizit darauf hingewiesen.

Durch geringfügige Modifikationen gegenüber der DREIDING-Originalpublikation^[152] ist es also möglich, mit einem einfachen Buckingham- bzw. Exp-Six-Potential für die von mir getesteten Systeme, Ergebnisse mit einer ausreichenden Genauigkeit zu erzielen, obwohl die Bindungssituationen und die lokalen

Umgebungen der Atome sowohl im Substrat als auch im Adsorbat nicht berücksichtigt werden. Sowohl der angepasste Parametersatz für DREIDING/A(12) als auch die veränderte Mittelwertbildung in DREIDING/C führte zu guten Ergebnissen.

Rotationskurven im Inhomogenen Kraftfeld

Ein zentraler Aspekt des Inhomogenen Kraftfeldes soll die Berücksichtigung der atomaren Struktur des Substrates sein. Nachdem die abstandsabhängigen Potentialkurven einfacher Verbindungen erfolgreich reproduziert wurden, galt es nun zu testen, ob auch die Bewegung von Molekülen parallel zur Oberfläche zu korrekten Kraftfeld-Potentialkurven führen würden. Im zuvor vorgestellten Homogenen Kraftfeld würde eine parallele Bewegung zur Oberfläche keine Energieänderung hervorrufen.

Die Abhängigkeit des Potentials von der Orientierung des Adsorbats wurde mit folgenden einfachen (hetero-)aromatischen 6-Ringen getestet: Benzol, Toluol, Anilin, Pyridin und Phenol. Jedes dieser Systeme wurde so über Graphen positioniert, dass das geometrische Zentrum des (hetero-)aromatischen Zyklus genau über einem Kohlenstoffatom des Graphens positioniert ist, was exemplarisch für Benzol, Phenol und Toluol in Abbildung 10.14 gezeigt ist. Um Referenzwerte für die DREIDING-Kraftfeldimplementierungen zu erhalten, wurden zunächst mit PBE-D3 Minimumsabstände zur Oberfläche bei der in den Abbildungen 10.14a, 10.14c und 10.14f gezeigten Orientierung bestimmt. Bei konstanter Höhe wurde das Molekül anschließend unter periodischen Randbedingungen in Schritten von einem Grad gegen den Uhrzeigersinn um eine senkrecht zur Molekülebene durch den Mittelpunkt des Sechsrings verlaufende Rotationsachse gedreht und für jeden Schritt die Adsorptionsenergie berechnet. Damit das Adsorbatmolekül möglichst nicht mit seinen Bildern in benachbarten Zellen wechselwirkt, wurde eine Graphenschicht mit einer Ausdehnung von $19.60 \text{ \AA} \times 16.98 \text{ \AA}$ mit dazu passenden periodischen Randbedingungen gewählt. Oberhalb des Aromaten und unterhalb des Graphens befinden sich jeweils 15 \AA Vakuum, sodass die Wechselwirkung zwischen den Substrat-Adsorbat-Systemen vernachlässigt werden kann. In den Kraftfeldrechnungen wurde das Graphen weggelassen, da die Graphenschicht durch das Kraftfeld simuliert wird. Auch hier wurden zunächst Minimumsabstände bestimmt und die Moleküle dann bei konstanter Höhe gedreht. Die Werte für den Minimumsabstand, die Adsorptionsenergie in der Startanordnung sowie die maximale Energiedifferenz bei voller Rotation sind in Tabelle 10.3 aufgelistet. Die interpolierten Potentialkurven sind in Abbildung 10.15 gezeigt. Damit die Amplituden der Potentialkurven von DFT- und Kraftfeldrechnung besser vergleichbar sind, wurden beide Kurven auf den jeweiligen Mittelwert zentriert. Dies ist nötig, da die absoluten Werte für E_{ads} zwischen DFT-Referenzrechnung und Kraftfeldrechnung voneinander abweichen (vgl. Tabelle 10.3). Für Benzol, Toluol und Anilin wurden noch einmal alle Parametersätze getestet, für Pyridin und Phenol nur DREIDING/C sowie die reparametrisierte Variante von DREIDING/A(12), die im letzten Abschnitt für die C_2 -Kohlenwasserstoffe ähnliche Ergebnisse brachte.

Alle Graphen-Adsorbat-Abstände, die für uns wichtigsten Strukturparameter, werden von allen Kraftfeldvarianten gut bis sehr gut reproduziert. Die im repulsiven Teil der Potentialkurve steileren Varianten

DREIDING/X6 und DREIDING/A(13) neigen wieder dazu die Minimumsabstände leicht zu überschätzen, während alle anderen Methoden leicht unterschätzen. Mit DREIDING/C können hier mit Ausnahme für Phenol die besten Ergebnisse erzielt werden.

Die jeweilige Adsorptionsenergie in der Startkonformation wird bei allen Parametersätzen deutlich im zweistelligen Prozentbereich gegenüber den DFT-Referenzwerten überschätzt. Durch die Neuparametrisierung von DREIDING/A(12) konnte dieser Effekt leicht gegenüber dem originalen Parametersatz verbessert werden. Während die reinen Kohlenwasserstoffe mit der modifizierten DREIDING/A(12)-Variante Abweichungen von etwas mehr als 10 % aufweisen, wird die Abweichung bei Einbezug von Heteroatomen (Anilin, Pyridin und Phenol) mit mehr als 50 % sehr groß. Für die Genauigkeit von DREIDING/C ergibt sich ein ähnliches Bild, die Zahlenwerte für E_{ads} sind allerdings überwiegend um einige kJ mol^{-1} näher an der jeweiligen Referenz.

Die letzte Spalte in Tabelle 10.3 zeigt die Differenz zwischen maximaler und minimaler Adsorptionsenergie bei voller Rotation (ΔE_{ads}). Die Werte hier weichen leider erheblich von der Referenz ab und werden von den verschiedenen Kraftfeldvarianten deutlich unterschätzt. Bei den Kohlenwasserstoffen lässt sich dazu leicht eine Korrelation zum Skalierungsfaktor α herstellen, der die Stärke des Anstiegs des Potentials, insbesondere als Faktor im Exponenten des repulsiven Terms, stark beeinflusst. Höhere Werte führen zu steileren Potentialverläufen und damit auch zu tendentiell größeren Energiedifferenzen (ΔE_{ads}). Somit führen DREIDING/X6 und DREIDING/A(13) hier zu den besten Ergebnissen – wenngleich die Abweichungen mit -28% für Benzol und -35% für Toluol weit von „gut“ entfernt sind. DREIDING/A(12) (mit und ohne Neuparametrisierung) sowie DREIDING/C haben mit dem kleineren Skalierungsfaktor von $\alpha = 12.0$ größere Abweichungen von der DFT-D3-Referenz.

Für Anilin lässt sich der Effekt von α kaum noch feststellen. Hier sind alle Kraftfelder mehr oder weniger gleich unzureichend. Für Pyridin und Phenol wurden die Parametersätze mit höheren Skalierungsfaktoren nicht mehr getestet. Insgesamt binden die Kraftfelder also nicht nur etwas zu stark in der Startkonformation, sondern sind auch nicht repulsiv genug in den weniger stabilen Anordnungen des Adsorbats.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der für uns wichtigste Parameter, der Minimumsabstand, von DREIDING/C und der neu parametrisierten DREIDING/A(12)-Variante (nahezu) perfekt reproduziert wird. Die absoluten Adsorptionsenergien sind für die reine Strukturoptimierung, die bei der Entwicklung dieser Kraftfelder im Vordergrund stehen, weniger relevant, sodass die Überschätzung von etwa 10 % für aromatische Kohlenwasserstoffe in Kauf genommen wird. DREIDING/C liefert hier leicht bessere Ergebnisse als die DREIDING/A(12)-Variante. Für Moleküle mit Heteroatomen (Anilin, Pyridin und Phenol) passen die Adsorptionsenergien weniger gut. Nachteilhaft sind auch die signifikant kleineren Energiedifferenzen ΔE_{ads} gegenüber den Referenzrechnungen.

Neben den Zahlenwerten aus Tabelle 10.3 ist auch der winkelabhängige Verlauf der Potentialkurven interessant, welche exemplarisch für DREIDING/C im Vergleich zu PBE-D3 in Abbildung 10.15 gezeigt sind. Die Potentialkurve der Rotation von Benzol parallel zur Oberfläche (Abbildung 10.15a) zeigt eine Periode

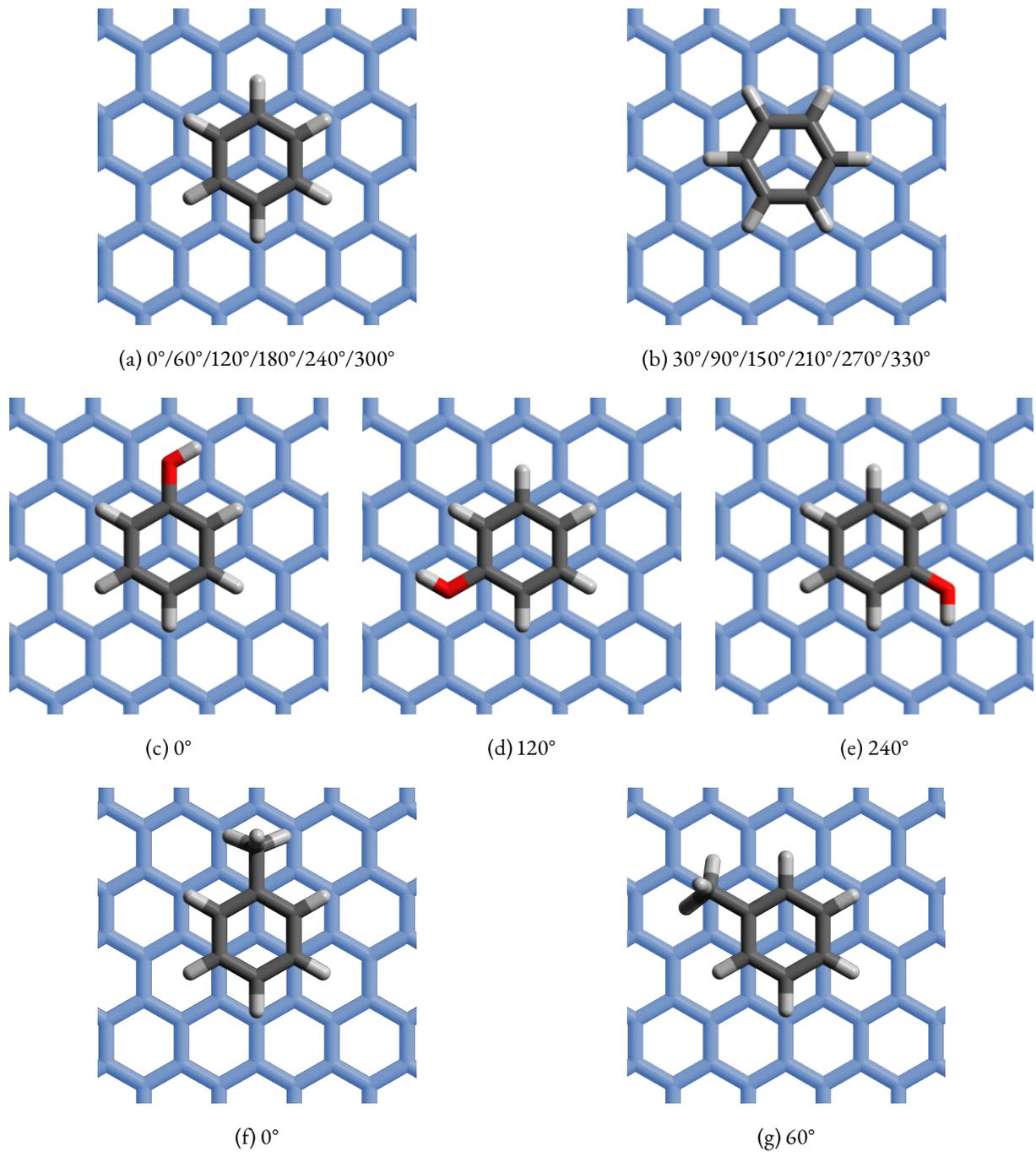


Abbildung 10.14: Positionierung von (a), (b) Benzol, (c)–(e) Phenol und (f), (g) Toluol über Graphen bei verschiedenen Winkeln (Aufsicht).

Tabelle 10.3: Minimumsabstand r_0 und Adsorptionsenergie E_{ads} verschiedener Aromaten über einer Graphenlage (Positionierung entsprechend Abbildung 10.14a/c). ΔE_{ads} beschreibt die Energiedifferenz zwischen Minimum und Maximum der Adsorptionsenergie bei Rotation des Moleküls um 360° parallel zur Graphenschicht. Die prozentualen Abweichungen gegenüber den entsprechenden DFT-Werten mit der jeweils höchsten Cutoff-Energie sind in Klammern angegeben.

	r_0 / Å	E_{ads} / kJ mol ⁻¹	ΔE_{ads} / kJ mol ⁻¹	(Δ / %)	(Δ / %)
Benzol:					
PBE-D3 (650 eV)	3.37	-42.7		0.3	
DREIDING/X6	3.41 (1.2)	-52.2 (-22.2)		0.2	(-28)
DREIDING/A(12)	3.34 (-0.7)	-53.8 (-25.9)		0.2	(-45)
DREIDING/A(12) ^a	3.34 (-0.8)	-48.2 (-12.7)		0.1	(-49)
DREIDING/A(13)	3.39 (0.7)	-49.9 (-16.8)		0.2	(-35)
DREIDING/C	3.35 (-0.5)	-47.7 (-11.6)		0.2	(-45)
Toluol:					
PBE-D3 (650 eV)	3.41	-51.2		0.5	
DREIDING/X6	3.45 (1.3)	-61.8 (-20.6)		0.4	(-29)
DREIDING/A(12)	3.38 (-0.7)	-63.7 (-24.3)		0.3	(-47)
DREIDING/A(12) ^a	3.37 (-1.0)	-57.0 (-11.3)		0.3	(-48)
DREIDING/A(13)	3.42 (0.4)	-59.0 (-15.1)		0.3	(-32)
DREIDING/C	3.40 (-0.1)	-56.3 (-10.0)		0.3	(-41)
Anilin:					
PBE-D3 (750 eV)	3.34	-38.4		2.0	
DREIDING/X6	3.40 (1.8)	-60.0 (-56.1)		0.3	(-85)
DREIDING/A(12)	3.33 (-0.3)	-64.2 (-66.9)		0.3	(-85)
DREIDING/A(12) ^a	3.33 (-0.3)	-57.9 (-50.7)		0.3	(-86)
DREIDING/A(13)	3.38 (1.2)	-59.5 (-54.9)		0.2	(-88)
DREIDING/C	3.34 (0.0)	-56.7 (-47.5)		0.3	(-87)
Pyridin:					
PBE-D3 (750 eV)	3.35	-28.9		0.5	
DREIDING/A(12) ^a	3.34 (-0.2)	-48.1 (-66.3)		0.1	(-68)
DREIDING/C	3.35 (0.1)	-46.7 (-61.3)		0.1	(-67)
Phenol:					
PBE-D3 (750 eV)	3.32	-35.3		1.6	
DREIDING/A(12) ^a	3.32 (0.0)	-57.4 (-62.5)		0.3	(-81)
DREIDING/C	3.34 (0.6)	-53.4 (-51.0)		0.2	(-86)

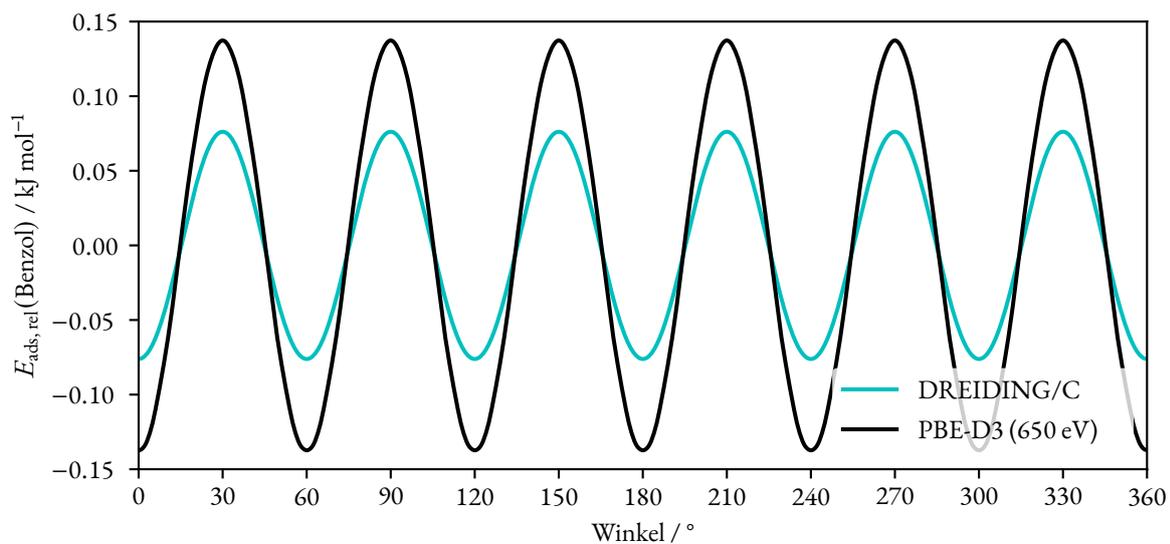
^a $\varepsilon(\text{C}) = 0.084 \text{ kcal mol}^{-1}$

von 60° , welche die sechszählige Symmetrieachse des Adsorbats widerspiegelt. In der Startkonformation (0°) liegen drei der Kohlenstoffatome des Benzols nahezu lotrecht oberhalb von Kohlenstoffatomen der Graphenfläche, die drei anderen Kohlenstoffatome des Benzols liegen direkt über dem „kohlenstofffreien“ Zentrum einer Graphenwabe (vgl. Abbildung 10.14a). Das Kohlenstoffgerüst befindet sich also in der Graphit-Anordnung, der energetisch günstigsten Möglichkeit, Graphenlagen parallel zueinander anzuordnen (vgl. Abbildung 3.3): Die drei Kohlenstoffatome über einer Graphenwabe haben einen mittleren Abstand von 3.65 \AA zu ihren sechs nächsten Nachbarn in der Graphenschicht. In Abbildung C.8 sind die Potentialkurven der Abstände von einzelnen Atompaaaren gezeigt. Der mittlere Abstand (3.65 \AA) liegt hier nahe des Potentialminimums des Kraftfeldes. Nach Drehung um 30° kommt es zu der ungünstigsten Anordnung (vgl. Abbildung 10.14b), bei der keines der Kohlenstoffatome mehr über der Mitte einer Graphenwabe liegt. Insgesamt kann der Verlauf der DFT-D3-Potentialkurve durch das allein auf paarweisen Abständen basierende Kraftfeld gut nachgebildet werden. Einzig die Amplitude (ΔE_{ads}) ist geringer. In Abbildung C.6 im Anhang ist dargestellt, wie sich die Potentialkurve aus den C-C- und C-H-Wechselwirkungen zusammensetzt.

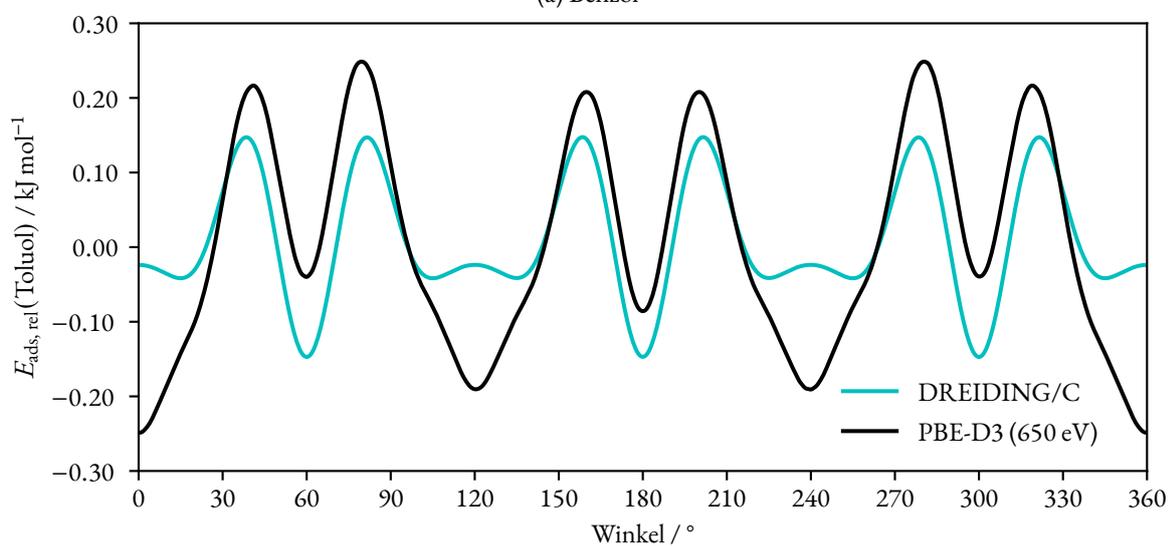
Die anderen Aromaten, besitzen anders als Benzol, keine Drehachse senkrecht zur Molekülebene. Zu erwarten wären also Potentialkurven, die die dreizählige Symmetrie des Substrats (Graphen), also die höchste Symmetrieachse des Systems, abbilden (vgl. die geometrisch äquivalenten Positionen in den Abbildungen 10.14c bis 10.14e). Für die DREIDING/C-Rechnungen ist diese dreizählige Symmetrie im Verlauf der Potentialkurven (vgl. Abbildung 10.15b bis 10.15e) auch zu erkennen. Bei den DFT-D3-Referenzrechnungen gibt es allerdings jeweils ein globales Minimum bei Toluol, Anilin und Phenol in der Startkonformation (0°). Dies ist auf die periodischen Randbedingungen der Rechnung zurückzuführen, durch die eine Selbstwechselwirkung des Adsorbatmoleküls mit dessen Bildern in den benachbarten Zellen auftritt.* Die minimalen Energiediskrepanzen ($< 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) zwischen globalen und lokalen Minima stellen einen Kompromiss zwischen energetischem Fehler und dem überproportional zunehmenden Rechenaufwand dar. Wird weiterer Rechenaufwand in Kauf genommen und die Zelle (in der Ebene des Substrates) weiter vergrößert, kann die Energiediskrepanz verringert werden, was exemplarisch für Toluol getestet wurde (vgl. Tabelle C.1). Das hier vorgestellte Kraftfeld ist frei von solchen Selbstwechselwirkungsfehlern, da periodische Randbedingungen nicht berücksichtigt werden.

Bei einem Vergleich zwischen den Potentialkurven von DREIDING/C zu denen der PBE-D3-Referenzrechnungen in den Abbildungen 10.15b bis 10.15e sind deutliche Abweichungen zu erkennen. Im Folgenden soll exemplarisch für Toluol und Pyridin untersucht werden, wie diese Abweichungen zu begründen sind.

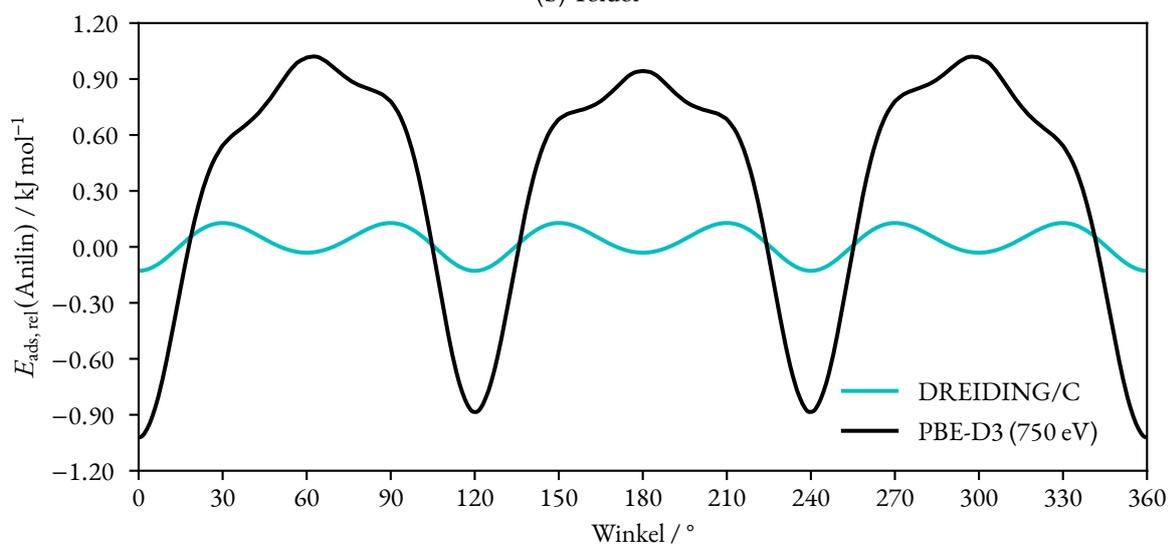
* Für das Toluolmolekül ist dies in Abbildung C.7 im Anhang visualisiert: Der Abstand zwischen der CH_3 -Gruppe und dem nächsten Kohlenstoffatom des benachbarten Toluolmoleküls ist bei 0° geringer als bei 120° bzw. 240° aufgrund der rechtwinkligen periodischen Zelle, woraus das globale Energieminimum bei 0° resultiert.



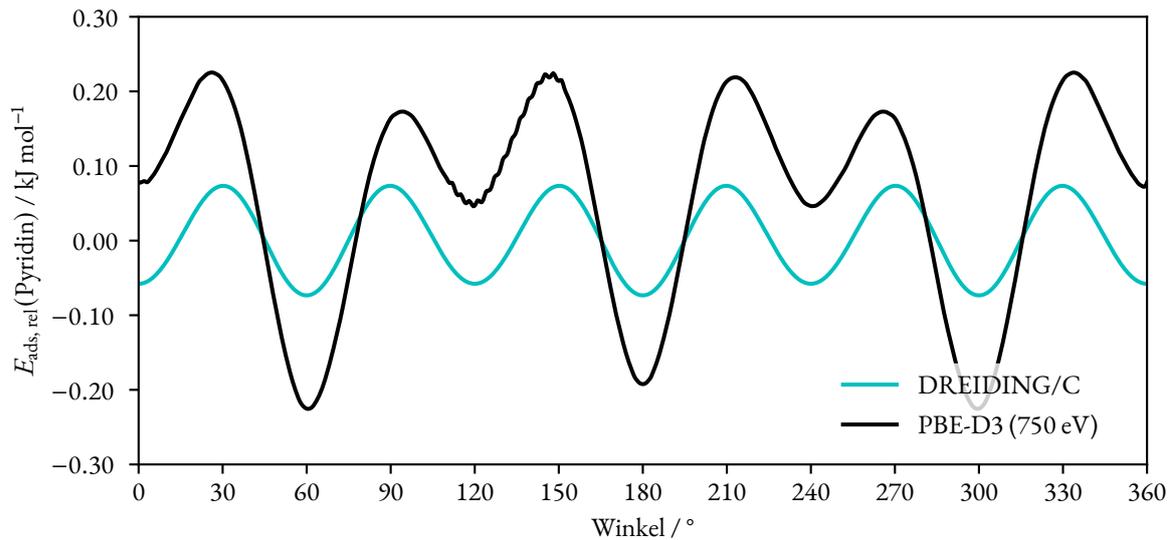
(a) Benzol



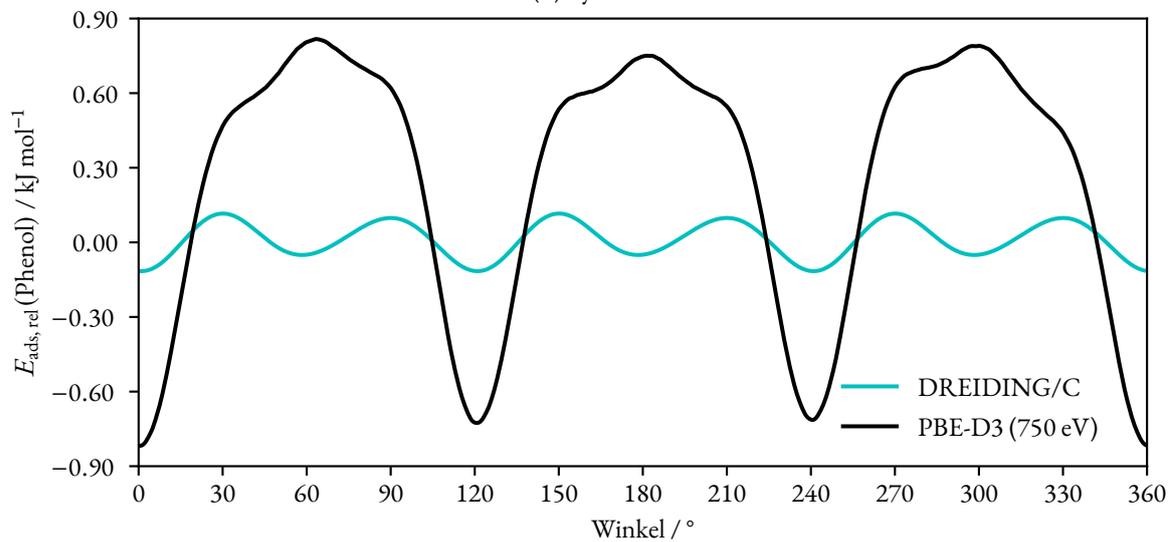
(b) Toluol



(c) Anilin



(d) Pyridin



(e) Phenol

Abbildung 10.15: Winkelabhängigkeit der Adsorptionsenergie von (a) Benzol, (b) Toluol, (c) Anilin, (d) Pyridin und (e) Phenol über Graphen.

Toluol Das Dreiding-Kraftfeld berechnet die Wechselwirkungen anhand der paarweisen Abstände. Diese einfache Berechnung spiegelt sich in der Potentialkurve von Toluol wider, da der große Einfluss der CH_3 -Gruppe auf den Verlauf der Potentialkurve schnell ersichtlich wird. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung 10.16 die Verläufe verschiedener Bestandteile des Kraftfeldpotentials visualisiert. Die rote Kurve zeigt den Verlauf der Potentialkurve, wenn nur die Kohlenstoffatome des Toluols über der durch das Kraftfeld simulierten Graphenlage berücksichtigt werden. Wie auch bei Benzol befinden sich bei 30° , 90° , 150° , 210° , 270° und 330° Maxima. Ebenso gibt es bei den Rotationswinkeln von 0° , 120° und 240° globale Minima. Anders als bei Benzol fehlen die Minima bei 60° , 180° und 300° . Der Grund liegt hier in der Positionierung des Kohlenstoffatoms der CH_3 -Gruppe. Dieser befindet sich bei Rotationswinkeln von 60° , 180° und 300° genau über einem Kohlenstoffatom des Graphens (vgl.

Abbildung 10.14g). Der unmittelbare C-C-Abstand beträgt in dieser Anordnung nur 3.40 \AA , was bereits leicht positiv, d. h. repulsiv, zur Adsorptionsenergie beiträgt (vgl. Abbildung C.8). Bei einer Rotation um 0° , 120° oder 240° befindet sich das Kohlenstoffatom dagegen beinahe mittig über einer Graphenwabe (vgl. Abbildung 10.14f) und hat im Mittel einen größeren Abstand von 3.68 \AA zu jedem der sechs nächsten Graphenkohlenstoffatome.

Der Grund, warum die DREIDING/C-Potentialkurve des Toluolmoleküls über Graphen (blaue Kurve in Abbildung 10.16) bei 60° , 180° und 300° dennoch Minima hat, liegt in den Wechselwirkungen der Wasserstoffatome zum Graphenpotential (gelbe Kurve in Abbildung 10.16) begründet, welche hier einen optimalen Abstand zu den umliegenden Graphenkohlenstoffatomen haben. Dieser attraktive Beitrag der Wasserstoffe überkompensiert die lokalen Maxima an dieser Stelle in der Potentialkurve der Kohlenstoffatome. Bei 0° , 120° und 240° liegen dagegen zwei der drei Wasserstoffatome der CH_3 -Gruppe (die beiden, die nach unten zur Graphenschicht zeigen) so nah an zwei Kohlenstoffatomen des Gerüsts (2.93 \AA), dass diese spezifische paarweise Wechselwirkung sogar deutlich in den repulsiven Bereich der Potentialkurve (Abbildung C.8) fällt. Repulsiv sind die Wechselwirkungen dieser beiden Wasserstoffe zu Graphen dennoch nicht, da weiter entfernte Graphenkohlenstoffatome mit Abständen im attraktiven Bereich die repulsive Wechselwirkung zu dem nächsten Kohlenstoffatom kompensieren. Im Bereich um die 60° -Rotation sind die Wasserstoff-Graphen-Abstände alle größer als 3.0 \AA und somit überwiegend attraktiv. Wie sich die DREIDING/C-Potentialkurve für die Wasserstoff-Graphen-Wechselwirkungen zusammensetzt, ist in Abbildung C.9 im Anhang gezeigt.

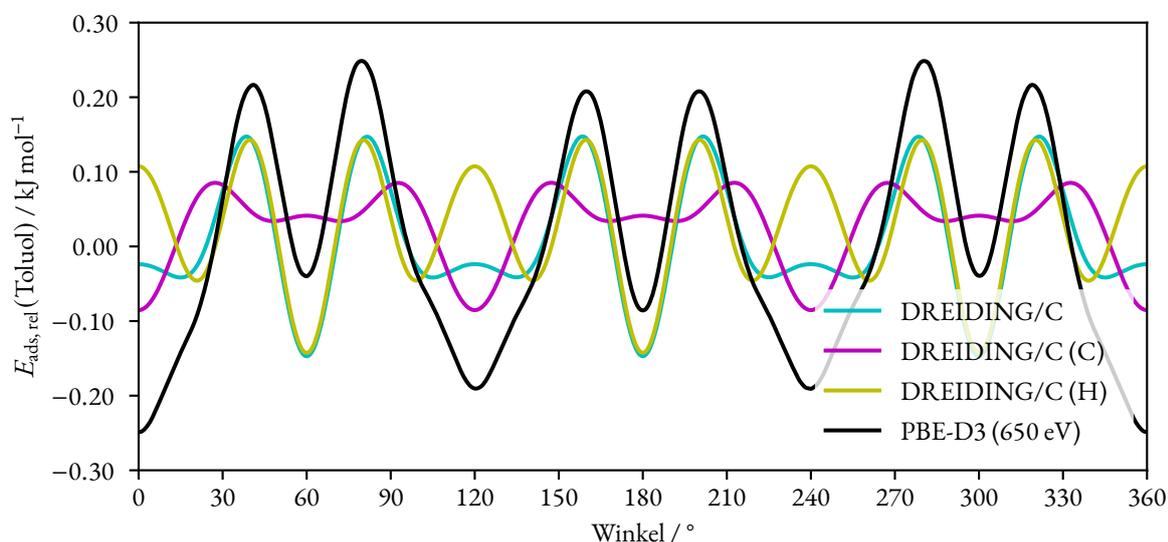


Abbildung 10.16: Aufschlüsselung der elementspezifischen Beiträge (C, H) zur winkelabhängigen Kraftfeldadsorptionsenergie von Toluol über Graphen im Vergleich zur gesamten DREIDING/C- sowie PBE-D3-Energie.

In den Kraftfeldrechnungen ist die Lage von Toluol also immer dann besonders günstig, wenn die CH_3 -Gruppe nahezu lotrecht über einem Kohlenstoffatom der unterliegenden Graphenschicht positioniert ist, was den Rotationswinkeln 60° , 180° und 300° entspricht. Bei den dazu um 60° versetzten

Winkeln ist dies nicht der Fall. Wie auch bei Benzol ist dies für die übrigen sechs Kohlenstoffatome des Aromaten eine günstige Anordnung. Da sich die zusätzliche CH_3 -Gruppe allerdings nicht mehr unmittelbar über einem anderen Graphenkohlenstoffatom befindet, sind diese Rotationswinkel aber nicht so günstig wie die erstgenannte Anordnung.

Diese rein geometrische Betrachtung erklärt den Verlauf der Potentialkurve meiner Kraftfeldimplementierung. Auch die Dispersionskorrekturen von *Grimme* berücksichtigen im Wesentlichen nur die paarweisen Wechselwirkungen basierend auf deren Abstand.^[131,143,160] Ein Vergleich des Verlaufs der Potentialkurve der D3-Korrektur und dem hier vorgestellten Kraftfeld zeigt daher eine weitgehende Übereinstimmung (vgl. Abbildung C.10), wenngleich die absoluten Energien, sowie die Amplituden für die Dispersionskorrektur deutlich geringer ausfallen, da diese nur als Korrektur zur DFT-Energie zu verstehen ist.

Um das zu „repulsive“ Graphen-Wasserstoff-Potential zu adressieren, wurde die C-H-Wechselwirkung im DREIDING/C-Parametersatz so angepasst, dass der Potentialverlauf bei 2.90 \AA den Nulldurchgang besitzt, der kürzeste Wasserstoff-Graphen-Abstand also auch bei 0° , 120° und 240° nicht repulsiv wird. Dafür muss der R_0 -Parameter von Wasserstoff von 3.195 \AA auf 2.722 \AA verringert werden.* In Abbildung 10.17 ist der direkte Vergleich zwischen DREIDING/C mit und ohne modifizierten $R_0(\text{H})$ -Parameter und der PBE-D3-Kurve gezeigt. Zunächst sollen die beiden Kraftfeldvarianten bei dem gleichen Toluol-Graphen-Abstand von 3.40 \AA , also dem für das nicht veränderte DREIDING/C optimierten Abstand, verglichen werden (durchgängige Linien in Abbildung 10.17). Wie erhofft treten durch den veränderten Parameter bei 0° , 120° und 240° keine kleinen lokalen Maxima sondern Minima auf. Diese sind aber nicht ganz so tief wie die bei 60° , 180° und 300° .

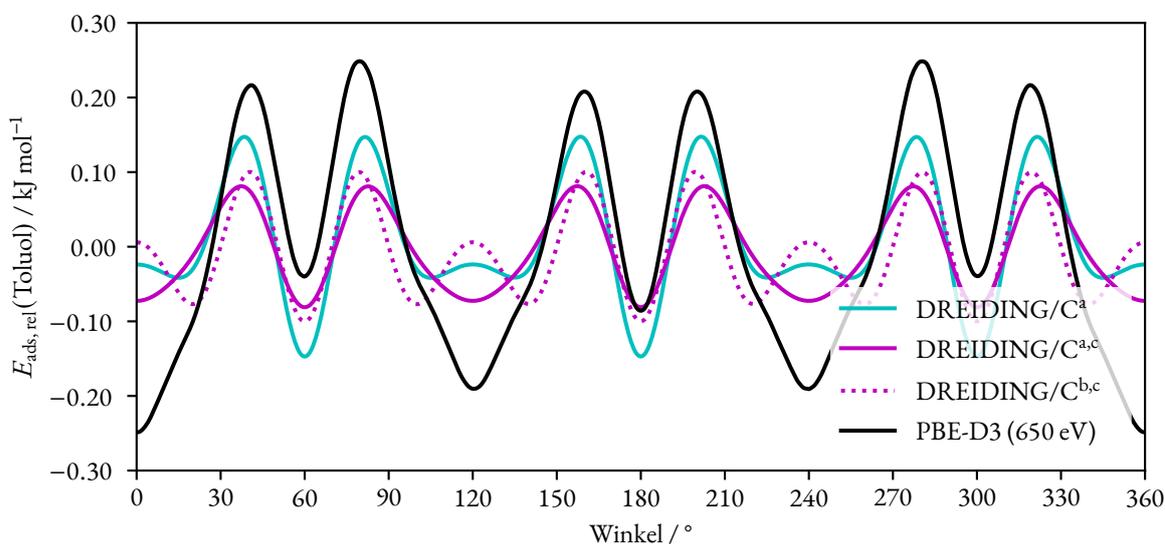


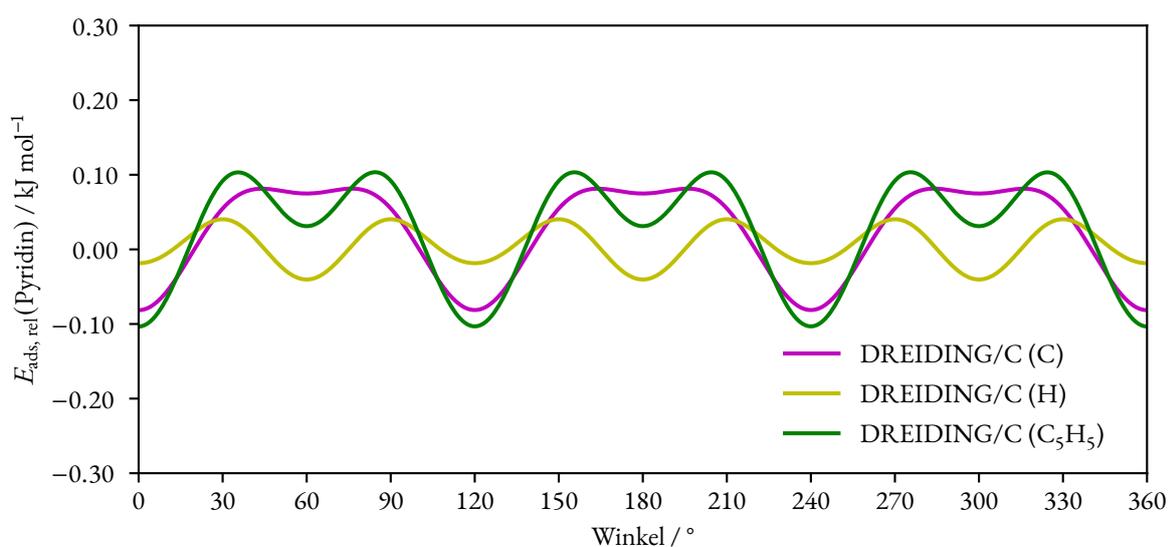
Abbildung 10.17: Gegenüberstellung der winkelabhängigen Adsorptionsenergien von Toluol über Graphen verschiedener Methoden (DREIDING/C, PBE-D3). ^a $r_0(\text{Toluol-Graphen}) = 3.40 \text{ \AA}$, ^a $r_0(\text{Toluol-Graphen}) = 3.36 \text{ \AA}$, ^c $R_0(\text{H}) = 2.722 \text{ \AA}$.

* Der neue C-H-Potentialverlauf ist in Abbildung C.13 im Anhang gezeigt.

Für dieses spezifische Problem, die Rotationspotentialkurve eines Toluolmoleküls in dem festgelegten Abstand von 3.40 Å, konnte hier also durch einen neuen Wasserstoffradius Abhilfe geschaffen werden.* Dafür werden aber andere Probleme geschaffen, so wird die Amplitude der Potentialkurve (ΔE_{ads}) kleiner als im originalen Kraftfeld und damit die Diskrepanz zur DFT-Referenzkurve noch größer. Des Weiteren müsste eigentlich auch der Minimumsabstand zur Graphenschicht neu bestimmt werden. Eine Neubestimmung führt – wenig verwunderlich – zu einem kürzeren Minimumsabstand ($r_0 = 3.36 \text{ \AA}$) und einer etwas weniger starken Adsorption ($E_{\text{ads}} = -53.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta E_{\text{ads}} = 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Verglichen mit DREIDING/C mit unveränderten R_0 -Parametern liegt nur die Adsorptionsenergie geringfügig näher an der DFT-Referenz, während der Minimumsabstand und ΔE_{ads} ungenauer werden (vgl. Tabelle 10.3). Durch den kürzeren Toluol-Graphen-Abstand tritt auch das ursprüngliche Problem der zu repulsiven Graphen-Wasserstoff-Wechselwirkungen bei 0° , 120° und 240° wieder auf – sogar deutlich stärker als zuvor.

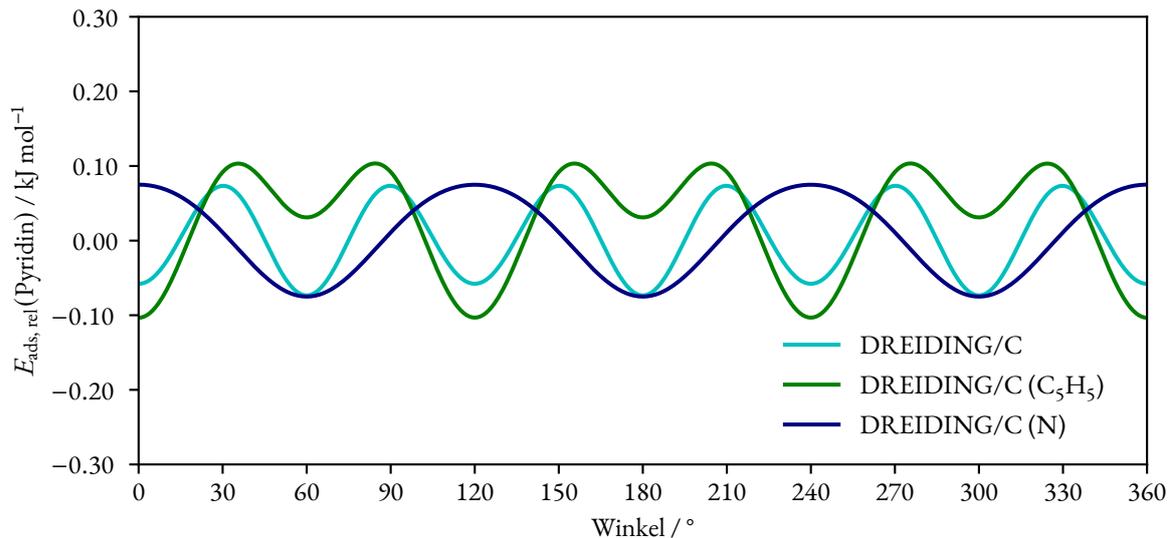
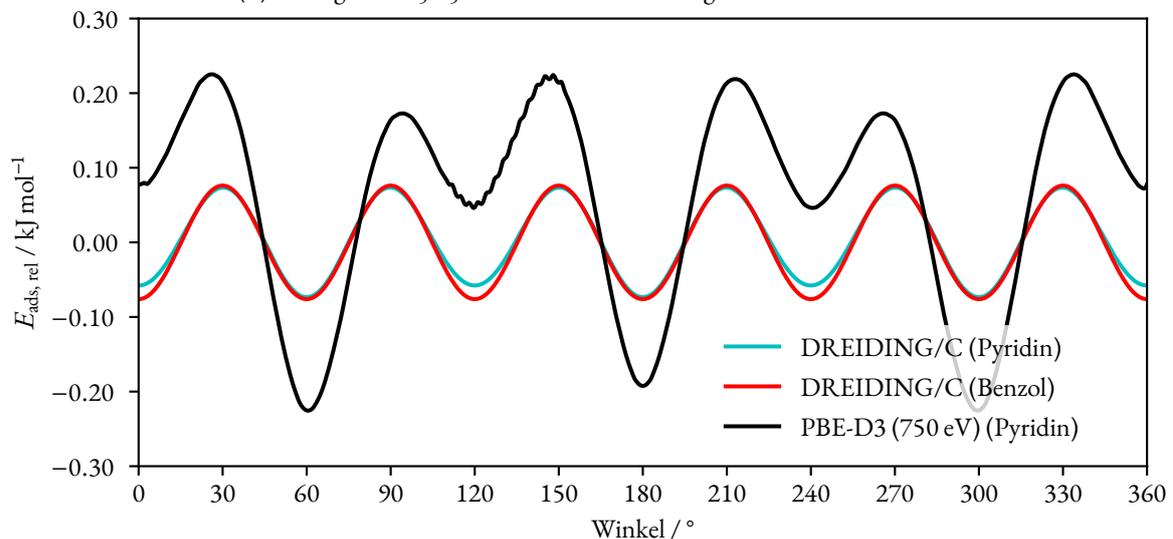
Durch die Veränderung eines einzelnen Parameters, kann das Problem der fehlenden Minima in der Rotationskurve von Toluol nur dann „gelöst“ werden, wenn der Abstand konstant bleibt. Der DREIDING/C-Parametersatz müsste also in seiner Gesamtheit betrachtet und vollständig neu parametrisiert werden, was aber eine Aufgabe für zukünftige Arbeiten ist.

Pyridin Neben den Diskussionen zu den Potentialverläufen zu Benzol und Toluol soll kurz auf den Potentialverlauf des heteroaromatischen Pyridins eingegangen werden. Dieser ähnelt in meiner Kraftfeldimplementierung (DREIDING/C) sehr stark dem von Benzol. Die Adsorptionsenergien von Benzol und Pyridin unterscheiden sich in DREIDING/C nur um ca. 1 kJ mol^{-1} , obwohl dieser Unterschied laut PBE-D3-Referenz 13.8 kJ mol^{-1} betragen sollte (vgl. Tabelle 10.3). Um den falschen Potentialverlauf in DREIDING/C zu erklären, ist in Abbildung 10.18a und 10.18b der DREIDING/C-Potentialverlauf von



(a) Beiträge der C- und H-Wechselwirkungen

* Eine ausführliche Betrachtung und Erklärung ist in Anhang C.3.1 zu finden.

(b) Beiträge der C₅H₅- und N-Wechselwirkungen zu DREIDING/C

(c) Vergleich der Potentialkurven von Pyridin und Benzol

Abbildung 10.18: (a), (b) Aufschlüsselung der elementspezifischen Beiträge zur winkelabhängigen Kraftfeldadsorptionsenergie von Pyridin über Graphen sowie (c) im Vergleich zur PBE-D3-Energie und der DREIDING/C-Potentialkurve von Benzol.

Pyridin nach den Einzelbeiträgen der Elemente aufgeschlüsselt dargestellt: Die rote Kohlenstoffkurve (Abbildung 10.18a) weist wie die von Benzol Minima bei 0°, 120° und 240° auf, die sich durch die günstige Positionierung von drei der fünf Kohlenstoffatome von Pyridin über der Mitte einer Graphenwabe ergeben (vgl. Abbildung 10.19a sowie Abbildung 10.14a für Benzol). Die zwei verbleibenden Kohlenstoffatome befinden sich direkt oberhalb eines Kohlenstoffatoms des unterliegenden Graphens. Umgekehrt befindet sich bei 30°, 90°, 150°, 210°, 270° und 330° kein Kohlenstoffatom perfekt mittig über den Graphenwaben (vgl. Abbildung 10.19b sowie Abbildung 10.14b für Benzol), was zu Maxima in der Potentialkurve führt. Da Pyridin nur fünf Kohlenstoffatome hat, sind die bei Benzol über Graphen auftretenden Minima bei 60°, 180° und 300° bei Pyridin nur sehr schwach ausgeprägt: Bei diesen Rotationswinkeln sind nur zwei Kohlenstoffatome perfekt über einer Graphenwabe, drei dafür aber nicht (vgl. Abbildung 10.19c). In der

Summe ist dies energetisch ähnlich wie die Maxima bei 30° , 90° usw., sodass die DREIDING/C-Potentialkurve für die Pyridinkohlenstoffatome in den Bereichen von 30° bis 90° , von 150° bis 210° sowie von 270° bis 330° relativ konstant bleibt (vgl. rote Kurve in Abbildung 10.18a).

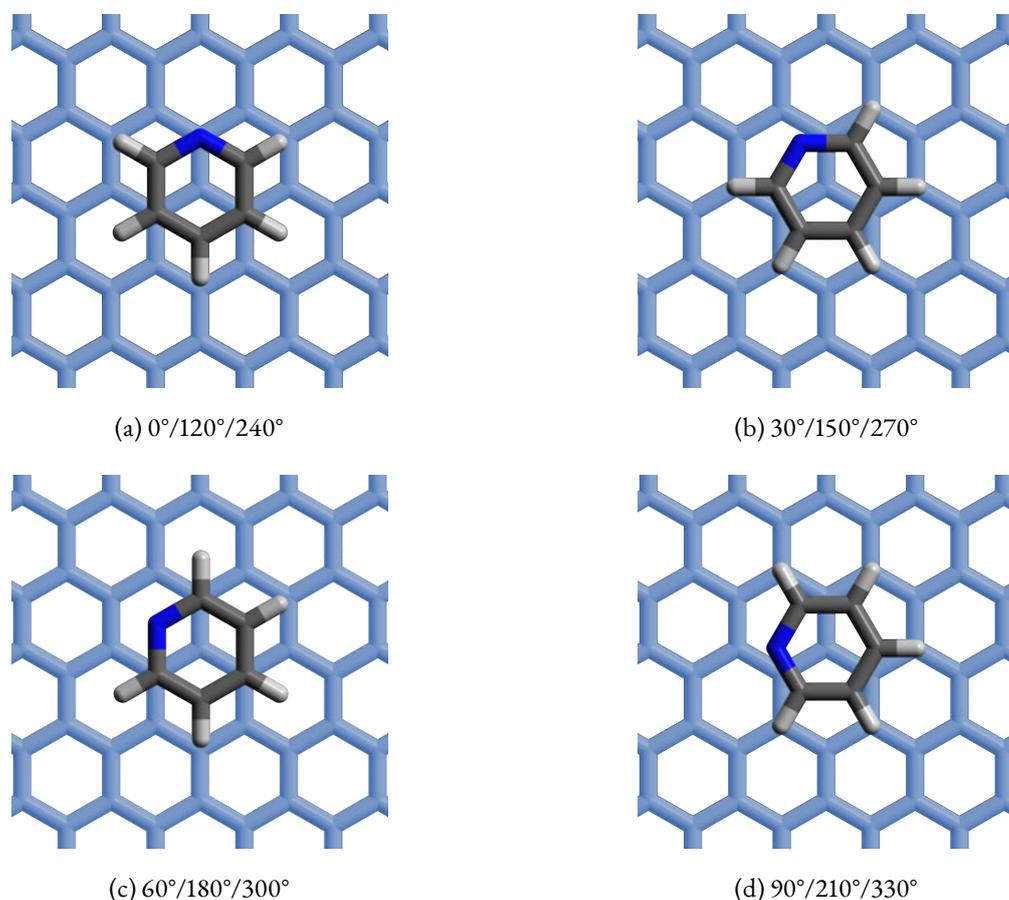


Abbildung 10.19: Positionierung von Pyridin über Graphen bei verschiedenen Winkeln (Aufsicht).

Für die Pyridinwasserstoffatome ergibt sich für DREIDING/C eine Kurve, die der von Benzol sehr ähnlich ist. Das „fehlende“ Wasserstoffatom wirkt sich in einer leichten Differenz der Adsorptionsenergien der Minima bei $0^\circ/120^\circ/240^\circ$ versus $60^\circ/180^\circ/300^\circ$ aus. Abbildungen 10.18a und 10.18b zeigen die kombinierte Potentialkurve (grün) der Elementbeiträge von Kohlenstoff und Wasserstoff („DREIDING/C (C_5H_5)“). Dort, wo bei der PBE-D3-Kurve die globalen Minima liegen (60° , 180° und 300°) sind die Kohlenwasserstoff-Graphen-Wechselwirkungen vergleichsweise schwach und besitzen nur kleine lokale Minima. Bei diesen Winkeln muss also der Stickstoff eine zentrale Rolle spielen.

Abbildung 10.18b zeigt den Beitrag des Stickstoffatoms (dunkelblau) zur DREIDING/C-Gesamtkurve. Bei 60° , 180° und 300° befindet sich der Stickstoff genau über einer Graphenwabe (energetisches Minimum; vgl. Abbildung 10.19c). Bei 0° , 120° und 240° ist der Stickstoff dagegen nahezu lotrecht über einem unterliegenden Kohlenstoffatom (energetisches Maximum; vgl. Abbildung 10.14a). In der Summe ist der Effekt des Stickstoffs nicht stark genug, um das Maximum für die Kohlenstoffpotentialkurve bei 60° , 180° und 300° zu kompensieren, sodass eine deutliche Abweichung zur PBE-D3-Referenzkurve von

Pyridin auftritt (vgl. Abbildung 10.18c). Ein direkter Vergleich mit der Kurve von Benzol zeigt, dass diese nahezu identisch verläuft. Das eine Pyridinstickstoffatom hat hier also einen ganz ähnlichen Gesamteffekt wie eine C-H-Gruppe, obwohl $\epsilon(\text{N})$ für DREIDING/C neu parametrisiert und gegenüber dem Originalparameter um 55 % erhöht wurde, also signifikant beitragen sollte.

Betrachtet man die PBE-D3-Referenzkurve für Pyridin, zeigt sich der Effekt des Stickstoffatoms sehr viel deutlicher als in DREIDING/C: Die günstige Positionierung des Stickstoffs bei 60° , 180° und 300° (vgl. Abbildung 10.19c) führt zu energetisch tieferliegenden Minima in der Potentialkurve. Stark vereinfacht gesagt, ist die Potentialkurve von Pyridin die von Benzol, wobei die Minima durch den Stickstoff bei 60° , 180° und 300° vertieft (günstiger) werden, während die bei 0° , 120° und 240° sich nur unwesentlich ändern.

Laut Abbildung 10.19b und 10.19d und der DREIDING/C-Potentialkurve sind alle Potentialmaxima geometrisch* und energetisch äquivalent. Die energetisch etwas tiefer liegenden lokalen Maxima der DFT-Referenzkurve (vgl. Abbildung 10.15d) bei 90° und 270° lassen sich ganz ähnlich wie bei Toluol (vgl. Abbildung C.7 im Anhang) erklären: Die periodischen Randbedingungen konnten nicht perfekt quadratisch gewählt werden, wegen der Gitterparameter von Graphen. Dadurch resultierend ist der Abstand vom Pyridinstickstoffatom zu dem nächsten Wasserstoffatom in den benachbarten Bildern in der 90° - und 270° -Anordnung etwas größer als in der 30° -, 150° -, 210° - und 330° -Anordnung. Es handelt sich also um unterschiedliche artifizielle Selbstwechselwirkungen, hervorgerufen durch die periodischen Randbedingungen. Das gleiche gilt für die Minima bei 60° und 300° , die etwas tiefer sind als das bei 180° , bzw. für die bei 120° und 240° , die tiefer sind als das bei 0° .

Auch für Pyridin wurde ein Vergleich zwischen DREIDING/C und dem PBE- bzw. D3-Verlauf durchgeführt, was in Abbildung 10.20 zu sehen ist: DREIDING/C zeigt eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Verlauf der D3-Korrektur. Wie bei Toluol ist auch hier die Dispersionskorrektur, deren Amplitude im Potentialverlauf eigentlich viel schwächer wäre, zuvor mit einem Faktor multipliziert worden, um die relativen Verläufe besser vergleichen zu können. Wie die Abbildung 10.20 deutlich zeigt, wird der charakteristische Verlauf der PBE-D3-Adsorptionsenergiekurve von Pyridin durch die DFT-Kurve definiert, welche für sich genommen allerdings nicht attraktiv wäre. Die D3-Korrektur verschiebt die gesamte Kurve in den attraktiven Bereich, trägt aber beinahe nichts zum Potentialverlauf bei. Insofern ist es wenig verwunderlich, dass das DREIDING/C-Kraftfeld als eine auf rein geometrisch paarweisen Wechselwirkungen basierende Methode, genauso wie die Dispersionkorrektur, einen von der DFT-Rechnung abweichenden Potentialverlauf zeigt.

* D.h. die Abstände zwischen den Adsorbatatomen und den Graphenkohlenstoffatomen sind jeweils identisch. Die Aufsicht zeigt aber dennoch zwei geometrisch nicht äquivalente Bilder (vgl. Abbildungen 10.19b und 10.19d).

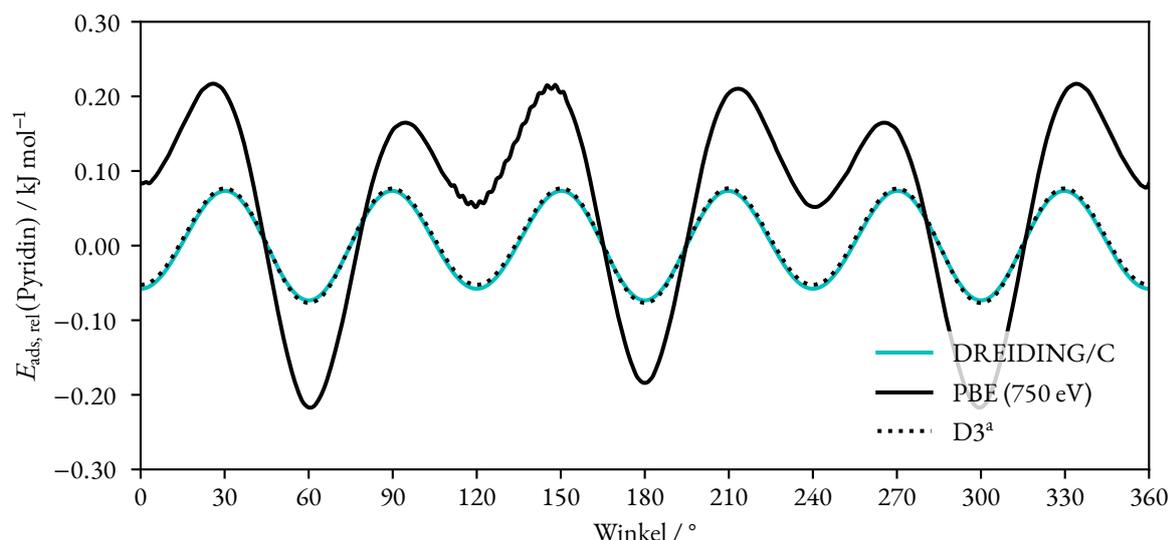


Abbildung 10.20: Gegenüberstellung der winkelabhängigen Adsorptionsenergien von Pyridin über Graphen verschiedener Methoden (DREIDING/C, PBE, D3). ^aDer Beitrag der D3-Dispersionskorrektur ist so gering, dass dieser zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Kraftfeld mit dem Faktor 8.83 multipliziert wurde.

Anilin und Phenol Die Potentialkurven von Anilin und Phenol (Abbildungen 10.15c und e) werden mit Abstand am schlechtesten von der eigenen Kraftfeldimplementierung reproduziert. Im Grunde genommen erhalten wir hier nur die Potentialkurve von Benzol mit leicht verschiedenen Potentialtiefen bei 0°/120°/240° versus 60°/180°/300° – ähnlich wie bei der Analyse der Pyridinpotentialkurve. Der Verlauf der Referenzkurve ist ein gänzlich anderer (Maxima statt Minima bei ca. 60°, 180° und 300°) und die Differenz zwischen maximaler und minimaler Adsorptionsenergie ist um ein Vielfaches größer. Hier ist das DREIDING/C-Potential also nicht mehr geeignet.

10.2.3 Fazit zum Homogenen und Inhomogenen Kraftfeld

Das Dreiding-Kraftfeld berechnet van-der-Waals-Wechselwirkungen basierend auf den paarweisen Abständen. Lokale Umgebungen, Bindungssituationen oder gar komplexere elektronische Effekte werden komplett vernachlässigt. Dies zeigt sich besonders deutlich in den Rotationskurven der aromatischen Systeme über Graphen. Geometrisch bedingte Eigenschaften des Potentials, wie beispielsweise der sechszählige Potentialverlauf von Benzol, werden korrekt wiedergegeben. Für „komplexere“ Kohlenwasserstoffe wie Toluol werden ebenfalls akzeptable Ergebnisse erzielt. Bei Anilin, Phenol und Pyridin spielen elektrostatische Wechselwirkungen eine Rolle, die durch das Kraftfeld nicht berücksichtigt werden.

Das Modell des Inhomogenen Kraftfeldes ist dennoch ein deutlicher Schritt vorwärts gegenüber dem im Abschnitt 10.2.1 vorgestellten Homogenen Kraftfeld. Nicht nur kann hier ein Abstand über der Graphenoberfläche ermittelt werden, sondern für einfache Kohlenwasserstoffe semiquantitative Adsorptionsenergien ermittelt werden. Das Homogene Kraftfeld bietet lediglich eine Methode, um die

Adsorbatmoleküle parallel zu einer imaginären Graphenschicht zu halten. Darüber hinaus zeigt das Inhomogene Kraftfeld eine Abhängigkeit von der Position der Adsorbatmoleküle über der Oberfläche.

10.2.4 Ähnliche Ansätze in der Literatur

Selbstverständlich ist die Idee der Separation von Graphit-Substrat und Adsorbat in Kraftfeldrechnungen nicht neu. So bin ich beim Zusammenschreiben dieser Arbeit auf ein besonders geschickt konstruiertes Graphit-Potential gestoßen, das an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben soll. Durch die Verwendung von Fourierreihen kann die Periodizität des Graphits bereits so im Potential berücksichtigt werden, dass keine paarweisen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und einzelnen Graphit-Atomen mehr berechnet werden müssen. *Steele* hat bereits 1972 für die Adsorptionskurven von Edelgasatomen auf Graphit gezeigt, dass eine Reihenentwicklung ausreichend nah an die Genauigkeit von paarweise addierten Wechselwirkungen heranreicht.^[182] Später wurde dieser Ansatz für die theoretische Beschreibung der Physisorption ausgewählter organischer Moleküle* auf der Graphit(0001)-Oberfläche genutzt^[183] und schließlich 1992 auch, um die Monolagen von Alkanen auf Graphit zu untersuchen.^[132]

Der Ansatz der Fourierreihen stellt gegenüber dem in dieser Arbeit beschriebenen auf paarweisen Wechselwirkungen basierenden Inhomogenen Kraftfeld eine sehr recheneffiziente Implementierung eines Graphen- bzw. Graphit-Kraftfeldes dar, umgeht das im nächsten Abschnitt angesprochene Problem der (In)Kommensurabilität aber nicht. Durch die technische Fortentwicklung von Computern in den letzten Jahrzehnten und der dadurch einhergehenden Vervielfachung der Rechengeschwindigkeiten fällt meine „ineffiziente“ paarweise Berechnung insbesondere gegenüber der rechenintensiven Dichtefunktionaltheorie bei der Berechnung der adsorbatlageninternen Wechselwirkungen nicht ins Gewicht. Für die Anwendung in Molekulardynamiksimulationen ist der Ansatz von *Steele* aber sicherlich auch heute noch vorteilhaft.

10.3 Erweiterter Kraftfeldansatz

Wie bereits in Abschnitt 8.1.2 erwähnt, stellen periodische Randbedingungen ein großes Problem bei der quantenchemischen Beschreibung der Adsorption geordneter Adsorbatschichten auf Festkörperoberflächen dar, in denen die Adsorbatstruktur nicht kommensurabel mit der Oberflächenelementarzelle ist. Beide zuletzt vorgestellten Ansätze, das Homogene und das Inhomogene Kraftfeld, trennen zu diesem Zweck Adsorbat und Substrat: Inter- und intramolekulare Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbatschicht werden durch DFT-Rechnungen mit der kleinstmöglichen Einheitszelle des Adsorbatsystems innerhalb der gewählten DFT-Methode „exakt“ berücksichtigt, die van-der-Waals-Wechselwirkungen

* Methan, Ethan, Propan, Ethen, Benzol, Cyclohexan, Cyclohexen.

zwischen Adsorbat und Substrat nur näherungsweise durch das Kraftfeld.* Diese Trennung ermöglicht so prinzipiell die Behandlung von Systemen, in denen die Einheitszellen von Substrat und Adsorbat nicht gleich sind. Bei genauerer Betrachtung werden jedoch Limitationen des Systems offensichtlich.

Im Folgenden soll dazu an einem einfachen eindimensionalen Beispiel (Abbildung 10.21) verdeutlicht werden, welchen Einfluss unterschiedliche Gitterparameter auf die Position des Adsorbats über dem Substrat haben können: Ein farbiger Kreis oberhalb einer Graphenlage steht repräsentativ für ein gesamtes Adsorbatmolekül. Die periodischen Randbedingungen des Adsorbatsystems sind durch die schwarzen Pfeile visualisiert.

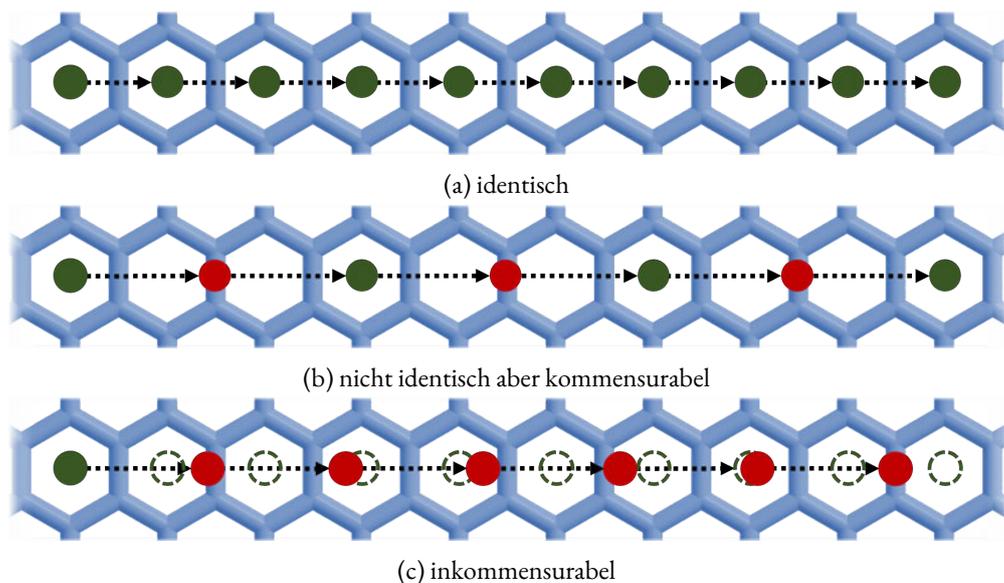


Abbildung 10.21: Schematische Darstellung des Effekts unterschiedlicher Gitterparameter von Adsorbat und Substrat. Durch periodische Randbedingungen wird das Adsorbat (Kreis) durch Translation entlang seiner Gittervektoren über dem Substrats (hier Graphen) verschoben. (a) Identische Gitterparameter führen zu einer äquivalenten Position (grün) über dem Substrat. (b) Nicht identische Gitterparameter führen zu einer anderen Position (rot) über dem Substrat. Bei erneuter Translation (gestrichelt) wird in diesem Beispiel wieder eine äquivalente Position (grün) erreicht. (c) Sind die Gitterparameter nicht kommensurabel ist es durch erneute Translation nicht möglich, beide Parameter zur Deckung zu bringen.

Sind die Gitterparameter von Adsorbat und Substrat identisch, so ist jedes der durch die periodischen Randbedingungen erzeugten Bilder identisch über der Graphenlage positioniert (Abbildung 10.21a). Dieser Fall lässt sich problemlos durch eine einzige Wellenfunktion für das Gesamtsystem und somit auch mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie beschreiben. Unterscheiden sich jedoch die Gitterparameter von Adsorbat und Substrat, so werden durch die periodischen Randbedingungen unterschiedliche Anordnungen der Adsorbatatome über dem Substrat erzeugt. In Abbildung 10.21b ist dies durch zwei verschiedenfarbige Kreise symbolisiert. In diesem Beispiel unterscheiden sich die Beträge der Gittervektoren von Adsorbat und Substrat um den Faktor 1,5, sodass nach zweimaliger Translation wieder eine zur

* Ein Einfluss von HOPG (bzw. der Graphenschicht) auf die Wellenfunktion des Adsorbats wird vernachlässigt.

ursprünglichen Position äquivalente Anordnung erreicht wird. Während im Homogenen Kraftfeld die verschiedenen Anordnungen keine Rolle spielen würden, da die Graphenlage durch ein homogenes, nur von der z -Koordinate abhängiges Potential ersetzt wurde, würde das vorgestellte Inhomogene Kraftfeld nur die van-der-Waals-Wechselwirkungen in der „Originalanordnung“ (grüne Kreise) berücksichtigen – und damit in diesem Beispiel nur die Hälfte aller Anordnungen über der Oberfläche einbeziehen.

Im dritten in Abbildung 10.21c dargestellten Fall sind die Gitterparameter von Substrat und Adsorbat nicht mehr kommensurabel zueinander, d. h. es lässt sich keine gemeinsame Superzelle finden.

Für unsere Systeme muss wohl allgemein von einer Inkommensurabilität ausgegangen werden, die nur näherungsweise durch sehr große Superzellen zu beschreiben sind. Dass die Gittervektoren von Adsorbat und Substrat in unseren Systemen gegeneinander verkippt sind (und andere Längen aufweisen), lässt sich in einigen STM-Bildern sogar experimentell als Moiré-Effekt beobachten. Unsere Graphen-Adsorbat-Systeme haben ausgedehnten Domänen von ca. $200 \times 200 \text{ nm}^2$ (beispielsweise bei Verbindung **23**, vgl. Abbildung A.13a im Anhang). Da die Einheitszellen von Adsorbat und Graphen für unsere Systeme nicht einfache Vielfache voneinander sind, gibt es eine Vielzahl verschiedener Positionen, die individuelle Adsorbatmoleküle über der Graphenschicht einnehmen. Eine gemeinsame Superzelle wäre für eine DFT-Rechnung viel zu rechenaufwendig.

Trotz allem beobachten wir in experimentellen STM-Bildern – mit Ausnahme von **10*** – 2D-kristalline Oberflächenparkettierungen. Individuelle Moleküle adsorbieren also nicht in der für sich als isoliertes Molekül günstigsten Position über Graphen, sondern so, dass energetisch günstige und meist möglichst dicht gepackte Monolagen entstehen. Die intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der dicht gepackten Adsorbatschicht kompensieren den „Energieverlust“ der nicht optimalen Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen durch nicht optimale Anordnungen von einzelnen Adsorbatmolekülen. Gleichzeitig beobachten wir aber dennoch einen sichtbaren Einfluss des unterliegenden Substrats auf die Adsorbatmonolagen, wie beispielsweise die Ausrichtung gesamter Domänen entlang der Hauptachsen von HOPG. Es liegt die Vermutung nahe, dass diese übergeordneten Struktureffekte (Einfluss des Substrates) aus einer im Mittel günstigen Anordnung der einzelnen Adsorbatmolekülen in den kristallinen Domänen herrührt. Für eine exaktere Beschreibung als es das Inhomogene Kraftfeld bietet, müssen in einem verbesserten Modell also die verschiedenen Anordnungen über der Oberfläche explizit berücksichtigt werden

Durch die schnelle Berechnung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen durch das Kraftfeld[†] ist es möglich, viele verschiedene Adsorbat-Substrat-Anordnungen zu berücksichtigen und über diese zu mitteln. Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbatschicht werden weiterhin nur ein einziges Mal durch die gewählte DFT-Methode mit periodischen Randbedingungen berechnet.

* Die Erklärung dieser Ausnahme ist in Abschnitt 4.2.2 zu finden.

† Noch schneller wäre die Implementierung von *Steele* (vgl. Abschnitt 10.2.4).

10.3.1 Wahl der Superzelle

Damit alle Anordnungen im Mittel berücksichtigt werden, ist es zunächst wichtig, eine geeignete gemeinsame Superzelle von Adsorbat- und Substratsystem zu finden. Aus dieser können dann die verschiedenen Anordnungen der Adsorbatelementarzellen oberhalb der Graphenlage extrahiert werden. Eine Superzelle kann durch Anwendung einer passenden Transformationsmatrix auf die Einheitszelle der Adsorbatschicht bzw. der des Substrates erhalten werden.

Im Fall von kommensurablen Zellen ist es möglich, passende exakte Superzellen zu finden. Bei inkommensurablen Zellen muss eine Superzelle gefunden werden, deren Abweichung möglichst klein ist, vgl. dazu auch Abbildung 10.21c, in der der zweite rote Kreis von rechts eine vergleichsweise kleine Abweichung aufweist. Komplexer wird das Problem, wenn der Winkel der Elementarzellen oder die Ausrichtung der Gittervektoren nicht übereinstimmt. In diesem Fall wird eine Zelle gesucht, die möglichst ähnlich ist. Um es möglichst einfach zu halten, werden in dieser Arbeit nur Fälle behandelt, bei denen mindestens ein Gittervektor des Adsorbatsystems parallel zu einem Gittervektor des Substrats verläuft.

In der ASE ist ein solcher Algorithmus zum Finden von Transformationsmatrizen zur Bildung passender Superzellen – ursprünglich dazu gedacht, um Defektzellen zu konstruieren – implementiert. Die Beschreibung des theoretischen Ansatzes dazu kommt von *Aberg et al.*^[184] Dort werden (möglichst kleine) Superzellen gesucht, die eine möglichst gute Annäherung an eine kubische Zellform haben.

Eine kubische Zelle h_{cub} ist durch sein Volumen Ω definiert:

$$h_{\text{cub}} = \Omega^{1/3} \mathbf{I} \quad (10.8)$$

h_{cub} erfüllt aber nicht immer die periodischen Randbedingungen des Systems. Gehen wir davon aus, dass wir eine nicht kubische Zelle h haben. Die Abweichung von der „Kubizität“ lässt sich durch die l_2 -Norm beschreiben:

$$\Delta_c(h) = \|h - h_{\text{cub}}\|_2 \quad (10.9)$$

Durch das Anwenden einer Transformationsmatrix auf eine primitive Einheitszelle h_p mit kompatibler Zellmetrik lässt sich eine Superzelle h konstruieren, die die gewünschte, hier kubische, Symmetrie besitzt.

$$h = Ph_p \quad \text{mit} \quad P \in \mathbb{Z}^{3 \times 3} \quad (10.10)$$

Das Auffinden einer optimalen Transformationsmatrix P_{opt} erfolgt durch Minimierung der Abweichung (Gl. 10.9):

$$P_{\text{opt}} = \arg \min_P \{ \Delta_c(Ph_p) | \det P = N_{uc} \} \quad \text{mit} \quad N_{uc} \in \mathbb{Z} \quad (10.11)$$

N_{uc} ist dabei ein Maß für die Größe der Zelle. Um Rechenzeit bei der Ermittlung einer passender Transformationsmatrix einzusparen, kann es sinnvoll sein, die Zelle vorher zu normalisieren.

Der Ansatz ist nicht nur auf kubische Zellen beschränkt, sondern lässt sich auch auf beliebige Zellmetriken verallgemeinern. Da im Rahmen dieser Doktorarbeit nur die zweidimensionale Ausdehnung von Adsorbatschichten betrachtet wird, kann der Algorithmus auf eine zweidimensionale Form vereinfacht werden, um Rechenzeit einzusparen. Statt der kubischen Zelle h_{cub} in Gleichung 10.9 wird eine 2×2 -Graphenzellenmatrix verwendet. Für alle anderen Matrizen (inklusive der Transformationsmatrix P^{2D}) werden ebenfalls 2×2 -Matrizen verwendet. Durch Variation des Parameters N_{uc} lassen sich eine ganze Reihe von verschiedenen Transformationsmatrizen und damit auch Superzellen generieren. Die globale optimale Transformationsmatrix wäre eine, bei der die Abweichung (Gl. 10.9) gleich null wird. Dafür ist in der ASE keine optimale Routine implementiert, weshalb verschiedene N_{uc} probiert werden müssen. Nicht für alle N_{uc} kann eine dazugehörige Transformationsmatrix P_{opt} erstellt werden.

Die erhaltene Transformationsmatrix P_{opt}^{2D} wird anschließend noch auf den dreidimensionalen Fall erweitert, damit die in dem ASE-Programmpaket implementierten Zellmatrixfunktionen zur Transformation auf die ursprüngliche dreidimensionale Zelle angewandt werden können:

$$P_{\text{opt}}^{3D} = \begin{pmatrix} P_{1,1}^{2D} & P_{1,2}^{2D} & 0 \\ P_{2,1}^{2D} & P_{2,2}^{2D} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10.12)$$

Meine Implementierung des erweiterten Kraftfeldansatzes erlaubt neben dem vorgestellten Algorithmus von *Åberg et al.* auch die manuelle Wahl einer Transformationsmatrix.

Um die Rechnung weiter zu beschleunigen, wurde die eigentliche Berechnung der Wechselwirkungen mittels DREIDING/C von Python nach C übertragen und über mehrere Anordnungen mit OpenMPI parallelisiert. Anstelle einer einzigen Rechnung von DREIDING/C werden viele Einzelrechnungen für die unterschiedlichen Anordnungen in der durch den Algorithmus bestimmten bzw. Anwender festgelegten Superzelle durchgeführt. Die in den Einzelrechnungen bestimmten Energien und Kräfte in den unterschiedlichen Anordnungen werden anschließend gemittelt. Es handelt sich also nur um eine Erweiterung des DREIDING/C-Kraftfeldes, weshalb ich diesen erweiterten Kraftfeldansatz DREIDING/CX nenne.

10.3.2 Zelloptimierung

Anders als das Inhomogene Kraftfeld DREIDING/C ermöglicht DREIDING/CX prinzipiell eine Optimierung der Adsorbatlagenzellparameter, da nicht mehr eine einzige Anordnung über Graphen, sondern im Idealfall alle möglichen Anordnungen berücksichtigt werden. Zunächst war das in Abschnitt 5.4.1 vorgestellte Bipyridin **26** mit dem Kraftfeld zu behandeln. Da adsorbatlageninterne Wechselwirkungen weiterhin mit einer hochwertigen quantenchemischen Methode berechnet werden sollen und aufgrund der im nächsten Absatz genannten Einschränkungen für die Gradienten, habe ich mich dazu entschieden,

die phenolische Vorstufe des Dendronbausteins (**3a**) mit verkürzten Hexyl- statt Hexadecyloxyketten ($C_{25}H_{44}O_4$) zu verwenden, welches in Abbildung 10.22 gezeigt ist. Das Bipyridin **26** war trotz der von C_{16} auf C_{12} verkürzten Ketten zu groß.

Technische Details Für die Berücksichtigung der intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbatschicht müssen periodische Randbedingungen festgelegt werden. Diese wurden so gewählt, dass die Elementarzelle zu Beginn der Zelloptimierung größer ist, als es eine im STM zu beobachtende Zelle wäre, und gleichzeitig so, dass das Adsorbatmolekül nicht mit benachbarten Bildern überlagert oder in Kontakt kommt (vgl. Abbildung 10.22a und Tabelle 10.4). Zur Berechnung der adsorbatlageninternen Wechselwirkungen wurde an dieser Stelle wieder PBE-D3 gewählt. Allerdings musste zur Begrenzung der Rechenzeit anstelle ebener Wellen auf eine kleine LCAO-Basis (*double- ζ*) zurückgegriffen werden.* Diese Einschränkung war vor allem deshalb nötig, da keine analytischen Gradienten für die Zelloptimierung implementiert sind und daher nur aufwendige numerische Gradienten zur Verfügung stehen: Die Gitterparameter $\gamma(\vec{a}, \vec{b})$, a und b werden nacheinander um $\pm 1\%$ ausgelenkt und die Atompositionen bei jeder Veränderung der Gitterparameter nachoptimiert. Die Strukturoptimierung erfolgt mit dem in die ASE implementierten FIRE-Algorithmus.^{†[185]} Aus den drei Datenpunkten pro Zellparameter wird jeweils ein neuer optimaler Zellparameter bestimmt. Dazu wird versucht, eine Parabel an die jeweiligen Datenpunkte zu fitten. Die neuen Parameter werden aus dem Minimum der jeweiligen Parabel bestimmt, wobei die maximale Schrittweite begrenzt ist.[‡] Kann kein passender Parabelfit ermittelt werden, wird der jeweils energetisch günstigste der drei Zahlenwerte verwendet. In der nächsten Iteration des Zelloptimierungsalgorithmus werden die drei neu bestimmten Gitterparameter als Startzelle verwendet und dann erneut nacheinander ausgelenkt. Die Zelloptimierung wird beendet, wenn die Auslenkung nach einer Iteration zuvor ausgewählte Konvergenzparameter einhält.[§] Da nur zweidimensional periodische Systeme betrachtet werden, wird \vec{c} konstant gehalten.

DREIDING/CX sorgt in allen Strukturoptimierungen dafür, dass bei der Berechnung der Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat möglichst alle Anordnungen berücksichtigt und gemittelt werden. Dabei wird das Molekül etwas mehr als 3.0 \AA oberhalb der durch das Kraftfeld simulierten Graphenschicht platziert. Der exakte Abstand zur simulierten Graphenschicht ist nicht von großer Bedeutung, da dieser automatisch während der Zellstrukturoptimierung optimiert wird. Da die Zellparameter des Adsorbats zu Beginn einer jeden Strukturoptimierung anders sind, wird bei jeder Veränderung eines Gitterparameters zunächst der in Abschnitt 10.3.1 beschriebene Algorithmus verwendet, um unter den ersten 5 000 Zellen ($N_{uc} \leq 5\,000$) eine möglichst passende Superzelle zu ermitteln.

* Es wurde in einer Gasphasenoptimierung verifiziert, dass die Wahl der *double- ζ* -Basis zu keiner schlechteren Struktur führt als eine größere *triple- ζ* -Basis. Bei einer Überlagerung beider Strukturen ist visuell nahezu kein Unterschied erkennbar.

† Konvergenzkriterium für die maximale Kraft auf ein individuelles Atom i : $|\vec{F}_i| \leq 0.025 \text{ eV \AA}^{-1}$

‡ $\max. |\Delta a|$ bzw. $\max. |\Delta b| = 0.25 \text{ \AA}$; $\max. |\Delta \gamma(\vec{a}, \vec{b})| = 0.5^\circ$

§ $|\Delta a|$ bzw. $|\Delta b| \leq 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$; $|\Delta \gamma(\vec{a}, \vec{b})| \leq 1.0 \cdot 10^{-1}^\circ$

Der Input für die Zelloptimierung des Adsorbatmoleküls (Derivat von **3a** mit Hexyloxyketten) ist in Anhang D.5 gezeigt.

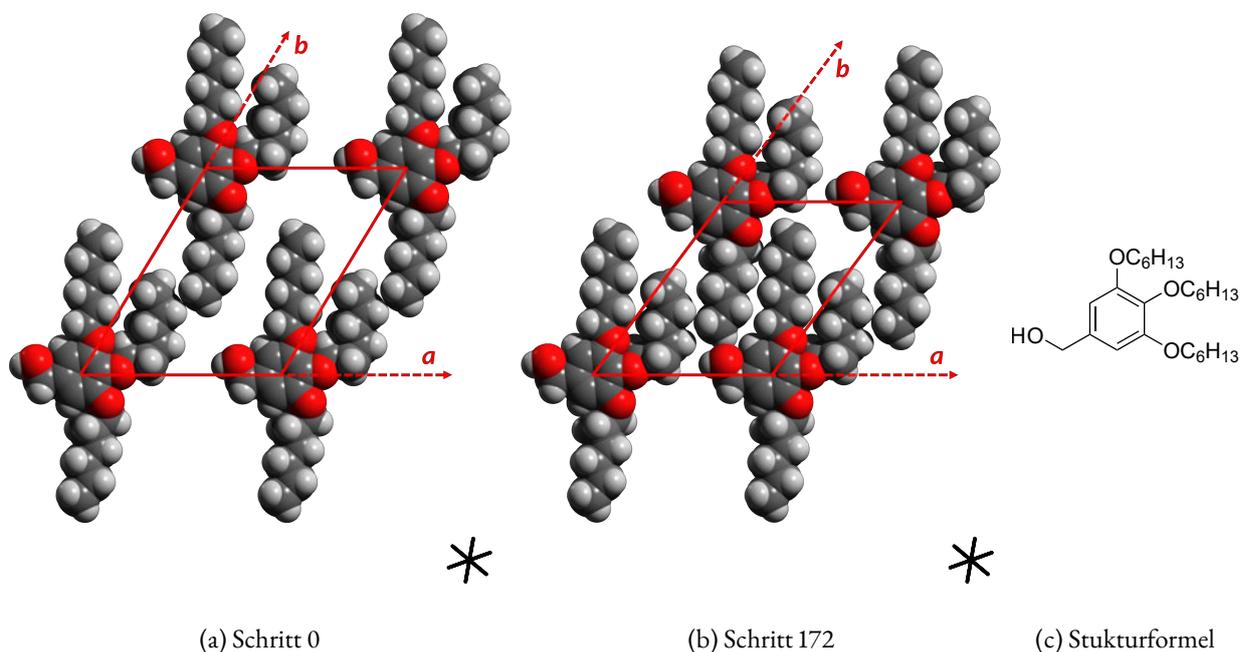


Abbildung 10.22: (a) Start- und (b) Endstruktur der Zelloptimierung eines Adsorbatmoleküls (Derivat von **3a** mit Hexyloxyketten) mit DREIDING/CX. Der Stern gibt die Ausrichtung der Hauptachsen von Graphen an.

Ergebnisse In Abbildung 10.22 ist die strukturoptimierte Startzelle der mit DREIDING/CX optimierten Zelle gegenübergestellt. Abbildung 10.23 zeigt den Verlauf der Zelloptimierung anhand der Veränderungen der Gitterparameter und der Energie des Systems bezogen auf die Energie der strukturoptimierten Startzelle. Tabelle 10.4 enthält zusätzlich die Zahlenwerte der Gitterparameter bei ausgewählten Schritten der Zelloptimierung. Da die Startzelle so gewählt ist, dass die Moleküle zu viel Platz haben und die Alkoxyketten einen zu großen Abstand aufweisen, um gut miteinander wechselwirken zu können, wird die Einheitszelle durch den numerischen Zelloptimierungsalgorithmus verkleinert: Innerhalb der ersten 20 Schritte wird die Energie des Systems um ca. $-44.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgesenkt, maßgeblich durch eine Verkleinerung des Winkels $\gamma(\vec{a}, \vec{b})$ (-6.8°) und den Längen a und b (-1.5 \AA bzw. -2.1 \AA) (vgl. Tabelle 10.4). Durch die Verkleinerung der Fläche der Einheitszelle um 26.3 % und das Zusammenrücken der Moleküle wird die Verzahnung zwischen den Ketten signifikant verbessert und somit ein Stabilisierungseffekt erreicht.

In den folgenden 40 Schritten wird das Problem des numerischen Zelloptimierungsalgorithmus deutlich: die Zellparameter oszillieren. Besonders herausfordernd ist die Optimierung des Winkels, da auch nur kleine Auslenkungen zu einer signifikanten Verschiebung der Moleküle relativ zueinander führen und damit zu einer potentiell größeren Änderung der Energie des Systems. So wird der Winkel zu Beginn der Zelloptimierung von fast 60° zu schnell auf ca. 52° verringert, was mit einer schnellen Stabilisierung des

Systems einhergeht. In einem späteren Schritt muss dieser wieder vergrößert werden, wobei der sprunghafte Anstieg zwischen Schritt 56 und 59 bemerkenswert ist. Ab Schritt 60 verläuft die Optimierung der Zellparameter wieder monotoner und konvergiert schließlich.

Wie bereits angesprochen, ist die Stabilisierung des Systems vor allem auf die bessere Wechselwirkung zwischen den Alkoxyketten bei einer Verkleinerung der Zellparameter zurückzuführen. Im optimierten Zustand beträgt der Abstand zwischen 4.5 und 4.7 Å, also etwas mehr als die optimale Distanz von 4.26 Å.^[44] Da diese Abstände durch adsorbatlageninterne Wechselwirkungen bestimmt sind, ist hierfür weniger DREIDING/CX sondern die gewählte Methode für \hat{H} (Adsorbat), also PBE-D3 mit *double- ζ* -Basis, verantwortlich.

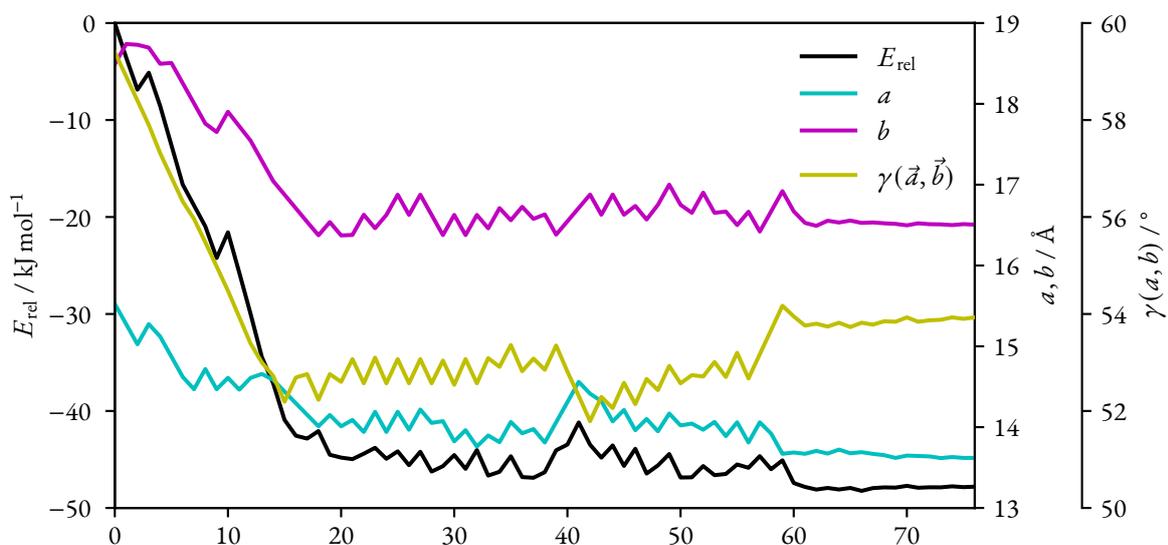


Abbildung 10.23: Veränderung der relativen Energie des Systems und der Gitterparameter im Verlauf der numerischen Zelloptimierung mit DREIDING/CX.

Die durch DREIDING/CX gewünschte Ausrichtung der Alkoxyketten entlang der Hauptachsen von HOPG konnte bei der Zelloptimierung (Abbildung 10.22) leider nicht beobachtet werden. Adsorbatlageninterne Wechselwirkungen dominieren die Strukturoptimierung. Dennoch kann die in 76 Schritten mit dem einfachen Algorithmus erzielte Zelloptimierung durchaus als Erfolg gewertet werden. Anders als bei DREIDING/C stellt die Inkommensurabilität zwischen Substratzelle und Adsorbatzelle kein Problem mehr dar.

Tabelle 10.4: Veränderung der Zellparameter und der Fläche der Einheitszelle während der Zelloptimierung.

Schritt	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$\gamma / ^\circ$	$A / \text{Å}^2$
0	15.52	18.49	59.4	247
20	14.01	16.37	52.6	182
60	13.69	16.67	54.0	184
76	13.62	16.50	53.9	182

10.4 Fazit zu den Modellen

In diesem Kapitel wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung von organischen Monolagen auf Graphen vorgestellt. Das zunächst getestete freie Clustermodell (Abschnitt 10.1) ist allenfalls zu einer groben Struktur(vor)optimierung geeignet. Für geordnete Monolagen ist es wegen der nicht vermeidbaren Randeffekte jedoch ungeeignet. Bessere Ergebnisse konnten mit den entwickelten Kraftfeldansätzen (Abschnitt 10.2 und 10.3) erreichen, bei denen die adsorbatlageninternen Wechselwirkungen durch ein hochwertiges Dichtefunktional berücksichtigt wurden, die Wechselwirkungen zur Graphenlage aber durch verschiedene schnelle Kraftfeldmethoden getrennt betrachtet wurden.

Die erste Entwicklungsstufe bildet das Homogene Kraftfeld, bei dem das Substrat als homogenes Potential approximiert wird (Abschnitt 10.2.1). Dies ermöglicht es, für die Monolage beliebige Zellgrößen zu wählen – unabhängig von den Einheitszellen von Graphen. Substratspezifische Effekte, wie die Ausrichtung von Alkoxyketten entlang der Hauptachsen von HOPG werden in dieser wenig rechenaufwendigen Näherung allerdings vernachlässigt, sodass keine Aussage über die Orientierung des Adsorbats relativ zum Substrat getroffen werden kann.

Um diesen Effekten gerecht zu werden, wurde aufbauend auf dem DREIDING-Kraftfeld^[152] mit DREIDING/C, welches die Berechnung der heteronuklearen Parameter verändert und zudem teilweise neu parametrisiert ist, versucht, explizite Wechselwirkungen zum Substrat zu berücksichtigen (Abschnitt 10.2.2). Die dabei wieder auftretenden Kommensurabilitätsprobleme zwischen Substrat und Adsorbat verhindern eine freie Wahl der Adsorbateinheitszelle und limitieren die Anwendungsmöglichkeiten des Kraftfeldes somit stark. Dabei treten, wie bei der Behandlung von Adsorbat und Substrat in einer gemeinsamen DFT- oder Wellenfunktionsrechnung unter periodischen Randbedingungen, erneut Komplikationen mit der Kommensurabilität auf, wenn die Adsorbateinheitszelle kein ganzzahliges Vielfaches der Substrateinheitszelle ist. In diesem Fall wird durch DREIDING/C nur eine einzige gewählte Anordnung des Adsorbatmoleküls über der Oberfläche berücksichtigt. Dies entspricht bei den von uns behandelten Systemen nicht der Realität, in der es viele unterschiedliche Anordnungen der verschiedenen Adsorbatmoleküle innerhalb einer Adsorbatschicht relativ zur Oberfläche gibt.

Durch eine Mittelung wurden die Kommensurabilitätsprobleme in einem erweiterten Kraftfeldansatz, DREIDING/CX, adressiert (Abschnitt 10.3). Dies ermöglicht die Durchführung einer Zelloptimierung, die anders als das Inhomogene Kraftfeld nicht allein auf den adsorbatlageninternen Wechselwirkungen beruht, sondern auch die Wechselwirkungen zum Graphenfeld über verschiedene Anordnungen im Mittel zu berücksichtigt. Der für die Zelloptimierung genutzte Algorithmus musste dabei allerdings auf numerische Gradienten zurückgreifen, für die die Berechnung vieler einzelner Strukturen in jedem Zelloptimierungsschritt nötig werden. Die Implementierung von analytischen Gradienten wäre für die Zukunft also wünschenswert und würde die Zelloptimierung signifikant beschleunigen.

Für die Rechenzeit ebenfalls relevant ist die Wahl des Strukturoptimierungsalgorithmus. Für die im vorherigen Abschnitt gezeigte Zelloptimierung ist die Wahl auf den in die ASE implementierte FIRE-Optimierer^[185] gefallen, der hier schneller und zuverlässiger funktioniert hat als der in den vorherigen Abschnitten verwendete BFGS-Algorithmus^[186]. Noch schneller sind die vorkonditionierten Varianten des L-BFGS^[187]- und des FIRE-Optimierers, die zum Zeitpunkt der Durchführung der Rechnungen allerdings noch nicht zuverlässig funktionierten.

DREIDING/CX stellt in dieser frühen Entwicklungsstufe einen ersten Schritt in Richtung effizienter Optimierungen von organischen Monolagen über Graphen bzw. Graphit dar. Es ermöglicht eine schnelle Berechnung der Wechselwirkungen und berücksichtigt dabei im Mittel möglichst alle Anordnungen der individuellen Moleküle in der Adsorbatschicht relativ zum Substrat, was mit klassischen Dichtefunktional- oder Wellenfunktionsverfahren für größere Systeme nicht möglich wäre. Probleme der Inkommensurabilität zwischen Substrat- und Adsorbatschicht sollten somit der Vergangenheit angehören. Einfache Zelloptimierungen sind mit numerischen Gradienten bereits jetzt möglich.

Teil III

Metallo-supramolekulares Aggregat auf HOPG

11 Ditope 60°-Liganden und Dreiecke auf HOPG

In den Kapiteln 5 bis 7 wurde die Darstellung von Liganden beschrieben, die für die Bildung von Komplexen entworfen worden sind, die auf HOPG-Oberflächen abgeschieden werden sollen. Dabei stellte die Bildung eines dreikernigen neutralen Palladiumkomplexes in Lösung einen schönen Erfolg dar. Die Frage, ob dieses Aggregat auf der Oberfläche abgeschieden und untersucht werden kann, blieb in Kapitel 6 aber zunächst noch ungeklärt. Dies soll nun in diesem Kapitel nachgeholt werden, in dem die Abscheidung und anschließende rastertunnelmikroskopische Untersuchung des „großen“, mit Ethinyleinheiten versehenen 60°-Liganden **53** und dessen M_3L_3 -Palladiumkomplex beschrieben wird.

11.1 STM-Bild des 60°-Liganden 53

Zunächst galt es herauszufinden, ob der freie Ligand **53** für sich alleine überhaupt in der Lage ist, auf HOPG zu adsorbieren, und falls ja, ob hochgeordnete Oberflächenparkettierungen ausgebildet werden. Dazu wurde ein Tropfen einer 10^{-5} M Lösung des Liganden in 1-Phenylloctan auf eine frisch präparierte HOPG-Oberfläche aufgetragen und unter dem Rastertunnelmikroskop untersucht. In Abbildung 11.1 ist die resultierende STM-Detailaufnahme und das dazugehörige Modell gezeigt.

Wie im Design vorgesehen, sorgen die beiden Alkoxyketten für ausreichend Affinität zu HOPG, adsorbieren aber gleichzeitig schwach genug, damit die Wechselwirkungen reversibel und damit die Ausbildung geordneter Monolagen durch Defektkorrekturen möglich bleiben. Bemerkenswert ist, dass die Probe nicht getempert wurde und dennoch geordnete Domänen mit mehr als $124 \times 124 \text{ nm}^2$ Fläche ausgebildet wurden, was in Abbildung A.16 im Anhang gezeigt ist. Die Desorption und damit die Defektkorrektur ist demzufolge auch bei Raumtemperatur möglich.

In der beobachteten Parkettierung kommt der Ligand in zwei verschiedenen Orientierungen vor, jeweils um 180° gedreht, im farbigen Modell in grün und rot voneinander zu unterscheiden. Dadurch können zwei V-förmige Liganden ineinandergreifen, sodass der zur Verfügung stehende Platz auf der Oberfläche möglichst effektiv genutzt wird. Beide Alkoxyketten jedes Moleküls adsorbieren paarweise auf der Oberfläche. Durch den geringen Abstand der Ketten durch die 1,2-Substitution am Aromaten ist kein Platz

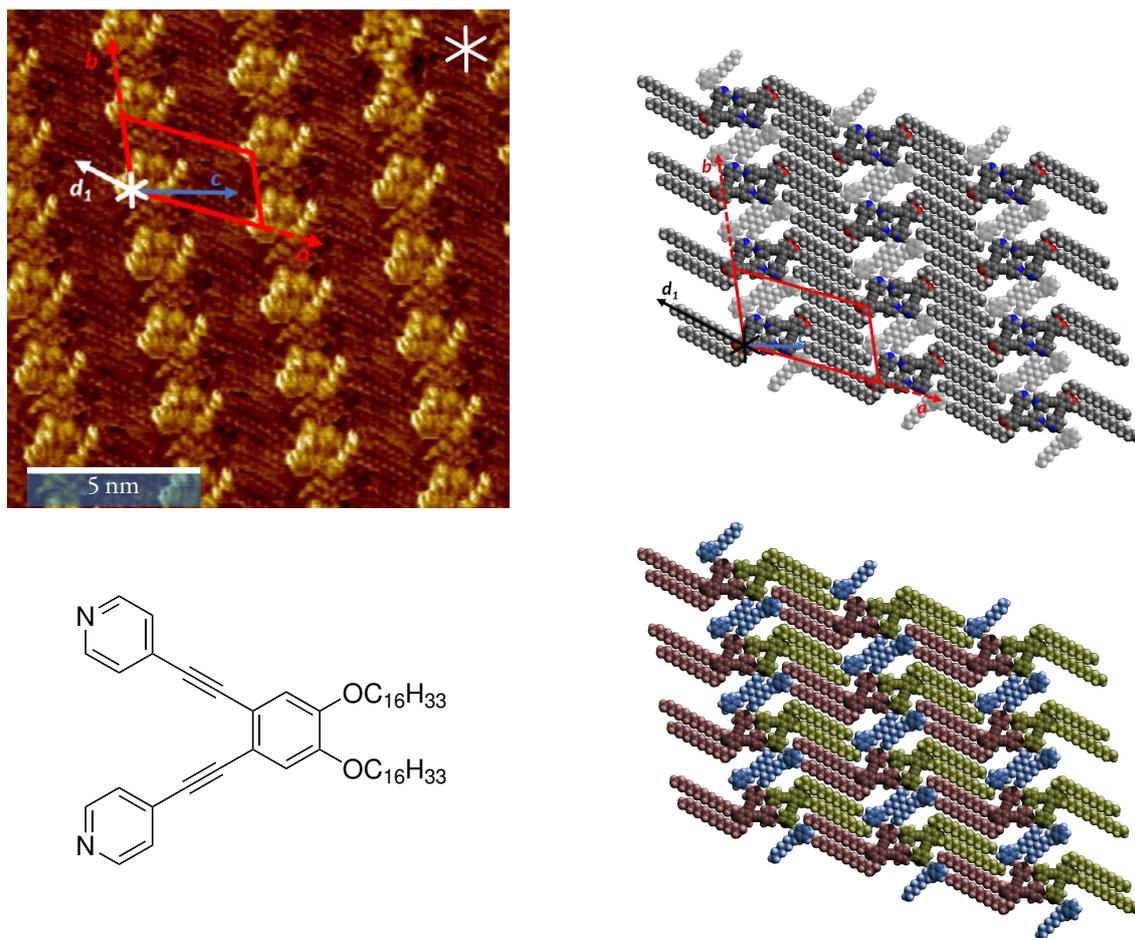


Abbildung 11.1: STM-Detaillaufnahme und -Modell vom freien Liganden **53**. Anders als bei den meisten anderen STM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurde die Probe zuvor nicht getempert. Interkaliertes 1-Phenyloctan ist im Modell verblasst bzw. im farbigen Modell in blau dargestellt. $14.5 \times 14.5 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen an der PHO/HOPG-Grenzfläche mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.6 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 28 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (4.1 \pm 0.1) \text{ nm}$, $b = (2.3 \pm 0.1) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (114 \pm 1)^\circ$, $\gamma(\vec{a}, \vec{c}) = (15 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = (54 \pm 2)^\circ$.

für eine direkte Interdigitation mit denen benachbarter Moleküle möglich. Stattdessen liegen jeweils die Ketten verschieden orientierter Liganden in einem ABB-Muster nebeneinander (Abbildung 11.1).

Bei genauerer Betrachtung fallen weitere in der STM-Detaillaufnahme sichtbare Moleküle auf, die nicht dem Liganden **53** zugeordnet werden können. Hierbei handelt es sich um Moleküle des Lösungsmittels 1-Phenyloctan, die perfekt in die Lücken des 2D-Kristalls von **53** passen und auf der Oberfläche koadsorbierten. Diese sind im Modell verblasst bzw. im farbigen Modell in blau dargestellt. Auf diese Weise werden die Hohlräume in der Packung ausgefüllt und diese so stabilisiert. Dies ist insofern bemerkenswert, da in der Regel Packungslücken an der fest/flüssig-Grenzfläche nicht geordnet und somit im STM-Bild nicht erkennbar besetzt werden. Das Phänomen der Koadsorption von Lösemittelmoleküle in Hohlräumen von selbstassemblierten Monolagen auf der Oberfläche wird zwar seit längerer Zeit vermutet, konnte aber erst in jüngster Vergangenheit zweifelsfrei beobachtet werden.^[20,45,46]

11.2 STM-Bild des M_3L_3 -Komplexes **56** von **53**

Im Anschluss wurde eine STM-Probe des M_3L_3 -Komplexes **56** unter gleichen Bedingungen vorbereitet und die in Abbildung 11.2 gezeigte Aufnahme erhalten.

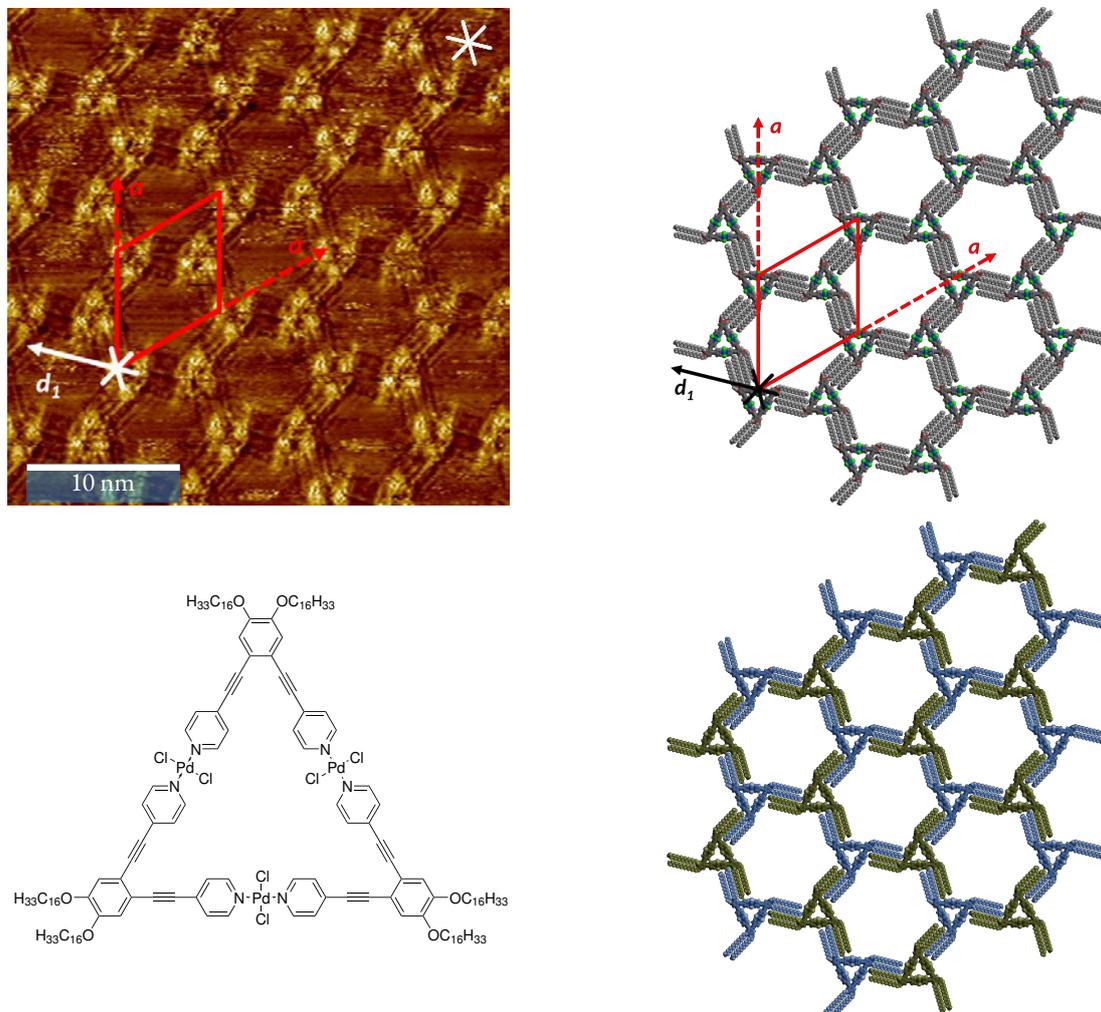


Abbildung 11.2: STM-Bild und -Modell des M_3L_3 -Komplexes **56** aus **53** und Palladium(II)chlorid. Anders als bei den meisten anderen STM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurde die Probe zuvor nicht getempert. $32.9 \times 32.9 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen an der PHO/HOPG-Grenzfläche mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.3 \text{ V}$, $I_T = 130 \text{ pA}$. Gitterparameter: $a = (7.6 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b}) = (60 \pm 2)^\circ$, $\gamma(\vec{b}, \vec{d}_1) = (76 \pm 2)^\circ$.

Sichtbar ist eine Anordnung der Dreiecke in einer übergeordneten hexagonalen Struktur, was in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Jester* und *Tabara et al.* zu den kovalent aufgebauten dreiecksförmigen Makrozyklen, den Hexadehydrotribenzo[12]annulenen und den Triphenylenen (Kapitel 5.1) sowie dem Gold(I)-Dreieck von *Hahn et al.* (Abschnitt 6) ist.^[19,22,56,109] In Kapitel 6 konnte bei dem in Lösung gebildeten Komplex aus **53** und Palladium(II)chlorid nicht mit abschließender Sicherheit sagen, dass es sich tatsächlich um den gewünschten M_3L_3 -Komplex handelt. Diese Zweifel wurden durch die STM-Aufnahme ausgeräumt.

Die zu beobachtenden Sechsecke sind aus den Dreiecken aufgebaut, die in zwei verschiedenen Orientierungen die Ecken (Rückgrate) und Seitenkanten (Alkoxyketten) der hexagonalen Struktur bilden. Bei genauerer Betrachtung sind drei helle Punkte, ebenfalls in einem Dreieck angeordnet, in jeder Ecke des Sechsecks sichtbar (vgl. Abbildung 11.3). Diese können den elektronenreichen Arylbausteinen zugeordnet werden. Der Abstand zwischen diesen Punkten beträgt etwa 17 Å und passt somit im Rahmen der Messgenauigkeit zu dem aus dem in Abbildung 6.9a gezeigten Modell ausgemessenen Abstand von 20 Å.

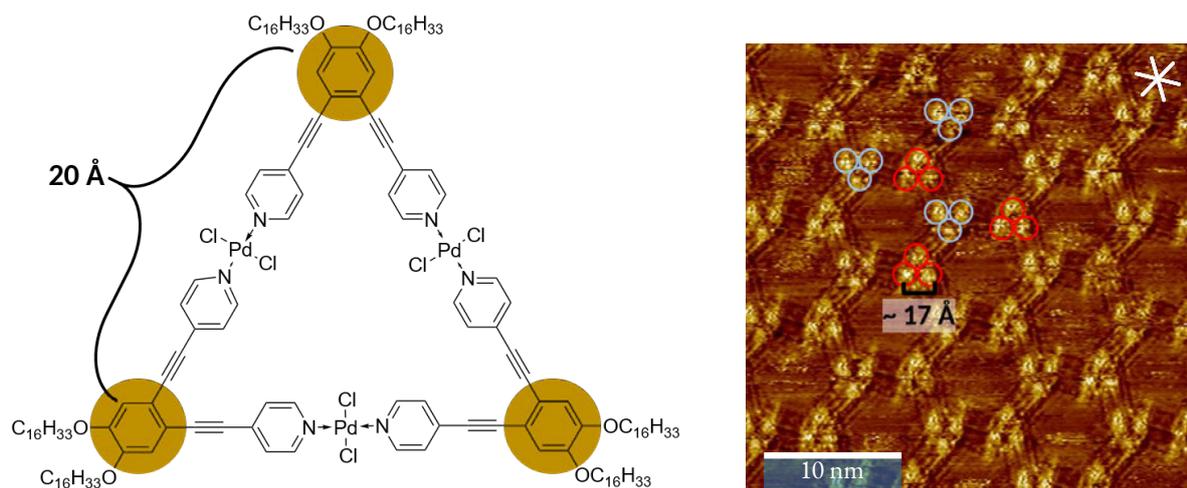


Abbildung 11.3: Die hellen Bildpunkte in der STM-Aufnahme von **56** entsprechen den elektronenreichen 1,2-dialkoxy-substituierten Arylsystemen. Der Abstand zwischen zwei lässt sich aus dem STM-Bild (rechts) abschätzen und kann mit dem Modell (links) verglichen werden. Es gibt zwei verschiedene Ausrichtungen des Komplexes auf der Oberfläche.

Die Seitenlänge des Hexagons beträgt in etwa 19 Å, was der Länge einer ausgestreckten C_{16} -Alkoxykette entspricht. Wie im Modell in Abbildung 11.2 gezeigt und in Abbildung 11.4a schematisch dargestellt, liegen die Ketten eines jeden Liganden paarweise beieinander und bilden zusammen mit zwei Alkoxyketten eines benachbarten M_3L_3 -Komplexes eine gemeinsame Kante des Sechsecks. Aufgrund der 1,2-Substitution liegt auch hier keine echte Verzahnung, sondern eine AABB-Anordnung, wie sie auch schon beim freien Liganden beobachtet wurde, vor. Bei den hexagonalen Oberflächenparkettierungen des bereits vorgestellten Gold(I)-Komplexes und einigen Hexadehydrotribenzo[12]annulen-Derivaten wird dagegen eine tatsächlich ABAB-Verzahnung der Ketten auf den Seitenkanten der individuellen Sechsecke beobachtet.^[22,56,109] Dies wird durch eine andere Anordnung der Ketten, schematisch in Abbildung 11.4b dargestellt, ermöglicht.

Eine Verzahnung der Ketten auf der Oberfläche führt generell zu einer erhöhten Stabilität des 2D-Kristalls und ist daher erstrebenswert. In der ABAB-Verzahnung wird eine Seitenkante der übergeordneten Sechseckstruktur von vier Alkylketten von insgesamt vier verschiedenen 1,2-disubstituierten Aryl-einheiten der Dreiecke gebildet. Je zwei dieser Ecken befinden sich an einem Dreieck, der Abstand zwischen ihnen ist also relevant. Ist dieser zu kurz, so ist nicht genügend Platz für eine dazwischengeschobene



Abbildung 11.4: Schematische Gegenüberstellung der beiden prinzipiell denkbaren Verzahnungsarten für dreiecksförmige, an jeder Ecke jeweils mit zwei flexiblen Alkylketten versehenen Teilchen.

Kette eines benachbarten Dreiecks. Ist er zu weit, so würde bei einer ABAB-Verzahnung eine große Lücke zwischen den Ketten entstehen, sodass von keiner echten Verzahnung mehr gesprochen werden kann.

Sowohl bei den Hexadehydrotribenzo[12]annulen-Derivaten von *Tahara et al.* als auch bei dem Gold(I)-Dreieck von *Hahn et al.* ist der entscheidende Abstand zwischen den Arylbausteinen deutlich kürzer als die 20 Å in unserem M_3L_3 -Komplex, sodass ein für die dort beobachtete ABAB-Verzahnung optimaler Abstand erreicht wird.^[22,56,109] Für unser M_3L_3 -Aggregat dagegen ist der Abstand zwischen den 1,2-disubstituierten Aryleinheiten in einem M_3L_3 -Aggregat zu weit für eine Verzahnung. Um dies zu veranschaulichen, ist in Abbildung 11.5 eine schematische Darstellung und Gegenüberstellung gezeigt. Auch das exzellent aufgelöste, experimentelle STM-Bild zeigt vier dicht beieinander liegende Ketten, was die AABB-Verzahnung für unser Aggregat bestätigt.

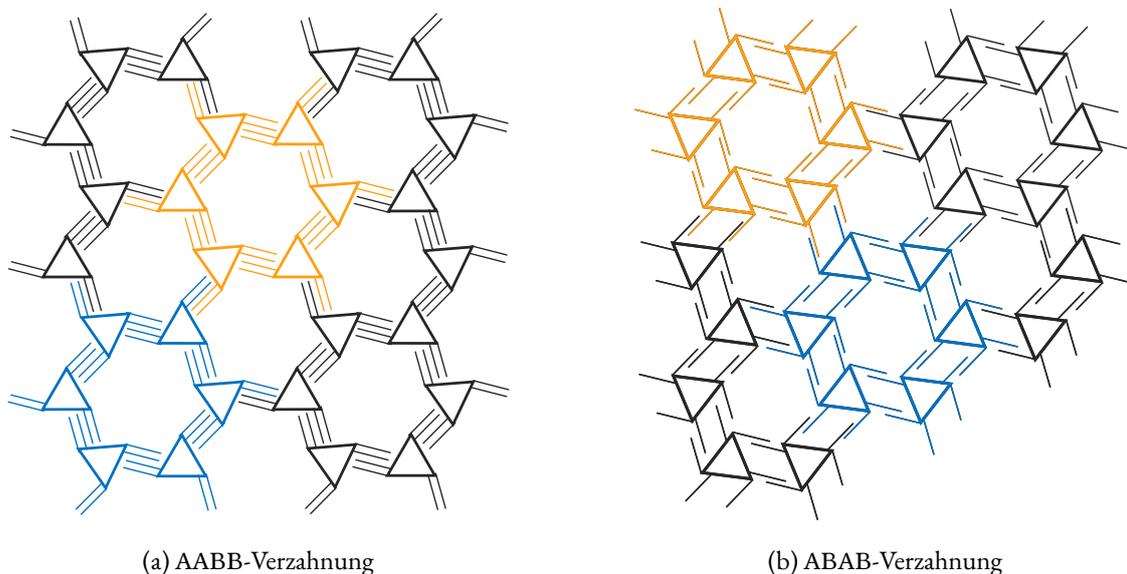


Abbildung 11.5: Schematische Gegenüberstellung beider prinzipiell denkbaren Kettenanordnungen bei der Oberflächenparkettierung des metallosupramolekularen Dreiecks aus Ligand **53** und Palladium(II)chlorid. Aufgrund der langen Seitenkanten des Dreiecks würde in der ABAB-Verzahnung eine große Lücke zwischen den Ketten klaffen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Oberflächenparkettierung betrifft dessen Chiralität. Auch wenn die Dreiecke an sich achiral sind, so wird durch die Lage der Alkoxyketten bei der Adsorption an die planare Oberfläche ein Drehsinn eingeführt. Dies wurde auch bei den Hexadehydrotribenzo[12]annulen-Derivaten (DBA-Derivaten) von *Tabara et al.* beobachtet. Im Falle des achiralen D_{3h} -Dreiecks wurden zwei zueinander spiegelsymmetrische, homochirale Domänen beobachtet. Unterschieden werden können diese durch die Ausrichtung der Ketten in der ABAB-Verzahnung (siehe Abbildung 11.6 unten).^[24,56] Durch die Abscheidung aus chiralem Lösungsmittel kann eine der beiden chiralen Anordnungen exklusiv aus dem chiralen Adsorbans gebildet werden.^[188]

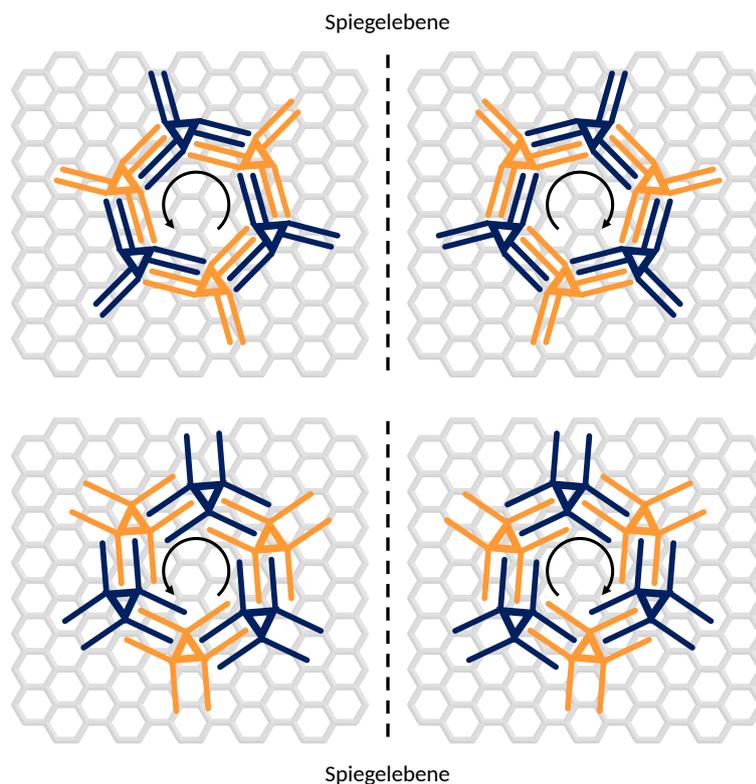


Abbildung 11.6: Schematische Darstellung der zwei möglichen homochiralen Domänen durch den M_3L_3 -Komplex aus Ligand **53** und Palladium(II)chlorid in der AABB-Verzahnung (oben) sowie von DBA-Dreiecken in der ABAB-Verzahnung (unten).^[24] Die Ausrichtung der „inneren“ Ketten definiert die Drehrichtung der Domäne.

Eine weitere Möglichkeit die Verteilung der beiden möglichen chiralen Domänen zu beeinflussen, ist die Beimischung von chiralen DBA-Derivaten: Wird den achiralen DBA-Derivaten ein kleiner Anteil an chiralen, enantiomerenreinen DBA-Derivaten, bei denen jede zweite Alkylkette durch eine chirale, verzweigte Kette ersetzt, beigemischt, so lässt sich das Verhältnis von den beiden auf der Oberfläche auftretenden Domänen beeinflussen. Durch geschickte Veränderung der Konzentration und der Temperatur kann sogar exklusiv eine der beiden homochiralen Domänen erhalten werden.^[24–27,56]

Auch für unseren M_3L_3 -Komplex in der AABB-Verzahnung kann für die in Abbildung 11.2 gezeigte homochirale Domäne der Drehsinn als gegen den Uhrzeigersinn bestimmt werden (siehe auch Abbildung 11.6 (oben)). Da es sich um achirale Komplexe handelt, sollte es hier keine Vorzugsrichtung geben

und somit Domänen im und gegen den Uhrzeigersinn gleichhäufig auftreten, auch wenn es uns nicht gelungen ist, die zweite Domäne zu beobachten.^[24]

Das Honigwabemuster weist große Poren auf, in denen weitere Moleküle coadsorbieren können, was am Beispiel von Coronen bereits gezeigt wurde.^[189,190] *Tabara et al.* untersuchten gezielt den Einfluss der Coadsorption von Lösungsmittelmolekülen auf die Stabilität der möglichen Oberflächenparkettierungen zweier DBA-Derivate und stützten die experimentellen Beobachtungen mit theoretischen Rechnungen. So können bestimmte Lösungsmittel, wie 1,2,4-Trichlorbenzol, die nanoporöse Honigwabenstruktur durch coadsorption begünstigen. In 1-Phenylloctan beobachten *Tabara et al.* dagegen bevorzugt dichtere Parkettierungsmuster, die wir nicht beobachten konnten.^[191]

Damit auch in unseren nicht-kovalenten Dreiecken in zukünftigen Projekten die gezielte Coadsorption von organischen Molekülen möglich ist, ist die gezielte Beeinflussung der Porengröße unerlässlich, was in einem gewissen Bereich auch durch die Anpassung der Kettenlänge möglich ist.^[22] *Jenniches* hat im Rahmen ihrer Masterarbeit erste Versuche dazu angefertigt und 60°-Liganden mit anderen Kettenlängen synthetisiert (vgl. Abschnitt 6.3), konnte jedoch noch keine hexagonalen Muster unter dem Rastertunnelmikroskop beobachten.^[49]

11.3 Fazit

Mit dem in Kapitel 6 vorgestellten größeren 60°-Liganden mit Ethinylspacern **53** haben wir trotz anfänglicher Schwierigkeiten beim Nachweis der M_3L_3 -Aggregate in Lösung einen großen Erfolg verbuchen können und das Konzept des *Molecular Library Ansatzes* mit den Anforderungen an auf HOPG adsorbierende Systeme sehr erfolgreich miteinander verknüpft. Das hier beschriebene Aggregat erlaubt die direkte Abscheidung metallo-supramolekularer Systeme, denen eine einfache Synthese zugrunde liegt, auf HOPG unter Umgebungsbedingungen. Die Rastertunnelmikroskopie diente hier als zusätzliche Analytikmethode zum Nachweis der erfolgreichen Bildung von Dreiecken.

Das Design des einfach darzustellenden 60°-Liganden ist hier ein voller Erfolg. Nicht nur kann er selbst auf HOPG höchst interessante Oberflächenparkettierungen unter Interkalation von 1-Phenylloctan ausbilden, sondern ist auch in der Lage, daraus gebildete metallo-supramolekulare Komplexe direkt und ohne Templatschicht auf dem Substrat abzuschneiden und abzubilden. Der 60°-Winkel passt perfekt zur Symmetrie des Substrates und bietet gegenüber der in Kapitel 5 vorgestellten 90°-Palladiumecke so einen großen Vorteil bei der Abscheidung auf dem hexagonalen Graphit. Bei der Wahl der Länge der Alkoxyketten wurde hier die richtige Entscheidung getroffen. Die Desorption und anschließende Re-Adsorption scheint bei Raumtemperatur problemlos möglich zu sein, sodass sich auch ohne Tempern geordnete Strukturen ausbilden können. Dies ist insbesondere bei der Abscheidung der metallo-supramolekularen Aggregate von Bedeutung, da durch Wärme auch die schwachen Palladium-Stickstoff-Bindungen gebrochen werden können.

12 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Selbstorganisation von organischen Molekülen an der fest/flüssig-Grenzfläche zu hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) und stützt sich dazu auf drei große Themenblöcke. Das erste Ziel war das Design und die Synthese einer Reihe verschiedener organischer Bausteine zur Untersuchung von (metallo-)supramolekularen Wechselwirkungen in Lösung aber insbesondere auch auf HOPG. Die Abscheidung und Untersuchung des Selbstorganisationsverhaltens an der fest/flüssig-Grenzfläche mittels Rastertunnelmikroskopie stellt das zweite Standbein dieser Arbeit dar. Der dritte Pfeiler der Arbeit dreht sich um die Entwicklung neuer Ansätze zur theoretischen Beschreibung organischer Monolagen auf HOPG. All diese Aspekte sollen dazu beitragen, das Verständnis zum Aufbau geordneter organischer Monolagen an der fest/flüssig-Grenzfläche auf HOPG im Hinblick auf das *2D-supramolecular engineering*^[15] zu verbessern.

Das Parkettierungsmuster organischer Moleküle auf HOPG wird durch verschiedenste supramolekulare Wechselwirkungen bestimmt, sodass ein Verständnis des Zusammenspiels der unterschiedlichen Wechselwirkungen höchste Relevanz für die gezielte Beeinflussung des Adsorptionsverhaltens hat. Zu Beginn dieser Arbeit wurde daher in Kapitel 4 der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen und des Substitutionsmusters von alkoxy-substituierten Arylbausteinen auf das Oberflächenmuster systematisch untersucht, wobei beide Wechselwirkungsarten miteinander konkurrieren konnten. Die untersuchten Verbindungen waren aus jeweils einem zentralen Aromaten (entweder Benzoe- oder Terephthalsäure) aufgebaut, die über die Hydroxygruppen über Etherbindungen an alkoxy-substituierte Benzylbausteine geknüpft waren (vgl. Abbildung 12.1). Drei verschiedene Substitutionsmuster an den alkoxy-substituierten Arylbausteinen sorgten für unterschiedliche Verzahnungs- und Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen den Molekülen der Adsorbatschicht. Die freie(n) Säuregruppe(n) der Benzoe- und Terephthalsäuren ermöglichte(n) intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, welche über ein Verestern der Säurefunktion(en) „ausgeschaltet“ werden konnten. Insgesamt wurden so zwölf verschiedene Verbindungen untersucht. Von besonderem Interesse war die Frage, welche der beiden intermolekularen Wechselwirkungen – Wasserstoffbrückenbindungen oder van-der-Waals-Wechselwirkungen – dominiert und die Parkettierung am signifikantesten beeinflusst.

In den rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass – sofern möglich – intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen immer gegenüber den van-der-Waals-Wechselwirkungen bevorzugt ausgebildet werden. So bilden die untersuchten Benzoesäuren wasserstoffbrückenbindungsverknüpfte

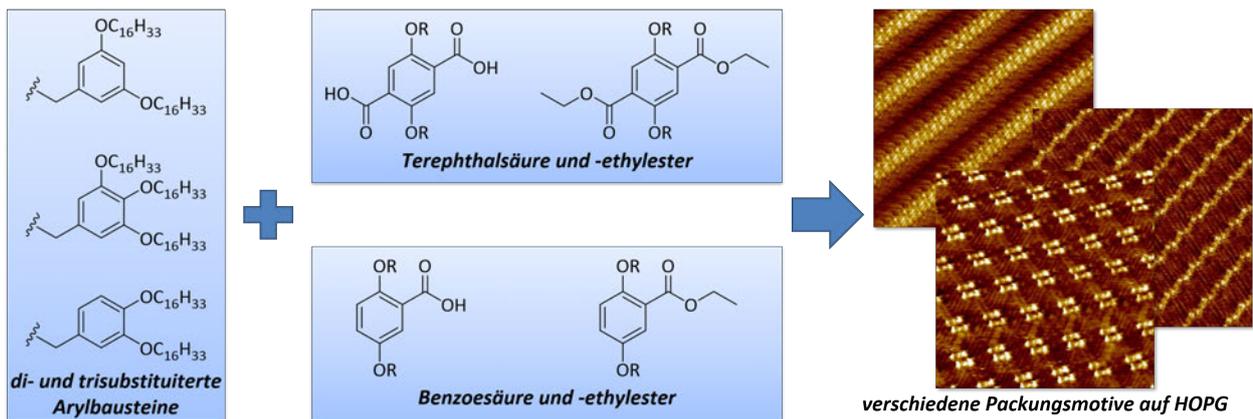


Abbildung 12.1: Schematische Darstellung der systematischen Untersuchung des Einflusses von Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen auf das Parkettierungsmuster organischer Monolagen auf HOPG.

Dimere (vgl. Abbildung 12.2c) und die Terephthalsäuren lange Reihen wasserstoffbrückenbindungsverknüpfter Moleküle (vgl. Abbildung 12.2a). Bei den Dimeren entstehen so größere „Löcher“ in der resultierenden Packung. Bei den Reihen führen die Wasserstoffbrückenbindungen dagegen zu einer sehr dichten Anordnung, bei der nicht zwangsläufig alle Alkoxyketten auf der Oberfläche adsorbieren können, wie beispielsweise bei allen Terephthalsäuren **5**, **6** und **7** sowie der Benzoessäureverbindung **11**. Werden die Wasserstoffbrückenbindungen durch eine Veresterung „ausgeschaltet“, ist das Substitutionsmuster des alkoxy-substituierten Benzylbausteins strukturbestimmend. Für die Terephthalsäure- bzw. Benzoessäureester mit dem 3,4,5-trisubstituierten (**8** bzw. **14**) und dem 3,5-disubstituierten Baustein (**9** bzw. **15**) bilden sich ebenfalls lange Reihen (vgl. Abbildung 12.2b), im Vergleich zu den angesprochenen Terephthalsäurereihen in Abbildung 12.2a sind die Moleküle aber um 90° gedreht, sodass mehr Platz für die Adsorption der Ketten auf der Oberfläche geschaffen wird.

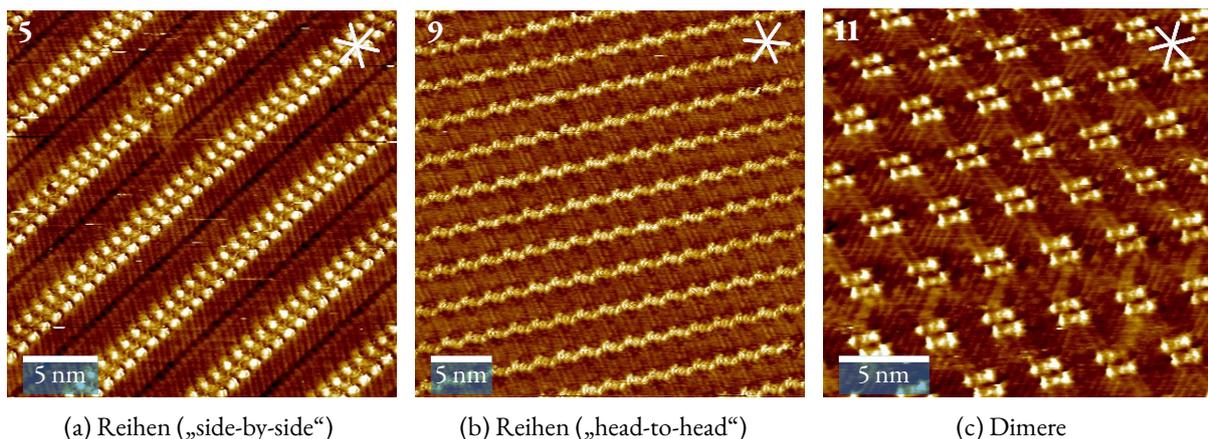


Abbildung 12.2: STM-Bilder von **5**, **9** und **11** aufgenommen an der PHO/HOPG-Grenzfläche.

Anders schaut es bei dem Terephthalsäureester **10** bzw. dem Benzoessäureester **16** aus: Der 3,4-disubstituierte Arylbaustein führt als strukturbestimmendes Element zu nur schwer vorhersagbaren Oberflächenparkettierungen (vgl. Abbildung 12.3). Im direkten Vergleich mit den anderen Substitutionsmustern kann

dies aber erklärt werden: Die direkt nebeneinander liegenden Alkoxyketten des eingesetzten Arylbausteins verhindern, wie auch schon beim trisubstituierten Baustein, eine enge abwechselnde ABAB-Verzahnung mit benachbarten Molekülen. Die kompaktere Form (zwei statt drei Alkoxyketten) ermöglicht aber eine dichtere Packung, wodurch die Voraussage und Erklärung der Oberflächenparkettierungen der STM-Bilder, in denen der 3,4-disubstituierte Arylbaustein strukturbestimmend ist, am herausforderndsten bleibt.

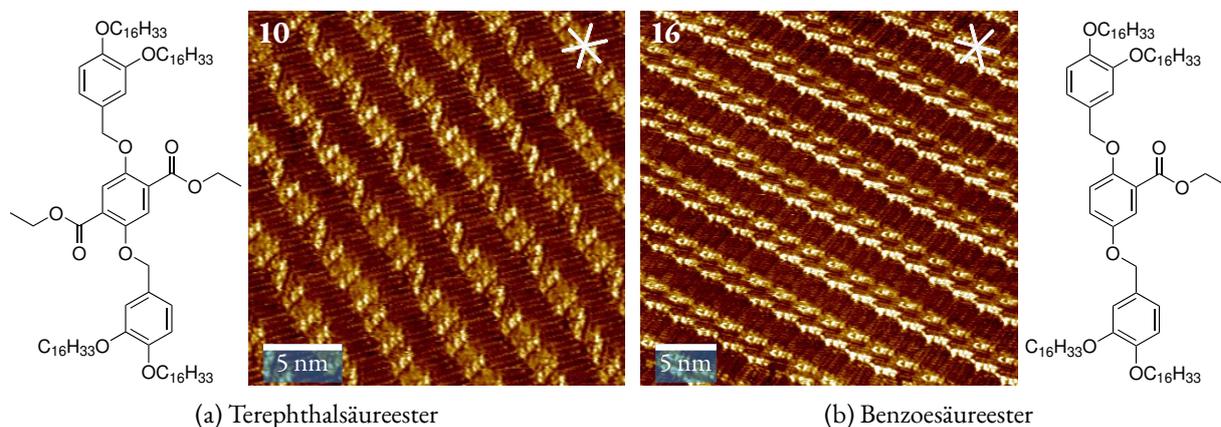


Abbildung 12.3: STM-Bilder der Verbindungen **10** und **16** mit 3,4-disubstituierten Arylbausteinen aufgenommen an der PHO/HOPG-Grenzfläche.

Mit dieser Studie konnte also nicht nur gezeigt werden, welche der beiden Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen oder van-der-Waals-Wechselwirkungen) den größeren Einfluss auf die Oberflächenparkettierung hat, sondern auch das Verständnis des Verzahnungsverhaltens von verschiedenen alkoxy-substituierten Arylbausteinen verbessert werden.

Nach dieser systematischen Untersuchung sollten metallosupramolekulare Aggregate entwickelt werden, die auf HOPG abgeschieden werden können, ein Ziel, das in vorherigen Versuchen in der Arbeitsgruppe *Lützen* mit der *Tröger'schen Base* noch nicht erreicht werden konnte.^[16,77] Dazu sollte der *Molecular Library Ansatz*^[17] mit dem *2D-supramolecular engineering*^[15] zur Oberflächenparkettierung verknüpft werden. Ein geschicktes Design starrer Akzeptor- und Donorbausteine ermöglicht prinzipiell die Selbstsortierung zu monozyklischen Aggregaten, welche durch eine geeignete Funktionalisierung (Alkyl- bzw. Alkoxyketten) möglicherweise auch auf HOPG abgeschieden werden können.

Gemäß dem *Molecular Library Ansatz* wurde eine Vielzahl verschiedener organischer Donorliganden mit drei Koordinationswinkeln (60° , 90° und 120° ; vgl. Abbildung 12.4) entworfen und synthetisiert. Als Metallkomponente sollte stets quadratisch planar koordiniertes d^8 -konfiguriertes Palladium(II) zum Einsatz kommen. Den Anfang bildeten in Kapitel 5 2,2'-Bipyridine, die als 90° -Liganden quadratisch planares Palladium(II) *cis*-komplexieren und so zu einer Palladiumecke – analog zu den *cis*-geschützten Palladiumecken von *Stang* und *Fujita* – umgewandelt werden sollten, indem zwei der vier Bindungsstellen blockiert werden.^[11,17,62–65] Während die Komplexbildung mit Palladium(II)salzen in den meisten Fällen problemlos verlief, stellte sich die Bildung und vor allem die Charakterisierung größerer Komplexe als

herausfordernd dar – nicht zuletzt auch, weil einige Spezies in Lösung nicht hinreichend stabil waren. Letztendlich glückte die Synthese von mutmaßlich vierkernigen quadratischen Komplexen sowie zweikernigen rautenförmigen Komplexen in Lösung. Während mit Hilfe der ^1H DOSY-NMR-Spektroskopie der Nachweis über die Bildung diskreter Aggregate einer Größe gelang, war es aber leider nicht möglich, die exakte Zusammensetzung der vierkernigen Komplexe auch massenspektrometrisch zu verifizieren. Eine der zweikernigen homochiralen Rauten (**49**) ließ sich glücklicherweise massenspektrometrisch besser charakterisieren.

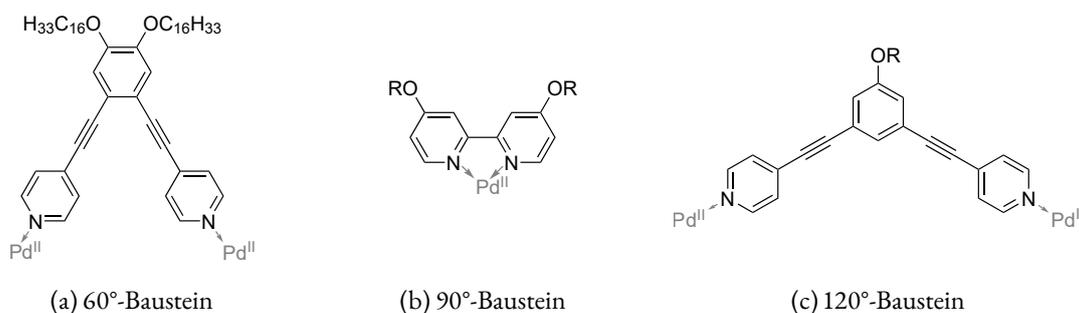
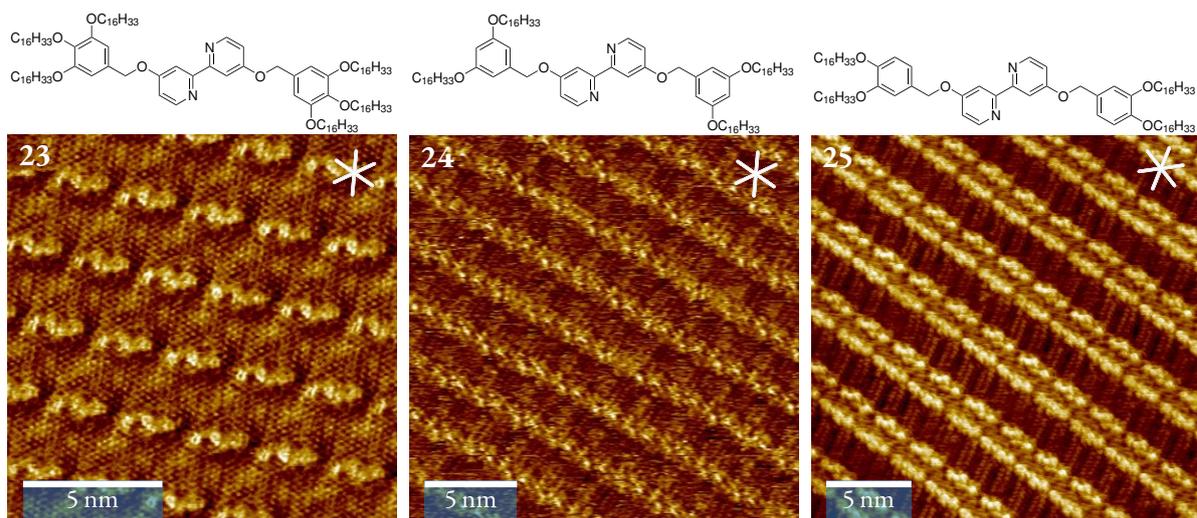


Abbildung 12.4: Die wichtigsten in dieser Arbeit vorgestellten Strukturmodule; R = Alkylkette oder alkoxy-substituierter Benzylbaustein.

Wie schon bei den Terephthalsäure- und Benzoesäurederivaten wurden für die geplante Adsorption der Bipyridine eine Reihe verschiedener alkoxy-substituierter Benzylbausteine in das Ligandendesign eingebaut, was die rastertunnelmikroskopische Untersuchung der Oberflächenparkettierungen ausgewählter Bipyridinliganden auf HOPG ermöglichte: Die entstandenen STM-Bilder der freien Liganden (Abbildung 12.5) bestätigten nochmals die Ergebnisse aus Kapitel 4 in Bezug auf die Verzahnung alkoxy-substituierter Arylbausteine untereinander. Die geordnete Abscheidung der metallosupramolekularen Aggregate bzw. deren Beobachtung erwies sich dagegen leider als unmöglich. Dies ist mutmaßlich auf die mit dem hexagonalen Substrat nicht übereinstimmende Symmetrie oder auf die Ladung der Palladiumecken und der daraus aufgebauten metallosupramolekularen Aggregate zurückzuführen, was prinzipiell mit dem experimentellen STM-Verfahren, das auf Tunnelströmen beruht, interferieren kann.

Das Konzept wurde in den darauffolgenden Kapiteln 6 und 7 deshalb angepasst, und es wurde nach neutralen Liganden gesucht, die an neutrale Metallzentren koordinieren können. Aufgrund der guten Erfahrungen mit der Komplexbildung zwischen Pyridin und d^8 -konfiguriertem Palladium wurden ditope Liganden mit einem Öffnungswinkel von 60° bzw. 120° entwickelt, die an neutrales Palladium(II)chlorid koordinieren können. Mit dem in zwei verschiedenen Größen synthetisierten 60° -Liganden (Kapitel 6) sind definierte Aggregate möglich, die in Lösung mit Hilfe der ^1H DOSY-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten. Während der massenspektrometrische Nachweis des dreikernigen Aggregates aus Palladiumchlorid und dem kleineren Liganden **57** gelungen ist, konnte für die größere Variante mit Ethinylspacern **53** die Bildung einer zweikernigen Raute gegenüber dem monozyklischen dreikernigen Komplex nicht ausgeschlossen werden. Der in Kapitel 7 behandelte ditope 120° -Ligand wurde vor dem



(a) 3,4,5-trisalkoxy Benzylbausteine (b) 3,5-bisalkoxy Benzylbausteine (c) 3,4-bisalkoxy Benzylbausteine

Abbildung 12.5: STM-Bilder der verschieden substituierten Bipyridine **23**, **24** und **25** aufgenommen an der PHO/HOPG-Grenzfläche. Das STM-Bild von Verbindung **23** ist bereits in der eigenen Masterarbeit gezeigt.^[90]

Hintergrund synthetisiert, neutrale M_6L_6 -Komplexe, also regelmäßige Sechsecke, sowie in Kombination mit den 60° -Liganden heteromere Rauten zu bilden. Hier gestaltete sich der Nachweis der entstandenen Aggregate erneut schwierig.

Mit der kleinen Bibliothek aus 60° -, 90° - und 120° -Liganden ist prinzipiell eine ganze Reihe an verschiedenen monozyklischen Figuren denkbar, wie Dreiecke, Rauten, Quadrate oder Sechsecke. Die Selbstsortierung wird dabei mit steigender Komponentenzahl immer komplexer, sodass im Ausblick zu Kapitel 7 (Abschnitt 7.5) über tetratope, verbrückte Liganden berichtet wurde. Durch Verbindung zweier ditoper 120° -Bausteine, entsteht ein für die Bildung einer Raute vororganisierter Ligand, was möglicherweise die Selbstsortierung deutlich vereinfachen würde. Verschiedene Versionen des Bausteins konnten bereits auf einfache Art synthetisiert werden, dabei blieben erste Komplexierungsversuche zur Raute bislang leider erfolglos. Hier müssen noch passende Komplexierungsbedingungen gefunden werden.

Die Auswertung der STM-Bilder erfolgt in der Regel durch einfache, nicht optimierte Kalottenmodelle – so auch in Teil I und III der Arbeit. Neben den experimentellen STM-Bildern sollten daher in Teil II dieser Arbeit auch bereits vorhandene Methoden zur theoretischen Beschreibung von organischen Monolagen auf HOPG evaluiert und neue theoretische Ansätze entwickelt werden. Dazu wurde zu Beginn des Kapitels 10 mit der Evaluation einer bekannten Methode, dem freien Clustermodell, angefangen. Hier wurden schnell signifikante Einschränkungen offensichtlich, welche mit den im Anschluss entwickelten und in den Abschnitten 10.2 und 10.3 vorgestellten Kraftfeldmethoden adressiert werden sollten. Die Grundidee der dort vorgestellten Methoden ist es, dass die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat getrennt vom Adsorbatsystem behandelt werden kann. Dies ermöglicht es, die adsorbatlageninternen

Wechselwirkungen mit einer etablierten quantenchemischen Methode unter Berücksichtigung der periodischen Randbedingungen einer Adsorbateinheitszelle zu beschreiben, ohne dass große gemeinsame Superzellen von Adsorbat und Substrat verwendet werden müssen. Für die in dieser Arbeit synthetisch dargestellten und auf der Oberfläche untersuchten Verbindungen ist dies besonders relevant, da diese relativ groß und selten kommensurabel zum unterliegenden Substrat sind. Die Wechselwirkungen zum Substrat werden durch Kraftfeldmodelle behandelt.

Die Entwicklung dieser Modelle erfolgte schrittweise, angefangen mit einem homogenen Kraftfeld, welches eine sehr schnelle Berechnung ermöglicht, dabei aber die Struktur des Substrates komplett vernachlässigt. Berücksichtigt wird diese Struktur in einer ersten inhomogenen Kraftfeldvariante (DREIDING/C), die bei nicht übereinstimmender Substrat- und Adsorbatzelle allerdings zu einer unvollständigen Beschreibungen des Gesamtsystems führt, da nicht alle Anordnungen von verschiedenen Adsorbatmolekülen über der Oberfläche berücksichtigt werden. Auf DREIDING/C aufbauend wurde eine weitere Variante (DREIDING/CX) entwickelt, die dies durch eine Mittelung berücksichtigt. DREIDING/C und DREIDING/CX beruhen dabei teilweise auf Formeln und Parametern aus dem DREIDING-Kraftfeld.^[152] Aus der Tabelle 12.1 lässt sich die Entwicklung der Modelle gut ablesen. DREIDING/CX ermöglicht die Berücksichtigung aller wichtigen Substrateffekte im Rahmen der Trennung von Adsorbat und Substrat und auch eine Zelloptimierung.

Tabelle 12.1: Übersicht über die Funktionalitäten der in Kapitel 10 vorgestellten Modellen.

	Abstand Substrat– Adsorbat	periodische Adsorbat- zellen	Behandlung inkommens. Zellen	Berücksicht. substratspez. Effekte	mögliche Zell- optimierung
FCM mit GFN-xTB	✓	✗	✗	✓	✗
Homogenes Kraftfeld	✗	✓	✓	✗	(✓) ^a
DREIDING/C	✓	✓	✗	✓	✗
DREIDING/CX	✓	✓	✓	✓	✓

^a Eine Zelloptimierung ist möglich, berücksichtigt jedoch nur die adsorbatlageninternen Wechselwirkungen. Das Substrat HOPG hat keinen Einfluss.

Die Zelloptimierung mit DREIDING/CX war zum Schluss zwar möglich, aber aufgrund der fehlenden analytischen Gradienten sehr langsam, sodass nicht das eigentliche System, die Bipyridinverbindung **26**, behandelt werden konnte. Der nächste Schritt wäre somit die Implementierung analytischer Gradienten für eine effiziente Zelloptimierung. Analytische Gradienten in DREIDING/CX in Kombination mit einer schnellen Methode zur Berechnung der adsorbatlageninternen Wechselwirkungen könnten zukünftig die theoretische Beschreibung von Adsorbatlagen verbessern und so auch die in Teil I und III gezeigten nicht optimierten Kalottenmodelle verfeinern.

Der letzte Teil der Arbeit, Kapitel 11, schließt den Bogen zu dem in der Einleitung gesteckten Ziel, ein metallo-supramolekulares Aggregat unmittelbar auf HOPG abzulegen und mittels Rastertunnelmikroskopie

abzubilden. Ausgangspunkt war der in Kapitel 6 vorgestellte 1:1-Komplex **56** aus Palladium(II)chlorid und dem ditopen 60°-Liganden **53**. Während die massenspektrometrischen Untersuchungen die exakte Zusammensetzung und Struktur des metallosupramolekularen Aggregates in Lösung nicht eindeutig klären konnten, wurden durch die Rastertunnelmikroskopie alle Zweifel ausgeräumt: Das STM-Bild des Aggregates (Abbildung 12.6) zeigte eine deutlich ausgeprägte honigwabenartige Struktur, wie sie für ähnliche kovalente „dreiecksförmige“ Strukturen auf HOPG beobachtet werden konnte.^[19,22,56,109] Es liegen also tatsächlich die gewünschten trinuklearen M_3L_3 -Aggregate vor.

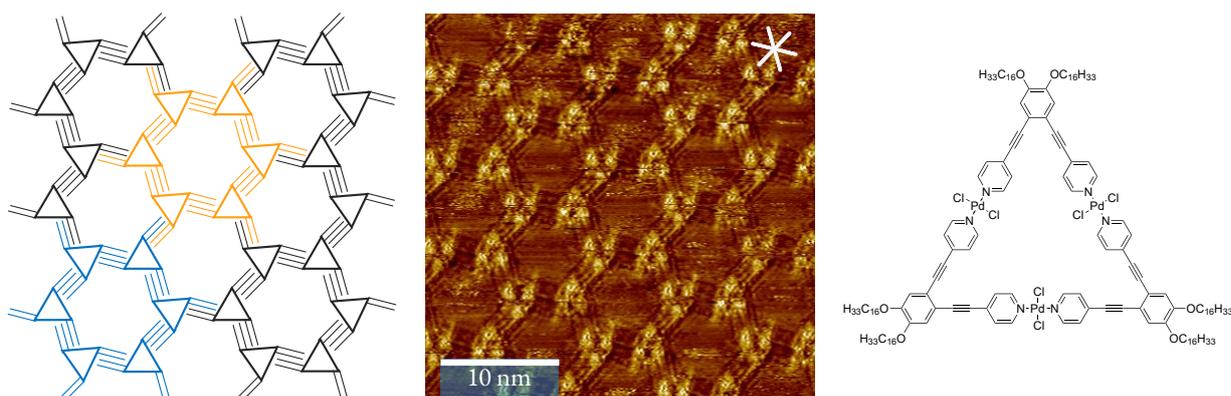


Abbildung 12.6: Im STM-Bild des metallosupramolekularen dreikernigen Komplexes **56** aus **53** und Palladium(II)chlorid sind honigwabenartige Strukturen erkennbar, welche durch die Verzahnung der Alkoxyketten von jeweils sechs Dreiecken entstehen.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Abscheidung von ungeladenen monozyklischen mehrkernigen metallosupramolekularen Palladium(II)stickstoffkomplexen auf HOPG grundsätzlich möglich ist. Die Konzepte des *Molecular Library Ansatzes* lassen sich aus der Lösung übertragen und auch bei der Oberflächenparkettierung an der fest/flüssig-Grenzfläche anwenden – eine entsprechende Funktionalisierung mit Alkyl- bzw. Alkoxyketten für die nötige Affinität zu HOPG vorausgesetzt. Metallosupramolekulare Aggregate bieten somit eine Möglichkeit zur Funktionalisierung von Oberflächen im *bottom-up*-Ansatz. Neben dem hier eingesetzten d^8 -konfiguriertem Palladiumsalz sollte auch der Einsatz von Platin(II)salzen in Betracht gezogen werden, was zu stabileren Komplexen führt – und somit auch zu möglicherweise stabileren Monolagen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass von den in dieser Arbeit vorgestellten Strukturmotiven für organische stickstoffbasierte Donorliganden (Abbildung 12.4) die 60°- und 120°-Bausteine das größte Potential für den Aufbau einer Ligandenbibliothek zur Abscheidung metallosupramolekularer Aggregate auf HOPG besitzen, da diese – anders als die Palladiumecken aus den 90°-Liganden – leichter neutrale Aggregate bilden können und zudem auch besser zur Symmetrie des Substrates passen und somit verzerrungsfrei adsorbieren können. Spannend ist hier vor allem die Selbstsortierung bei der Mischung verschiedener Liganden, wobei die vorgestellten tetratopen, verbrückten Bausteine einen ersten Ansatz bilden sollten, die Komplexität der Selbstorganisation durch Präorganisation zu vereinfachen.

Bezüglich der 2,2'-Bipyridinpalladium(II)en bleibt die Frage zu klären, ob die Ladung oder der rechte Winkel das Hindernis für die Adsorption auf HOPG waren. Das im Syntheseweg zur phenoxyalkylverknüpften Variante der tetratopen, verbrückten Liganden als „Nebenprodukt“ erhaltene Benzofuran **78** (Abbildung 7.20) wäre als ditoper 90°-Ligand ebenfalls in der Lage, neutrale Komplexe mit Palladium(II)chlorid zu formen. Somit könnte dieser einen möglichen Startpunkt bei der Klärung der Frage darstellen, ob die Ladung oder die Symmetrie die Ausbildung geordneter Monolagen quadratischer metallosupramolekularer Aggregate auf HOPG verhindert.

Um die Verzahnung von Alkoxyketten auf HOPG noch besser zu verstehen, könnten die Experimente aus dem Kapitel 4 fortgeführt werden. Denkbar wären neben unsymmetrisch substituierten Benzoe- und Terephthalsäuren auch Mischungen aus Säuren und Estern, bei denen sich spannende Selbstsortierungsprobleme an der fest/flüssig-Grenzfläche ergeben würden. Auch die Untersuchung monoalkoxylierter Benzylbausteine in der Reihe steht noch aus.

Auch die Abscheidung des metallosupramolekularen Dreiecks **56** auf HOPG in honigwabenartigen Oberflächenparkettierungen bildet einen spannenden Einstieg für weitere Forschungsprojekte. Die Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge auf Oberflächenparkettierung, insbesondere auf die Porengröße der „Honigwaben“, wäre interessant. Der metallosupramolekulare Ansatz bietet so unter Umständen eine Möglichkeit, verschiedenste Porengrößen zur Coadsorption bzw. zur Funktionalisierung von HOPG schnell zu ermöglichen, wie es bereits von ähnlichen kovalenten Strukturen bekannt ist.^[189,190] Erste Versuche in diese Richtung wurden bereits in der Masterarbeit von *Jenniches* unternommen.^[49] In Hinblick auf die Variation der Alkoxykettenlänge wäre es auch spannend zu untersuchen, ob ein „even-odd-Effekt“ beobachtet werden kann, bei dem sich Alkoxyketten mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen anders verhalten als Ketten mit einer ungeraden Anzahl.^[56,80,115]

Da es bei der Adsorption des achiralen M_3L_3 -Aggregates zur Ausbildung planarer Chiralität kommt, sollte auch dieser Aspekt unbedingt weiter verfolgt werden. Bisher konnte nur eine der zwei möglichen homochiralen Domänen beobachtet werden. Mit weiteren STM-Versuchen und durch chirale Seitenketten modifizierte 60°-Liganden könnte geklärt werden, ob die für die kovalenten Hexadehydrotribenzo[12]annulen-Derivate von *Tabara et al.* durchgeführten Experimente bezüglich homochiraler Domänen auch mit den metallosupramolekularen Aggregaten gelingen würden.^[24–27,56]

13 Experimenteller Teil

13.1 Allgemeine Angaben und Arbeitstechniken

Arbeitstechniken

Reaktionen mit Sauerstoff- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Verwendung von Schlenktechniken unter Schutzgasatmosphäre in zuvor mehrfach ausgeheizten und mit Schutzgas gespülten Reaktionsgefäßen durchgeführt. Als Schutzgas kam in allen Fällen Argon zum Einsatz, das zuvor über Trockensäulen geleitet wurde.

Chemikalien und Lösungsmittel

Kommerziell erhältliche Chemikalien und Lösungsmittel („reagent grade“) wurden von *Acros Organics*, *abcr*, *Alfa Aesar*, *ArkPharm*, *BASF*, *Carbolution*, *Chempur*, *Fluorochem*, *Oxchem*, *Sigma-Aldrich*, *TCI*, *Thermo Fisher Scientific* und *VWR* bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Trockene Lösungsmittel wurden von *Acros Organics* in *AcroSeal*TM Flaschen erworben und gelagert oder *MS-SPS 800* Lösungsmittelreinigungsanlagen von *MBraun* unter Schutzgasatmosphäre entnommen und über Molsieb und unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

Häufig für die Säulenchromatographie genutzte Lösungsmittel (Cyclohexan, Dichlormethan, Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran) wurden als technische Lösungsmittel erworben und vor Verwendung destilliert. Triethylamin für die Säulenchromatographie wurde über Kaliumhydroxid destilliert, getrocknet und über Molsieb unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

Deuterierte Lösungsmittel für die Kernresonanzspektroskopie wurden von der *Deutero GmbH* bezogen.

Chromatographie

Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie wurde entweder Kieselgel (Geduran[®] Si 60) der Firma *Merck* mit einer Korngröße von 0.040–0.063 mm oder Umkehrphasen-Kieselgel (Kieselgel, C18-RP, 17 % C, ca. 0.7 mmol g⁻¹, Partikelgröße 48–65 µm) der Firma *Acros Organics* verwendet. Für die dünn-schichtchromatographische Verfolgung von Reaktionen und säulenchromatographischen Trennungen

wurden DC-Aluminiumfolien (TLC Silica gel 60 F₂₅₄) der Firma *Merck* bzw. Umkehrphasen-Aluminiumfolien (ALUGRAM[®] RP-18 W/UV₂₅₄) der Firma *MACHEREY-NAGEL* verwendet. Wenn Umkehrphasen-Kieselgel bzw. Umkehrphasen-Aluminiumfolien verwendet wurden, wird dies explizit erwähnt. Die Detektion der Substanzen erfolgte unter UV-Licht der Wellenlängen $\lambda = 254$ nm und/oder $\lambda = 366$ nm.

Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker Avance I* 300 MHz, einem *Bruker Avance I* 400 MHz, einem *Bruker Avance I* 500 MHz, einem *Bruker Avance III HD Ascend* 500 MHz oder einem *Bruker Avance III HD Ascend* 700 MHz mit Cryo-Probenkopf aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *MestReNova* (Version 8.0.1 und Version 14.1.2) von *Mestrelab Research* sowie mit Hilfe von *TopSpin 3.0* der Firma *Bruker*. Chemische Verschiebungen δ werden relativ zur Referenz Tetramethylsilan in parts per million (ppm) aufgeführt. Kopplungskonstanten J werden in Hertz (Hz) angegeben. Multiplizitäten werden mit *s* (Singulett), *brs* (breites Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), *q* (Quartett), *dd* (Dublett von Dublett) oder *m* (Multipllett) gekennzeichnet. Als interne Standards dienen die Signale des Lösungsmittels (¹³C) bzw. die verbleibenden Protonensignale des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels (¹H). Zur Kalibrierung von ³¹P NMR-Spektren wurde ein mit einer Mischung aus deuterierter Trifluoressigsäure und deuterierter Phosphorsäure in deuteriertem Wasser als Standard befüllter Wilmad[®]-Einsatz (koaxiales Insert) der Firma *Sigma Aldrich* verwendet.

Diffusionskoeffizienten wurden aus ¹H DOSY-NMR-Spektren ermittelt und daraus hydrodynamische Radien auf Basis der *Stokes-Einstein-Beziehung* (Gl. 5.2) berechnet. Bei Lösungsmittelgemischen wurde die Viskosität der Hauptkomponente im Lösungsmittel verwendet.

Massenspektrometrie

Für die Aufnahme der MALDI Massenspektren kamen ein *autoflex II TOF/TOF* Flugzeitmassenspektrometer und ein *ultrafleXtreme TOF/TOF*, beide von der Firma *Bruker Daltonik*, zum Einsatz. Als Matrixsubstanz wurde *trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitril* (DCTB) verwendet. ESI- und APCI-Massenspektren wurden mit einem *micrOTOF-Q* Flugzeitmassenspektrometer der Firma *Bruker Daltonik* und einem *Orbitrap XL* Massenspektrometer der Firma *Thermo Fisher Scientific* aufgenommen. EI-Spektren wurden auf einem *MAT 95 XL* und einem *MAT 90* der Firma *Thermo Finnigan* aufgenommen.

Anmerkung zu den Massenspektren:

Bei einigen Moleküle mit alkoxy-substituierten Benzylbausteinen wurde selbst unter milden ESI-, APCI- und MALDI-Bedingungen oft eine Fragmentierungen in Form einer Benzylspaltung beobachtet. Das resultierende resonanzstabilisierte Benzylion kann zu einem Derivat des Tropyliumion umlagern.^[91] Aufgrund des Elektronenreichtums des zurückbleibenden Bausteins haben diese Signale (bspw. bei

$m/z = 811.8$) eine sehr hohe Intensität. Wenn möglich wurde dennoch ein ESI-Spektrum mit exakter Masse des Molekülpeaks aufgenommen, selbst wenn die Intensität dieses gering war zum Basispeak, der in der Regel ein Fragment des gesuchten Moleküls war.

Elementaranalyse

CHNS-Elementaranalysen wurden an einem *Vario EL* der Firma *Heraeus* durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden mit einem *Specord 200*-Spektrometer der Firma *Analytic Jena* gemessen und mit der Software *WinASPECT* (Version 1.7.2.0) ausgewertet. Die Küvetten aus Quarzglas stammen von der Firma *Hellma Analytics*.

Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Aufnahme der STM-Bilder erfolgte an einer *Agilent 5500 Scanning Probe Microscope* Anlage, die zur Absicherung gegen Tritt- und Gebäudeschall auf einem aktiven Dämpfer von *Halcyonics* platziert, sowie gegen akustischen Schall durch eine Box aus Mitteldichtenholzfasertafeln und Schaumstoff gesichert war. Die Messspitze bestand aus einem Platin/Iridium-Draht (80/20), der mechanisch geschnitten und *in situ* durch kurze Spannungsimpulse geätzt wurde. Als Substrat wurde hochorientierter pyrolytischer Graphit (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) in ZYB-Qualität der Firma *MikroMasch* verwendet. Die abzuscheidende Probe wurde zuvor in 1-Phenylloctan (PHO) oder 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB), typischerweise in einer Konzentration von 10^{-3} – 10^{-5} mol L⁻¹, gelöst und ein Tropfen dieser auf eine mit Klebeband frisch abgezogene HOPG-Oberfläche aufgetragen. Der Probenträger wurde gegebenenfalls anschließend für 20 Sekunden bei 80 °C erhitzt, bevor die STM-Bilder im *constant current mode* bei Raumtemperatur an der fest/flüssig-Grenzfläche aufgenommen wurden. Die verwendete *Bias*-Spannung, der Sollwert des Tunnelstroms, das verwendete Lösungsmittel und die Konzentration der Proben sind jeweils unterhalb der individuellen STM-Abbildungen angegeben. Die Kalibrierung der STM-Bilder erfolgte *in situ* durch die Aufnahme eines weiteren Bildes des unterliegenden Graphits an der gleichen Stelle mit reduzierter *Bias*-Spannung. Die Verarbeitung der Daten und die Kalibrierung des Bildes erfolgte digital mit Hilfe der *SPIP 5* Software von *Image Metrology*.

Computermodelle

(Vor-)Optimierungen für supramolekulare Strukturen wurden mittels Kraftfeldoptimierung (Merck Kraftfeld (Merck molecular force field, MMFF) wie in *Avogadro*^[192] oder in *Spartan '08*, *Spartan '10*

bzw. *Spartan'14* der Firma *Wavefunction, Inc.*^[193] implementiert) durchgeführt. Für die weitere Verfeinerung der Struktur in der Gasphase oder in Lösung fanden entweder die semiempirischen Methoden GFN2-xTB^[102] oder PM6 (wie in *Spartan*^[193] implementiert) Verwendung.

Modelle der Oberflächenparkettierung wurden in *Spartan'08*, *Spartan'10* und *Spartan'14* der Firma *Wavefunction, Inc.*^[193] sowie mit der freien Software *Avogadro* (Version 1.1.1) und *Avogadro 2* (Version 0.9.0) erstellt.^[192]

13.2 Literaturbekannte Synthesen

Folgende Synthesen wurden entsprechend der Literatur ohne Modifikation der Vorschrift vorgenommen:

- 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester (**1a**); Literaturvorschrift: Zhang *et al.* [194]
- 4,4'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin (**38**); Literaturvorschrift: Will *et al.* [97]
- Tetraethyl(2,2'-bipyridin-4,4'-diylbis(methylen))bis(phosphonat) (**37**); Literaturvorschrift: Jang *et al.* [98]
- 1,2-Diod-4,5-dimethoxybenzol (**54**); Literaturvorschrift: Lacour *et al.* [110]
- 1,2-Dihydroxy-4,5-diodbenzol (**55**); Literaturvorschrift: Fisher und Dussault [111]
- Essigsäure-3,5-dibromphenylester (**61**); Literaturvorschrift: Yang *et al.* [116b]
- 3,5-Bis(pyridylethynyl)phenol (**63**); Literaturvorschrift: Yang *et al.* [116b]
- 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**68**); Literaturvorschrift: Mao *et al.* [123]

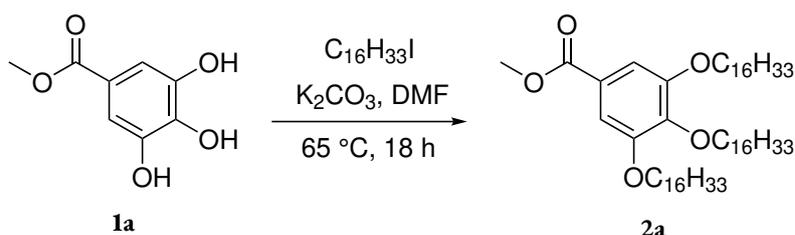
Folgende Verbindungen waren bereits vorhanden und konnten ohne erneute Synthese eingesetzt werden:

- 2,5-Dihydroxyterephthalsäurediethylester wurde in der Vergangenheit in der Arbeitsgruppe *Lützen* durch eine Veresterung von 2,5-Dihydroxyterephthalsäure dargestellt und war noch in ausreichenden Mengen vorhanden. Die Reinheit wurde vor der Verwendung überprüft.
- (*rac*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-*Tröger'sche Base* und (*S,S*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-*Tröger'sche Base* wurden in der Vergangenheit in der Arbeitsgruppe *Lützen* dargestellt und waren noch in ausreichenden Mengen vorhanden. Die Reinheit wurde vor der Verwendung überprüft.
- 4,4'-Bis[(3,4,5-tris(*n*-hexadecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin (**23**) und die dazugehörigen einkernigen Palladiumkomplexe **27**, **28** und **33** wurden bereits in der eigenen Masterarbeit [90] synthetisiert und charakterisiert, sollen hier der Vollständigkeit halber aber dennoch aufgeführt werden.

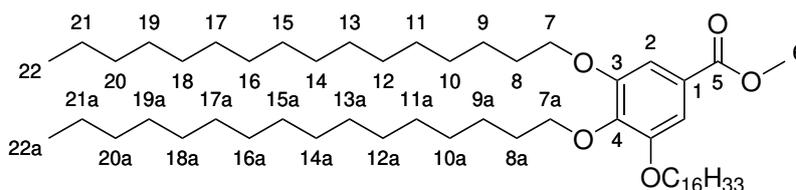
13.3 Synthesevorschriften der alkoxysubstituierten Benzylbausteine

3,4,5-Tris(*n*-hexadecyloxy)benzoesäuremethylester (**2a**)

Angelehnt an: Percec *et al.* [52]



Unter Argongasatmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 1.00 g 3,4,5-Trihydroxybenzoesäuremethylester (**1a**) (5.43 mmol, 1.0 Äq.) und 7.5 g Kaliumcarbonat (0.54 mol, 10 Äq.) in 14 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Die Suspension wurde kurz entgast und auf 65 °C erwärmt. Dann wurden 5.13 mL 1-Iodhexadecan (16.3 mmol, $\rho = 1.12\text{ g mL}^{-1}$, 3.0 Äq.) langsam hinzuge tropft. Die Mischung wurde über Nacht (18 Stunden) bei 65 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser überführt und der Rückstand abfiltriert. Das Produkt konnte durch Umkristallisieren aus Aceton als beigefarbener Feststoff erhalten werden, der im Hochvakuum getrocknet wurde.



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

Molare Masse: 857.44 g mol^{-1}

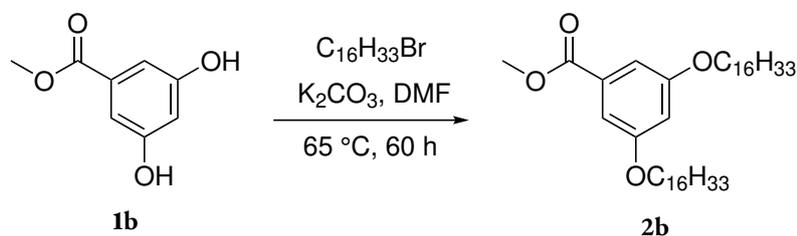
Ausbeute: 4.19 g (4.88 mmol), 90 %

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7.25 (*s*, 2 H, H-2), 3.99–4.03 (*m*, 6 H, H-7, H-7a), 3.89 (*s*, 3 H, H-6), 1.84–1.70 (*m*, 6 H, H-8, H-8a), 1.51–1.43 (*m*, 6 H, H-9, H-9a), 1.38–1.21 (*m*, 72 H, H-10–21, H-10a–21a), 0.93–0.82 (*m*, 9 H, H-22, H-22a).

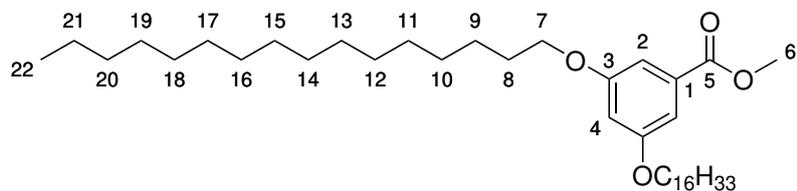
Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[52]

3,5-Bis(*n*-hexadecyloxy)benzoesäuremethylester (**2b**)

Angelehnt an: Percec *et al.* [52]



Unter Argongasatmosphäre wurden 20.00 g 3,5-Bishydroxybenzoesäuremethylester (**1b**) (118.9 mmol, 1.0 Äq.) und 66 g Kaliumcarbonat (0.50 mol, 4.2 Äq.) in 100 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Die Suspension wurde kurz entgast und auf 65 °C erwärmt. Dann wurden 72.64 mL 1-Bromhexadecan (237.9 mmol, $\rho = 0.999\text{ g mL}^{-1}$, 2.0 Äq.) hinzuge tropft. Die Suspension wurde für 60 Stunden bei 65 °C kräftig gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser überführt und der Rückstand abfiltriert. Dieser wurde mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte als beigefarbener Feststoff erhalten werden, der ohne weitere Reinigung in weiteren Reaktionen eingesetzt wurde.



Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{O}_4$

Molare Masse: 617.01 g mol^{-1}

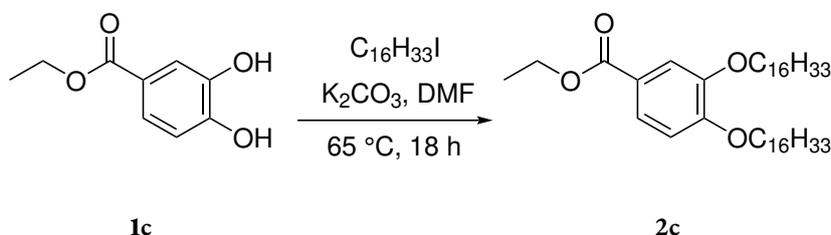
Ausbeute: 71.64 g (116.1 mmol), 98 %

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7.15 (*d*, $^4J_{2,4} = 2.3\text{ Hz}$, 2 H, H-2), 6.63 (*t*, $^4J_{2,4} = 2.3\text{ Hz}$, 1 H, H-4), 3.96 (*t*, $^3J_{7,8} = 6.5\text{ Hz}$, 4 H, H-7), 3.89 (*s*, 3 H, H-6), 1.82–1.70 (*m*, 4 H, H-8), 1.52–1.39 (*m*, 4 H, H-9), 1.39–1.19 (*m*, 48 H, H-10–21), 0.88 (*t*, $^3J_{22,21} = 6.4\text{ Hz}$, 6 H, H-22).

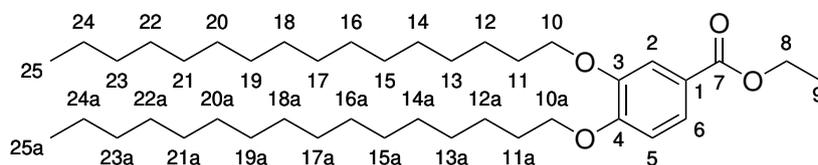
Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[195]

3,4-Bis(*n*-hexadecyloxy)benzoesäureethylester (**2c**)

Angelehnt an: Percec *et al.* [52]



Unter Argongasatmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 1.05 g 3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester (**1c**) (5.76 mmol, 1.0 Äq.) und 4.7 g Kaliumcarbonat (34 mmol, 6 Äq.) in 15 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Die Suspension wurde kurz entgast und auf 65 °C erwärmt. Dann wurden 3.63 mL 1-Iodhexadecan (11.5 mmol, $\rho = 1.12\text{ g mL}^{-1}$, 2.0 Äq.) langsam hinzutropft. Die Mischung wurde über Nacht (18 Stunden) bei 65 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser überführt und der Rückstand abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt konnte durch Umkristallisieren aus Aceton als beigefarbener Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $\text{C}_{41}\text{H}_{74}\text{O}_4$

Molare Masse: 631.04 g mol^{-1}

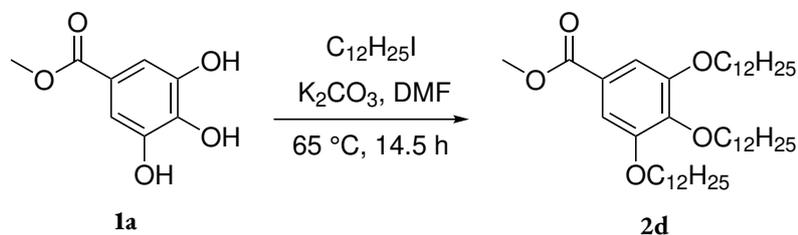
Ausbeute: 3.39 g (5.37 mmol), 93 %

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7.64 (*dd*, $^3J_{5,6} = 8.4\text{ Hz}$, $^4J_{2,6} = 2.0\text{ Hz}$, 1 H, H-6), 7.54 (*d*, $^4J_{2,6} = 2.0\text{ Hz}$, 1 H, H-2), 6.86 (*d*, $^3J_{5,6} = 8.4\text{ Hz}$, 1 H, H-5), 4.34 (*q*, $^3J_{8,9} = 7.1\text{ Hz}$, 2 H, H-8), 4.04 (*t*, $^3J_{10a,11a} = 6.7\text{ Hz}$, 2 H, H-10a), 4.04 (*t*, $^3J_{10,11} = 6.6\text{ Hz}$, 2 H, H-10), 1.87–1.79 (*m*, 4 H, H-11, H-11a), 1.51–1.43 (*m*, 4 H, H-12, H-12a), 1.38 (*t*, $^3J_{8,9} = 7.1\text{ Hz}$, 3 H, H-9), 1.33–1.19 (*m*, 48 H, H-13–24, H-13a–24a), 0.90–0.85 (*m*, 6 H, H-25, H-25a).

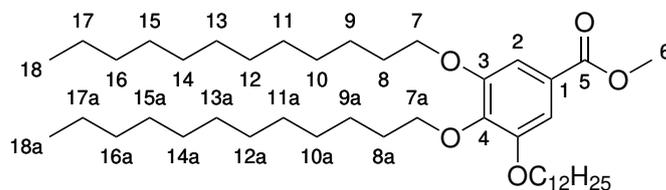
Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[196]

3,4,5-Tris(*n*-dodecyloxy)benzoesäuremethylester (**2d**)

Angelehnt an: Percec *et al.* [52]



Unter Argongasatmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 620 mg 3,4,5-Trihydroxybenzoesäuremethylester (**1a**) (3.37 mmol, 1.0 Äq.) und 3.0 g Kaliumcarbonat (21 mmol, 6.5 Äq.) in 14 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Die Suspension wurde kurz entgast und auf 65 °C erwärmt. Dann wurden 2.49 mL 1-Ioddodecan (10.1 mmol, $\rho = 1.20\text{ g mL}^{-1}$, 3.0 Äq.) langsam hinzuge tropft. Die Mischung wurde über Nacht (14.5 Stunden) bei 65 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser überführt und der Rückstand abfiltriert. Das Produkt konnte durch Umkristallisieren aus Aceton als sandfarbener Feststoff erhalten werden, der im Hochvakuum getrocknet wurde.



Summenformel: $\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{O}_5$

Molare Masse: 689.12 g mol^{-1}

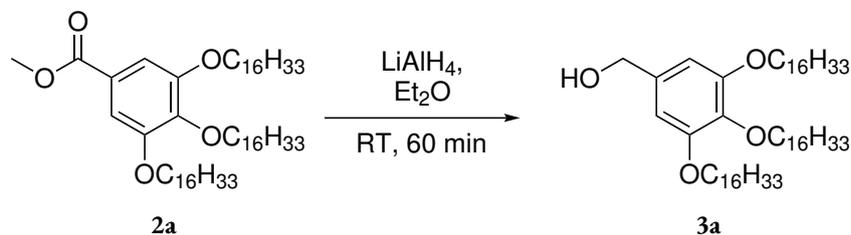
Ausbeute: 2.15 g (3.12 mmol), 93 %

$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7.25 (*s*, 2 H, H-6), 4.05–3.98 (*m*, 6 H, H-7, H-7a), 3.88 (*s*, 3 H, H-6), 1.89–1.77 (*m*, 4 H, H-8), 1.77–1.69 (*m*, 2 H, H-8a), 1.52–1.42 (*m*, 6 H, H-9, H-9a), 1.41–1.15 (*m*, 48 H, H-10–17, H-10a–17a), 0.92–0.82 (*m*, 9 H, H-18, H-18a).

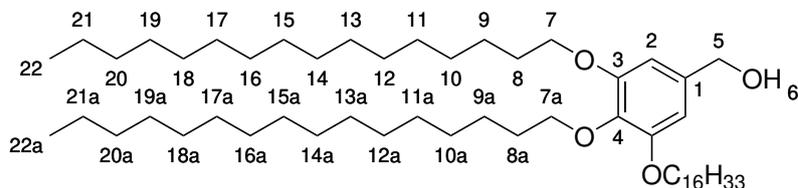
Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[197]

3,4,5-Tris(*n*-hexadecyloxy)phenylmethanol (**3a**)

Angelehnt an: Percec *et al.* [52]



Unter Argongasatmosphäre wurden 139 mg Lithiumaluminiumhydrid (3.66 mmol, 0.75 Äq.) in 3.7 mL trockenem Diethylether suspendiert. Eine Lösung von 4.19 g **2a** (4.88 mmol, 1.0 Äq.) in 18.4 mL trockenem Diethylether wurde langsam hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur stark gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 1 mL Wasser, 1 mL 15 %iger Natronlauge und 2 mL Wasser gequencht. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Tetrahydrofuran gewaschen, gesammelt, in Tetrahydrofuran für zehn Minuten refluxiert und erneut filtriert. Das Lösungsmittel der kombinierten Filtrate wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert und konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: C₅₅H₁₀₄O₄

Molare Masse: 829.43 g mol⁻¹

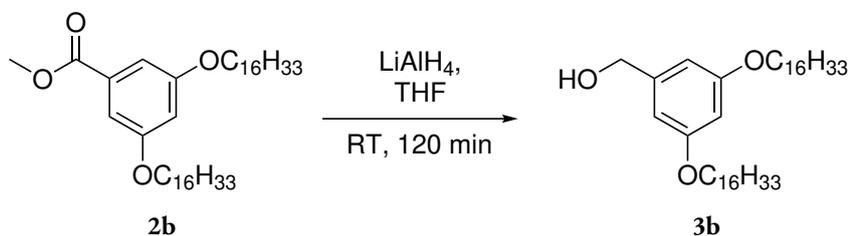
Ausbeute: 3.84 g (4.62 mmol), 95 %

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 6.56 (*s*, 2 H, H-2), 4.59 (*s*, 2 H, H-5), 3.99–3.92 (*m*, 6 H, H-7, H-7a), 1.83–1.70 (*m*, 6 H, H-8, H-8a), 1.49–1.42 (*m*, 6 H, H-9, H-9a), 1.38–1.21 (*m*, 72 H, H-10–21, H-10a–21a), 0.91–0.85 (*m*, 9 H, H-22, H-22a).

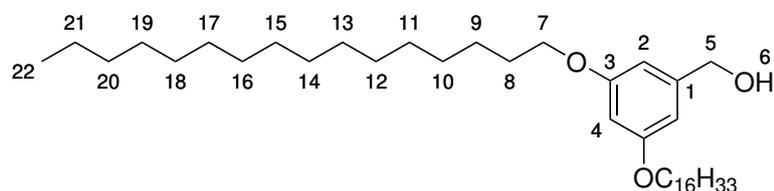
Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[52]

3,5-Bis(*n*-hexadecyloxy)phenylmethanol (**3b**)

Angelehnt an: Percec *et al.* [52]



Unter Argongasatmosphäre wurden 6.00 g **2b** (9.73 mmol, 1.0 Äq.) in 80 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurden 280 mg Lithiumaluminiumhydrid (7.30 mmol, 0.75 Äq.) in kleinen Portionen unter konstantem Rühren dazugegeben. Die Suspension wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur stark gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 3 mL Wasser, 3 mL 15 %iger Natronlauge und 6 mL Wasser gequencht. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Tetrahydrofuran gewaschen, gesammelt, in Tetrahydrofuran für zehn Minuten refluxiert und erneut filtriert. Das Lösungsmittel der kombinierten Filtrate wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert und konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: C₃₉H₇₂O₃

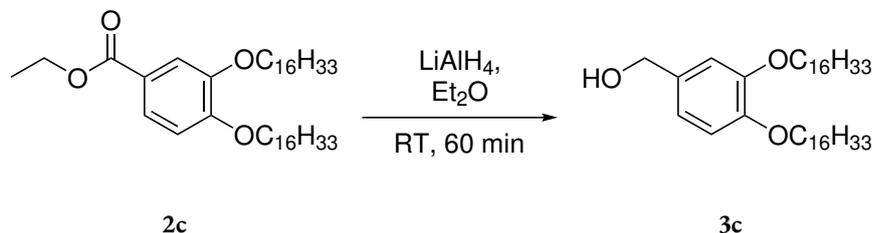
Molare Masse: 589.00 g mol⁻¹

Ausbeute: 5.02 g (8.52 mmol), 88 %

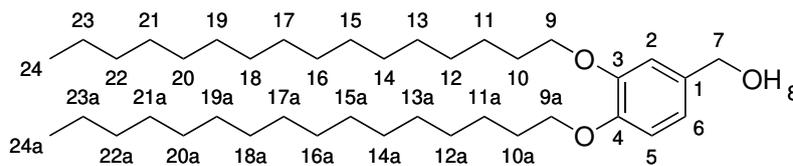
R_f: 0.33 (CH:EE 9:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 6.50 (*d*, ⁴*J*_{2,4} = 2.3 Hz, 2 H, H-2), 6.38 (*t*, ⁴*J*_{2,4} = 2.3 Hz, 1 H, H-4), 4.62 (*d*, *J* = 4.9 Hz, 2 H, H-5), 3.93 (*t*, ³*J*_{7,8} = 6.6 Hz, 4 H, H-7), 1.85–1.66 (*m*, 4 H, H-8), 1.50–1.38 (*m*, 4 H, H-9), 1.38–1.21 (*m*, 48 H, H-10–21), 0.88 (*t*, ³*J*_{21,22} = 6.9 Hz, 6 H, H-22).

Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[198]

3,4-Bis(*n*-hexadecyloxy)phenylmethanol (3c)Angelehnt an: Percec *et al.* [52]

Unter Argongasatmosphäre wurden 3.27 g **2c** (5.19 mmol, 1.0 Äq.) in 20 mL trockenem Diethylether gelöst. Anschließend wurden 150 mg Lithiumaluminiumhydrid (3.89 mmol, 0.75 Äq.) in kleinen Portionen unter konstantem Rühren dazugegeben. Die Suspension wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur stark gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 5 mL Wasser, 5 mL 15 %iger Natronlauge und 10 mL Wasser gequencht. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit Tetrahydrofuran gewaschen. Die Lösungsmittel des Filtrats wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert und konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

**Summenformel:** C₃₉H₇₂O₃**Molare Masse:** 589.00 g mol⁻¹**Ausbeute:** 2.54 g (4.31 mmol), 83 %

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 6.95 – 6.89 (*m*, 1 H, H-6), 6.87–6.83 (*m*, 2 H, H-5, H-2), 4.60 (*s*, 2 H, H-7), 4.02–3.96 (*m*, 4 H, H-9, H-9a), 1.85–1.66 (*m*, 4 H, H-10, H-10a), 1.50–1.38 (*m*, 4 H, H-11, H-11a), 1.33–1.19 (*m*, 48 H, H-12–23, H-12a–23a), 0.88 (*pseudo-t*, ³*J*_{23,24} = 6.9 Hz, ³*J*_{23a,24a} = 6.9 Hz, 6 H, H-24, H-24a).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 149.5 (C-3), 148.9 (C-4), 133.9 (C-1), 119.7 (C-6), 114.1 (C-5), 113.2 (C-2), 69.6 (C-9a), 69.4 (C-9), 65.6 (C-7), 32.1 (C-22, C-22a), 29.9–29.5 (C-10, C-12–21, C-10a, C-12a–21a), 26.2 (C-11, C-11a), 22.8 (C-23, C-23a), 14.3 (C-24, C-24a).

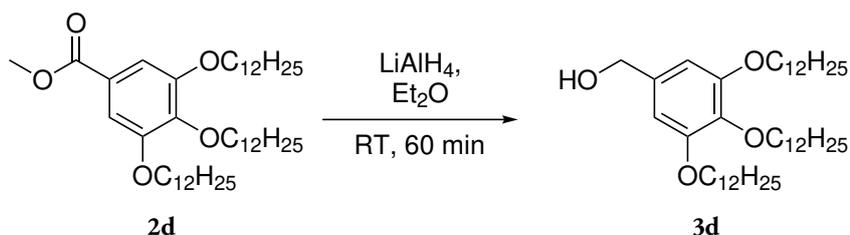
MS (MALDI(+), DCTB): *m/z* = 588.6 M⁺.

MS (EI): *m/z* (Int.) = 588.6 (100 %) M⁺, 572.6 (32 %) [M – OH[•]]⁺, 364.3 (10 %) [M – C₁₆H₃₂]⁺, 348.3 (5 %) [M – OH[•] – C₁₆H₃₂]⁺, 140.0 (37 %) [M – C₃₂H₆₄]⁺, 124.0 (18 %) [M – OH[•] – C₃₂H₆₄]⁺.

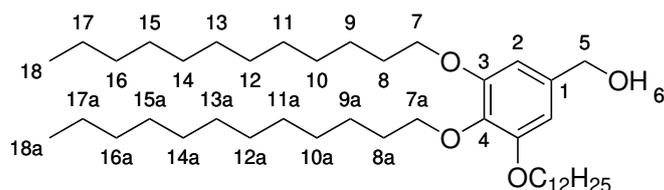
HR-MS (EI): m/z für $M^{+\bullet}$ = 588.5476 u (berechnet), 588.5479 u (experimentell).

3,4,5-Tris(*n*-dodecyloxy)phenylmethanol (**3d**)

Angelehnt an: Percec *et al.* [52]



Unter Argonatmosphäre wurden 1.00 g **2d** (1.45 mmol, 1.0 Äq.) in 10 mL trockenem Diethylether gelöst. Unter Rühren wurden vorsichtig 41 mg Lithiumaluminiumhydrid (1.1 mmol, 0.75 Äq.) als Feststoff in kleinen Portionen hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur stark gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 1 mL Wasser, 1 mL 15 %iger Natronlauge und 3 mL Wasser gequenchet. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Tetrahydrofuran gewaschen, gesammelt, in Tetrahydrofuran für zehn Minuten refluxiert und erneut filtriert. Das Lösungsmittel der kombinierten Filtrate wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert und konnte als farbloser Feststoff erhalten werden, der im Hochvakuum getrocknet wurde.



Summenformel: $C_{43}H_{80}O_4$

Molare Masse: $661.11 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 947 mg (1.43 mmol), 99 %

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 6.56 (*s*, 2 H, H-2), 4.58 (*s*, 2 H, H-5), 3.97 (*t*, $^3J_{7,8} = 6.6 \text{ Hz}$, 4 H, H-7), 3.93 (*t*, $^3J_{7a,8a} = 6.6 \text{ Hz}$, 2 H, H-7a), 1.87–1.65 (*m*, 6 H, H-8, H-8a), 1.53–1.40 (*m*, 6 H, H-9, H-9a), 1.40–1.19 (*m*, 48 H, H-10–17, H-10a–17a), 0.92–0.82 (*m*, 9 H, H-18, H-18a).

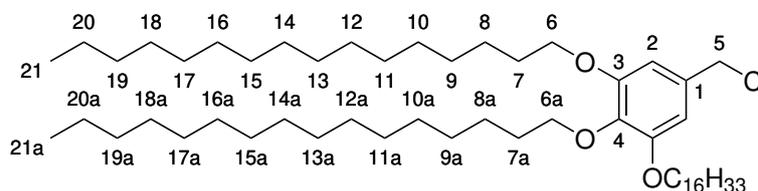
Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[199]

5-(Chlormethyl)-1,2,3-tris(*n*-hexadecyloxy)benzol (4a)

Angelehnt an: Percec *et al.* [52]



Unter Argongasatmosphäre wurden 3.89 g **3a** (4.62 mmol, 1.0 Äq.) in 45 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde eine katalytische Menge trockenes *N,N*-Dimethylformamid (0.07 mL) dazugegeben. Dann wurden 0.67 mL Thionylchlorid (9.2 mmol, $\rho = 1.6 \text{ g mL}^{-1}$, 2.0 Äq.) dazugetropt und die Reaktionsmischung für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Überschuss an Thionylchlorid zusammen mit den Lösungsmitteln unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene beigefarbene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung in weiteren Reaktionen eingesetzt.



Summenformel: $\text{C}_{55}\text{H}_{103}\text{ClO}_3$

Molare Masse: $847.88 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 3.61 g (4.26 mmol), 92 %

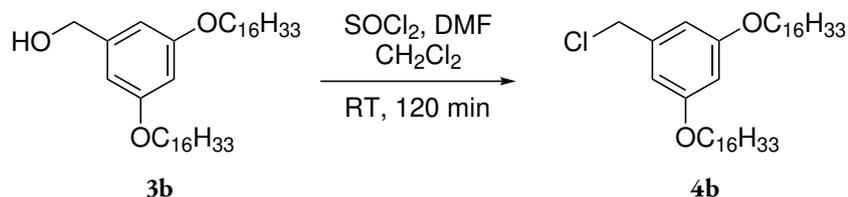
R_f: 0.55 (CH:EE 20:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 6.56 (*s*, 2 H, H-2), 4.51 (*s*, 2 H, H-5), 3.98–3.92 (*m*, 6 H, H-6, H-6a), 1.82–1.70 (*m*, 6 H, H-7, H-7a), 1.49–1.43 (*m*, 6 H, H-8, H-8a), 1.37–1.21 (*m*, 72 H, H-9–20, H-9a–20a), 0.91–0.84 (*m*, 9 H, H-21, H-21a).

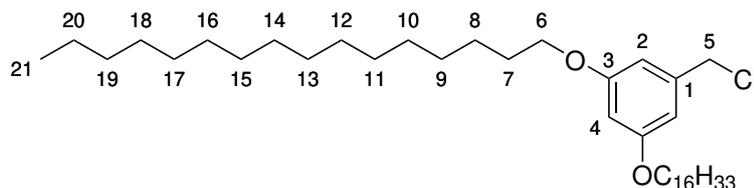
Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[52]

5-(Chlormethyl)-1,3-bis(*n*-hexadecyloxy)benzol (4b)

Angelehnt an: Percec *et al.* [52]



Unter Argongasatmosphäre wurden 1.23 g **3b** (2.08 mmol, 1.0 Äq.) in 12 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde eine katalytische Menge absolutes *N,N*-Dimethylformamid (0.07 mL) dazugegeben. Dann wurden 0.30 mL Thionylchlorid (4.2 mmol, $\rho = 1.6 \text{ g mL}^{-1}$, 2.0 Äq.) dazugetropft und die Reaktionsmischung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Überschuss an Thionylchlorid zusammen mit den Lösungsmitteln unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene braune Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:EE 50:1; $R_f = 0.45$) gereinigt. Das Produkt konnte als hellgelber Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $\text{C}_{39}\text{H}_{71}\text{ClO}_2$

Molare Masse: $607.45 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 864 mg (1.42 mmol), 68 %

R_f : 0.45 (CH:EE 50:1)

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 6.55 (*d*, $^4J_{2,4} = 2.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-2), 6.39 (*t*, $^4J_{2,4} = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H, H-4), 4.50 (*s*, 2 H, H-5), 3.93 (*t*, $^3J_{6,7} = 6.5 \text{ Hz}$, 4 H, H-6), 1.85–1.66 (*m*, 4 H, H-7), 1.50–1.38 (*m*, 4 H, H-8), 1.38–1.21 (*m*, 48 H, H-9–20), 0.88 (*t*, $^3J_{20,21} = 6.9 \text{ Hz}$, 6 H, H-21).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 160.6 (C-3), 139.5 (C-1), 107.1 (C-2), 101.5 (C-4), 68.3 (C-6), 46.6 (C-5), 32.1 (C-19), 29.9–29.4 (C-7, C-9–18), 26.2 (C-8), 22.9 (C-20), 14.3 (C-21).

MS (EI): m/z (Int.) = 606.5 (100 %) $\text{M}^{+\bullet}$, 572.5 (55 %) $[\text{M} - \text{Cl} + \text{H}]^+$, 382.2 (25 %) $[\text{M} - \text{C}_{16}\text{H}_{32}]^{+\bullet}$, 348.3 (10 %) $[\text{M} - \text{Cl} + \text{H} - \text{C}_{16}\text{H}_{32}]^+$, 158.0 (90 %) $[\text{M} - \text{C}_{32}\text{H}_{64}]^+$, 124.0 (90 %) $[\text{M} - \text{Cl} + \text{H} - \text{C}_{32}\text{H}_{64}]^+$, 111.1 (8 %) $[\text{C}_8\text{H}_{15}]^+$, 97.1 (20 %) $[\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$, 83.0 (30 %) $[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$, 71.1 (23 %) $[\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$, 69.1 (35 %) $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$, 57.1 (48 %) $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 55.1 (42 %) $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$.

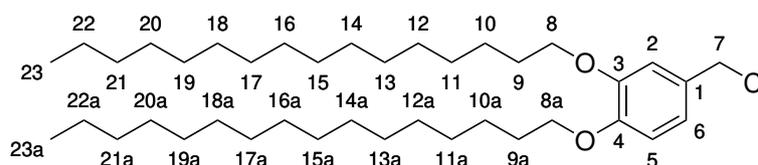
HR-MS (APCI(+)): m/z für $[M + H]^+ = 607.5215$ u (berechnet), 607.5223 u (experimentell).

4-(Chlormethyl)-1,2-bis(*n*-hexadecyloxy)benzol (4c)

Angelehnt an: Percec *et al.* [52]



Unter Argongasatmosphäre wurden 2.54 g **3c** (4.31 mmol, 1.0 Äq.) in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde eine katalytische Menge trockenes *N,N*-Dimethylformamid (0.07 mL) dazugegeben. Dann wurden 0.63 mL Thionylchlorid (8.6 mmol, $\rho = 1.6 \text{ g mL}^{-1}$, 2.0 Äq.) dazugetropft und die Reaktionsmischung für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Überschuss an Thionylchlorid zusammen mit den Lösungsmitteln unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene beigefarbene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung in weiteren Reaktionen eingesetzt.



Summenformel: $\text{C}_{39}\text{H}_{71}\text{ClO}_2$

Molare Masse: $607.45 \text{ g mol}^{-1}$

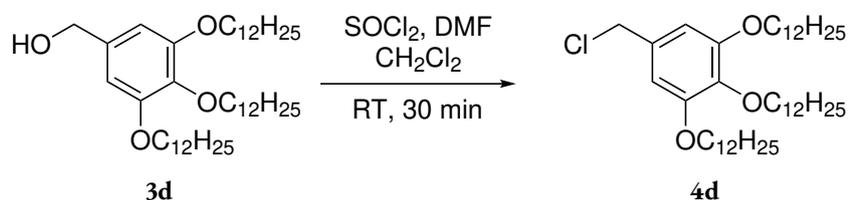
Ausbeute: 2.57 g (4.23 mmol), 99 %

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 6.91 (*d*, $^4J_{2,6} = 2.1$ Hz, 1 H, H-2), 6.89 (*dd*, $^3J_{5,6} = 8.1$ Hz, $^4J_{2,6} = 2.1$ Hz, 1 H, H-6), 6.82 (*d*, $^3J_{5,6} = 8.1$ Hz, 1 H, H-5), 4.55 (*s*, 2 H, H-7), 3.99 (*m*, 4 H, H-8, H-8a), 1.85–1.66 (*m*, 4 H, H-9, H-9a), 1.50–1.38 (*m*, 4 H, H-10, H-10a), 1.33–1.19 (*m*, 48 H, H-11–22, H-11a–22a), 0.88 (*pseudo-t*, $^3J_{22,23} = 6.9$ Hz, $^3J_{22a,23a} = 6.9$ Hz, 6 H, H-23, H-23a).

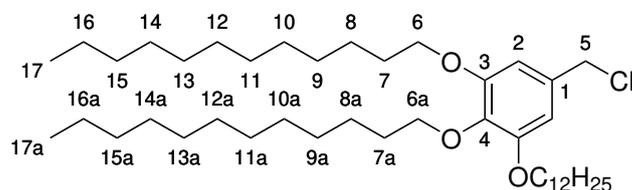
Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[200]

5-(Chlormethyl)-1,2,3-tris(*n*-dodecyloxy)benzol (4d)

Angelehnt an: Percec *et al.* [52]



Unter Argonatmosphäre wurden 967 mg **3d** (1.46 mmol, 1.0 Äq.) in 8 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde eine katalytische Menge trockenes *N,N*-Dimethylformamid (0.02 mL) dazugegeben. Dann wurden 0.15 mL Thionylchlorid (2.1 mmol, $\rho = 1.6 \text{ g mL}^{-1}$, 1.4 Äq.) dazugetropft und die Reaktionsmischung für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Überschuss an Thionylchlorid zusammen mit den Lösungsmitteln unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung in weiteren Reaktionen eingesetzt.



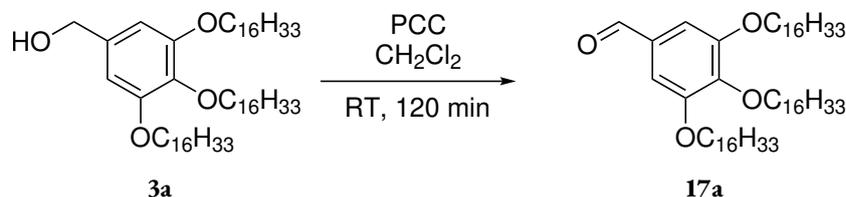
Summenformel: $\text{C}_{43}\text{H}_{79}\text{ClO}_3$

Molare Masse: $679.55 \text{ g mol}^{-1}$

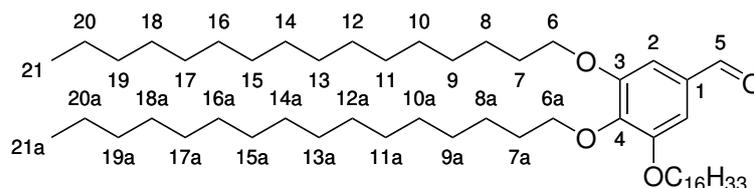
Ausbeute: 923 mg (1.36 mmol), 93 %

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 6.57 (*s*, 2 H, H-2), 4.51 (*s*, 2 H, H-5), 3.97 (*t*, $^3J_{6,7} = 6.5 \text{ Hz}$, 4 H, H-6), 3.94 (*t*, $^3J_{6a,7a} = 6.6 \text{ Hz}$, 2 H, H-6a), 1.87–1.76 (*m*, 4 H, H-7), 1.77–1.68 (*m*, 2 H, H-7a), 1.54–1.39 (*m*, 6 H, H-8, H-8a), 1.38–1.16 (*m*, 48 H, H-9–16, H-9a–16a), 0.98–0.80 (*m*, 9 H, H-17, H-17a).

Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[199]

3,4,5-Tris(*n*-hexadecyloxy)benzaldehyd (17a)Angelehnt an: Pathak *et al.* [101]

1.09 g Pyridiniumchlorochromat (PCC) (5.06 mmol, 1.05 Äq.) wurden mit 1.09 g Kieselgel gemörsert. In einem Einhalsrundkolben wurden 4.00 g **3a** (4.82 mmol, 1.00 Äq.) in 40 mL Dichlormethan gelöst, die vorbereitete Mischung aus PCC und Kieselgel dazugegeben und die Mischung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Celite und Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:EE 9:1; $R_f = 0.75$) gereinigt und als farbloser Feststoff erhalten werden.

**Summenformel:** $\text{C}_{55}\text{H}_{102}\text{O}_4$ **Molare Masse:** $827.42 \text{ g mol}^{-1}$ **Ausbeute:** 1.79 g (2.16 mmol), 45 % **R_f :** 0.75 (CH:EE 9:1)

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 9.83 (*s*, 1 H, H-5), 7.08 (*s*, 2 H, H-2), 4.05 (*t*, $^3J_{6a,7a} = 6.6 \text{ Hz}$, 2 H, H-6a), 4.03 (*t*, $^3J_{6,7} = 6.5 \text{ Hz}$, 4 H, H-6), 1.87–1.79 (*m*, 4 H, H-7), 1.78–1.71 (*m*, 2 H, H-7a), 1.52–1.42 (*m*, 6 H, H-8, H-8a), 1.39–1.21 (*m*, 72 H, H-9–20, H-9a–20a), 0.91–0.83 (*m*, 9 H, H-21, H-21a).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 191.4 (C-5), 153.7 (C-3), 144.0 (C-4), 131.6 (C-1), 108.0 (C-2), 73.8 (C-6a), 69.4 (C-6), 32.1 (C-19, C-19a), 30.5 (C-7a), 29.9–29.4 (C-7, C-9–18, C-9a–18a), 26.2 (C-8, C-8a), 22.9 (C-20, C-20a), 14.3 (C-21, C-21a).

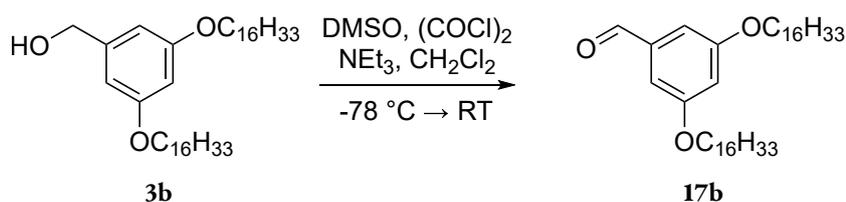
MS (EI): m/z (Int.) = 826.7 (93 %) M^+ , 602.5 (96 %) $[\text{M} - \text{C}_{16}\text{H}_{32}]^+$, 378.3 (30 %) $[\text{M} - \text{C}_{32}\text{H}_{64}]^+$, 154.1 (100 %) $[\text{M} - \text{C}_{48}\text{H}_{96}]^+$, 97.2 (30 %) $[\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$, 83.2 (40 %) $[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$, 71.2 (45 %) $[\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$, 69.2 (44 %) $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$, 57.2 (75 %) $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 55.2 (46 %) $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$.

HR-MS (EI): m/z für M^{+} = 826.7773 u (berechnet), 826.7775 u (experimentell).

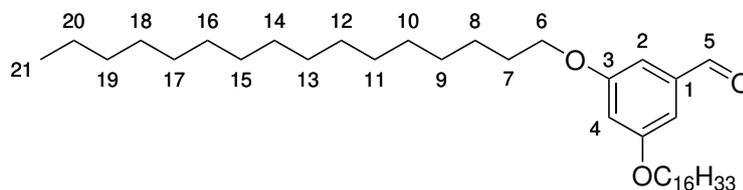
CHNS-Elementaranalyse ($C_{55}H_{102}O_4$): berechnet = 79.84 % C, 12.43 % H; experimentell = 79.52 % C, 12.12 % H.

3,5-Bis(*n*-hexadecyloxy)benzaldehyd (17b)

Angelehnt an: Mancuso *et al.* [201]



Unter Argonatmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 0.10 mL Oxalylchlorid (1.11 mmol, 1.1 Äq.) in 3 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt und die Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dann wurden 0.16 mL trockenes Dimethylsulfoxid (2.22 mmol, 2.2 Äq.) langsam hinzugegeben und die entstandene Lösung für zwei Minuten bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 595 mg **3b** (1.01 mmol, 1.0 Äq.) in 3.0 mL trockenem Dichlormethan über fünf Minuten hinzutropft und die Mischung für weitere 15 Minuten bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bevor 0.7 mL Triethylamin hinzugegeben wurden. Nach weiteren fünf Minuten des Rührens bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Reaktionsmischung unter ständigem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde mit 5 mL Wasser gequencht und zweimal mit jeweils 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde mit 10 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt konnte säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:EE 20:1; $R_f = 0.45$) gereinigt und als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $C_{39}H_{70}O_3$

Molare Masse: 586.99 g mol^{-1}

Ausbeute: 300 mg (511 μmol), 51 %

R_f : 0.45 (CH:EE 20:1)

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 9.89 (s, 1 H, H-5), 6.98 (d, $^4J_{2,4} = 2.3$ Hz, 2 H, H-2), 6.69 (t, $^4J_{2,4} = 2.3$ Hz, 1 H, H-4), 3.98 (t, $^3J_{6,7} = 6.5$ Hz, 4 H, H-6), 1.82–1.76 (m, 4 H, H-7), 1.48–1.42 (m, 4 H, H-8), 1.38–1.32 (m, 4 H, H-9), 1.32–1.21 (m, 44 H, H-10–20), 0.88 (t, $^3J_{20,21} = 7.1$ Hz, 6 H, H-21).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 192.3 (C-5), 160.9 (C-3), 138.4 (C-1), 108.2 (C-4), 68.6 (C-6), 32.1 (C-19), 29.9–29.3 (C-7, C-9–18), 26.2 (C-8), 22.9 (C-20), 14.3 (C-21).

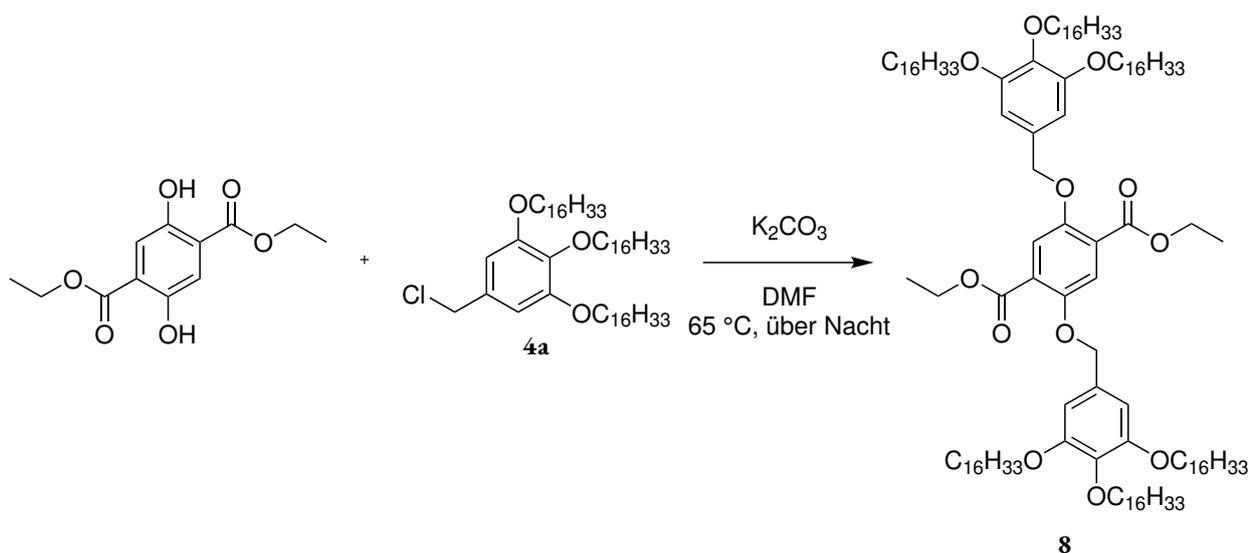
MS (EI): m/z (Int.) = 586.5 (30 %) $\text{M}^{+\bullet}$, 125.1 (25 %) $[\text{C}_9\text{H}_{17}]^+$, 111.1 (40 %) $[\text{C}_8\text{H}_{15}]^+$, 97.2 (65 %) $[\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$, 83.2 (70 %) $[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$, 71.2 (55 %) $[\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$, 69.2 (80 %) $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$, 57.2 (100 %) $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 55.2 (90 %) $[\text{C}_4\text{H}_7]^+$.

HR-MS (EI): m/z für $\text{M}^{+\bullet} = 586.5320$ u (berechnet), 586.5326 u (experimentell).

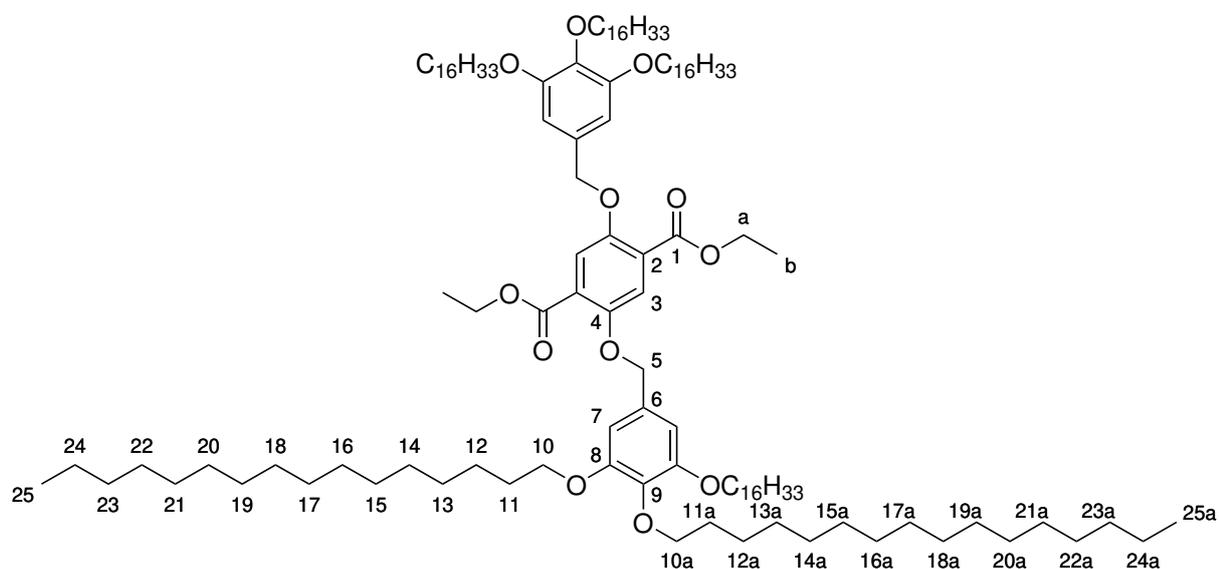
13.4 Synthesevorschriften der Terephthalsäurederivate

2,5-Bis((3',4',5'-tris(*n*-hexadecyloxy)benzyl)oxy)terephthalsäurediethyl- ester (8)

Literaturvorschrift: Shabelina [50]



Das Molekül wurde entsprechend den Anweisungen von *Shabelina*^[50] von Studierenden im Rahmen des Wahlpflichtpraktikums „Supramolekulare Chemie“ synthetisiert und die folgenden analytischen Daten ermittelt.



Summenformel: C₁₂₂H₂₁₈O₁₂

Molare Masse: 1877.07 g mol⁻¹

¹H NMR (499 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 7.43 (*s*, 2 H, H-3), 6.69 (*s*, 4 H, H-7), 5.01 (*s*, 4 H, H-5), 4.33 (*q*, ³*J*_{a,b} = 7.1 Hz, 4 H, H-a), 3.97 (*t*, ³*J*_{10,11} = 6.5 Hz, 8 H, H-10), 3.91 (*t*, ³*J*_{10a,11a} = 6.6 Hz, 4 H, H-10a), 1.85–1.75 (*m*, 8 H, H-11), 1.75–1.67 (*m*, 4 H, H-11a), 1.50–1.42 (*m*, 12 H, H-12, H-12a), 1.32 (*t*, ³*J*_{a,b} = 7.1 Hz, 6 H, H-b), 1.41–1.19 (*m*, 144 H, H-13–24, H-13a–24a), 0.93–0.84 (*m*, 18 H, H-25, H-25a).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 165.8 (C-1), 153.8 (C-8), 152.1 (C-4), 138.2 (C-9), 132.3 (C-6), 125.9 (C-2), 118.0 (C-3), 106.2 (C-7), 73.9 (C-10a), 72.6 (C-5), 69.6 (C-10), 61.8 (C-a), 32.5 (C-23, C-23a), 30.9 (C-11a), 30.4 (C-11, C-13–22, C-13a–22a), 26.7 (C-12, C-12a), 23.3 (C-24, C-24a), 14.7 (C-b), 14.5 (C-25, C-25a).

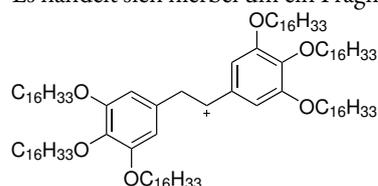
MS (MALDI(+), DCTB):

m/z = 1915.6 [M + K]⁺, 1898.6 [M + Na]⁺, 1623.5 [C₁₁₀H₂₀₅O₆]⁺*, 811.8 [C₅₅H₁₀₃O₃]⁺.

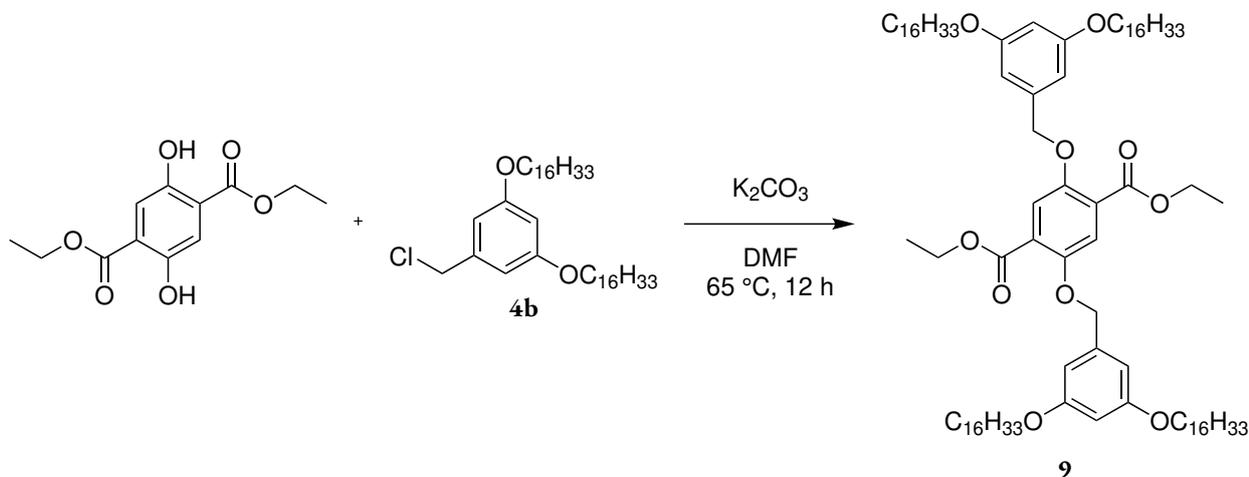
HR-MS (APCI(+)): m/z für [M + K]⁺ = 1914.6080 u (berechnet), 1914.6144 u (experimentell).

HR-MS (APCI(+)): m/z für [M + Na]⁺ = 1898.6341 u (berechnet), 1898.6371 u (experimentell).

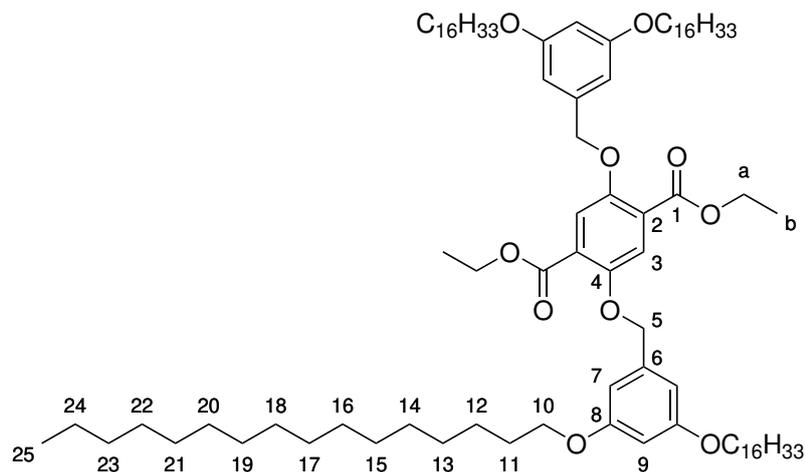
* Es handelt sich hierbei um ein Fragment, das nur in den massenspektrometrischen Untersuchungen sichtbar ist:



2,5-Bis((3',5'-bis(*n*-hexadecyloxy)benzyl)oxy)terephthalsäurediethylester (9)



Unter Argongasatmosphäre wurden 301 mg **4b** (496 μmol , 2.1 Äq.), 60.0 mg 2,5-Dihydroxyterephthalsäurediethylester (236 μmol , 1.0 Äq.) und 0.20 g Kaliumcarbonat (1.4 mmol, 6.0 Äq.) in 8 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert, entgast und über Nacht (zwölf Stunden) bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in 100 mL Eiswasser gegeben und für 30 Minuten gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit geringen Mengen Wasser gewaschen. Dessen Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Gradient: CH:EE 50:1 zu CH:EE 9:1; $R_f = 0.76$ (CH:EE 9:1)). Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $C_{90}H_{154}O_{10}$

Molare Masse: $1396.21\text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 231 mg (165 μmol), 70 %

R_f : 0.76 (CH:EE 9:1)

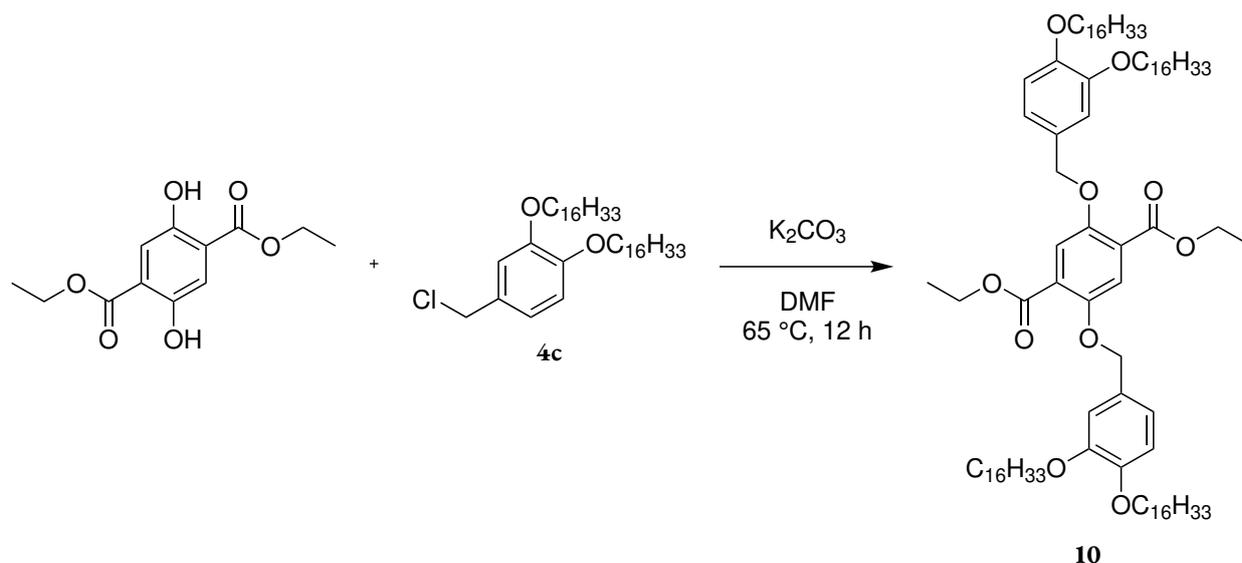
$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 7.43 (*s*, 2 H, H-3), 6.61 (*d*, $^4J_{7,9} = 2.2$ Hz, 4 H, H-7), 6.38 (*t*, $^4J_{7,9} = 2.2$ Hz, 2 H, H-9), 5.05 (*s*, 4 H, H-5), 4.35 (*q*, $^3J_{a,b} = 7.1$ Hz, 4 H, H-a), 3.94 (*t*, $^3J_{10,11} = 6.6$ Hz, 8 H, H-10), 1.86–1.66 (*m*, 8 H, H-11), 1.49–1.40 (*m*, 8 H, H-12), 1.35 (*t*, $^3J_{a,b} = 7.1$ Hz, 6 H, H-b), 1.39–1.17 (*m*, 96 H, H-13–24), 0.88 (*t*, $^3J_{24,25} = 6.9$ Hz, 12 H, H-25).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 165.9 (C-1), 161.1 (C-8), 152.0 (C-4), 139.5 (C-6), 125.8 (C-2), 117.8 (C-3), 106.0 (C-7), 101.1 (C-9), 72.1 (C-5), 68.7 (C-10), 61.9 (C-a), 32.5 (C-23), 30.3–29.9 (C-11, C-13–22), 26.6 (C-12), 23.3 (C-24), 14.7 (C-b), 14.5 (C-25).

MS (MALDI(+), DCTB): $m/z = 1434.1$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1418.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1142.2 $[\text{C}_{78}\text{H}_{141}\text{O}_4]^+*$, 571.6 $[\text{C}_{39}\text{H}_{71}\text{O}_2]^+$.

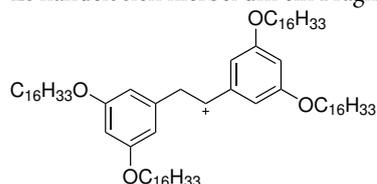
HR-MS (APCI(+)): m/z für $[\text{M} + \text{H}]^+ = 1396.1615$ u (berechnet), 1396.1657 u (experimentell).

2,5-Bis((3',4'-bis(*n*-hexadecyloxy)benzyl)oxy)terephthalsäurediethylester (10)

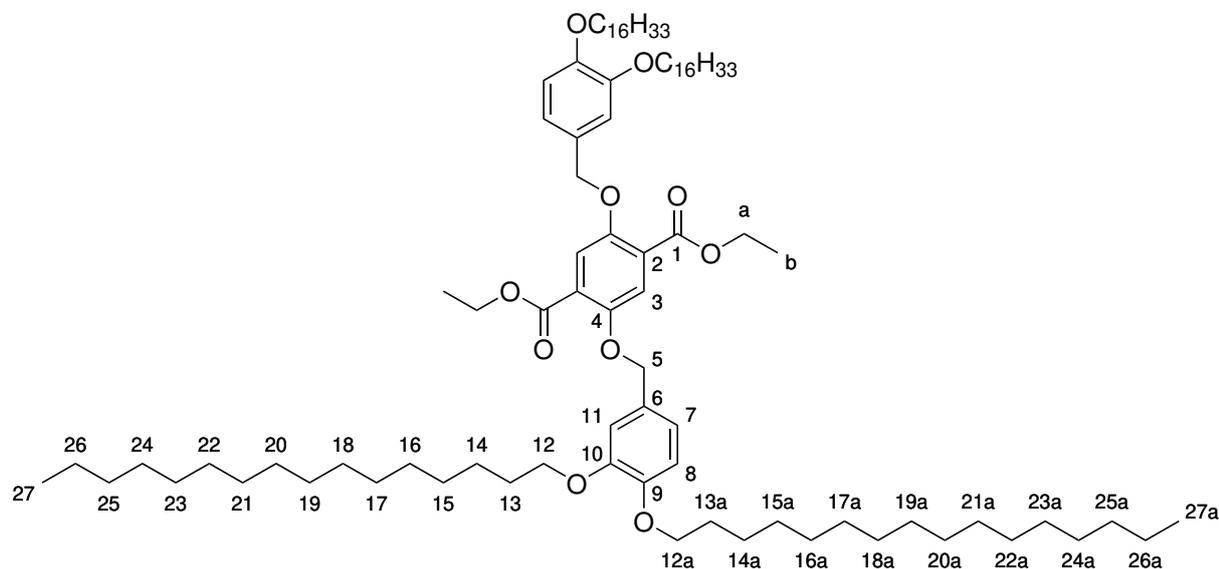


Unter Argongasatmosphäre wurden 100 mg **4c** (165 μmol , 2.1 \AA q.), 20.0 mg 2,5-Dihydroxyterephthalsäurethylester (78.8 μmol , 1.0 \AA q.) und 65 mg Kaliumcarbonat (0.47 mmol, 6.0 \AA q.) in 5 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert und entgast. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei $65\text{ }^\circ\text{C}$

* Es handelt sich hierbei um ein Fragment, das nur in den massenspektrometrischen Untersuchungen sichtbar ist:



gerührt. Anschließend wurde diese in 50 mL Eiswasser gegeben und für 30 Minuten gerührt. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit geringen Mengen Wasser gewaschen. Dessen Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Gradient: CH:EE 50:1 zu CH:EE 9:1; $R_f = 0.38$ (CH:EE 9:1)). Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $C_{90}H_{154}O_{10}$

Molare Masse: $1396.21 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 90 mg (64 μmol), 82 %

R_f : 0.38 (CH:EE 9:1)

$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 7.43 (*s*, 2 H, H-3), 7.04 (*d*, $^4J_{7,11} = 2.0$ Hz, 2 H, H-11), 6.96 (*dd*, $^3J_{7,8} = 8.2$ Hz, $^4J_{7,11} = 2.0$ Hz, 2 H, H-7), 6.87 (*d*, $^3J_{7,8} = 8.2$ Hz, 2 H, H-8), 5.02 (*s*, 4 H, H-5), 4.32 (*q*, $^3J_{a,b} = 7.1$ Hz, 4 H, H-a), 4.04–3.81 (*m*, 8 H, H-12, H-12a), 1.84–1.71 (*m*, 8 H, H-13, H-13a), 1.51–1.41 (*m*, 8 H, H-14, H-14a), 1.32 (*t*, $^3J_{a,b} = 7.1$ Hz, 6 H, H-b), 1.39–1.17 (*m*, 96 H, H-15–26, H-15a–26a), 0.91–0.83 (*m*, 12 H, H-27, H-27a).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 165.9 (C-1), 152.1 (C-4), 149.8 (C-9/C-10)*, 149.6 (C-9/C-10)*, 129.8 (C-6), 125.9 (C-2), 120.7 (C-7), 118.0 (C-3), 114.2 (C-8), 114.1 (C-11), 72.4 (C-5), 69.9 (C-12/C-12a)*, 69.8 (C-12/C-12a)*, 61.8 (C-a), 32.5 (C-25, C-25a), 30.3–29.9 (C-13, C-13a, C-15–24, C-15a–24a), 26.6 (C-14, C-14a), 23.3 (C-26, C-26a), 14.7 (C-b), 14.5 (C-27, C-27a).

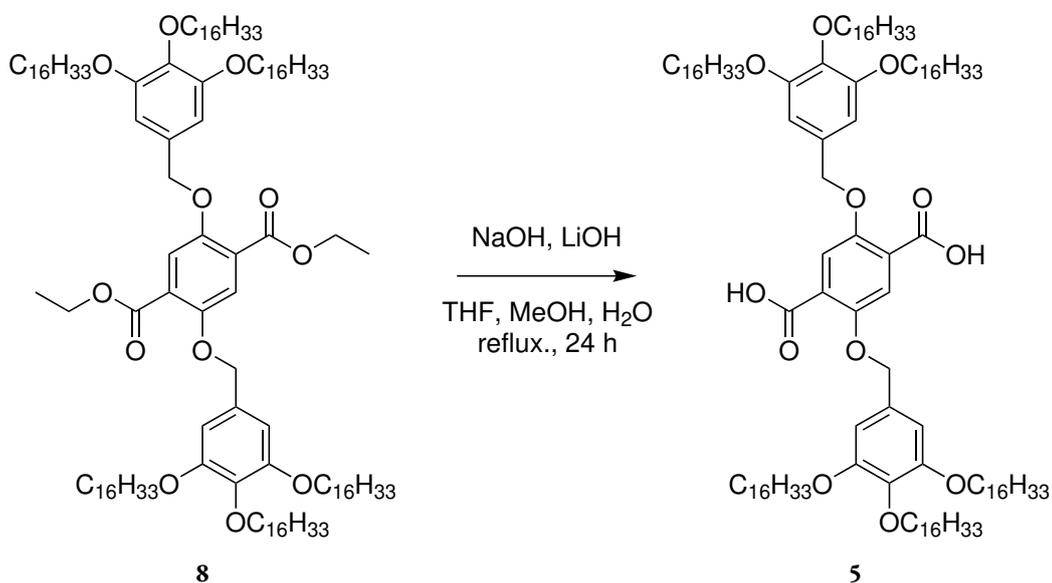
MS (MALDI(+), DCTB): $m/z = 1434.1$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 1418.1 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1394.1 $[\text{M} - \text{H}_2 + \text{H}]^+$, 571.5 $[\text{C}_{39}\text{H}_{71}\text{O}_2]^+$.

HR-MS (APCI(+)): m/z für $[\text{M} + \text{H}]^+ = 1396.1615$ u (berechnet), 1396.1634 u (experimentell).

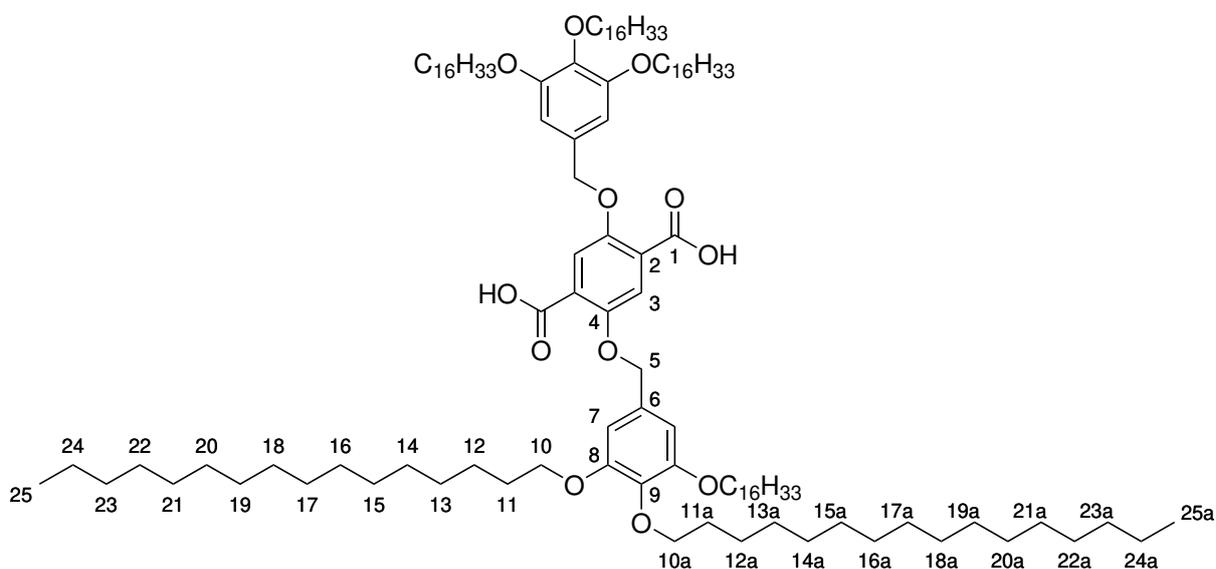
* Eine exakte Zuordnung ist nicht möglich.

2,5-Bis((3',4',5'-tris(*n*-hexadecyloxy)benzyl)oxy)terephthalsäure (5)

Literaturvorschrift: Shabelina [50]



50.0 mg **8** (26.6 μmol , 1.0 Äq.), 100 mg Lithiumhydroxid (4.00 mmol, 160 Äq.) und 40 mg Natriumhydroxid (1.0 mmol, 40 Äq.) wurden in einer Mischung von 5.0 mL Tetrahydrofuran, 1.25 mL Wasser und 0.75 mL Methanol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 24 Stunden refluxiert. Anschließend wurden 5.0 mL Schwefelsäure (2 N) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Mischung wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anders als in der Literatur beschrieben konnte das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Gradient: CH:EE 20:1 zu EE 100%; $R_f = 0.20$ (CH:EE 4:1)) gereinigt und als farbloser Feststoff erhalten werden.^[50]



Summenformel: C₁₁₈H₂₁₀O₁₂

Molare Masse: 1820.97 g mol⁻¹

Ausbeute: 25.0 mg (13.9 μmol), 52 %

R_f: 0.20 (CH:EE 4:1)

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 10.90 (*brs*, 2 H, COOH), 7.98 (*s*, 2 H, H-3), 6.65 (*s*, 4 H, H-7), 5.23 (*s*, 4 H, H-5), 3.96 (*t*, ³J_{10,11} = 6.4 Hz, 8 H, H-10), 3.93 (*t*, ³J_{10a,11a} = 6.6 Hz, 4 H, H-10a), 1.87–1.75 (*m*, 8 H, H-11), 1.75–1.65 (*m*, 4 H, H-11a), 1.56–1.42 (*m*, 12 H, H-12, H-12a), 1.39–1.17 (*m*, 144 H, H-13–24, H-13a–24a), 0.93–0.79 (*m*, 18 H, H-25, H-25a).

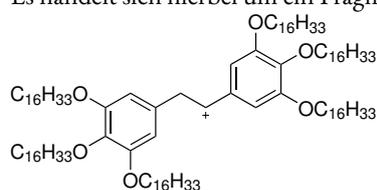
¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 164.2 (C-1), 154.2 (C-8), 152.2 (C-4), 139.3 (C-9), 129.5 (C-6), 123.7 (C-2), 118.6 (C-3), 107.1 (C-7), 74.2 (C-10a), 73.9 (C-5), 69.7 (C-10), 32.5 (C-23, C-23a), 30.9 (C-11a), 30.4–30.0 (C-11, C-13–22, C-13a–22a), 26.7 (C-12, C-12a), 23.3 (C-24, C-24a), 14.5 (C-25, C-25a).

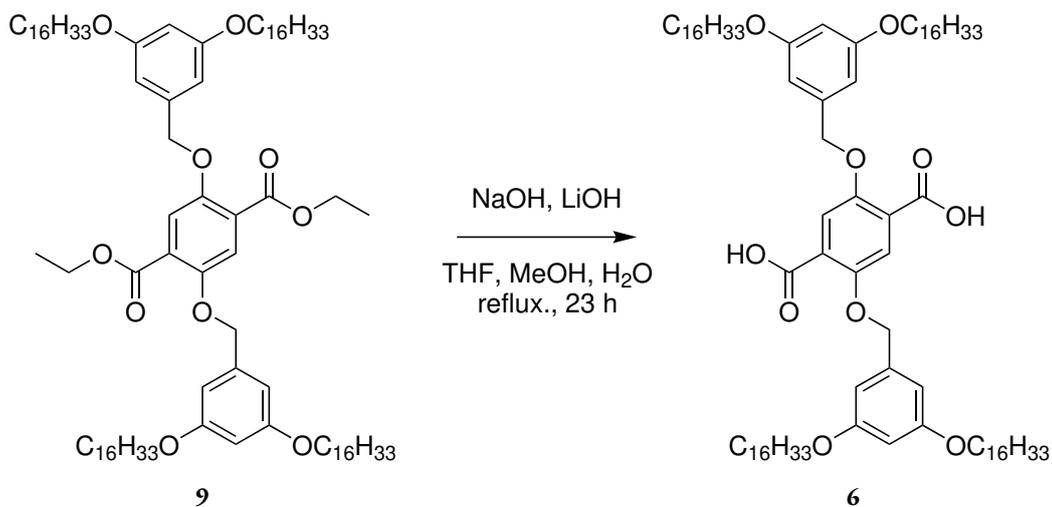
MS (MALDI(+), DCTB): *m/z* = 2670.3 [M + C₅₅H₁₀₃O₃ + K]⁺, 2654.4 [M + C₅₅H₁₀₃O₃ + Na]⁺, 1858.6 [M + K]⁺, 1842.6 [M + Na]⁺, 1623.6 [C₁₁₀H₂₀₅O₆]⁺*, 811.8 [C₅₅H₁₀₃O₃]⁺.

HR-MS (MALDI(+), DCTB): *m/z* für [M + K]⁺ = 1858.5454 u (berechnet), 1858.5527 u (experimentell).

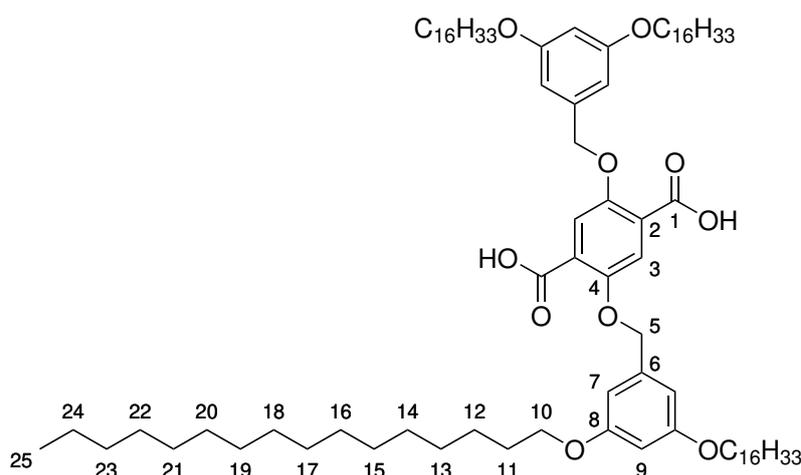
HR-MS (MALDI(+), DCTB): *m/z* für [M + Na]⁺ = 1842.5715 u (berechnet), 1842.5743 u (experimentell).

* Es handelt sich hierbei um ein Fragment, das nur in den massenspektrometrischen Untersuchungen sichtbar ist:



2,5-Bis((3',5'-bis(*n*-hexadecyloxy)benzyl)oxy)terephthalsäure (6)

59.0 mg **9** (44.6 μmol , 1.0 Äq.), 171 mg Lithiumhydroxid (7.1 mmol, 160 Äq.) und 71 mg Natriumhydroxid (1.8 mmol, 40 Äq.) wurden in einer Mischung von 5 mL Tetrahydrofuran, 1.5 mL Wasser und 0.8 mL Methanol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 23 Stunden refluxiert. Anschließend wurden 5 mL Schwefelsäure (20 %) und 10 mL Dichlormethan zu der Reaktionsmischung gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und die vereinten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt konnte durch Ausfällen aus einer Dichlormethan/Methanol-Mischung bei 8 °C als gelblicher Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $\text{C}_{86}\text{H}_{146}\text{O}_{10}$

Molare Masse: $1340.10 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 31 mg (23.1 μmol), 60 %

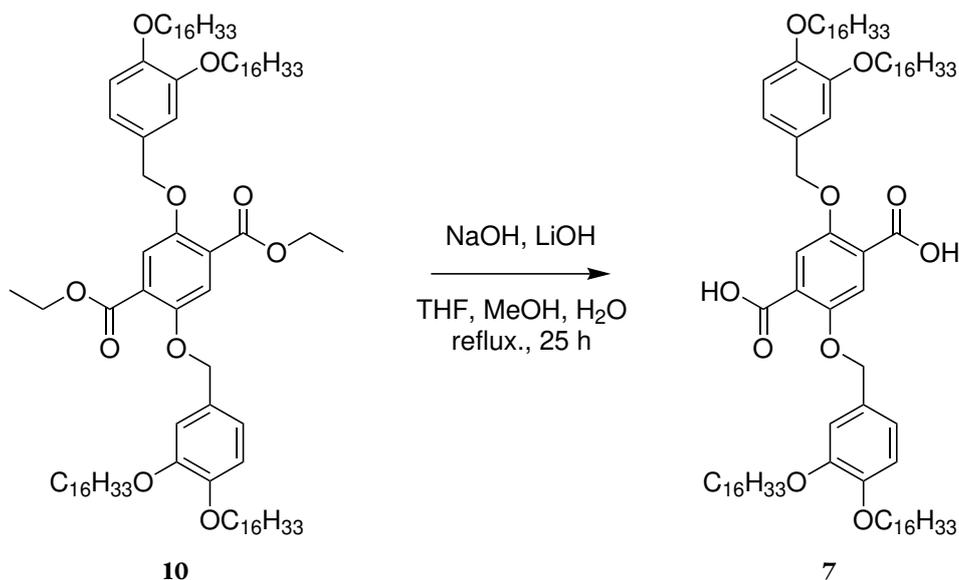
^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 10.76 (*brs*, 2 H, COOH), 7.95 (*s*, 2 H, H-3), 6.55 (*d*, $^4J_{7,9} = 2.2$ Hz, 4 H, H-7), 6.46 (*t*, $^4J_{7,9} = 2.2$ Hz, 2 H, H-9), 5.26 (*s*, 4 H, H-5), 3.94 (*t*, $^3J_{10,11} = 6.6$ Hz, 8 H, H-10), 1.80–1.72 (*m*, 8 H, H-11), 1.49–1.40 (*m*, 8 H, H-12), 1.38–1.12 (*m*, 96 H, H-13–24), 0.88 (*t*, $^3J_{24,25} = 6.9$ Hz, 12 H, H-25).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 161.5 (C-8), 152.2 (C-4), 118.5 (C-3), 106.9 (C-7), 102.3 (C-9), 73.8 (C-5), 68.9 (C-10), 32.5 (C-23), 30.2–29.8 (C-11, C-13–22), 26.6 (C-12), 23.3 (C-24), 14.5 (C-25).*

MS (ESI(-)): $m/z = 2679.2$ [2 M – H]⁻, 1374.1 [M + Cl]⁻, 1338.1 [M – H]⁻.

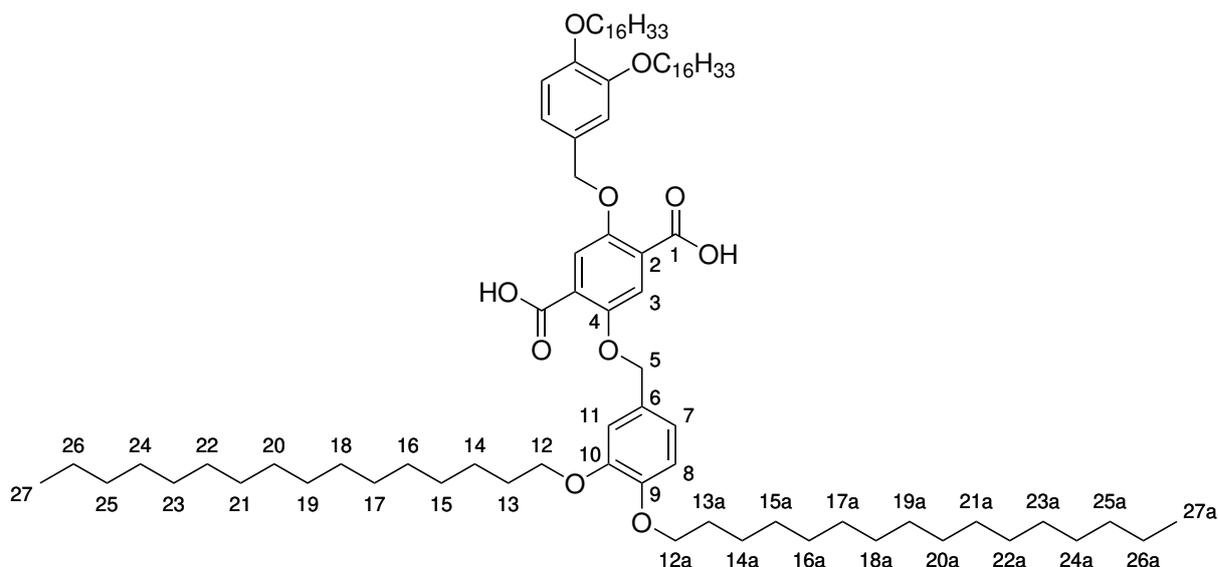
HR-MS (ESI(-)): m/z für [M – H]⁻ = 1338.0787 u (berechnet), 1338.0790 u (experimentell).

2,5-Bis((3',4'-bis(*n*-hexadecyloxy)benzyl)oxy)terephthalsäure (7)



50.0 mg **10** (35.8 μmol , 1.0 Äq.), 0.14 g Lithiumhydroxid (5.8 mmol, 160 Äq.) und 60 mg Natriumhydroxid (1.4 mmol, 40 Äq.) wurden in einer Mischung von 5.0 mL Tetrahydrofuran, 1.5 mL Wasser und 0.8 mL Methanol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 25 Stunden refluxiert. Anschließend wurden 3 mL Schwefelsäure (2 N) und 5 mL Dichlormethan zu der Reaktionsmischung gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und die vereinten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt konnte durch Ausfällen aus einer Dichlormethan/Methanol-Mischung bei 8 °C als gelblicher Feststoff erhalten werden. Da das Produkt in Lösung schnell zerfällt, waren weitere Reinigungsschritte nicht möglich.

* Aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz in Dichlormethan sind die quartären Kohlenstoffatome C-1, C-2 und C-6 im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum nicht sichtbar.



Summenformel: $C_{86}H_{146}O_{10}$

Molare Masse: $1340.10 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 9.2 mg (6.8 μmol), 19 %

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 10.93 (*brs*, 2 H, COOH), 8.01 (*s*, 2 H, H-3), 6.96 (*dd*, $^3J_{7,8} = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J_{7,11} = 2.1 \text{ Hz}$, 2 H, H-7), 6.93 (*d*, $^4J_{7,11} = 2.1 \text{ Hz}$, 2 H, H-11), 6.88 (*d*, $^3J_{7,8} = 8.1 \text{ Hz}$, 2 H, H-8), 5.23 (*s*, 4 H, H-5), 4.00 (*t*, $^3J_{12/12a,13/13a} = 6.6 \text{ Hz}$, 4 H, H-12/H-12a)*, 3.99 (*t*, $^3J_{12/12a,13/13a} = 6.6 \text{ Hz}$, 4 H, H-12/H-12a)*, 1.86–1.78 (*m*, 8 H, H-13, H-13a), 1.51–1.43 (*m*, 8 H, H-14, H-14a), 1.38–1.33 (*m*, 8 H, H-15, H-15a), 1.33–1.20 (*m*, 88 H, H-16–26, H-16a–26a), 0.93–0.82 (*m*, 12 H, H-27, H-27a).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 163.9 (C-1), 151.7 (C-4), 150.4 (C-9), 149.7 (C-10), 125.9 (C-6), 123.3 (C-2), 121.8 (C-7), 118.4 (C-3), 114.0 (C-11), 113.8 (C-8), 73.7 (C-5), 69.6 (C-12/C-12a)*, 69.4 (C-12/C-12a)*, 32.1 (C-25, C-25a), 29.9–29.5 (C-13, C-13a, C-15–24, C-15a–24a), 26.2 (C-14, C-14a), 22.9 (C-26, C-26a), 14.3 (C-27, C-27a).

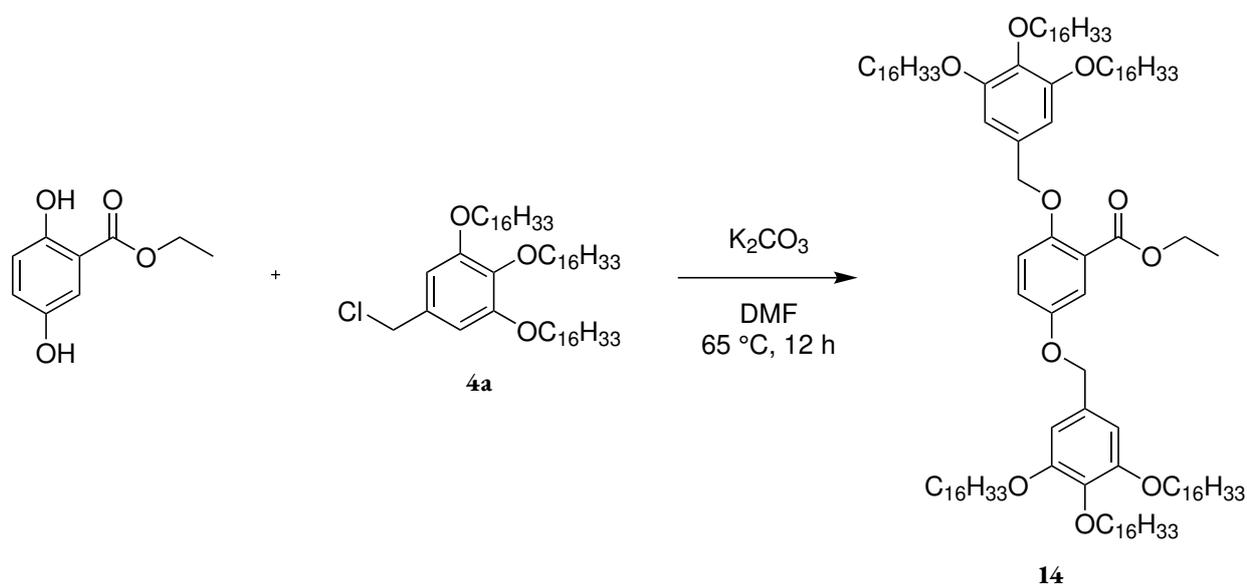
MS (MALDI(+), DCTB): $m/z = 1378.1$ [$\text{M} + \text{K}$] $^+$, 1362.1 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, 1142.1 [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}$] $^+$, 1001.6 [$4 \times \text{DCTB}$] $^+$, 858.6 [$\text{M} - 2 \text{OC}_{16}\text{H}_{33} + \text{H}$] $^+$, 571.6 [$\text{C}_{39}\text{H}_{71}\text{O}_2$] $^+$.

HR-MS (MALDI(+), DCTB): m/z für [$\text{M} + \text{Na}$] $^+ = 1362.081$ u (berechnet), 1362.094 u (experimentell).

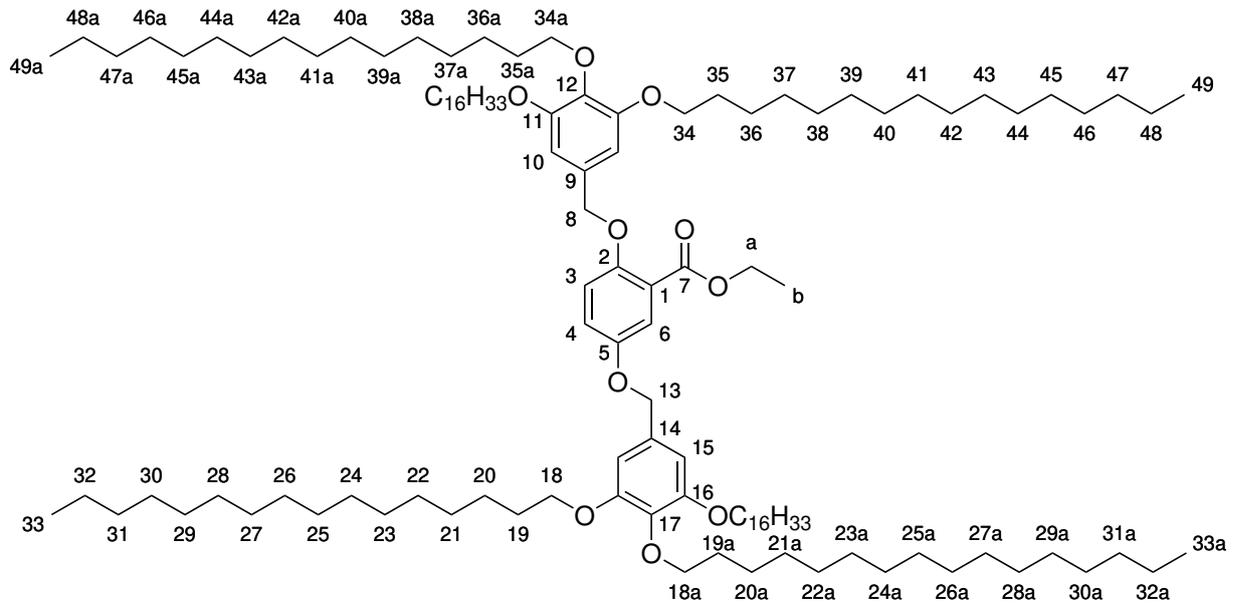
* Eine exakte Zuordnung ist nicht möglich.

13.5 Synthesevorschriften der Benzoesäurederivate

2,5-Bis((3',4',5'-bis(*n*-hexadecyloxy)benzyl)oxy)benzoesäureethylester (14)



Unter Argongasatmosphäre wurden 100 mg 2,5-Dihydroxybenzoesäureethylester ($549\text{ }\mu\text{mol}$, 1.0 Äq.) und 455 mg Kaliumcarbonat (3.29 mmol , 6.0 Äq.) in 15 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert, entgast und auf $65\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Dann wurden 666 mg **4a** (1.10 mmol , 2.0 Äq.) zu der Suspension gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde diese in 100 mL Eiswasser gegeben und für 30 Minuten gerührt. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit geringen Mengen Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Die weitere Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:EE 20:1; $R_f = 0.20$). Das Produkt konnte als hellgelber Feststoff erhalten werden.



Summenformel: C₁₁₉H₂₁₄O₁₀

Molare Masse: 1805.01 g mol⁻¹

Ausbeute: 494 mg (274 μmol), 50 %

R_f: 0.20 (CH:EE 20:1)

¹H NMR (499 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.43 (*d*, ⁴J_{4,6} = 3.1 Hz, 1 H, H-6), 7.04 (*dd*, ³J_{3,4} = 9.0 Hz, ⁴J_{4,6} = 3.1 Hz, 1 H, H-4), 6.93 (*d*, ³J_{3,4} = 9.0 Hz, 1 H, H-3), 6.69 (*s*, 2 H, H-10), 6.61 (*s*, 2 H, H-15), 5.00 (*s*, 2 H, H-8), 4.91 (*s*, 2 H, H-13), 4.34 (*q*, ³J_{a,b} = 7.1 Hz, 2 H, H-a), 4.06–3.82 (*m*, 12 H, H-18, H-18a, H-34, H-34a), 1.87–1.64 (*m*, 12 H, H-19, H-19a, H-35, H-35a), 1.51–1.40 (*m*, 12 H, H-20, H-20a, H-36, H-36a), 1.33 (*t*, ³J_{a,b} = 7.1 Hz, 3 H, H-b), 1.40–1.17 (*m*, 144 H, H-21–32, H-21a–32a, H-37–48, H-37a–48a), 0.94–0.81 (*m*, 18 H, H-33, H-33a, H-49, H-49a).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 166.0 (C-7), 153.3 (C-16), 153.2 (C-11), 153.1*, 152.7 (C-5), 152.6 (C-2), 138.0 (C-17), 137.8 (C-12), 132.1 (C-9), 131.6 (C-14), 122.2 (C-1), 120.0 (C-4), 117.2 (C-6), 116.5 (C-3), 106.2 (C-15), 105.8 (C-10), 73.4 (C-18a, C-34a), 73.0*, 72.3 (C-8), 71.2 (C-13), 69.2 (C-18, C-34), 65.7*, 60.9 (C-a), 31.9 (C-31, C-31a, C-47, C-47a), 30.4 (C-19, C-19a, C-35, C-35a), 29.8–29.4 (C-21–30, C-21a–30a, C-37–46, C-37a–46a), 26.2 (C-20a, C-36a), 26.1 (C-20, C-36), 22.7 (C-32, C-32a, C-48, C-48a), 14.3 (C-b), 14.1 (C-33, C-33a, C-49, C-49a).

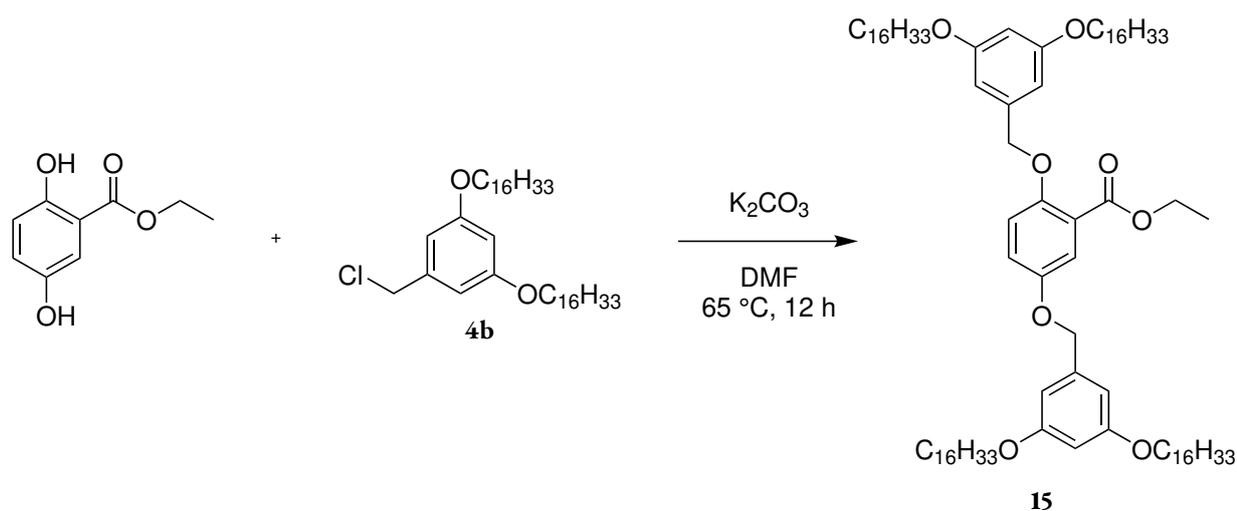
* Fremdsignal durch unbekannte Verunreinigung.

MS (MALDI(+), DCTB): $m/z = 1842.6 [M + K]^+$, $1826.6 [M + Na]^+$, $1622.6 [C_{110}H_{205}O_6]^+ *$, $811.8 [C_{55}H_{103}O_3]^+$.

HR-MS (APCI(+)): m/z für $[M + K]^+ = 1842.5869$ u (berechnet), 1842.5846 u (experimentell).

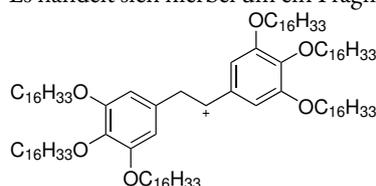
HR-MS (APCI(+)): m/z für $[M + Na]^+ = 1826.6129$ u (berechnet), 1826.6084 u (experimentell).

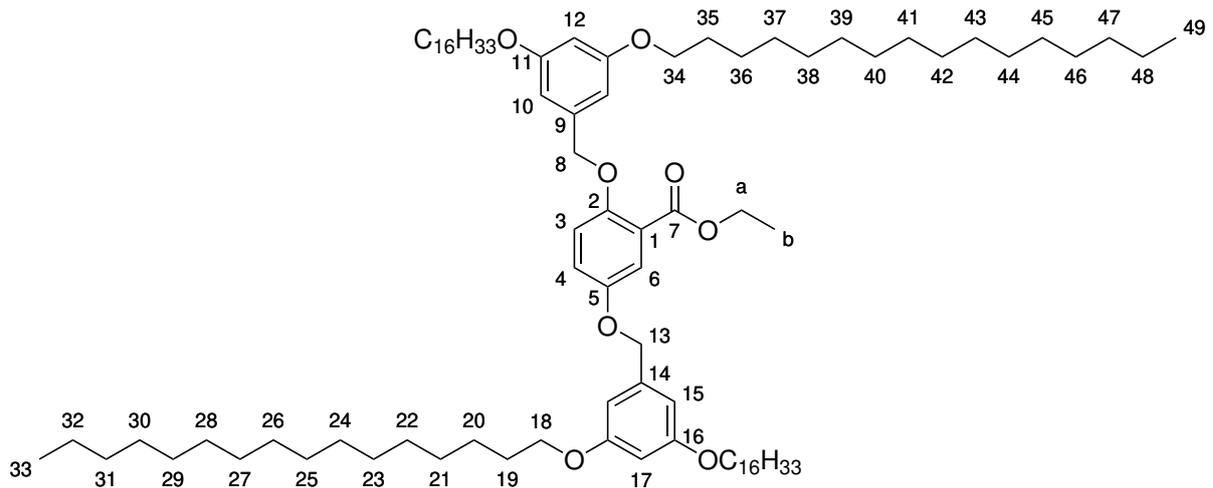
2,5-Bis((3',5'-bis(*n*-hexadecyloxy)benzyl)oxy)benzoesäureethylester (15)



Unter Argongasatmosphäre wurden 45 mg 2,5-Dihydroxybenzoesäureethylester (0.25 mmol, 1.0 Äq.) und 200 mg Kaliumcarbonat (1.48 mmol, 6.0 Äq.) in 6 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert, entgast und auf 65 °C erhitzt. Dann wurden 0.30 g **4b** (0.49 mmol, 2.0 Äq.) zu der Suspension gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 65 °C gerührt. Anschließend wurde diese in 80 mL Eiswasser gegeben und für 30 Minuten gerührt. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit geringen Mengen Wasser gewaschen. Dessen Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:EE 20:1; $R_f = 0.36$). Das Produkt konnte als gelblicher Feststoff erhalten werden.

* Es handelt sich hierbei um ein Fragment, das nur in den massenspektrometrischen Untersuchungen sichtbar ist:





Summenformel: $C_{87}H_{150}O_8$

Molare Masse: $1324.15 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 132 mg (99.7 μmol), 40 %

R_f: 0.36 (CH:EE 20:1)

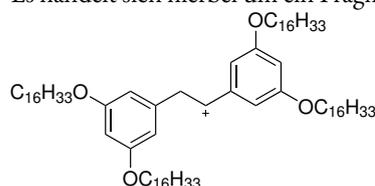
$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7.42 (*d*, $^4J_{4,6} = 3.2 \text{ Hz}$, 1 H, H-6), 7.01 (*dd*, $^3J_{3,4} = 9.0 \text{ Hz}$, $^4J_{4,6} = 3.2 \text{ Hz}$, 1 H, H-4), 6.91 (*d*, $^3J_{3,4} = 9.0 \text{ Hz}$, 1 H, H-3), 6.62 (*d*, $^4J_{10,12} = 2.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-10), 6.54 (*d*, $^4J_{15,17} = 2.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-15), 6.40 (*t*, $^4J_{15,17} = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H, H-17), 6.38 (*t*, $^4J_{10,12} = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H, H-12), 5.03 (*s*, 2 H, H-8), 4.95 (*s*, 2 H, H-13), 4.34 (*q*, $^3J_{a,b} = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H, H-a), 3.96–3.89 (*m*, 8 H, H-18, H-34), 1.81–1.71 (*m*, 8 H, H-19, H-35), 1.48–1.39 (*m*, 8 H, H-20, H-36), 1.36 (*t*, $^3J_{a,b} = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H, H-b), 1.38–1.23 (*m*, 96 H, H-21–32, H-37–48), 0.88 (*t*, $^3J_{32,33} = 6.9 \text{ Hz}$, $^3J_{48,49} = 6.9 \text{ Hz}$, 12 H, H-33, H-49).

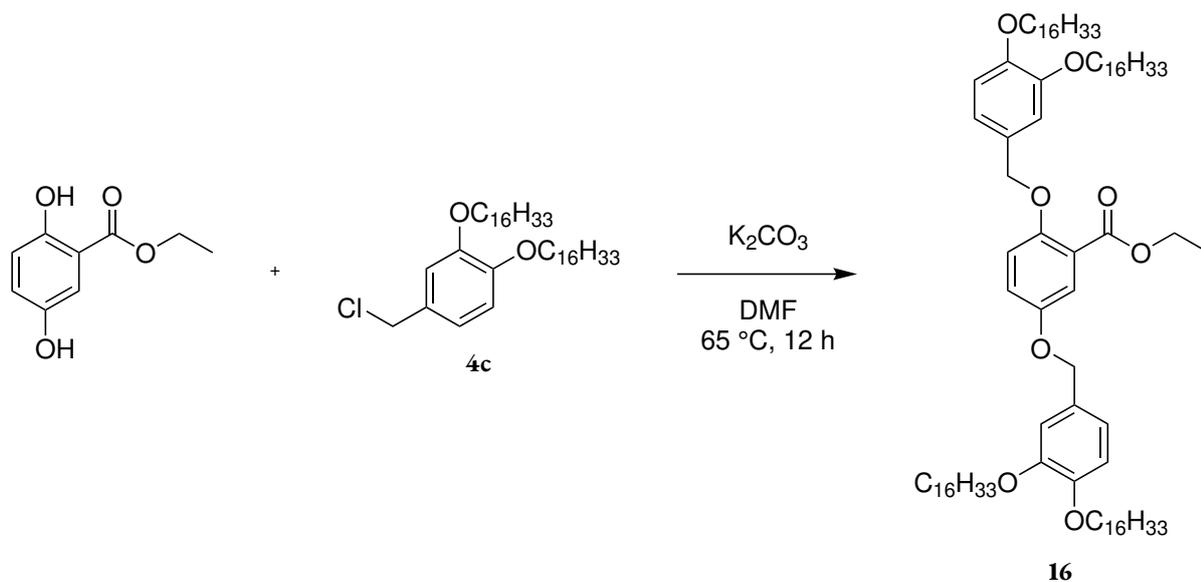
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 166.3 (C-7), 160.7 (C-16), 160.6 (C-11), 152.7 (C-5), 152.6 (C-2), 139.5 (C-9), 139.1 (C-14), 122.2 (C-1), 120.1 (C-4), 117.9 (C-6), 116.3 (C-3), 105.8 (C-15), 105.4 (C-10), 101.0 (C-17), 100.7 (C-12), 71.9 (C-8), 70.9 (C-13), 68.2 (C-18, C-34), 61.2 (C-a), 32.1 (C-31, C-47), 29.9–29.4 (C-19, C-35, C-21–30, C-37–46), 26.2 (C-20, C-36), 22.8 (C-32, C-48), 14.5 (C-b), 14.3 (C-33, C-49).

MS (MALDI(+), DCTB): $m/z = 1326.0 [M + K]^+$, $1346.0 [M + Na]^+$, $1323.0 [M]^+$, $1141.9 [C_{78}H_{141}O_4]^{+*}$.

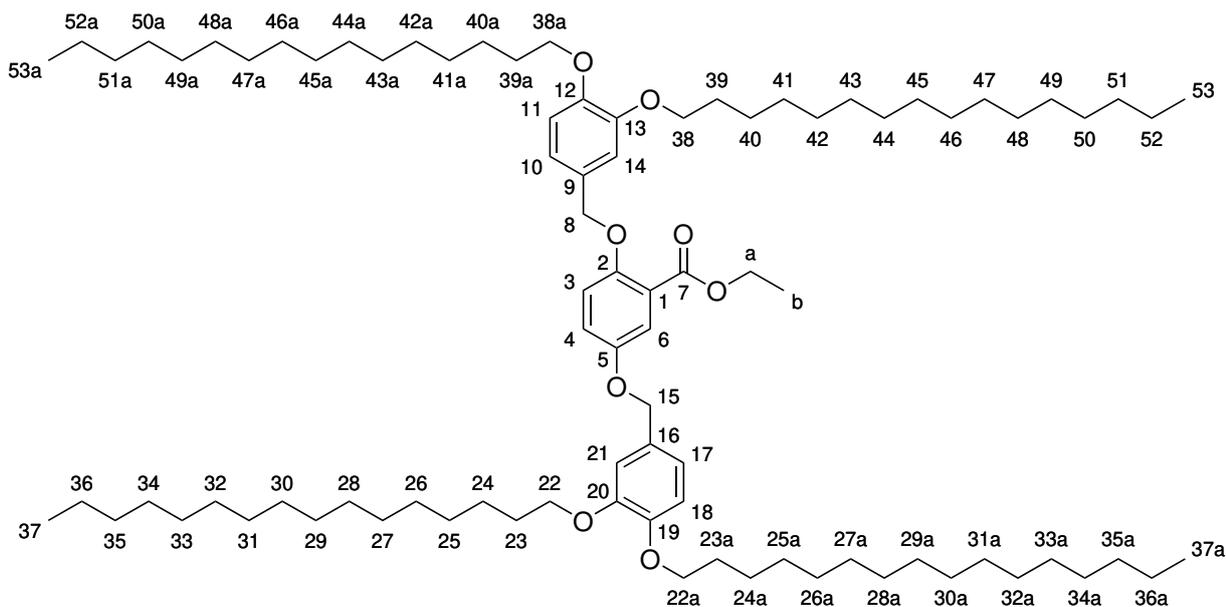
HR-MS (ESI(+)): m/z für $[M + Na]^+$: berechnet: 1346.1223 u, experimentell: 1346.1278 u.

* Es handelt sich hierbei um ein Fragment, das nur in den massenspektrometrischen Untersuchungen sichtbar ist:



2,5-Bis((3',4'-bis(*n*-hexadecyloxy)benzyl)oxy)benzoesäureethylester (16)

Unter Argonatmosphäre wurden 21.7 mg 2,5-Dihydroxybenzoesäureethylester (119 μmol , 1.0 Äq.) und 0.10 g Kaliumcarbonat (0.71 mmol, 6.0 Äq.) in 5 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert, entgast und auf 65 °C erhitzt. Dann wurden 170 mg **4c** (28.5 μmol , 2.4 Äq.) zu der Suspension gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 65 °C gerührt. Anschließend wurde diese in 300 mL Eiswasser gegeben und für 30 Minuten gerührt. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit geringen Mengen Wasser gewaschen. Dessen Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Gradient: CH:EE 50:1 zu CH/EE 20:1; $R_f = 0.24$ (CH:EE 50:1)). Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $\text{C}_{87}\text{H}_{150}\text{O}_8$

Molare Masse: 1324.15 g mol⁻¹

Ausbeute: 39.2 mg (29.6 μmol), 25 %

R_f: 0.24 (CH:EE 50:1)

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 7.42 (*d*, ⁴*J*_{4,6} = 3.1 Hz, 1 H, H-6), 7.05 (*d*, ⁴*J*_{10,14} = 1.9 Hz, 1 H, H-14), 7.02 (*dd*, ³*J*_{3,4} = 9.0 Hz, ⁴*J*_{4,6} = 3.1 Hz, 1 H, H-4), 6.95 (*d*, ⁴*J*_{17,21} = 2.1 Hz, 1 H, H-21), 6.95–6.92 (*dd*^{*}, 1 H, H-10), 6.93 (*d*, ³*J*_{3,4} = 9.0 Hz, 1 H, H-3), 6.92 (*dd*, ³*J*_{17,18} = 8.2 Hz, ⁴*J*_{17,21} = 2.1 Hz, 1 H, H-17), 6.86 (*d*, ³*J*_{17,18} = 8.2 Hz, 1 H, H-18), 6.85 (*d*, ³*J*_{10,11} = 8.2 Hz, 1 H, H-11), 5.01 (*s*, 2 H, H-8), 4.93 (*s*, 2 H, H-15), 4.34 (*q*, ³*J*_{a,b} = 7.1 Hz, 2 H, H-a), 4.04–3.94 (*m*, 8 H, H-22, H-22a, H-38, H-38a), 1.86–1.76 (*m*, 8 H, H-23, H-23a, H-39, H-39a), 1.51–1.41 (*m*, 8 H, H-24, H-24a, H-40, H-40a), 1.33 (*t*, ³*J*_{a,b} = 7.1 Hz, 3 H, H-b), 1.39–1.19 (*m*, 96 H, H-25–36, H-25a–36a, H-41–52, H-41a–52a), 0.99–0.79 (*m*, 12 H, H-37, H-37a, H-53, H-53a).

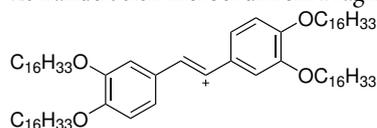
¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 166.3 (C-7), 152.8 (C-5), 152.7 (C-2), 149.5–149.0 (C-12, C-13, C-19, C-20), 129.9 (C-9), 129.4 (C-16), 122.3 (C-1), 120.7 (C-17), 120.2 (C-4), 120.1 (C-10), 117.3 (C-6), 116.7 (C-3), 113.9 (C-11, C-18), 113.8 (C-21), 113.5 (C-14), 72.2 (C-8), 71.0 (C-15), 69.5–69.4 (C-22, C-22a, C-38, C-38a), 61.1 (C-a), 32.1 (C-35, C-35a, C-51, C-51a), 29.9–29.5 (C-23, C-23a, C-39, C-39a, C-25–34, C-25a–34a, C-41–50, C-41a–50a), 26.2 (C-24, C-24a, C-40, C-40a), 22.9 (C-36, C-36a, C-52, C-52a), 14.5 (C-b), 14.3 (C-37, C-37a, C-53, C-53a).

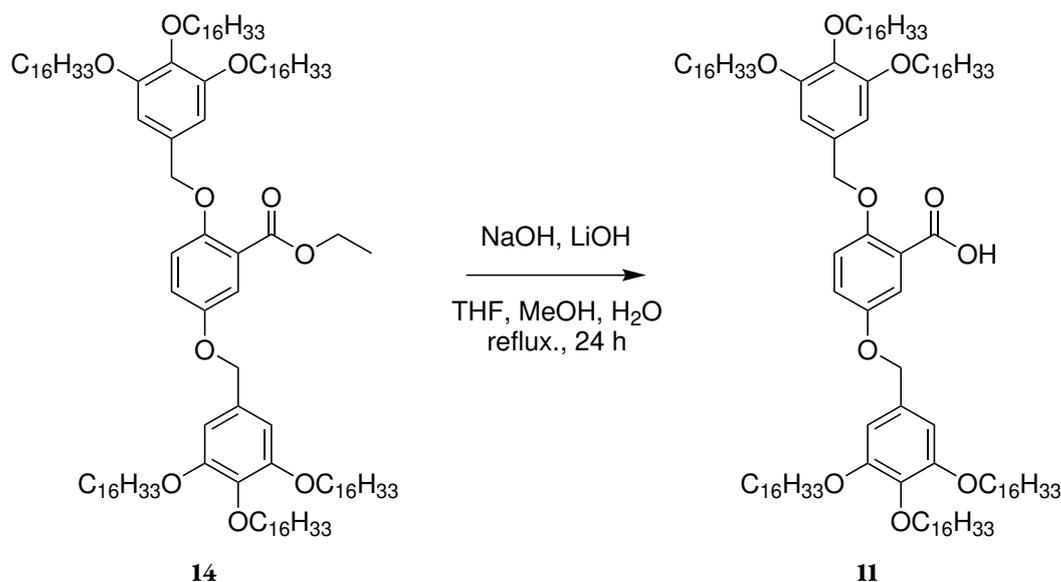
MS (MALDI(+), DCTB): *m/z* = 1362.1 [M + K]⁺, 1346.1 [M + Na]⁺, 1322.1 M⁺, 1140.1 [C₇₈H₁₃₉O₄]^{+†}, 1001.6 [4 × DCTB]⁺.

HR-MS (MALDI(+), DCTB): *m/z* für [M + Na]⁺ = 1346.123 u (berechnet), 1346.129 u (experimentell).

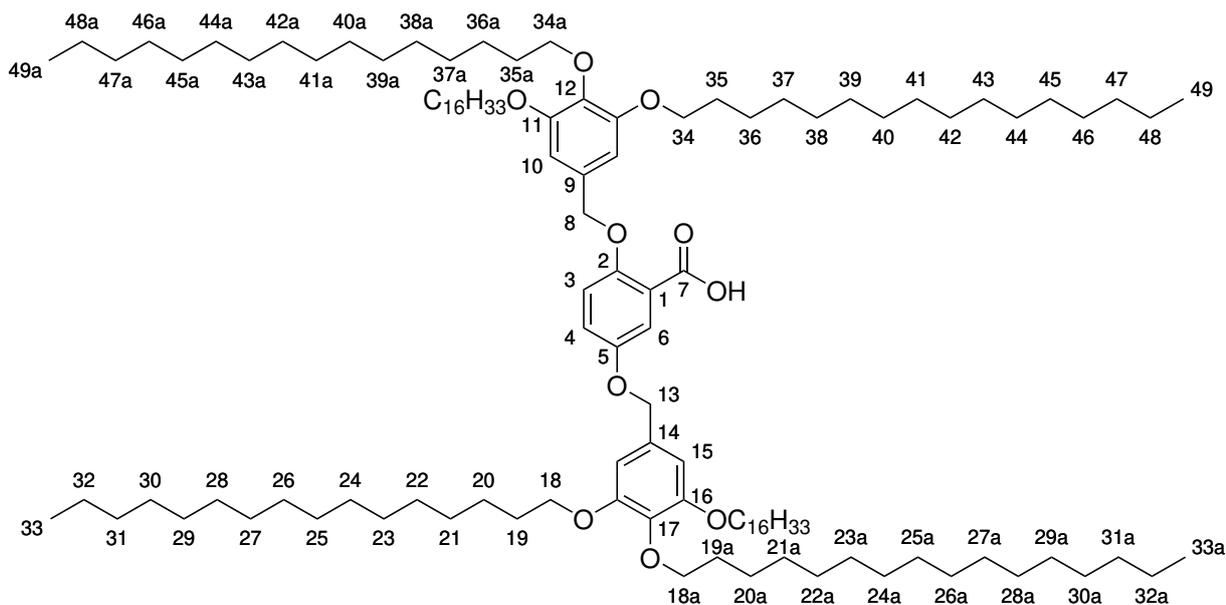
* Das Signal sollte als *dd* aufspalten. Wegen des Überlapps mit anderen Signalen war die Messung genauer Kopplungskonstanten jedoch nicht möglich.

† Es handelt sich hierbei um ein Fragment, das nur in den massenspektrometrischen Untersuchungen sichtbar ist:



2,5-Bis((3',4',5'-tris(*n*-hexadecyloxy)benzyl)oxy)benzoesäure (11)

75 mg **14** (42 μmol , 1.0 Äq.), 0.160 g Lithiumhydroxid (6.6 mmol, 160 Äq.) und 65 mg Natriumhydroxid (1.7 mmol, 40 Äq.) wurden in einer Mischung von 6.0 mL Tetrahydrofuran, 1.2 mL Wasser und 1.0 mL Methanol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 24 Stunden refluxiert. Anschließend wurden 6 mL 20 % Schwefelsäure und 12 mL Dichlormethan zu der Reaktionsmischung gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und die vereinten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte durch Ausfällen aus einer Dichlormethan/Methanol-Mischung als gelblicher Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $\text{C}_{117}\text{H}_{210}\text{O}_{10}$

Molare Masse: 1776.96 g mol⁻¹

Ausbeute: 63 mg (35 μmol), 85 %

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.81 (*d*, ⁴*J*_{4,6} = 3.2 Hz, 1 H, H-6), 7.17 (*dd*, ³*J*_{3,4} = 9.0 Hz, ⁴*J*_{4,6} = 3.2 Hz, 1 H, H-4), 7.05 (*d*, ³*J*_{3,4} = 9.0 Hz, 1 H, H-3), 6.61 (*s*, 2 H, H-15), 6.59 (*s*, 2 H, H-10), 5.12 (*s*, 2 H, H-8), 4.96 (*s*, 2 H, H-13), 4.03–3.70 (*m*, 12 H, H-18, H-18a, H-34, H-34a), 1.89–1.64 (*m*, 12 H, H-19, H-19a, H-35, H-35a), 1.55–1.40 (*m*, 12 H, H-20, H-20a, H-36, H-36a), 1.40–1.17 (*m*, 144 H, H-21–31, H-21a–31a, H-37–48, H-37a–48a), 0.97–0.88 (*m*, 18 H, H-33, H-33a, H-49, H-49a).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 165.2 (C-7), 153.9 (C-5), 153.8 (C-11), 153.5 (C-16), 151.9 (C-2), 139.0 (C-12), 138.3 (C-17), 131.4 (C-14), 129.4 (C-9), 122.9 (C-4), 118.8 (C-1), 117.8 (C-6), 115.0 (C-3), 106.6 (C-10/C-15)*, 106.4 (C-10/C-15)*, 73.6 (C-8, C-18a, C-34a), 71.2 (C-13), 69.4–69.3 (C-18, C-34), 32.1 (C-31, C-31a, C-47, C-47a), 30.5 (C-19, C-19a, C-35, C-35a), 29.9–29.5 (C-21–30, C-21a–30a, C-37–46, C-37a–46a), 26.3 (C-20, C-20a, C-36, C-36a), 22.9 (C-32, C-32a, C-48, C-48a), 14.3 (C-33, C-33a, C-49, C-49a).

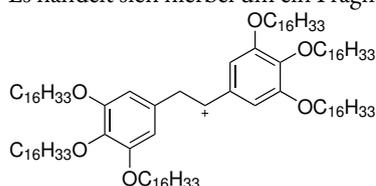
MS (MALDI(+), DCTB): *m/z* = 1814.6 [M + K]⁺, 1798.6 [M + Na]⁺, 1622.6 [C₁₁₀H₂₀₅O₆]⁺ †, 811.8 [C₅₅H₁₀₃O₃]⁺.

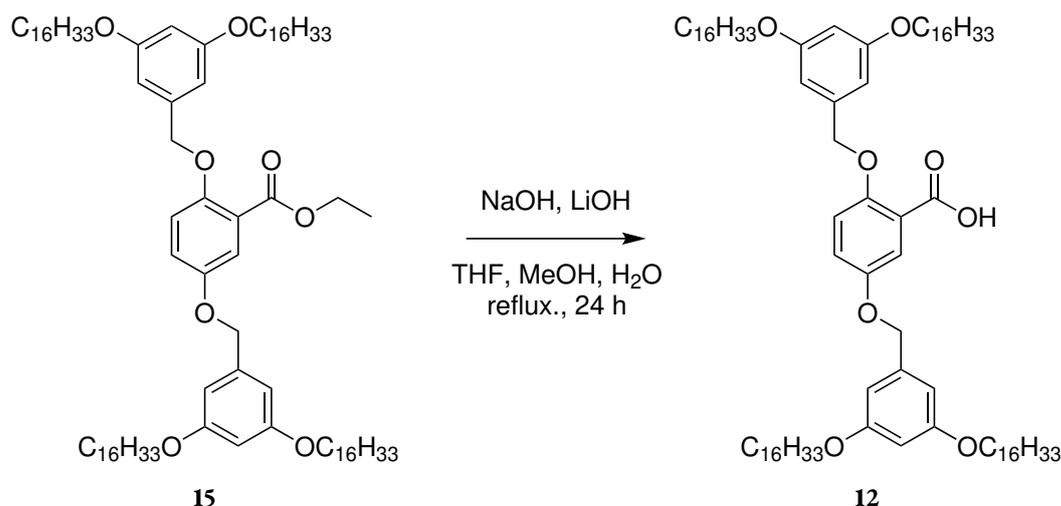
HR-MS (APCI(+)): *m/z* für [M + K]⁺ = 1814.5556 u (berechnet), 1814.5580 u (experimentell).

HR-MS (APCI(+)): *m/z* für [M + Na]⁺ = 1798.5816 u (berechnet), 1798.5844 u (experimentell).

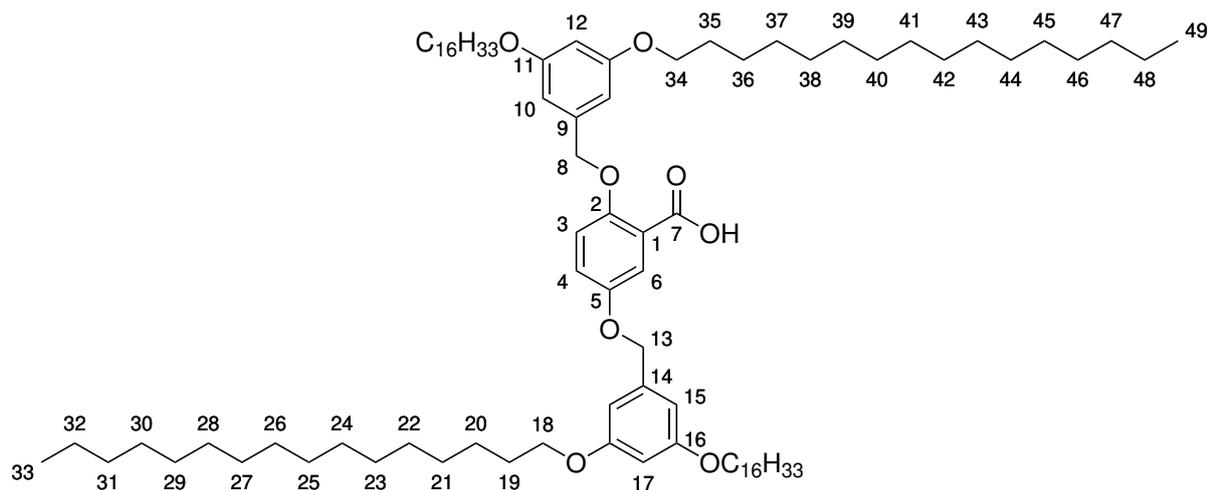
* Eine exakte Zuordnung ist nicht möglich.

† Es handelt sich hierbei um ein Fragment, das nur in den massenspektrometrischen Untersuchungen sichtbar ist:



2,5-Bis((3',5'-bis(*n*-hexadecyloxy)benzyl)oxy)benzoesäure (**12**)

98.0 mg **15** (74.0 μmol , 1.0 Äq.), 280 mg Lithiumhydroxid (11.8 mmol, 160 Äq.) und 120 mg Natriumhydroxid (3.0 mmol, 40 Äq.) wurden in einer Mischung von 6.0 mL Tetrahydrofuran, 1.5 mL Wasser und 0.8 mL Methanol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 24 Stunden refluxiert. Anschließend wurden 6 mL Schwefelsäure (2 N) und 12 mL Dichlormethan zu der Reaktionsmischung gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und die vereinten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Aufgrund der geringen Löslichkeit wurde das Rohprodukt, ein farbloser Feststoff, ohne weitere Reinigung verwendet.



Summenformel: $\text{C}_{85}\text{H}_{146}\text{O}_8$

Molare Masse: $1296.10 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 95.9 mg (74.0 μmol), quant.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 11.05 (*s*, 1 H, COOH), 7.79 (*d*, $^4J_{4,6} = 3.2$ Hz, 1 H, H-6), 7.14 (*dd*, $^3J_{3,4} = 9.0$ Hz, $^4J_{4,6} = 3.2$ Hz, 1 H, H-4), 7.02 (*d*, $^3J_{3,4} = 9.0$ Hz, 1 H, H-3), 6.54 (*d*, $^4J_{15,17} = 2.2$ Hz, 2 H, H-15), 6.51 (*d*, $^4J_{10,12} = 2.2$ Hz, 2 H, H-10), 6.45 (*t*, $^4J_{10,12} = 2.2$ Hz, 1 H, H-12), 6.40 (*t*, $^4J_{15,17} = 2.2$ Hz, 1 H, H-17), 5.15 (*s*, 2 H, H-8), 4.99 (*s*, 2 H, H-13), 4.04–3.81 (*m*, 8 H, H-18, H-34), 1.81–1.70 (*m*, 8 H, H-19, H-35), 1.48–1.40 (*m*, 8 H, H-20, H-36), 1.37–1.17 (*m*, 96 H, H-21–32, H-37–48), 0.88 (*t*, $^3J_{32,33} = 6.9$ Hz, $^3J_{48,49} = 6.9$ Hz, 12 H, H-33, H-49).

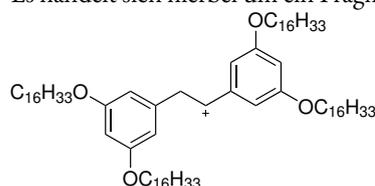
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 165.2 (C-7), 161.0 (C-11), 160.7 (C-16), 153.8 (C-5), 151.8 (C-2), 143.3*, 138.7 (C-14), 136.6 (C-9), 122.8 (C-4), 118.8 (C-1), 117.9 (C-6), 114.9 (C-3), 106.1 (C-15), 105.9 (C-10), 101.8 (C-12), 101.1 (C-17), 73.1 (C-8), 70.8 (C-13), 68.4–68.3 (C-18, C-34), 32.1 (C-31, C-47), 29.9–29.4 (C-19, C-35, C-21–30, C-37–46), 26.2 (C-20, C-36), 22.9 (C-32, C-48), 14.3 (C-33, C-49).

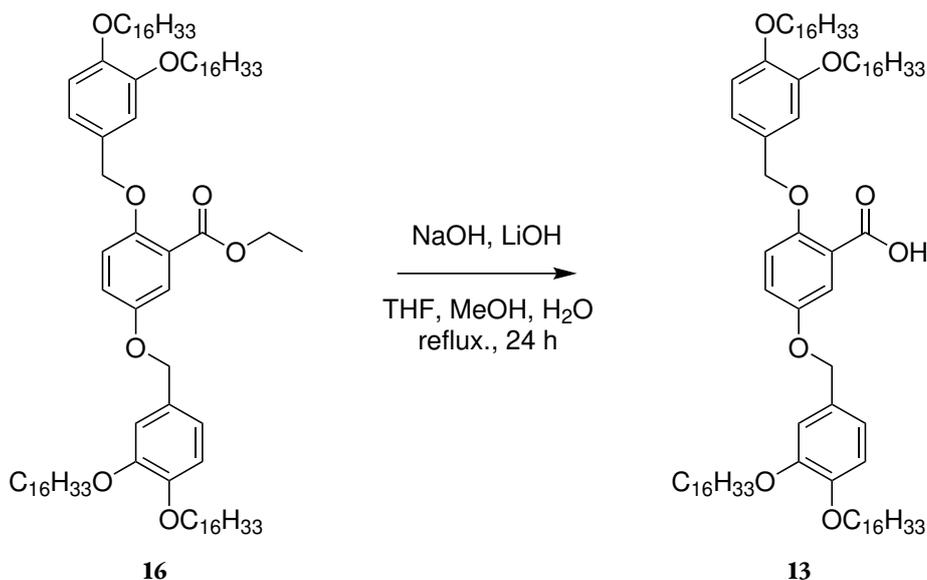
MS (MALDI(+), DCTB): $m/z = 1318.1$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1295.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 1142.2 $[\text{C}_{78}\text{H}_{141}\text{O}_4]^{+\dagger}$, 571.6 $[\text{C}_{39}\text{H}_{71}\text{O}_2]^+$.

HR-MS (ESI(+)): m/z für $[\text{M} + \text{Na}]^+ = 1318.0910$ u (berechnet), 1318.0925 u (experimentell).

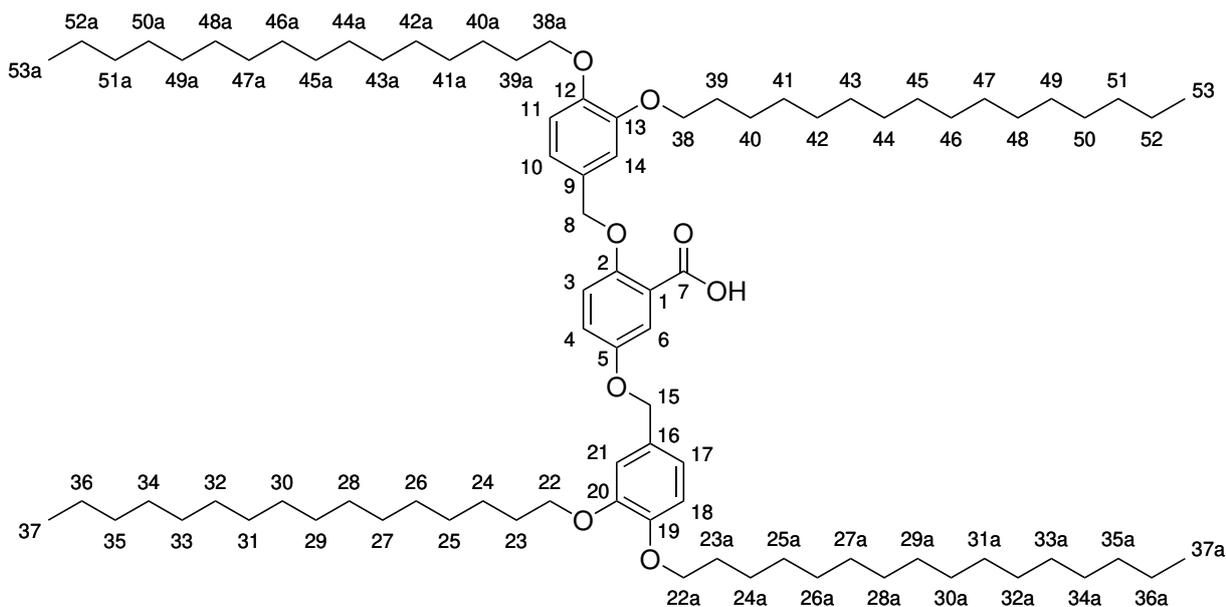
* Fremdsignal durch unbekannte Verunreinigung.

† Es handelt sich hierbei um ein Fragment, das nur in den massenspektrometrischen Untersuchungen sichtbar ist:



2,5-Bis((3',4'-bis(*n*-hexadecyloxy)benzyl)oxy)benzoesäure (13)

46.2 mg **16** (34.9 μmol , 1.0 Äq.), 130 mg Lithiumhydroxid (5.6 mmol, 160 Äq.) und 55 mg Natriumhydroxid (1.4 mmol, 40 Äq.) wurden in einer Mischung von 4.0 mL Tetrahydrofuran, 1.0 mL Wasser und 0.5 mL Methanol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 24 Stunden refluxiert. Anschließend wurden 4 mL Schwefelsäure (2 N) und 8 mL Dichlormethan zu der Reaktionsmischung gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und die vereinten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Aufgrund der geringen Löslichkeit wurde das Rohprodukt, ein farbloser Feststoff, ohne weitere Reinigung verwendet.



Summenformel: $\text{C}_{85}\text{H}_{146}\text{O}_8$

Molare Masse: 1296.10 g mol⁻¹

Ausbeute: 33.0 mg (25.5 μmol), 73 %

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 7.73 (*d*, ⁴*J*_{4,6} = 3.2 Hz, 1 H, H-6), 7.17 (*dd*, ³*J*_{3,4} = 9.0 Hz, ⁴*J*_{4,6} = 3.2 Hz, 1 H, H-4), 7.11 (*d*, ³*J*_{3,4} = 9.0 Hz, 1 H, H-3), 6.99–6.90 (*m*, 4 H, H-10, H-14, H-17, H-21), 6.90 (*d*, ³*J*_{10,11} = 8.1 Hz, 1 H, H-11), 6.87 (*d*, ³*J*_{17,18} = 8.1 Hz, 1 H, H-18), 5.16 (*s*, 2 H, H-8), 4.98 (*s*, 2 H, H-15), 4.01–3.95 (*m*, 8 H, H-22, H-22a, H-38, H-38a), 1.85–1.74 (*m*, 8 H, H-23, H-23a, H-39, H-39a), 1.51–1.42 (*m*, 8 H, H-24, H-24a, H-40, H-40a), 1.40–1.18 (*m*, 96 H, H-25–36, H-25a–36a, H-41–52, H-41a–52a), 0.93–0.83 (*m*, 12 H, H-37, H-37a, H-53, H-53a).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 165.3 (C-7), 154.2 (C-5), 152.3 (C-2), 150.6–149.8 (C-12, C-13, C-19, C-20), 129.6 (C-16), 127.5 (C-9), 122.9 (C-4), 121.8 (C-10), 121.1 (C-17), 119.4 (C-1), 118.1 (C-6), 115.6 (C-3), 114.4–114.1 (C-11, C-14, C-18, C-21), 73.8 (C-8), 71.3 (C-15), 69.9–69.8 (C-22, C-22a, C-38, C-38a), 32.5 (C-35, C-35a, C-51, C-51a), 30.3–29.9 (C-23, C-23a, C-39, C-39a, C-25–34, C-25a–34a, C-41–50, C-41a–50a), 26.7–26.6 (C-24, C-24a, C-40, C-40a), 23.3 (C-36, C-36a, C-52, C-52a), 14.5 (C-37, C-37a, C-53, C-53a).

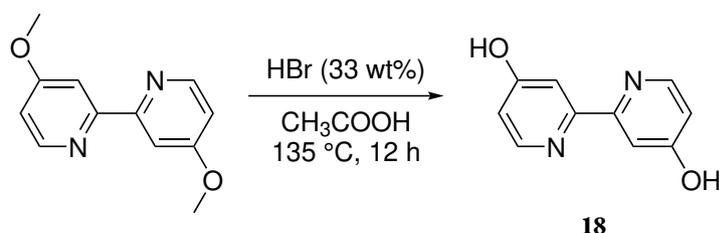
MS (MALDI(+), DCTB): *m/z* = 1334.1 [M + K]⁺, 1318.1 [M + Na]⁺, 1295.8 M⁺, 1001.6 [4 × DCTB]⁺.

HR-MS (MALDI(+), DCTB): *m/z* für [M + Na]⁺ = 1318.092 u (berechnet), 1318.094 u (experimentell).

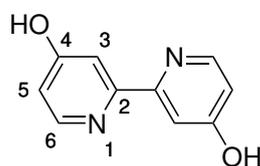
13.6 Synthesevorschriften der Bipyridin-Liganden

4,4'-Dihydroxy-2,2'-bipyridin (18)

Angelehnt an: Hong und Gorman [83] und Wu *et al.* [84]



Zu einer Lösung von 102.1 mg 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin (472.2 μmol , 1.0 Äq.) in 9.0 mL Eisessig wurden 1.18 mL Bromwasserstoffsäure (33 wt% in Eisessig) (4.84 mmol, 10.25 Äq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei 135 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde in destilliertem Wasser gelöst und mit Ammoniakwasser neutralisiert. Der dabei ausfallende farblose Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.



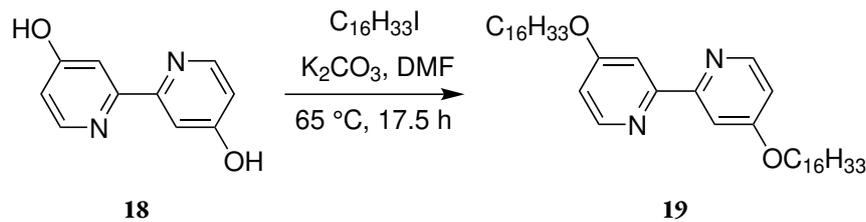
Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$

Molare Masse: 188.19 g mol^{-1}

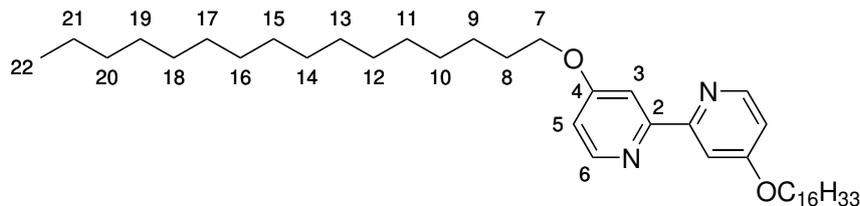
Ausbeute: 57.6 mg (306 μmol), 64 %

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , 298 K): δ [ppm] = 8.33 (*brs*, 2 H, H-6), 7.77 (*brs*, 2 H, H-3), 6.79 (*brs*, 2 H, H-5).

Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[83,84]

4,4'-Bis(*n*-hexadecyloxy)-2,2'-bipyridin (**19**)

Unter Argongasatmosphäre wurden 30.00 mg **18** (159.4 μmol , 1.0 Äq.) und 110 mg Kaliumcarbonat (796 μmol , 5.0 Äq.) in 5.0 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert, entgast und auf 65 °C erwärmt, bevor 100.3 μL 1-Iodhexadecan (319.1 μmol , $\rho = 1.121\text{ g mL}^{-1}$, 2.0 Äq.) zugegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde weiter bei 65 °C über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser überführt und für 30 Minuten gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit geringen Mengen Wasser gewaschen. Das Produkt konnte als farbloses Pulver erhalten werden, das ohne weitere Reinigung weiter verwendet werden konnte.



Summenformel: $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_2$

Molare Masse: 637.05 g mol^{-1}

Ausbeute: 71 mg (0.11 mmol), 70 %

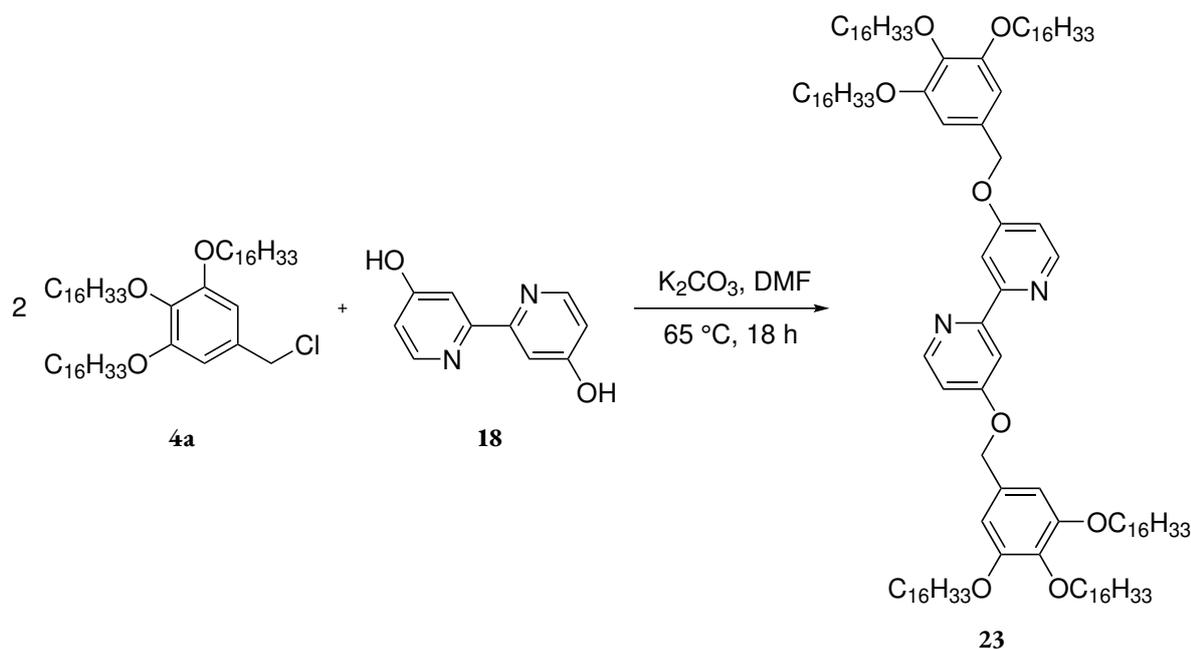
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 8.46 (*d*, $^3J_{5,6} = 5.7\text{ Hz}$, 2 H, H-6), 7.99 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.5\text{ Hz}$, 2 H, H-3), 6.84 (*dd*, $^3J_{5,6} = 5.7\text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 2.5\text{ Hz}$, 2 H, H-5), 4.14 (*t*, $^3J_{7,8} = 6.5\text{ Hz}$, 4 H, H-7), 1.88–1.75 (*m*, 4 H, H-8), 1.57–1.41 (*m*, 4 H, H-9), 1.42–1.22 (*m*, 48 H, H-10–21), 0.88 (*t*, $^3J_{21,22} = 6.8\text{ Hz}$, 6 H, H-22).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 166.6 (C-4), 157.4 (C-2), 149.9 (C-6), 111.7 (C-5), 107.1 (C-3), 68.4 (C-7), 32.1 (C-20), 29.9–29.1 (C-8, C-10–19), 26.1 (C-9), 22.8 (C-21), 14.3 (C-22).

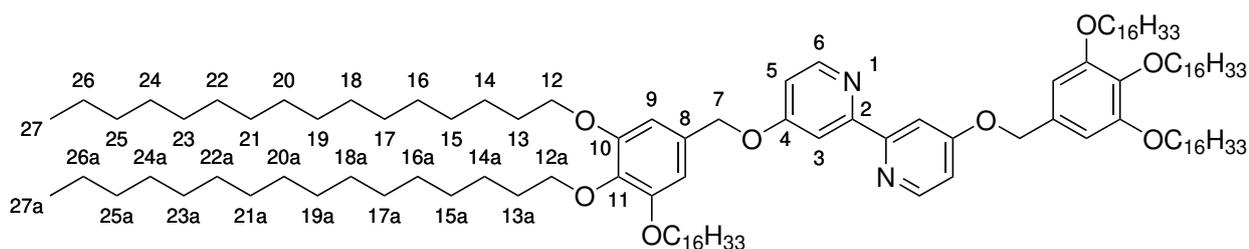
MS (ESI(+)): $m/z = 659.5$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, 637.5 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

HR-MS (ESI(+)): m/z für [$\text{M} + \text{H}$] $^+ = 637.5667\text{ u}$ (berechnet), 637.5664 u (experimentell).

CHNS-Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 1/2\text{ H}_2\text{O}$): berechnet = 78.08 % C, 11.39 % H, 4.34 % N; experimentell = 78.40 % C, 11.40 % H, 4.37 % N.

4,4'-Bis[(3,4,5-tris(*n*-hexadecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin (**23**)

Unter Argongasatmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 100.0 mg **18** (531.4 μmol , 1.0 Äq.) in 6.0 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Dann wurden 440 mg Kaliumcarbonat (3.19 mmol, 6.0 Äq.) hinzugegeben, die Suspension kurz entgast und auf 65 °C erwärmt. Anschließend wurden 901.1 mg **4a** (1063 μmol , 2.0 Äq.) als Feststoff hinzugegeben und die Mischung für 22 Stunden bei 65 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser überführt und der Rückstand abfiltriert. Das Produkt konnte durch Umkristallisieren in Ethanol als sehr heller, sandfarbener Feststoff erhalten werden, der im Hochvakuum getrocknet wurde.



Summenformel: $\text{C}_{120}\text{H}_{212}\text{N}_2\text{O}_8$

Molare Masse: 1811.02 g mol^{-1}

Ausbeute: 772.4 mg (426.5 μmol), 80 %

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 8.45 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.0$ Hz, 2 H, H-6), 8.11 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.5$ Hz, 2 H, H-3), 6.90 (*dd*, $^3J_{5,6} = 6.0$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.5$ Hz, 2 H, H-5), 6.66 (*s*, 4 H, H-9), 5.11 (*s*, 4 H, H-7), 3.98 (*t*, $^3J_{12,13} = 6.5$ Hz, 8 H, H-12), 3.92 (*t*, $^3J_{12a,13a} = 6.5$ Hz, 4 H, H-12a), 1.82–1.69 (*m*, 12 H,

H-13, H-13a), 1.50–1.43 (*m*, 12 H, H-14, H-14a), 1.43–1.05 (*m*, 144 H, H-15–26, H-15a–26a), 0.91–0.83 (*m*, 18 H, H-27, H-27a).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 165.8 (C-4), 157.8 (C-2), 153.4 (C-10), 150.3 (C-6), 138.0 (C-11), 131.0 (C-8), 111.3 (C-5), 107.1 (C-3), 106.1 (C-9), 73.4 (C-12a), 70.4 (C-7), 69.1 (C-12), 32.0 (C-25, C-25a), 30.5 (C-13, C-13a), 29.8 (C-15–23, C-15a–23a), 29.5 (C-24, C-24a), 26.2 (C-14, C-14a), 22.8 (C-26, C-26a), 14.0 (C-27, C-27a).

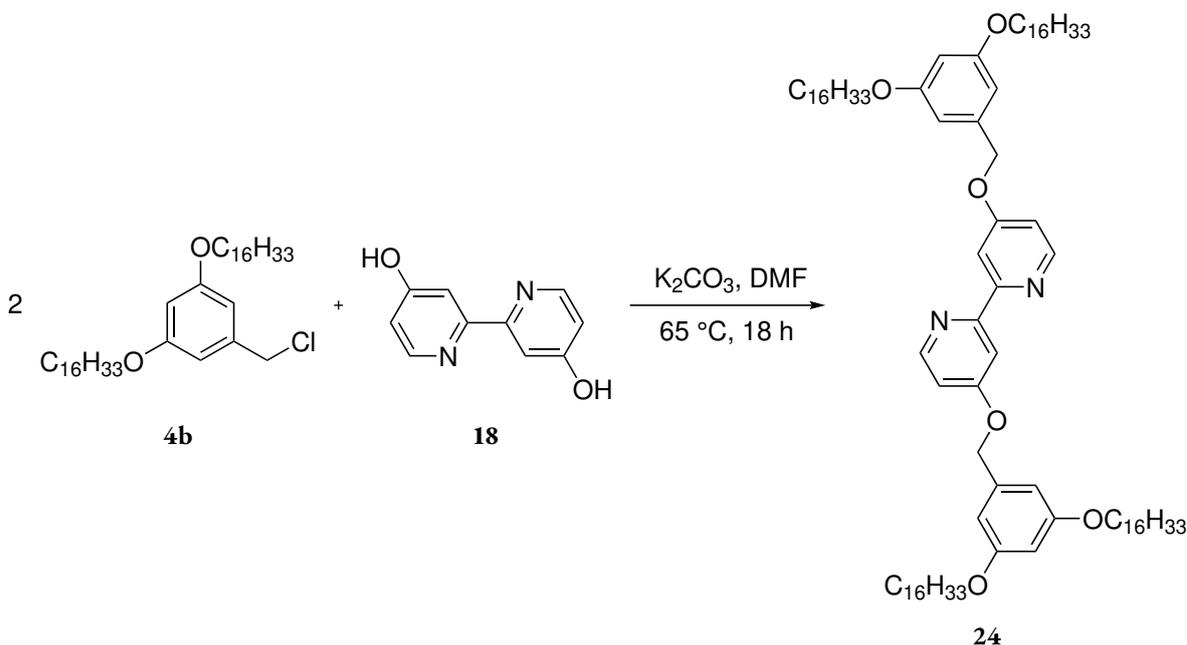
^1H DOSY-NMR (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, $\tau = 144$ ms): $D = 4.04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 12.6 \text{ \AA}$.

MS (APCI(+)): $m/z = 1811.6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 827.8 $[\text{M} - \text{C}_{65}\text{H}_{109}\text{N}_2\text{O}_4]^+$, 811.8 $[\text{M} - \text{C}_{65}\text{H}_{109}\text{N}_2\text{O}_5]^{+\ast}$, 664.5^\dagger , 587.5 $[\text{M} - \text{C}_{81}\text{H}_{141}\text{N}_2\text{O}_5]^+$.

HR-MS (APCI(+)): m/z für $[\text{M} + \text{H}]^+ = 1811.6350$ u (berechnet), 1811.6341 u (experimentell).

CHNS-Elementaranalyse ($\text{C}_{120}\text{H}_{212}\text{N}_2\text{O}_8$): berechnet = 79.59 % C, 11.80 % H, 1.55 % N; experimentell = 79.29 % C, 11.46 % H, 1.49 % N.

4,4'-Bis[(3,5-bis(*n*-hexadecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin (**24**)

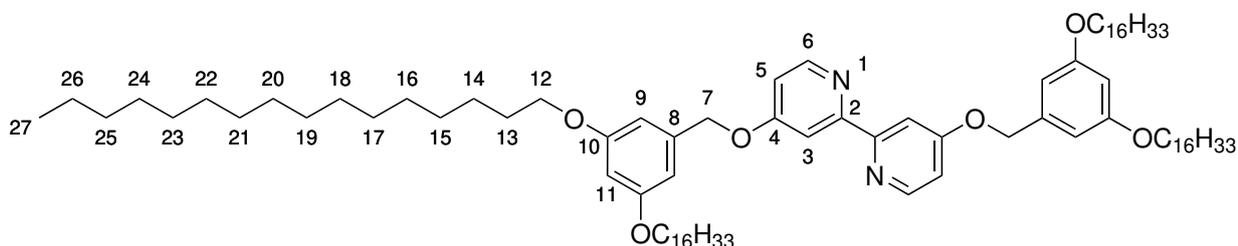


Unter Argongasatmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 30.00 mg **18** ($159.4 \mu\text{mol}$, 1.0 \AA q.) in 5.0 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Dann wurden 132 mg Kaliumcarbonat ($955 \mu\text{mol}$, 6.0 \AA q.) hinzugegeben, die Suspension kurz entgast und auf 65°C erwärmt. Anschließend wurden 193.67 mg **4b**

* Fragment des Dendronbausteins (hervorgerufen durch Benzylspaltung).

† typisches Fremdsignal durch Tris(dibutylphenyl)phosphat (Antioxidans aus EtOAc).^[202]

(318.83 μmol , 2.0 $\text{\AA}q.$) als Feststoff hinzugegeben und die Mischung für 18 Stunden bei 65 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser überführt und der Rückstand abfiltriert. Das Produkt konnte durch Umkristallisieren in Ethanol als farbloser Feststoff erhalten werden, der säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:EE 7:1 + 5 % TEA; $R_f = 0.40$) gereinigt wurde.



Summenformel: $\text{C}_{88}\text{H}_{148}\text{N}_2\text{O}_6$

Molare Masse: $1330.16 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 148.11 mg (111.35 μmol), 70 %

R_f : 0.40 (CH:EE 7:1 + 5 % TEA)

$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 8.45 (*d*, $^3J_{5,6} = 5.6 \text{ Hz}$, 2 H, H-6), 8.08 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.5 \text{ Hz}$, 2 H, H-3), 6.90 (*dd*, $^3J_{5,6} = 5.6 \text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 2.5 \text{ Hz}$, 2 H, H-5), 6.57 (*d*, $^4J_{9,11} = 2.2 \text{ Hz}$, 4 H, H-9), 6.40 (*t*, $^4J_{9,11} = 2.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-11), 5.14 (*s*, 4 H, H-7), 3.94 (*t*, $^3J_{12,13} = 6.6 \text{ Hz}$, 8 H, H-12), 1.80–1.70 (*m*, 8 H, H-13), 1.48–1.40 (*m*, 8 H, H-14), 1.38–1.17 (*m*, 96 H, H-15–26), 0.88 (*t*, $^3J_{26,27} = 6.8 \text{ Hz}$, 12 H, H-27).

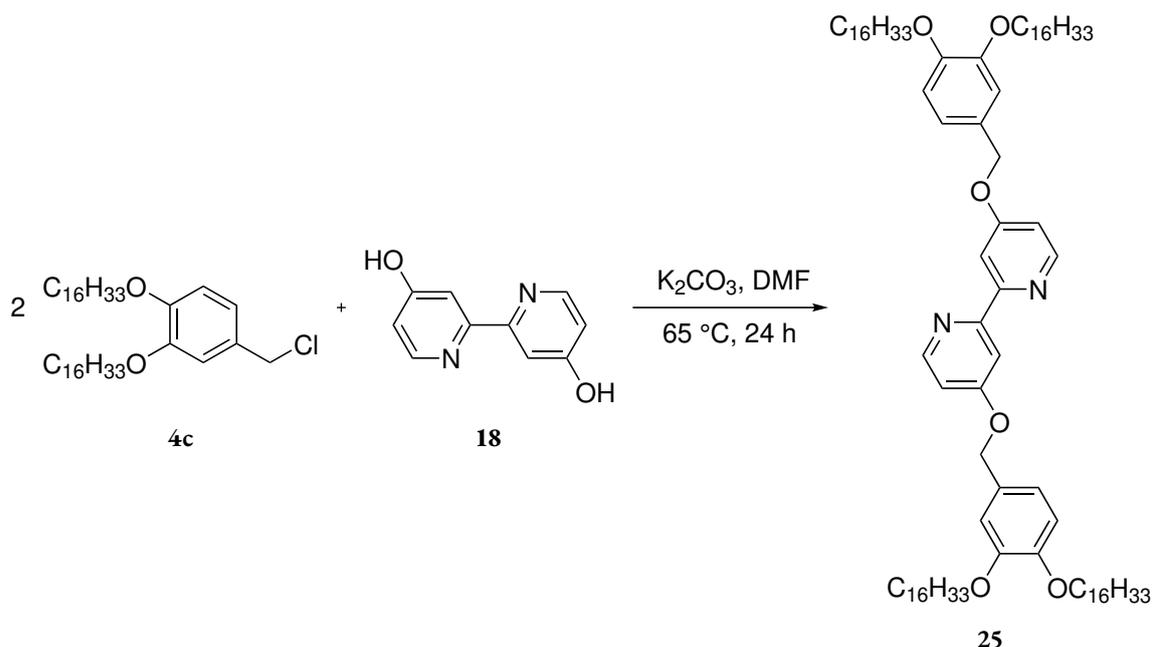
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 166.3 (C-4), 161.2 (C-10), 158.3 (C-2), 150.8 (C-6), 138.8 (C-8), 111.8 (C-5), 107.6 (C-3), 106.2 (C-9), 101.5 (C-11), 70.4 (C-7), 68.7 (C-12), 32.5 (C-25), 30.3–29.9 (C-13, C-15–24), 26.6 (C-14), 23.3 (C-26), 14.5 (C-27).

$^1\text{H DOSY-NMR}$ (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, $\tau = 144 \text{ ms}$): $D = 4.56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 11.1 \text{ \AA}$.

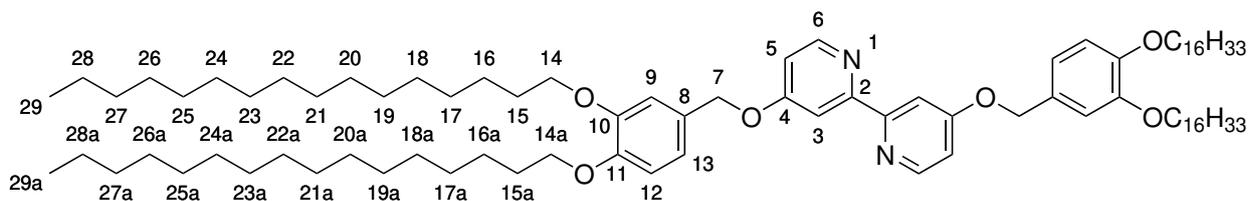
MS (ESI(+)): $m/z = 1330.1$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

HR-MS (ESI(+)): m/z für [$\text{M} + \text{H}$] $^+ = 1330.1410 \text{ u}$ (berechnet), 1330.1404 u (experimentell).

CHNS-Elementaranalyse ($\text{C}_{88}\text{H}_{148}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$): berechnet = 78.93 % C, 11.22 % H, 2.09 % N; experimentell = 78.76 % C, 11.56 % H, 1.83 % N.

4,4'-Bis[(3,4-bis(*n*-hexadecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin (**25**)

Unter Argongasatmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 30.00 mg **18** (159.4 μmol , 1.0 Äq.) in 7.5 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Dann wurden 110 mg Kaliumcarbonat (796 μmol , 5.0 Äq.) hinzugegeben, die Suspension kurz entgast und auf 65 °C erwärmt. Anschließend wurden 193.67 mg **4c** (318.83 μmol , 2.0 Äq.) als Feststoff hinzugegeben und die Mischung für 24 Stunden bei 65 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser überführt und der Rückstand abfiltriert. Das Produkt konnte als sandfarbener Feststoff erhalten werden. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet, da die Reinheit ausreichend war und der Baustein **4c** empfindlich gegenüber Kieselgel ist.



Summenformel: $\text{C}_{88}\text{H}_{148}\text{N}_2\text{O}_6$

Molare Masse: 1330.16 g mol^{-1}

Ausbeute: 166.6 mg (125.2 μmol), 79 %

^1H NMR (499 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 8.49 (*d*, $^3J_{5,6} = 5.7$ Hz, 2 H, H-6), 8.15 (*brs*, 2 H, H-3), 7.00–6.95 (*m*, 4 H, H-13), 6.93 (*dd*, $^3J_{5,6} = 5.7$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.5$ Hz, 2 H, H-5), 6.88 (*d*, $^3J_{12,13} = 8.1$ Hz, 2 H, H-12), 5.16 (*s*, 4 H, H-7), 4.03–3.97 (*m*, 8 H, H-14, H-14a), 1.87–1.72 (*m*, 8 H, H-15, H-15a),

1.50–1.40 (*m*, 8 H, H-16, H-16a), 1.40–1.18 (*m*, 96 H, H-17–28, H-17a–28a), 0.92–0.81 (*m*, 12 H, H-29, H-29a).

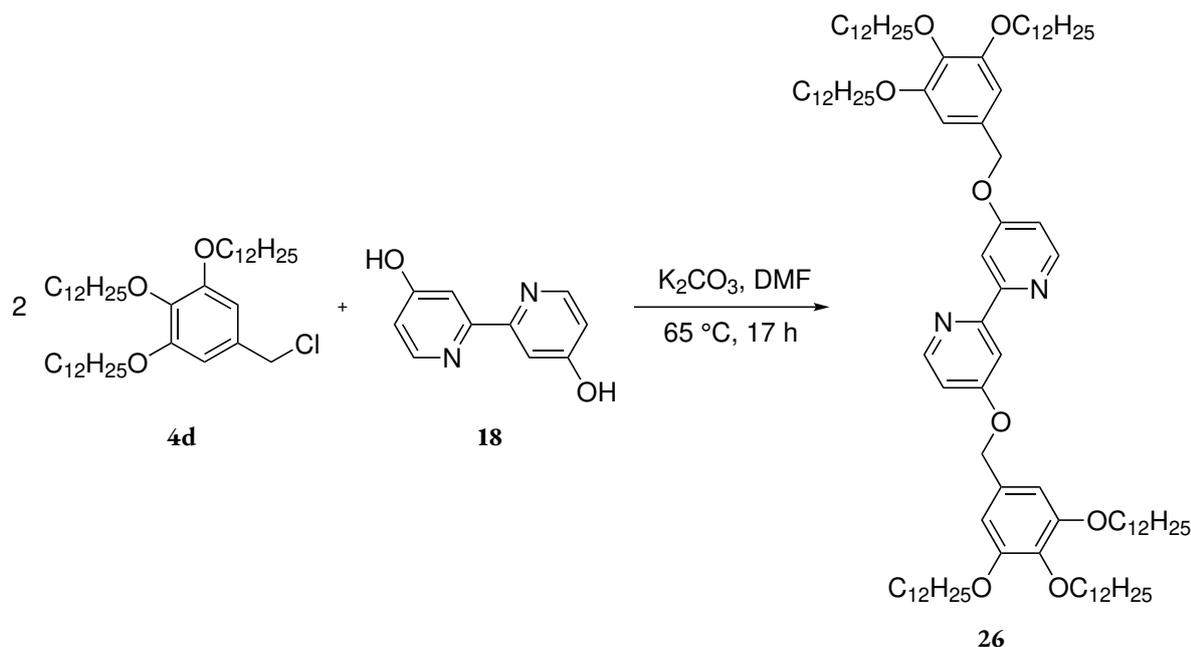
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 166.4 (C-4), 149.5 (C-6, C-10, C-11), 128.2 (C-8), 120.9 (C-13), 113.9 (C-9, C-12), 112.1 (C-5), 107.5 (C-3), 70.1 (C-7), 69.5 (C-14, C-14a), 32.1 (C-27, C-27a), 29.9–29.4 (C-15, C-17–25, C-15a, C-17a–25a), 26.2 (C-16, C-16a), 22.8 (C-28, C-28a), 14.3 (C-29, C-29a).*

^1H DOSY-NMR (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, $\tau = 119$ ms): $D = 4.85 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 10.5 \text{ \AA}$.

HR-MS (MALDI(+), DCTB): m/z für $[\text{M} + \text{H}]^+$ = 1330.1410 u (berechnet), 1330.1417 u (experimentell).

CHNS-Elementaranalyse ($\text{C}_{88}\text{H}_{148}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$): berechnet = 78.93 % C, 11.22 % H, 2.09 % N; experimentell = 78.64 % C, 11.50 % H, 1.84 % N.

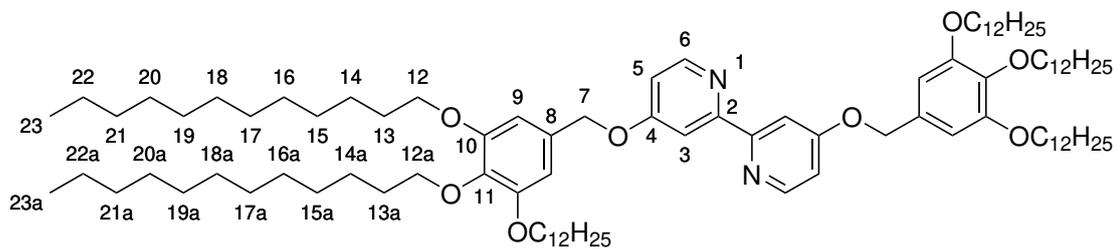
4,4'-Bis[(3,4,5-tris(*n*-dodecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin (**26**)



Unter Argongasatmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 23.13 mg **18** (122.9 μmol , 1.0 Äq.) und 68 mg Kaliumcarbonat (0.49 mmol, 4.0 Äq.) in 5.0 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Die Suspension wurde kurz entgast und auf 65 °C erwärmt. Anschließend wurden 167.1 mg **4d** (245.9 μmol , 2.0 Äq.) als Feststoff hinzugegeben und die Mischung für 17 Stunden bei 65 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser überführt und der Rückstand

* Aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz in Chloroform sind die Signale der quaternären Kohlenstoffatome von C-2 im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum nicht sichtbar.

abfiltriert. Das Produkt konnte säulenchromatographisch an Kieselgel (Gradient: CH:EE 20:1 zu CH:EE 5:1; $R_f = 0.50$ (CH:EE 7:1)) gereinigt und als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $C_{96}H_{164}N_2O_8$

Molare Masse: $1474.37 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 91.72 mg (62.21 μmol), 51 %

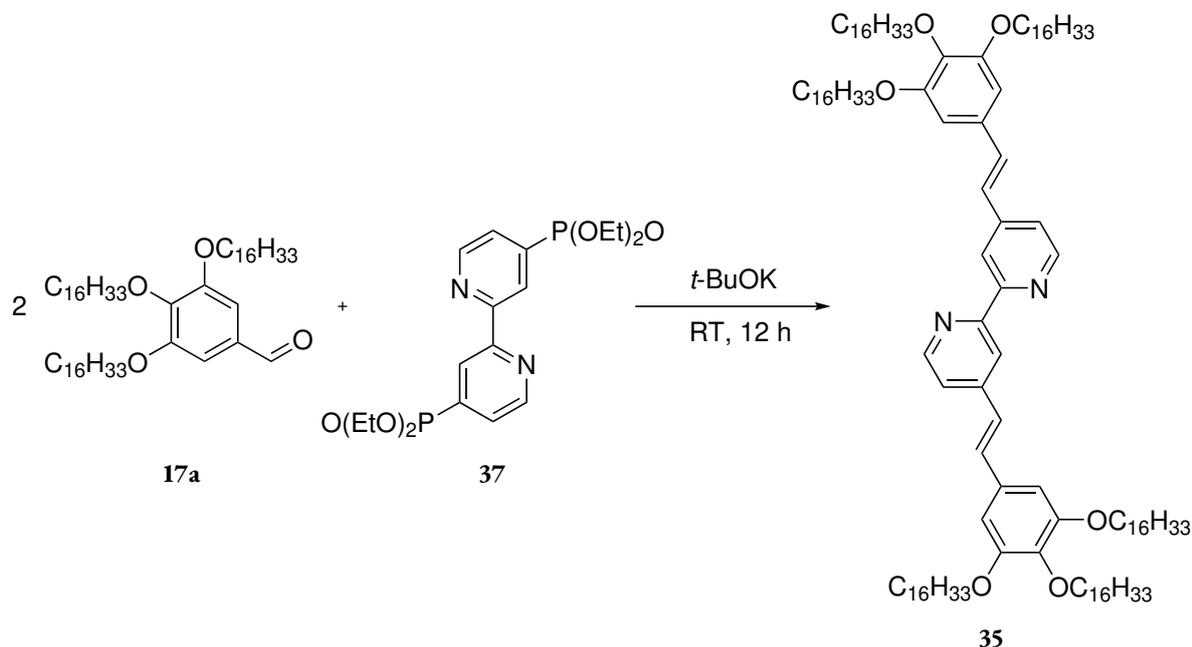
R_f : 0.50 (CH:EE 7:1)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 8.45 (*d*, $^3J_{5,6} = 5.6 \text{ Hz}$, 2 H, H-6), 8.11 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.5 \text{ Hz}$, 2 H, H-3), 6.91 (*dd*, $^3J_{5,6} = 5.6 \text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 2.5 \text{ Hz}$, 2 H, H-5), 6.66 (*s*, 4 H, H-9), 5.11 (*s*, 4 H, H-7), 3.98 (*t*, $^3J_{12,13} = 6.5 \text{ Hz}$, 8 H, H-12), 3.92 (*t*, $^3J_{12a,13a} = 6.6 \text{ Hz}$, 4 H, H-12a), 1.85–1.76 (*m*, 8 H, H-13), 1.76–1.67 (*m*, 4 H, H-13a), 1.53–1.41 (*m*, 12 H, H-14, H-14a), 1.43–1.05 (*m*, 96 H, H-15–22, H-15a–22a), 0.92–0.83 (*m*, 18 H, H-23a, H-23a).

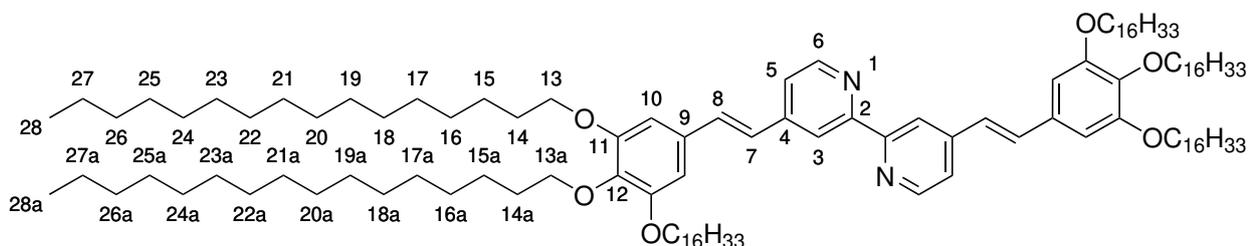
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 166.3 (C-4), 158.3 (C-2), 153.9 (C-10), 150.8 (C-6), 138.5 (C-11), 131.5 (C-8), 111.8 (C-5), 107.6 (C-3), 106.6 (C-9), 73.9 (C-12a), 70.9 (C-7), 69.6 (C-12), 32.5 (C-21, C-21a), 30.9 (C-13, C-13a), 30.0–30.3 (C-15–20, C-15a–20a), 26.7 (C-14, C-14a), 23.3 (C-22, C-22a), 14.5 (C-23, C-23a).

HR-MS (ESI(+)): m/z für $[\text{M} + \text{H}]^+ = 1474.2560 \text{ u}$ (berechnet), 1474.2566 u (experimentell).

4,4'-Bis[(*E*)-2-(3,4,5-tris(*n*-hexadecyloxy)phenyl)ethenyl]-2,2'-bipyridin (35)



Unter Argongasatmosphäre wurden in einem Schlenkcolben 20.0 mg **37** (43.8 μmol , 1.0 Äq.) und 87 mg **17a** (0.11 mmol, 2.4 Äq.) in 2.0 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und anschließend ca. 20 mg Kalium-*tert*-butanolat (0.18 mmol, 4 Äq.) als Feststoff hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss und unter Argongasatmosphäre gerührt. Anschließend wurde der Feststoff durch eine Glasfilterfritte abfiltriert und der farblose Filterkuchen mit Tetrahydrofuran und Dichlormethan gewaschen. Die Lösungsmittel des Filtrates wurden unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende gelbe Feststoff in einem Minimum an Dichlormethan aufgelöst. Anschließend wurde Diethylether hinzugegeben und der ausfallende Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und säulenchromatographisch an Kieselgel (Gradient: CH:EE 7:1 + 5 % TEA zu CH:EE 1:1 + 5 % TEA; $R_f = 0.87$ (CH:EE 1:1 + 5 % TEA)) gereinigt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $\text{C}_{122}\text{H}_{212}\text{N}_2\text{O}_6$

Molare Masse: $1803.05 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 45.3 mg (25.1 μmol), 57 %

R_f: 0.87 (CH:EE 1:1 + 5 % TEA)

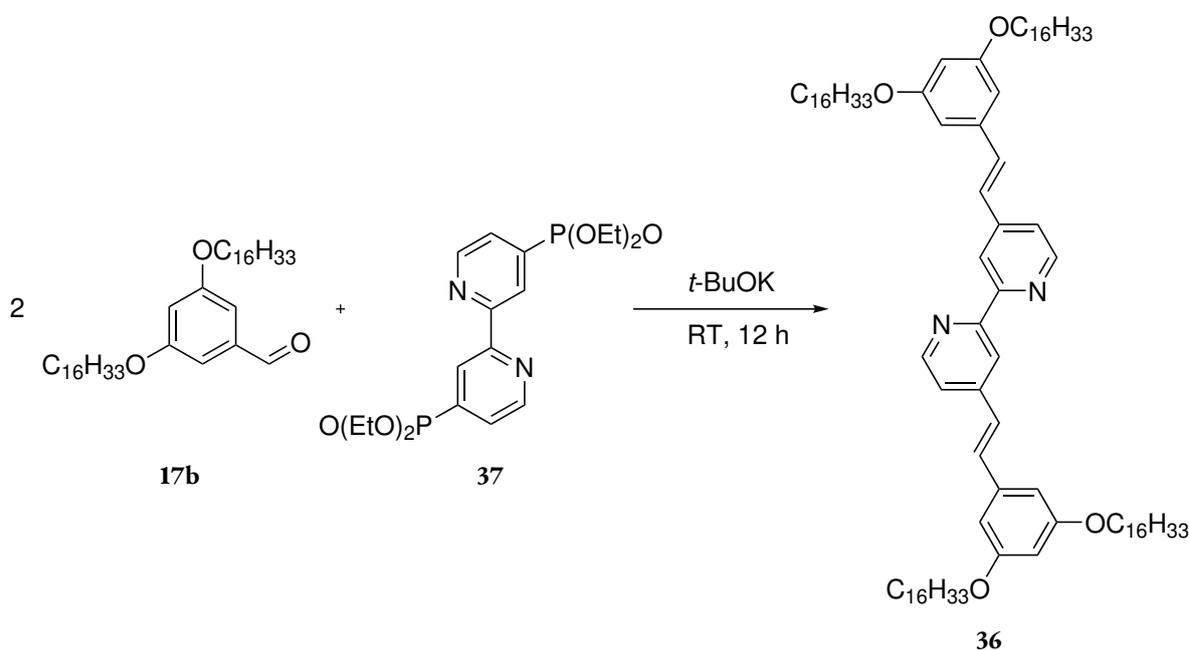
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 8.63 (*d*, ³*J*_{5,6} = 5.2 Hz, 2 H, H-6), 8.61–8.55 (*m*, 2 H, H-3), 7.41 (*dd*, ³*J*_{5,6} = 5.2 Hz, ⁴*J*_{3,5} = 2.0 Hz, 2 H, H-5), 7.38 (*d*, ³*J*_{7,8} = 16.2 Hz, 2 H, H-7), 7.06 (*d*, ³*J*_{7,8} = 16.2 Hz, 2 H, H-8), 6.80 (*s*, 4 H, H-10), 4.03 (*t*, ³*J*_{13,14} = 6.5 Hz, 8 H, H-13), 3.96 (*t*, ³*J*_{13a,14a} = 6.6 Hz, 4 H, H-13a), 1.90–1.77 (*m*, 8 H, H-14), 1.77–1.67 (*m*, 4 H, H-14a), 1.58–1.40 (*m*, 12 H, H-15, H-15a), 1.38–1.16 (*m*, 144 H, H-16–27, H-16a–27a), 1.03–0.83 (*m*, 18 H, H-28, H-28a).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 157.0 (C-2), 154.0 (C-11), 150.1 (C-6), 146.3 (C-4), 139.5 (C-12), 133.9 (C-7), 132.0 (C-9), 125.7 (C-8), 121.3 (C-5), 118.5 (C-3), 105.9 (C-10), 74.0 (C-13), 69.6 (C-13a), 32.5 (C-26, C-26a), 30.4–30.0 (C-14, C-16–25, C-14a, C-16a–25a), 26.7 (C-15, C-15a), 23.3 (C-27, C-27a), 14.5 (C-28, C-28a).

¹H DOSY-NMR (499 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, τ = 169 ms): $D = 4.06 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 12.5 \text{ \AA}$.

HR-MS (ESI(+)*): m/z für $[\text{M} + \text{H}]^+$ = 1803.6452 u (berechnet), 1803.6472 u (experimentell).

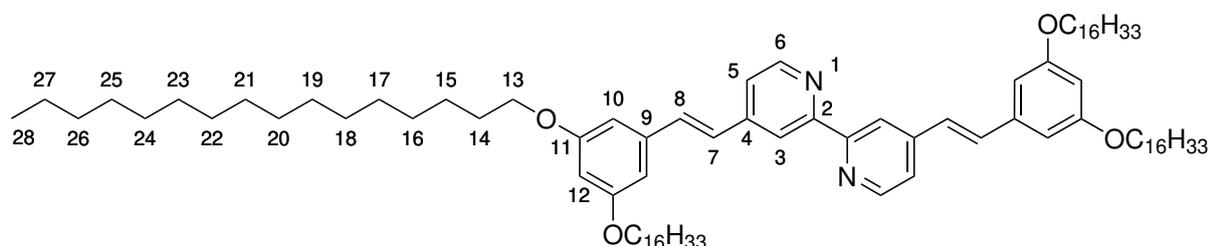
4,4'-Bis[(*E*)-2-(3,5-bis(*n*-hexadecyloxy)phenyl)ethenyl]-2,2'-bipyridin (**36**)



Unter Argongasatmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 200.0 mg **37** (438.2 μmol , 1.0 Äq.) und 617.3 mg **17b** (1.052 mmol, 2.4 Äq.) in 20 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und anschließend ca.

* Es ist kein vollständiges Massenspektrum angegeben, da die Löslichkeit der Verbindung so schlecht war, dass die relevanten Signale nur im Rauschen des Massenspektrums sichtbar waren.

200 mg Kalium-*tert*-butanolat (1.75 mmol, 4 Äq.) als Feststoff hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss und unter Argongasatmosphäre geführt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde auf Celite gezogen und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:EE 9:1 + 5 % TEA; $R_f = 0.56$) gereinigt. Das Produkt konnte als blassgelber Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $C_{90}H_{148}N_2O_4$

Molare Masse: $1322.18 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 417.6 mg (315.8 μmol), 72 %

R_f : 0.56 (CH:EE 9:1 + 5 % TEA)

$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 8.64 (*d*, $^3J_{5,6} = 5.1 \text{ Hz}$, 2 H, H-6), 8.59–8.55 (*m*, 2 H, H-3), 7.42 (*dd*, $^3J_{5,6} = 5.1 \text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, H-5), 7.39 (*d*, $^3J_{7,8} = 16.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-7), 7.15 (*d*, $^3J_{7,8} = 16.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-8), 6.72 (*d*, $^4J_{10,12} = 2.2 \text{ Hz}$, 4 H, H-10), 6.43 (*t*, $^4J_{10,12} = 2.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-12), 3.99 (*t*, $^3J_{13,14} = 6.6 \text{ Hz}$, 8 H, H-13), 1.86–1.73 (*m*, 8 H, H-14), 1.50–1.43 (*m*, 8 H, H-15), 1.43–1.18 (*m*, 96 H, H-16–27), 0.91–0.83 (*m*, 12 H, H-28).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 161.2 (C-11), 157.0 (C-2), 150.1 (C-6), 146.1 (C-4), 138.7 (C-9), 133.8 (C-7), 127.1 (C-8), 121.5 (C-5), 118.7 (C-3), 106.0 (C-10), 102.5 (C-12), 68.8 (C-13), 32.5 (C-26), 30.3–29.9 (C-14, C-16–25), 26.6 (C-15), 23.3 (C-27), 14.5 (C-28).

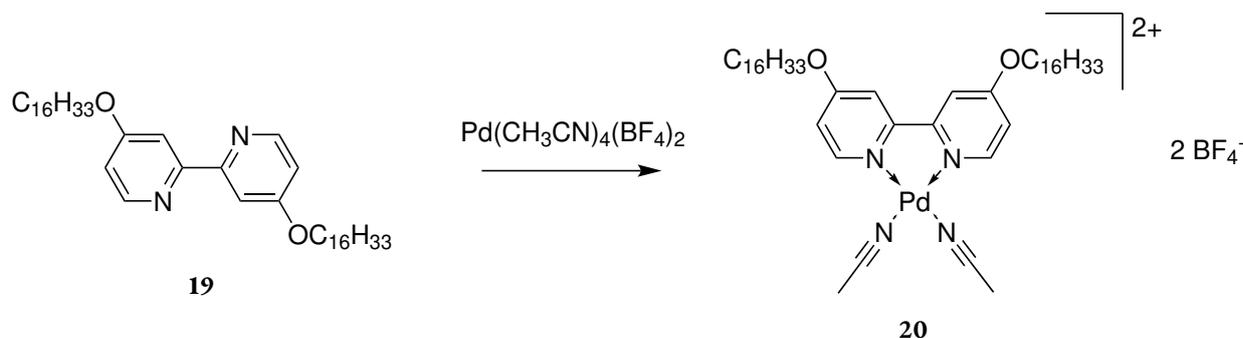
$^1\text{H DOSY-NMR}$ (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, $\tau = 194 \text{ ms}$): $D = 4.54 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_H = 11.2 \text{ \AA}$.

HR-MS (APCI(+)*): m/z für $[\text{M} + \text{H}]^+$ = 1322.1512 u (berechnet), 1322.1541 u (experimentell).

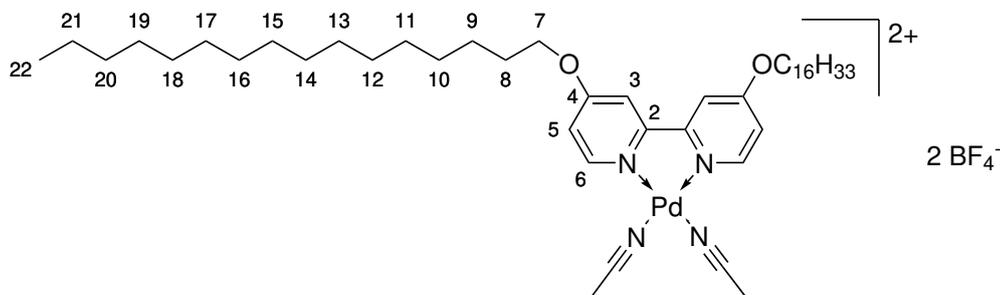
CHNS-Elementaranalyse ($C_{90}H_{148}N_2O_4 \cdot 3/2 t\text{-BuOK}$): berechnet = 79.67 % C, 11.11 % H, 2.01 % N; experimentell = 79.89 % C, 11.09 % H, 1.98 % N.

* Es ist kein vollständiges Massenspektrum angegeben, da die Löslichkeit der Verbindung so schlecht war, dass die relevanten Signale nur im Rauschen des Massenspektrums sichtbar waren.

13.7 Einkernige Komplexe mit den Bipyridin-Liganden

(4,4'-Bis(*n*-hexadecyloxy)-2,2'-bipyridin)palladium(II)tetrafluoroborat (20)

Eine Lösung von 4.00 mg **19** (6.28 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q.}$) in 0.3 mL deuteriertem Dichlormethan wurde zu 2.76 mg Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (6.28 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q.}$) gegeben und die Mischung zur besseren Löslichkeit des Palladiumsalzes mit 0.1 mL deuteriertem Acetonitril versetzt. Die Lösung wurde für zweieinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Volumen mit deuteriertem Dichlormethan auf 0.5 mL aufgefüllt und ein ^1H NMR-Spektrum der Lösung aufgenommen. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



Summenformel: $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$

Molare Masse: $999.18 \text{ g mol}^{-1}$

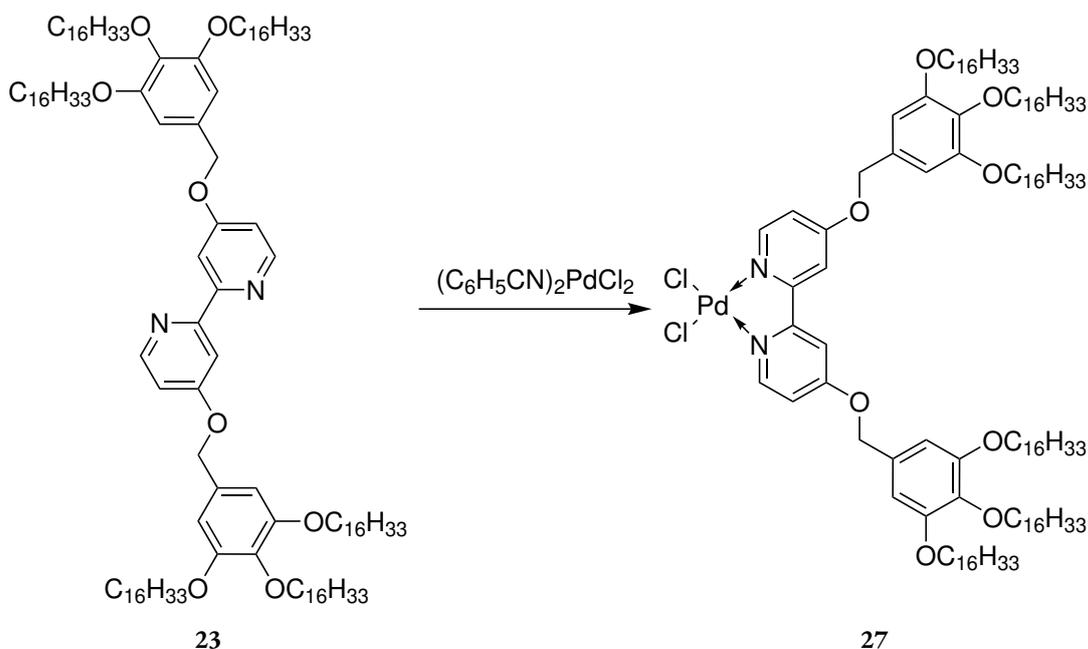
Ausbeute: nicht bestimmt

^1H NMR (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K): δ [ppm] = 8.29 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.9 \text{ Hz}$, H-6)*, 8.19 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.9 \text{ Hz}$, 2 H, H-6), 7.76 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.8 \text{ Hz}$, H-3)*, 7.62 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.8 \text{ Hz}$, 2 H, H-3), 7.28 (*dd*, $^3J_{5,6} = 6.9 \text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 2.8 \text{ Hz}$, H-5)*, 7.10 (*dd*, $^3J_{5,6} = 6.9 \text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 2.8 \text{ Hz}$, 2 H, H-5), 4.28 (*t*,

* Signal eines möglicherweise als Nebenspezies gebildeten [2+1]-Komplexes ($[\text{Pd}(\mathbf{19})_2](\text{BF}_4)_2$). Aus den Integralverhältnissen lässt sich ablesen, dass diese Spezies in 3–4 % Ausbeute entstanden ist.

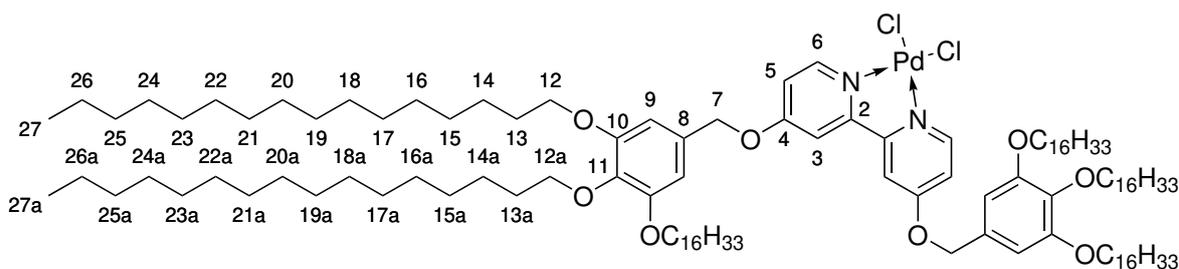
$^3J_{7,8} = 6.5 \text{ Hz, H-7}^*$, 4.23 (*t*, $^3J_{7,8} = 6.5 \text{ Hz, 4 H, H-7}$), 1.96 (*s*, CH_3CN), 1.92 (*s*, 9 H)*, 1.86–1.72 (*m*, 4 H, H-8), 1.57–1.41 (*m*, 4 H, H-9), 1.42–1.22 (*m*, 48 H, H-10–21), 0.90–0.71 (*m*, 6 H, H-22).

(4,4'-Bis[(3,4,5-tris(*n*-hexadecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin)palladium(II)chlorid (27)



Zu einer Lösung von 23.06 mg Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (60.12 μmol , 1.0 Äq.) in 2.3 mL Aceton wurde eine Lösung von 121 mg **23** (66.8 μmol , 1.1 Äq.) in 1.4 mL einer Mischung aus Aceton und Dichlormethan (1:4, v:v) tropfenweise hinzugegeben. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus. Die Suspension wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 8 mL Cyclohexan als Antisolvens hinzugegeben und die Mischung für einen Tag bei 4 °C unter Lichtausschluss gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit 10 mL Cyclohexan gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingedampft, erneut in Dichlormethan aufgenommen und mit Cyclohexan überschichtet. Nach 24 Stunden bei 4 °C wurde erneut filtriert und der Filtrückstand zweimal mit 10 mL Cyclohexan gewaschen. Die gesammelten Filtrückstände wurden im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

* Signal unbekanntes Ursprungs.



Summenformel: $C_{120}H_{212}Cl_2N_2O_8Pd$

Molare Masse: $1988.34 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 115.9 mg (58.29 μmol), 97 %

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 8.82 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.7 \text{ Hz}$, 2 H, H-6), 7.60 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.7 \text{ Hz}$, 2 H, H-3), 6.92 (*dd*, $^3J_{5,6} = 6.7 \text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 2.7 \text{ Hz}$, 2 H, H-5), 6.68 (*s*, 4 H, H-9), 5.23 (*s*, 4 H, H-7), 3.97 (*t*, $^3J_{12,13} = 6.4 \text{ Hz}$, 8 H, H-12), 3.92 (*t*, $^3J_{12a,13a} = 6.6 \text{ Hz}$, 4 H, H-12a), 1.81–1.74 (*m*, 8 H, H-13), 1.74–1.67 (*m*, 4 H, H-13a), 1.51–1.41 (*m*, 12 H, H-14, H-14a), 1.38–1.19 (*m*, 144 H, H-15–26, H-15a–26a), 0.90–0.84 (*m*, 18 H, H-27, H-27a).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 167.8 (C-4), 157.9 (C-2), 154.1 (C-10), 151.7 (C-6), 138.9 (C-11), 129.8 (C-8), 113.0 (C-5), 110.8 (C-3), 106.9 (C-9), 73.9 (C-12a), 72.7 (C-7), 69.7 (C-12), 32.5 (C-25, C-25a), 30.9 (C-13a), 30.4–29.9 (C-13, C-15–24, C-15a–24a), 26.7 (C-14, C-14a), 23.3 (C-26, C-26a), 14.5 (C-27, C-27a).

$^1\text{H DOSY-NMR}$ (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, $\tau = 19 \text{ ms}$): $D = 2.68 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 18.9 \text{ \AA}$.

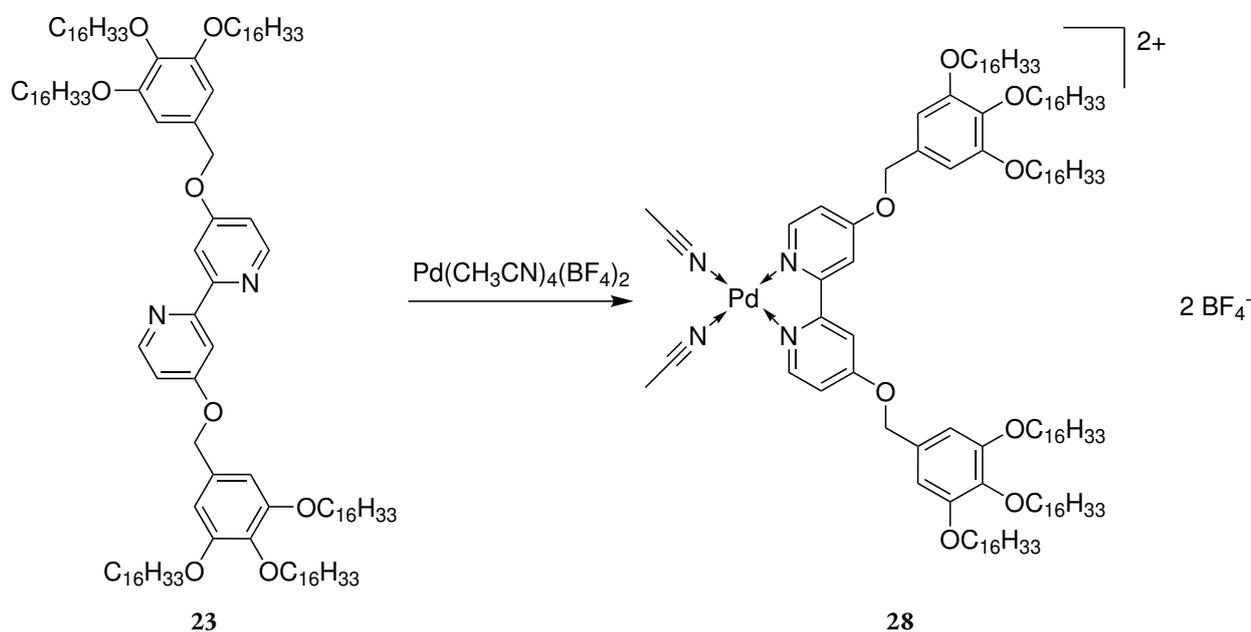
MS (MALDI(+), DCTB): $m/z = 2201.9$ [$\text{M} - \text{Cl} + \text{H} + \text{DCTB}$] $^+$, 2090.7 [$\text{M} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + \text{H}$] $^+$, 2011.7 [$\text{M} - \text{Cl} + \text{HAc}$] $^+$, 1985.1 M^+ , 1916.7 [$\text{M} - \text{Cl}_2$] $^+$ /[$\text{M} - \text{HCl} - \text{Cl}^-$] $^+$, 1489.6*.

HR-MS (MALDI(+), DCTB): m/z für [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ = 2008.4553 u (berechnet), 2008.4576 u (experimentell).

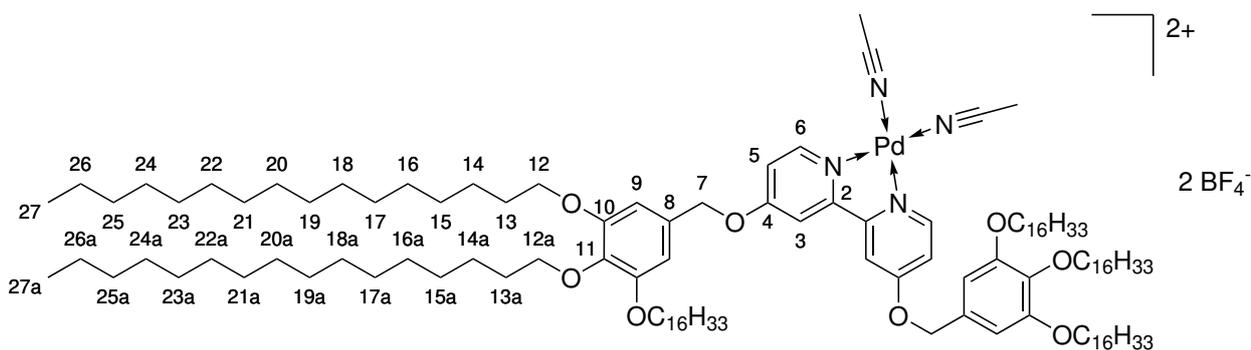
CHNS-Elementaranalyse ($\text{C}_{120}\text{H}_{212}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd} \cdot 2 \text{ C}_6\text{H}_{12}$): berechnet = 73.51 % C, 11.03 % H, 1.30 % N; experimentell = 73.95 % C, 10.94 % H, 1.11 % N.

* Signal unbekanntes Ursprungs.

(4,4'-Bis[(3,4,5-tris(*n*-hexadecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin)palladium(II)tetrafluoroborat (28)



4.00 mg **23** (2.21 μmol , 1.0 Äq.) und 0.98 mg Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (2.2 μmol , 1.0 Äq.) wurden in 0.7 mL einer Mischung aus deuteriertem Dichlormethan und deuteriertem Acetonitril (6:1, v:v) suspendiert. Die Mischung wurde für drei Stunden bei 30 °C gerührt. Anschließend wurden NMR-Spektren der klaren gelben Komplexlösung aufgenommen. Versuche, den Komplex als Feststoff zu isolieren, führten zur Zersetzung. In Lösung konnte die Verbindung für mehrere Tage unter Lichtausschluss bei 4° stabil gelagert werden.



Summenformel: $\text{C}_{120}\text{H}_{212}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{Pd} \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$

Molare Masse: 2173.16 g mol^{-1}

Ausbeute: nicht bestimmt

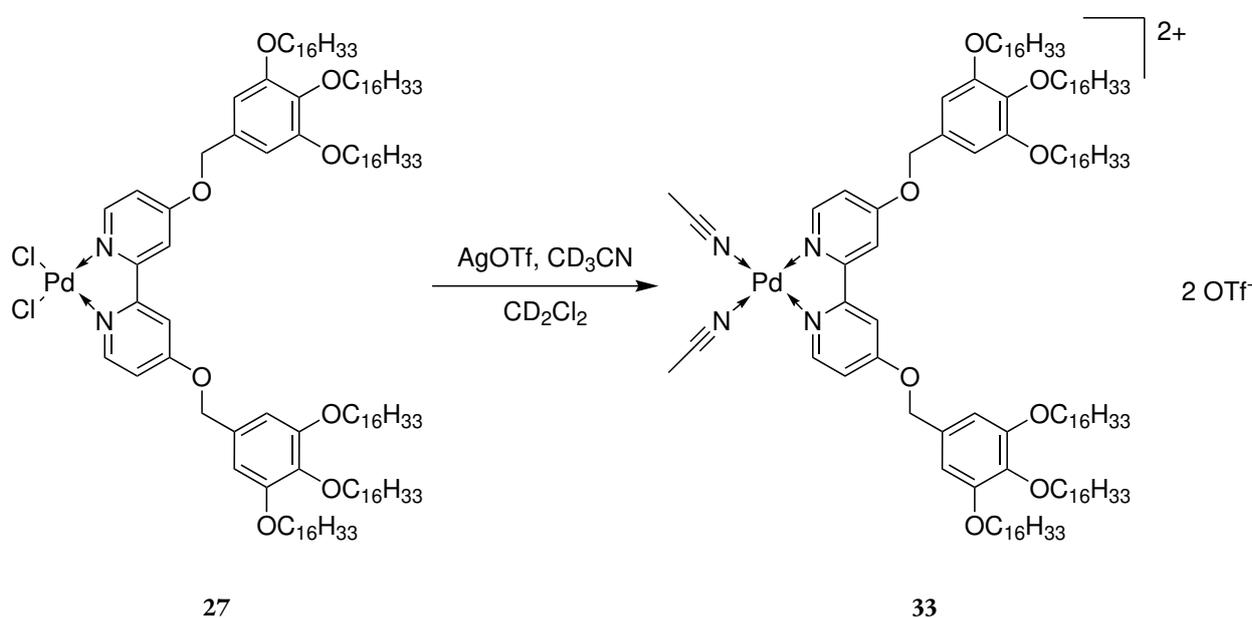
¹H NMR (499 MHz, CD₂Cl₂/CD₃CN, 298 K): δ [ppm] = 8.25 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.9$ Hz, 2 H, H-6), 7.72 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.9$ Hz, 2 H, H-3), 7.24 (*dd*, $^3J_{5,6} = 6.9$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.9$ Hz, 2 H, H-5), 6.65 (*s*, 4 H, H-9), 5.22 (*s*, 4 H, H-7), 3.92 (*t*, $^3J_{12,13} = 6.3$ Hz, 8 H, H-12), 3.87 (*t*, $^3J_{12a,13a} = 6.6$ Hz, 4 H, H-12a), 1.94 (*s*, CH₃CN), 1.85 (*brs*, 29 H)*, 1.77–1.70 (*m*, 8 H, H-13), 1.70–1.63 (*m*, 4 H, H-13a), 1.47–1.37 (*m*, 12 H, H-14, H-14a), 1.35–1.14 (*m*, 144 H, H-15–26, H-15a–26a), 0.87–0.80 (*m*, 18 H, H-27, H-27a).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂/CD₃CN, 298 K): δ [ppm] = 169.6 (C-4), 158.2 (C-2), 153.8 (C-6, C-10), 138.7 (C-11), 129.2 (C-8), 114.8 (C-5), 111.9 (C-3), 106.8 (C-9), 73.6 (C-12a), 73.1 (C-7), 69.4 (C-12), 32.2 (C-25, C-25a), 30.6 (C-13a), 30.0–29.6 (C-13, C-15–24, C-15a–24a), 26.4 (C-14, C-14a), 22.9 (C-26, C-26a), 14.1 (C-27, C-27a).

¹H DOSY-NMR (499 MHz, CD₂Cl₂/CD₃CN, 298 K, $\tau = 14$ ms): $D = 2.72 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_H = 18.8 \text{ \AA}$.

MS (MALDI(+), DCTB): $m/z = 2202.4$ [**23** + Pd + HCl + DCTB]⁺, 1915.5 [**23** + Pd]⁺, 1975.4 [**23** + Pd + F + CH₃CN]⁺.

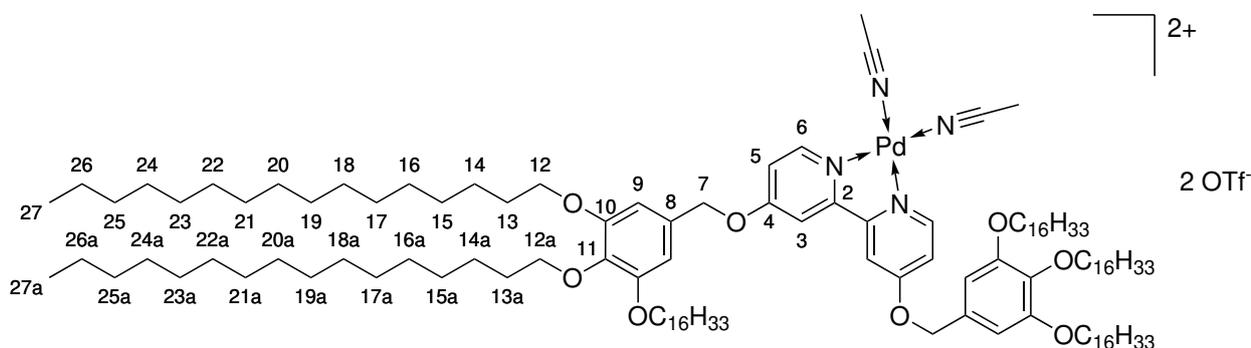
(4,4'-Bis[(3,4,5-tris(*n*-hexadecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin)palladium(II)triflat (**33**)



8.76 mg **27** (4.41 μmol , 1.0 Äq.) und 3.38 mg Silber(I)triflat (8.82 μmol , 2.0 Äq.) wurden in 2.5 mL deuteriertem Dichlormethan suspendiert und für eine Stunde bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und ein ¹H NMR-Spektrum der klaren gelben

* Signal unbekanntes Ursprungs.

Komplexlösung aufgenommen. Versuche, den Komplex als Feststoff zu isolieren, führten zur Zersetzung. Auch in Lösung war der Komplex nicht stabil und zerfiel innerhalb weniger Tage vollständig (vgl. Abschnitt 5.4.3).



Summenformel: $C_{122}H_{212}F_6N_2O_{14}PdS_2 \cdot 2 CD_3CN$

Molare Masse: $2303.71 \text{ g mol}^{-1}$

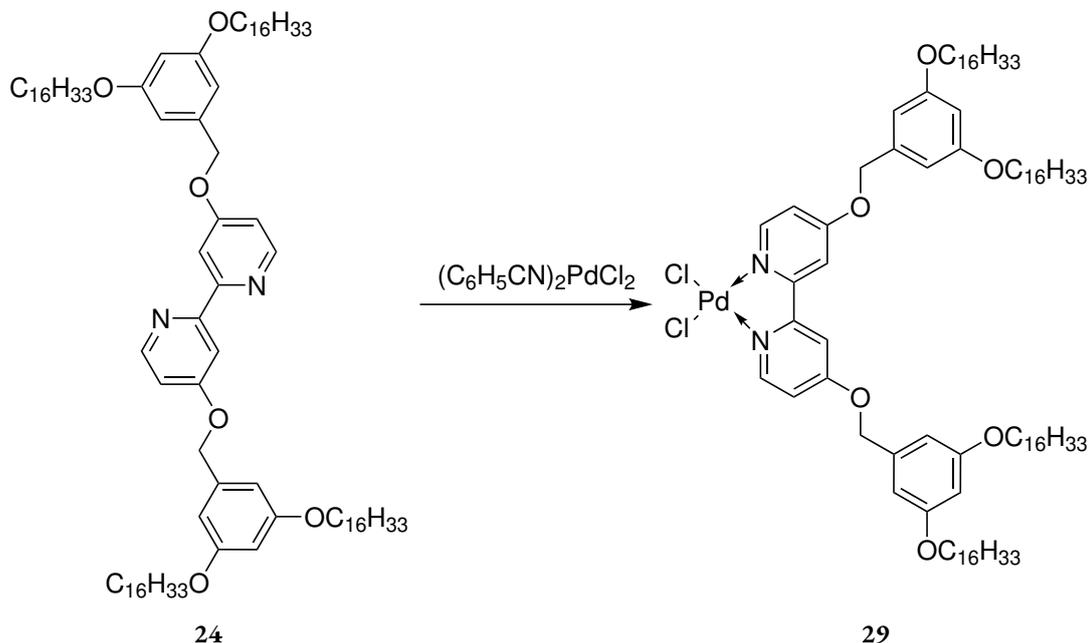
Ausbeute: nicht bestimmt

1H NMR (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 8.01 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.9$ Hz, 2 H, H-6), 7.62 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.7$ Hz, 2 H, H-3), 7.16 (*dd*, $^3J_{5,6} = 6.9$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.7$ Hz, 2 H, H-5), 6.64 (*s*, 4 H, H-9), 5.20 (*s*, 4 H, H-7), 3.97–3.92 (*m*, 12 H, H-12, H-12a), 1.82–1.75 (*m*, 8 H, H-13), 1.75–1.69 (*m*, 4 H, H-13a), 1.50–1.42 (*m*, 12 H, H-14, H-14a), 1.38–1.19 (*m*, 144 H, H-15–26, H-15a–26a), 0.90–0.86 (*m*, 18 H, H-27, H-27a).

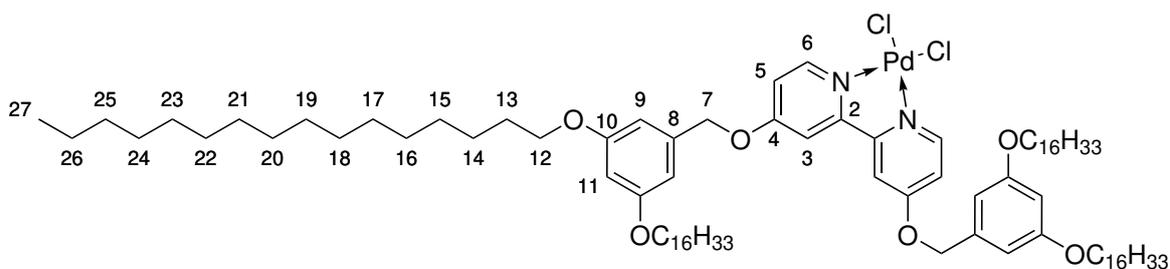
$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 169.5 (C-4), 154.2 (C-2), 113.3 (C-8), 106.7 (C-9), 74.1 (C-12a), 73.3 (C-7), 69.8 (C-12), 32.5 (C-25, C-25a), 31.0 (C-13a), 30.9 (C-13), 30.4–30.0 (C-15–24, C-15a–24a), 26.8 (C-14a), 26.7 (C-14), 23.3 (C-26, C-26a), 14.5 (C-27, C-27a).*

^{19}F NMR (470 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 78.17 (*s*).

* Die quartären Kohlenstoffatome waren aufgrund der geringen Konzentration der Probe im $^{13}C\{^1H\}$ NMR-Spektrum nicht sichtbar.

(4,4'-Bis[(3,5-bis(*n*-hexadecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin)palladium(II)chlorid (29)

4.00 mg **24** (3.01 μmol , 1.0 Äq.) und 1.15 mg Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (3.01 μmol , 1.0 Äq.) wurden in 0.9 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst. Die klare gelbe Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ein ^1H NMR-Spektrum der Komplexlösung aufgenommen. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



Summenformel: $\text{C}_{88}\text{H}_{148}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}$

Molare Masse: $1507.48 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: nicht bestimmt

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 8.96 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.8 \text{ Hz}$, 2 H, H-6), 7.71–7.65 (*m*, 4 H)*, 7.65–7.60 (*m*, 2 H)*, 7.52 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.8 \text{ Hz}$, 2 H, H-3), 7.51–7.46 (*m*, 4 H)*, 6.99 (*dd*, $^3J_{5,6} = 6.8 \text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 2.8 \text{ Hz}$, 2 H, H-5), 6.56 (*d*, $^4J_{9,11} = 2.2 \text{ Hz}$, 4 H, H-9), 6.44 (*t*, $^4J_{9,11} = 2.2 \text{ Hz}$, 2 H,

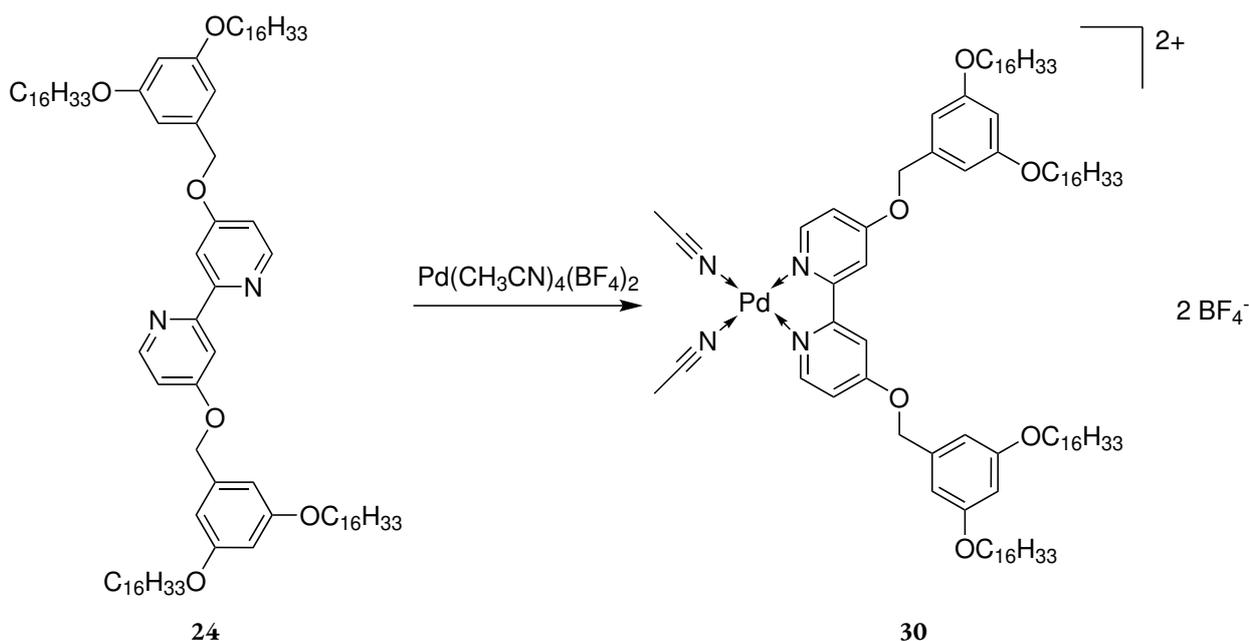
* Fremdsignal: Benzonitrilprotonen.

H-11), 5.22 (*s*, 4 H, H-7), 3.94 (*t*, $^3J_{12,13} = 6.6$ Hz, 8 H, H-12), 1.80–1.70 (*m*, 8 H, H-13), 1.47–1.39 (*m*, 8 H, H-14), 1.39–1.16 (*m*, 96 H, H-15–26), 0.92–0.80 (*m*, 9 H, H-27).

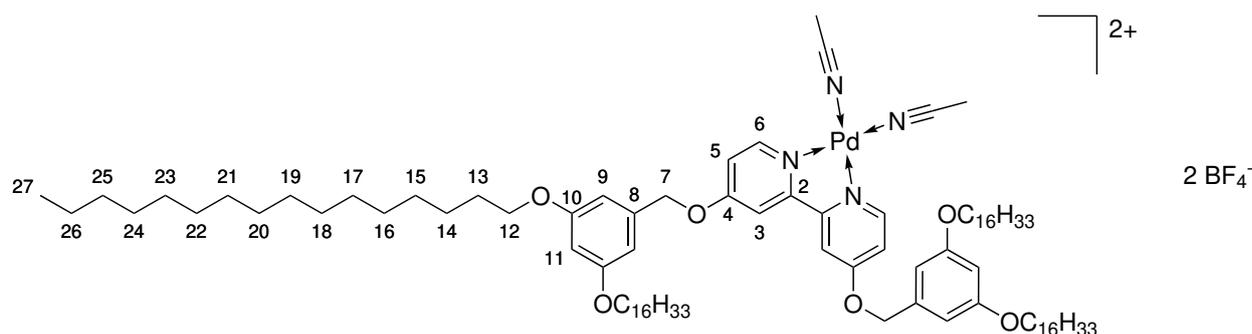
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 167.8 (C-4), 161.4 (C-10), 157.9 (C-2), 152.2 (C-6), 136.9 (C-8), 133.3*, 132.7*, 129.7*, 119.3*, 113.0*, 112.8 (C-5), 110.8 (C-3), 106.5 (C-9), 101.8 (C-11), 72.2 (C-7), 68.8 (C-12), 32.5 (C-25), 30.3–29.8 (C-13, C-15–24), 26.6 (C-14), 23.3 (C-26), 14.5 (C-27).

HR-MS (ESI(+)): m/z für $[\text{M} + \text{Na}]^+ = 1529.9653$ u (berechnet), 1529.9672 u (experimentell).

(4,4'-Bis[(3,5-bis(*n*-hexadecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin)palladium(II)tetrafluoroborat (30)



32.00 mg 24 (24.06 μmol , 1.0 \AA q.) und 10.69 mg Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (24.06 μmol , 1.0 \AA q.) wurden in 2.0 mL einer Mischung aus deuteriertem Dichlormethan und deuteriertem Acetonitril (9:1, v:v) suspendiert. Die Suspension wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis sich die Feststoffe vollständig gelöst hatten. Anschließend wurde ein ^1H NMR-Spektrum der klaren gelben Komplexlösung aufgenommen. Da der Komplex nur in Lösung hinreichend stabil ist, wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



Summenformel: $C_{88}H_{148}B_2F_8N_2O_6Pd \cdot 2 CH_3CN$

Molare Masse: $1692.29 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: nicht bestimmt

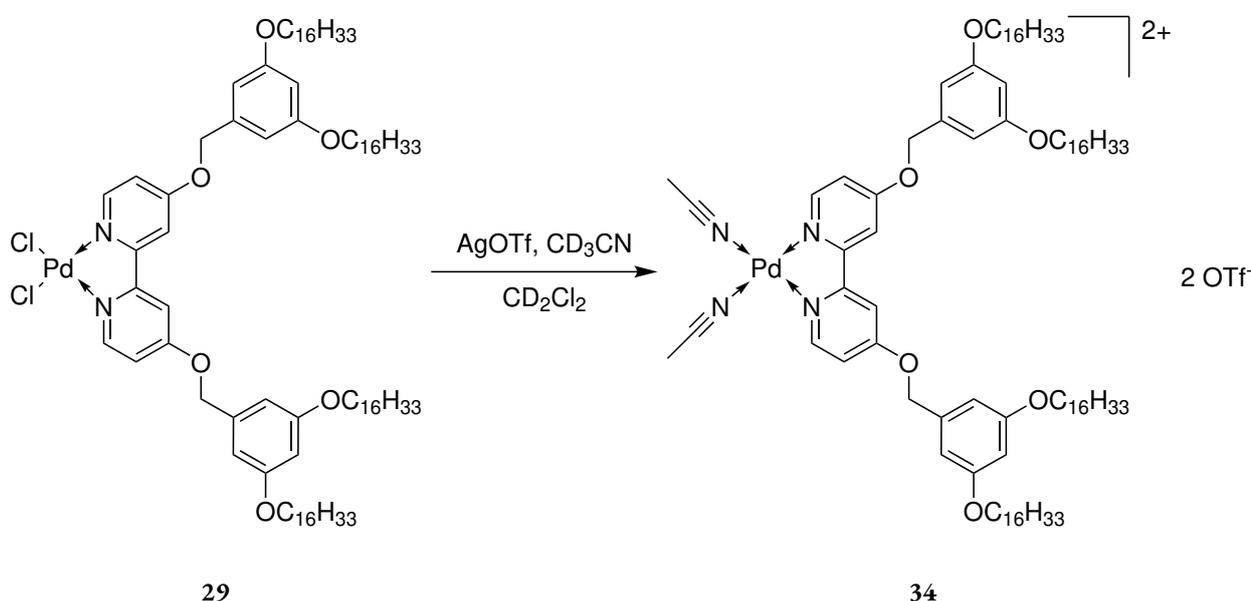
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2/CD_3CN , 298 K): δ [ppm] = 8.34 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.9 \text{ Hz}$, 2 H, H-6), 7.73 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.9 \text{ Hz}$, 2 H, H-3), 7.27 (*dd*, $^3J_{5,6} = 6.9 \text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 2.9 \text{ Hz}$, 2 H, H-5), 6.55 (*d*, $^4J_{9,11} = 2.2 \text{ Hz}$, 4 H, H-9), 6.39 (*t*, $^4J_{9,11} = 2.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-11), 5.26 (*s*, 4 H, H-7), 3.90 (*t*, $^3J_{12,13} = 6.6 \text{ Hz}$, 8 H, H-12), 1.97 (*s*, CH_3CN), 1.78–1.70 (*m*, 8 H, H-13), 1.67 (*s*, 6 H, CH_3CN), 1.46–1.36 (*m*, 8 H, H-14), 1.35–1.20 (*m*, 96 H, H-15–26), 0.92–0.83 (*m*, 12 H, H-27).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2/CD_3CN , 298 K): δ [ppm] = 169.7 (C-4), 161.3 (C-10), 158.0 (C-2), 154.1 (C-6), 136.3 (C-8), 117.1 (CH_3CN), 115.8 (C-5), 112.0 (C-3), 106.3 (C-9), 102.0 (C-11), 72.8 (C-7), 68.8 (C-12), 32.4 (C-25), 30.2–29.8 (C-13, C-15–24), 26.6 (C-14), 23.2 (C-26), 14.4 (C-27).

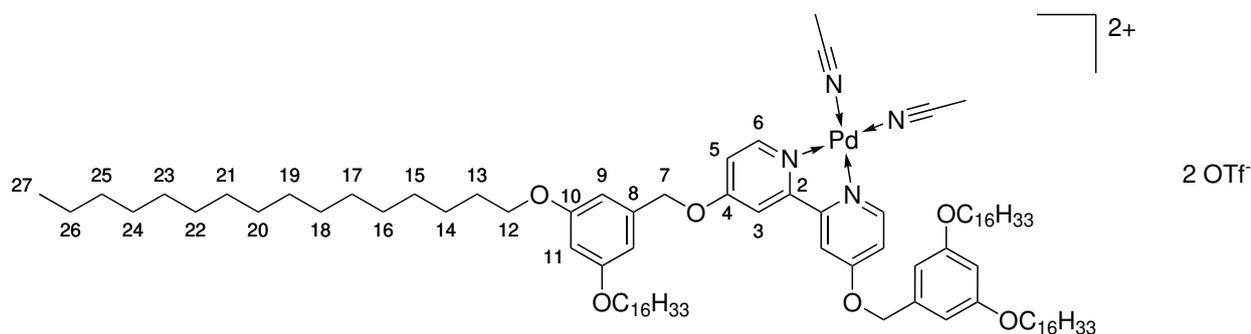
$^1\text{H DOSY-NMR}$ (499 MHz, CD_2Cl_2/CD_3CN , 298 K, $\tau = 194 \text{ ms}$): $D = 3.92 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_H = 13.0 \text{ \AA}$.

MS (ESI(+)): $m/z = 1536.079 [2\mathbf{4} + Pd + 2 CH_3CN + F]^+$, $1513.029 [2\mathbf{4} + Pd + 2 CH_3CN]^+$, $758.545 [2\mathbf{4} + Pd]^{2+}$.

HR-MS (ESI(+)): m/z für $[2\mathbf{4} + Pd]^{2+} = 758.5460 \text{ u}$ (berechnet), 758.5435 u (experimentell).

(4,4'-Bis[(3,5-bis(*n*-hexadecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin)palladium(II)triflat (34)

11.33 mg **29** (7.516 μmol , 1.0 Äq.) und 2.70 mg Silber(I)triflat (10.5 μmol , 1.4 Äq.) wurden in 1.0 mL einer Mischung aus deuteriertem Dichlormethan und deuteriertem Acetonitril (8:1, v:v) suspendiert und für 17 Stunden unter Lichtausschluss bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und ein ^1H NMR-Spektrum der zunächst klaren gelblichen Lösung aufgenommen. Da dies nur ca. 50 % Umsatz zeigte, wurde die NMR-Lösung erneut mit der gleichen Menge Silber(I)tetrafluoroborat für vier Stunden bei 30 °C umgesetzt. Eine erneute ^1H NMR-spektroskopische Untersuchung der filtrierten Lösung zeigte vollständigen Umsatz. Das Produkt ist nicht lange stabil: Aus der Lösung fällt auch nach mehrmaliger Filtration innerhalb weniger Stunden weißer bis hellgrauer Feststoff aus.



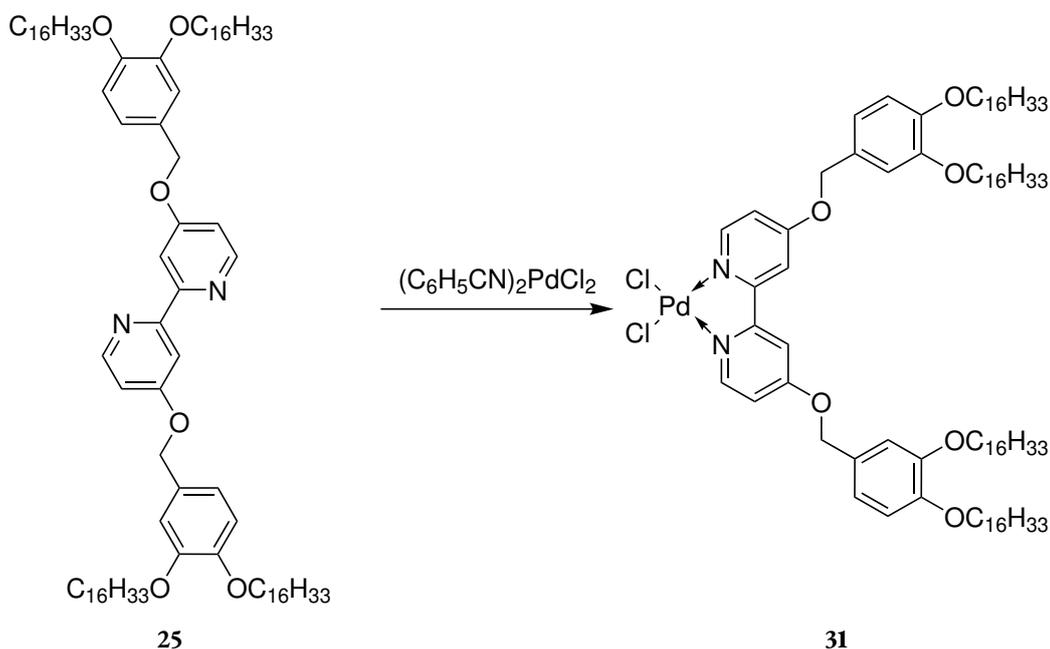
Summenformel: $\text{C}_{90}\text{H}_{148}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_{12}\text{PdS}_2 \cdot 2 \text{ CD}_3\text{CN}$

Molare Masse: $1822.85 \text{ g mol}^{-1}$

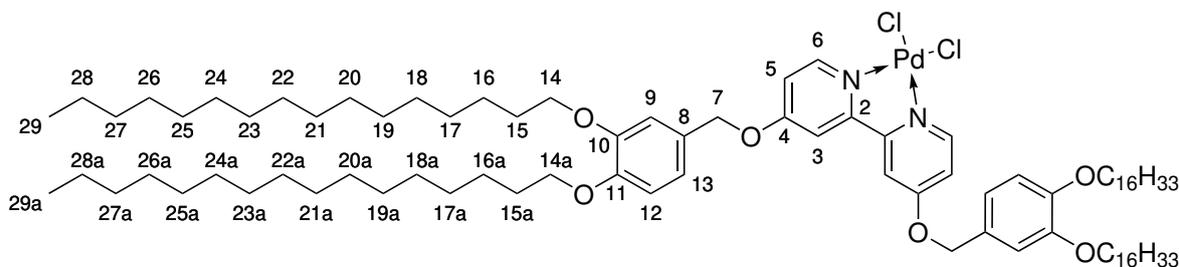
Ausbeute: nicht bestimmt

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/CD₃CN, 298 K): δ [ppm] = 8.38 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.9$ Hz, 2 H, H-6), 7.83 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.8$ Hz, 2 H, H-3), 7.68–7.65 (*m*, 4 H)*, 7.65–7.59 (*m*, 2 H)*, 7.51–7.46 (*m*, 4 H)*, 7.32 (*dd*, $^3J_{5,6} = 6.9$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.8$ Hz, 2 H, H-5), 6.57 (*d*, $^4J_{9,11} = 2.2$ Hz, 4 H, H-9), 6.39 (*t*, $^4J_{9,11} = 2.2$ Hz, 2 H, H-11), 5.28 (*s*, 4 H, H-7), 3.90 (*t*, $^3J_{12,13} = 6.6$ Hz, 8 H, H-12), 1.77–1.67 (*m*, 8 H, H-13), 1.46–1.35 (*m*, 8 H, H-14), 1.35–1.12 (*m*, 96 H, H-15–26), 0.91–0.79 (*m*, 12 H, H-27).

(4,4'-Bis[(3,4-bis(*n*-hexadecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin)palladium(II)chlorid (31)



2.00 mg **25** (1.50 μ mol, 1.0 Äq.) und 0.58 mg Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (1.5 μ mol, 1.0 Äq.) wurden in 0.6 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst. Die orangefarbene Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden NMR-Spektren der Komplexlösung aufgenommen. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



Summenformel: C₈₈H₁₄₈Cl₂N₂O₆Pd

* Fremdsignal: Benzonitrilprotonen aus der Vorstufe **29**.

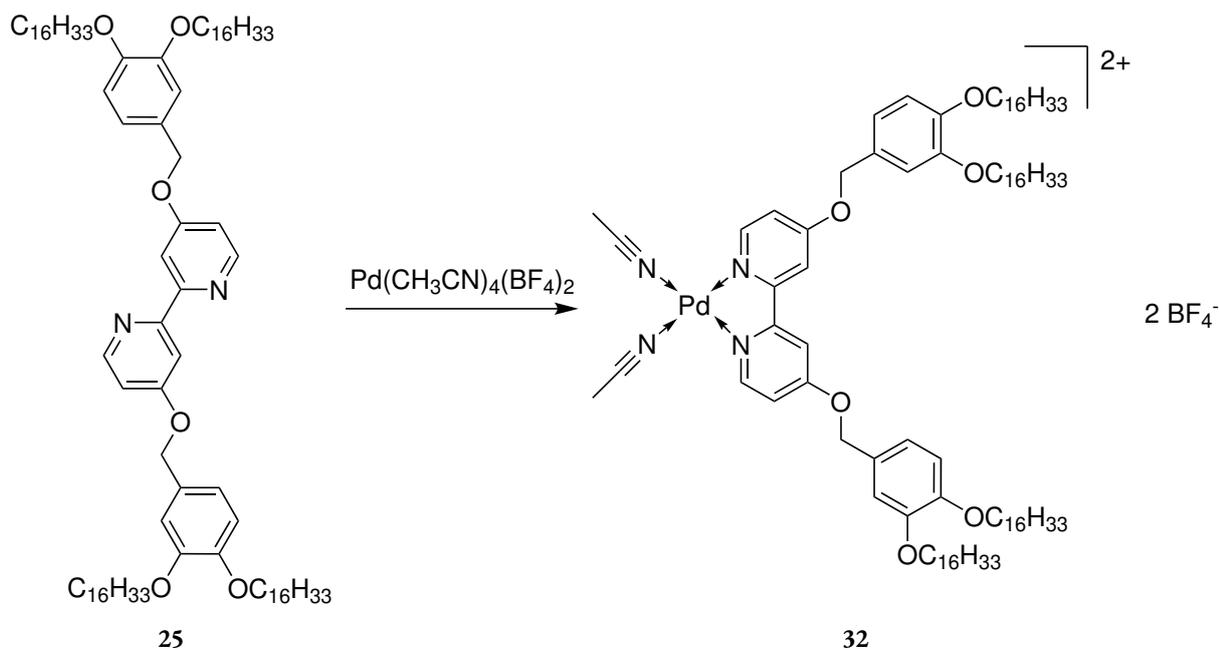
Molare Masse: 1507.48 g mol⁻¹

Ausbeute: nicht bestimmt

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 9.04 (*d*, ³*J*_{5,6} = 6.7 Hz, 2 H, H-6), 7.70–7.65 (*m*, 4 H)*, 7.65–7.59 (*m*, 2 H)*, 7.52–7.47 (*m*, 4 H)*, 7.47 (*d*, ⁴*J*_{3,5} = 2.7 Hz, 2 H, H-3), 7.04 (*dd*, ³*J*_{5,6} = 6.8 Hz, ⁴*J*_{3,5} = 2.7 Hz, 2 H, H-5), 6.99–6.94 (*m*, 4 H, H-9, H-13), 6.90 (*d*, ³*J*_{12,13} = 8.7 Hz, 2 H, H-12), 5.18 (*s*, 4 H, H-7), 3.99–3.94 (*m*, 8 H, H-14, H-14a), 1.84–1.74 (*m*, 8 H, H-15, H-15a), 1.50–1.42 (*m*, 8 H, H-16, H-16a), 1.39–1.19 (*m*, 96 H, H-17–28, H-17a–28a), 0.95–0.83 (*m*, 12 H, H-29, H-29a).

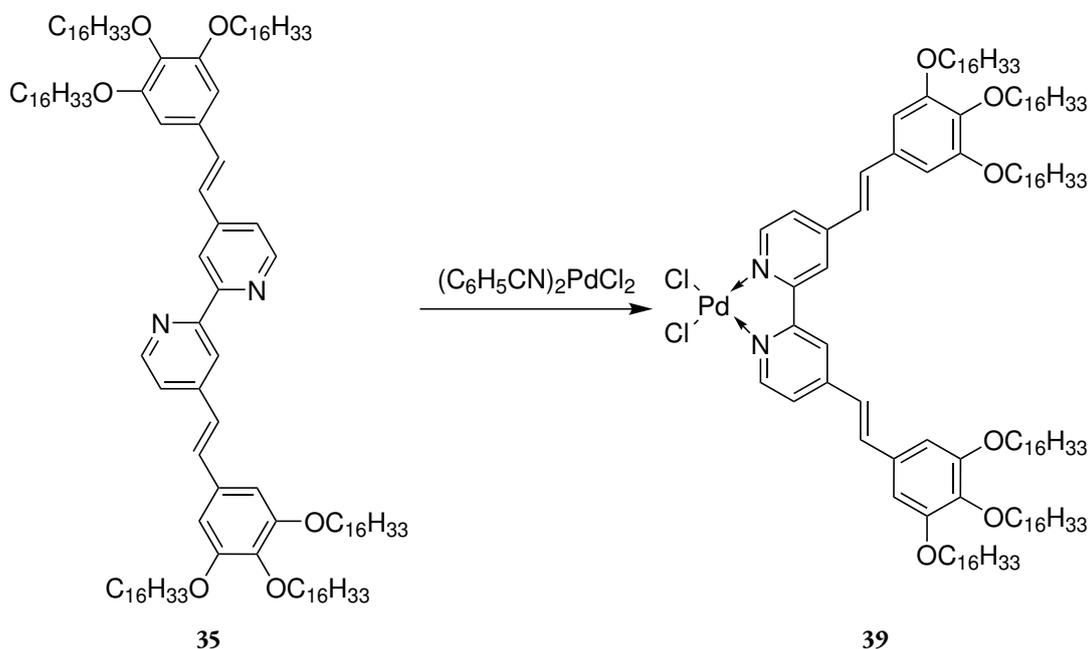
¹H DOSY-NMR (499 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, τ = 119 ms): D = 3.61 · 10⁻¹⁰ m² s⁻¹, r_H = 15.0 Å.

(4,4'-Bis[(3,4-bis(*n*-hexadecyloxy)phenyl)methoxy]-2,2'-bipyridin)palladium(II)tetrafluoroborat (32)

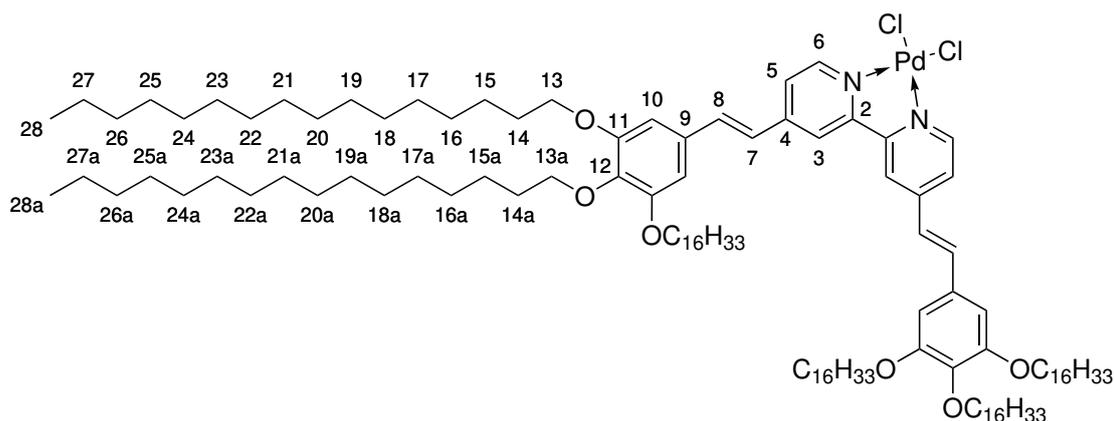


In 1.0 mL einer Mischung aus deuteriertem Dichlormethan und deuteriertem Acetonitril (9:1, v:v) wurden 6.00 mg **25** (4.51 μmol , 1.0 Äq.) und 2.00 mg Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (4.51 μmol , 1.0 Äq.) suspendiert. Die Suspension wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis sich die Feststoffe vollständig gelöst hatten. Anschließend wurde ein ¹H NMR-Spektrum der klaren gelben Komplexlösung aufgenommen. Der mutmaßlich gebildete Komplex ist instabil und zerfällt, so dass keine aussagekräftigen analytischen Daten erhalten werden konnten (vgl. ¹H NMR-Spektrum in Abbildung E.72).

* Fremdsignal: Benzonitrilprotonen.

(4,4'-Bis[(*E*)-2-(3,4,5-tris(*n*-hexadecyloxy)phenyl)ethenyl]-2,2'-bipyridin)-palladium(II)chlorid (39)

4.00 mg **35** (2.22 μmol , 1.0 Äq.) und 0.85 mg Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (2.2 μmol , 1.0 Äq.) wurden in 1.2 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst. Die blutrote Lösung wurde einmal vorsichtig bei tiefen Temperaturen mit Argon entgast (freeze-pump-thaw) und für 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden NMR-Spektren der Komplexlösung aufgenommen. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



Summenformel: C₁₂₂H₂₁₂Cl₂N₂O₆Pd

Molare Masse: 1980.37 g mol⁻¹

Ausbeute: nicht bestimmt

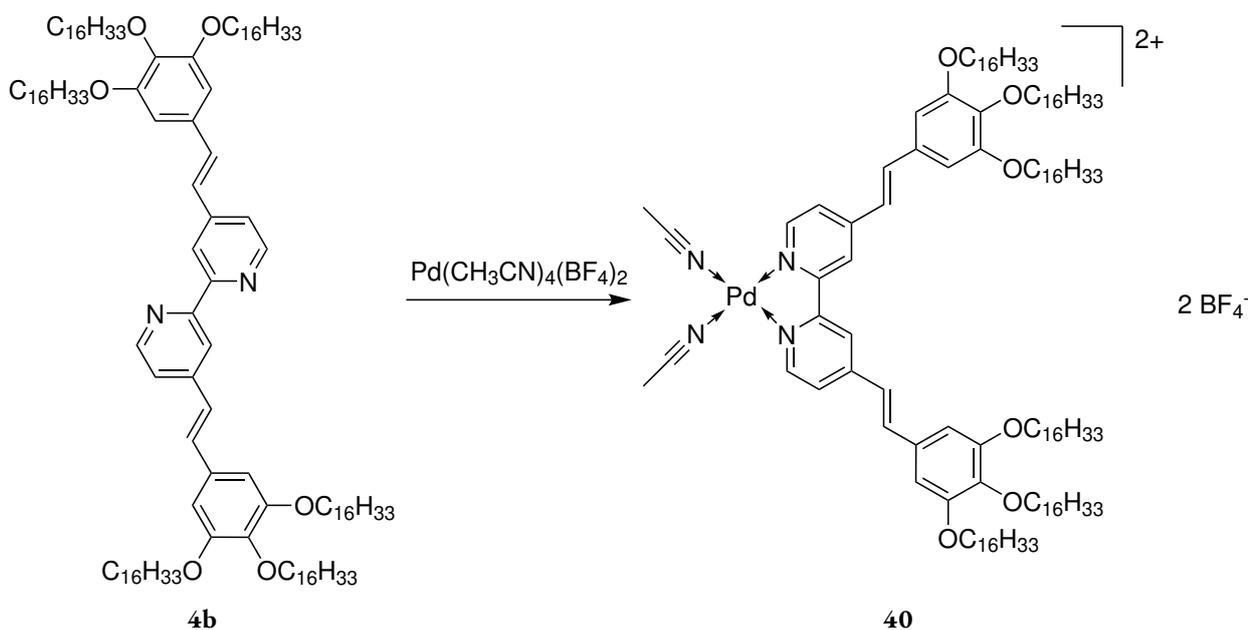
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 9.18 – 9.12 (*m*, 2 H, H-6), 8.12–8.07 (*m*, 2 H, H-3), 7.69–7.65 (*m*, 4 H)*, 7.65–7.60 (*m*, 2 H)*, 7.55–7.47 (*m*, 8 H, H-5, H-7)[†], 7.06 (*d*, $^3J_{7,8} = 16.1$ Hz, 2 H, H-8), 6.86 (*s*, 4 H, H-10), 4.04 (*t*, $^3J_{13,14} = 6.4$ Hz, 8 H, H-13), 3.99 (*t*, $^3J_{13a,14a} = 6.5$ Hz, 4 H, H-13a), 1.88–1.79 (*m*, 8 H, H-14), 1.78–1.68 (*m*, 4 H, H-14a), 1.56–1.44 (*m*, 12 H, H-15, H-15a), 1.42–1.18 (*m*, 144 H, H-16–27, H-16a–27a), 0.92–0.81 (*m*, 18 H, H-28, H-28a).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 156.9 (C-2), 154.1 (C-11), 150.8 (C-6), 149.7 (C-4), 140.8 (C-12), 138.7 (C-7), 133.3*, 132.7*, 130.8 (C-9), 129.7*, 123.3 (C-5), 122.9 (C-8), 119.4 (C-3), 113.0*, 106.6 (C-10), 74.1 (C-13), 69.8 (C-13a), 32.5 (C-26), 31.0 (C-26a), 30.4–30.0 (C-14, C-16–25, C-14a, C-16a–25a), 26.8 (C-15/C-15a)[‡], 26.7 (C-15/C-15a)[‡], 23.3 (C-27, C-27a), 14.5 (C-28, C-28a).

$^1\text{H DOSY-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, $\tau = 294$ ms): $D = 4.82 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 10.5 \text{ \AA}$.

MS (MALDI(+), DCTB): $m/z = 2016.6$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, 2000.6 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1907.6 $[\text{M} - \text{Cl}_2]^+$.

(4,4'-Bis[(*E*)-2-(3,4,5-tris(*n*-hexadecyloxy)phenyl)ethenyl]-2,2'-bipyridin)-palladium(II)tetrafluoroborat (40)



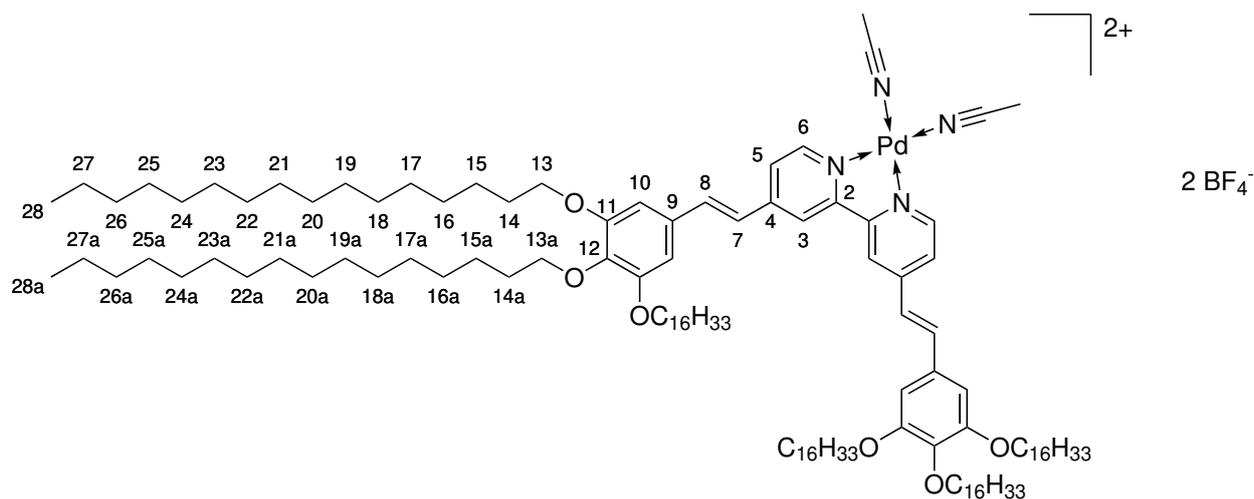
2.10 mg **35** (1.16 μmol , 1.0 \AA q.) und 0.52 mg Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat (1.2 μmol , 1.0 \AA q.) wurden in 1.0 mL deuteriertem Dichlormethan suspendiert. Durch Zugabe von 0.1 mL deuteriertem Acetonitril, um die Löslichkeit des Palladiumsalzes zu beschleunigen, veränderte sich die Farbe der

* Fremdsignal: Benzonitrilprotonen.

[†] H-5 und H-7 überlagern mit Signalen der Benzonitrilprotonen.

[‡] Eine exakte Zuordnung ist nicht möglich.

Lösung innerhalb weniger Sekunden von blassgelb über orange bis ins Rötliche. Nach wenigen Minuten konnte das Ausfallen eines dunklen Feststoffes beobachtet werden, der sich nicht mehr lösen ließ. Ein ^1H NMR-Spektrum der frisch filtrierten Suspension zeigte keine definierten Signale im aromatischen Bereich (vgl. ^1H NMR-Spektrum in Abbildung E.75). Es liegt die Vermutung nahe, dass der gebildete Palladiumkomplex unlöslich ist. Weitere Versuche zur Analytik blieben erfolglos.

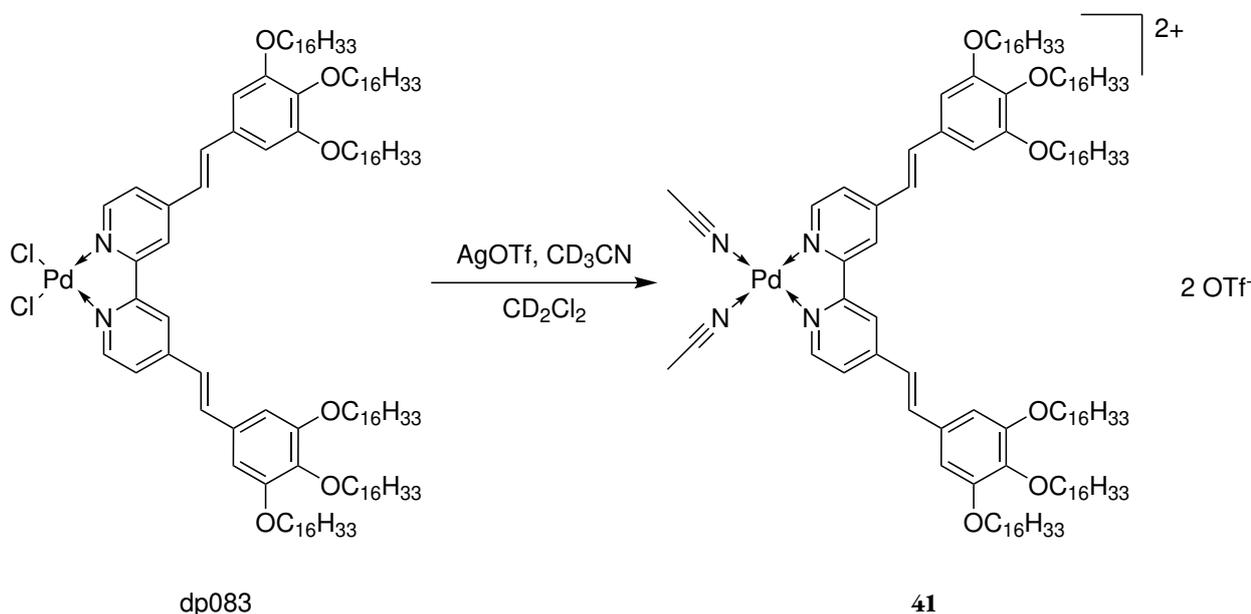


Summenformel: $\text{C}_{122}\text{H}_{212}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$

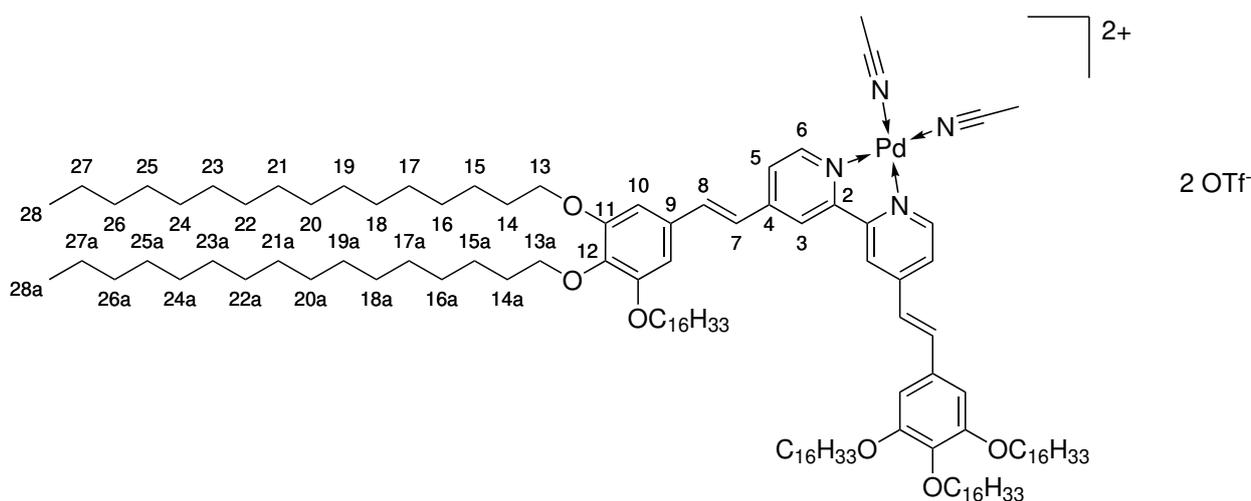
Molare Masse: $2165.18 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: nicht bestimmt

(4,4'-Bis[(*E*)-2-(3,4,5-tris(*n*-hexadecyloxy)phenyl)ethenyl]-2,2'-bipyridin)-palladium(II)triflat (41)



4.00 mg **39** (2.02 μmol , 1.0 Äq.) und 2.08 mg Silber(I)triflat (8.08 μmol , 4 Äq.) wurden in 0.6 mL einer Mischung aus deuteriertem Dichlormethan und deuteriertem Acetonitril (5:1, v:v) suspendiert. Die Suspension wurde für 45 Minuten unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur langsam gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und ein ^1H NMR-Spektrum der roten Komplexlösung aufgenommen. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



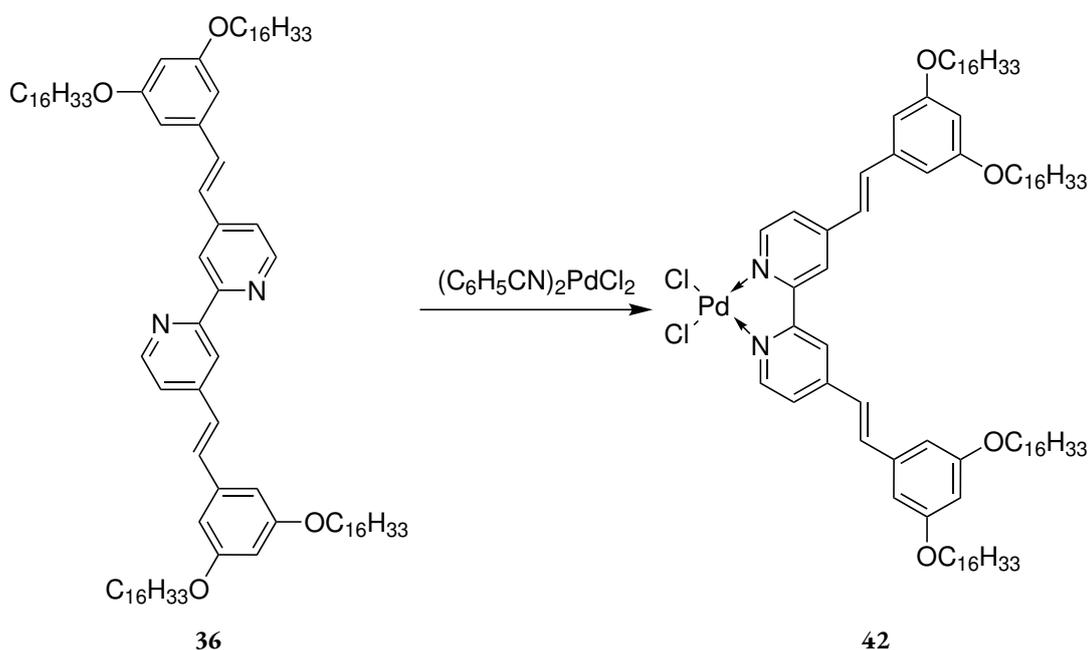
Summenformel: $\text{C}_{124}\text{H}_{212}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_{12}\text{PdS}_2 \cdot 2 \text{CD}_3\text{CN}$

Molare Masse: $2295.74 \text{ g mol}^{-1}$

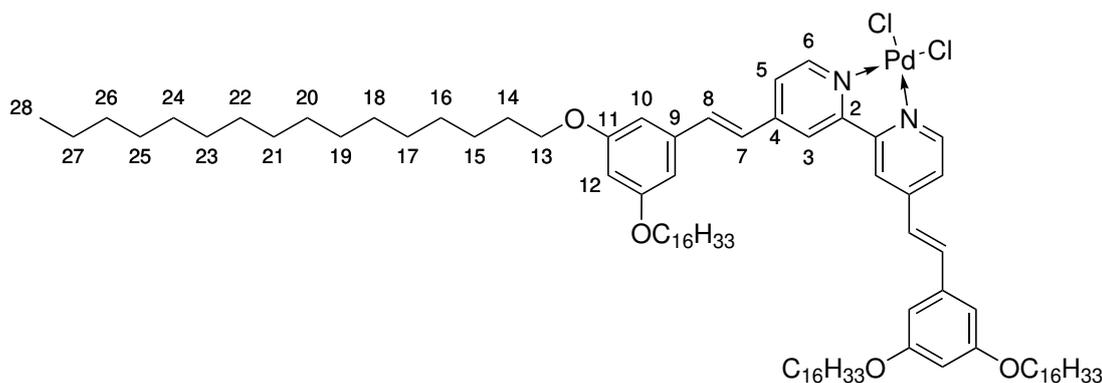
Ausbeute: nicht bestimmt

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K): δ [ppm] = 8.49 (*brs*, 2 H, H-3), 8.19 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.4$ Hz, 2 H, H-6), 7.60 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.4$ Hz, 2 H, H-5), 7.52 (*d*, $^3J_{7,8} = 16.1$ Hz, 2 H, H-7), 7.06 (*d*, $^3J_{7,8} = 16.1$ Hz, 2 H, H-8), 6.83 (*s*, 4 H, H-10), 3.96 (*t*, $^3J_{13a,14a} = 6.4$ Hz, 4 H, H-13a), 3.93 (*t*, $^3J_{13,14} = 6.4$ Hz, 8 H, H-13), 1.97–1.91 (*m*, 8 H, H-14), 1.83–1.66 (*m*, 4 H, H-14a), 1.63–1.53 (*m*, 4 H, H-15a), 1.52–1.41 (*m*, 8 H, H-15), 1.40–1.15 (*m*, 144 H, H-16–27, H-16a–27a), 0.93–0.82 (*m*, 18 H, H-28, H-28a).

(4,4'-Bis[(*E*)-2-(3,5-bis(*n*-hexadecyloxy)phenyl)ethenyl]-2,2'-bipyridin)-palladium(II)chlorid (42)



2.00 mg **36** (1.50 μmol , 1.0 Äq.) und 0.58 mg Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (1.5 μmol , 1.0 Äq.) wurden in 0.6 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst. Die gelbe bis orangefarbene Lösung wurde für 75 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden NMR-Spektren der Komplexlösung aufgenommen. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



Summenformel: C₉₀H₁₄₈Cl₂N₂O₄Pd

Molare Masse: 1499.50 g mol⁻¹

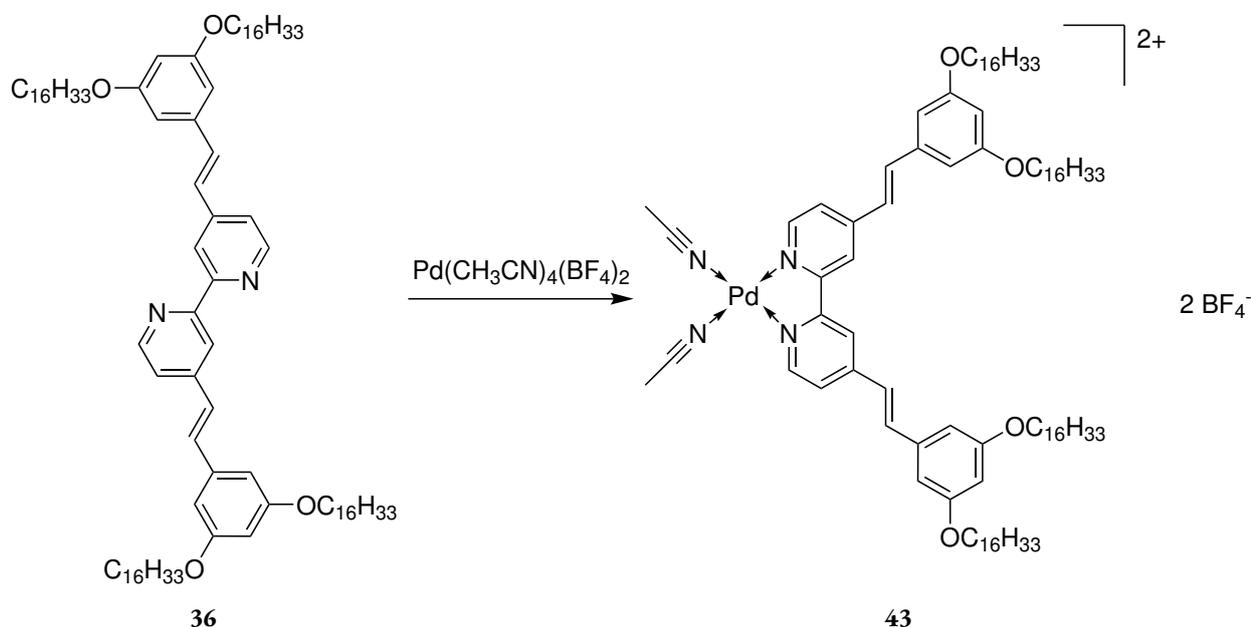
Ausbeute: nicht bestimmt

¹H NMR (499 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 9.18 (*d*, ³*J*_{5,6} = 6.1 Hz, 2 H, H-6), 8.14–8.11 (*m*, 2 H, H-3), 7.70–7.65 (*m*, 4 H)*, 7.65–7.60 (*m*, 2 H)*, 7.58–7.53 (*m*, 2 H, H-5), 7.53–7.47 (*m*, 6 H)[†], 7.15 (*d*, ³*J*_{7,8} = 16.2 Hz, 2 H, H-8), 6.76 (*d*, ⁴*J*_{10,12} = 2.2 Hz, 4 H, H-10), 6.50 (*t*, ⁴*J*_{10,12} = 2.2 Hz, 2 H, H-12), 3.99 (*t*, ³*J*_{13,14} = 6.6 Hz, 8 H, H-13), 1.84–1.75 (*m*, 8 H, H-14), 1.51–1.43 (*m*, 8 H, H-15), 1.42–1.17 (*m*, 96 H, H-16–27), 0.91–0.84 (*m*, 12 H, H-28).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 161.4 (C-11), 156.9 (C-2), 151.0 (C-6), 149.5 (C-4), 138.6 (C-7), 137.5 (C-9), 133.3*, 132.7*, 129.7*, 124.4 (C-8), 123.7 (C-5), 119.9 (C-3), 113.0*, 106.6 (C-10), 103.7 (C-12), 68.9 (C-13), 32.5 (C-26), 30.3–29.9 (C-14, C-16–25), 26.6 (C-15), 23.3 (C-27), 14.5 (C-28).

¹H DOSY-NMR (499 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, τ = 194 ms): $D = 4.28 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 11.9 \text{ \AA}$.

(4,4'-Bis[(*E*)-2-(3,5-bis(*n*-hexadecyloxy)phenyl)ethenyl]-2,2'-bipyridin)-palladium(II)tetrafluoroborat (43)

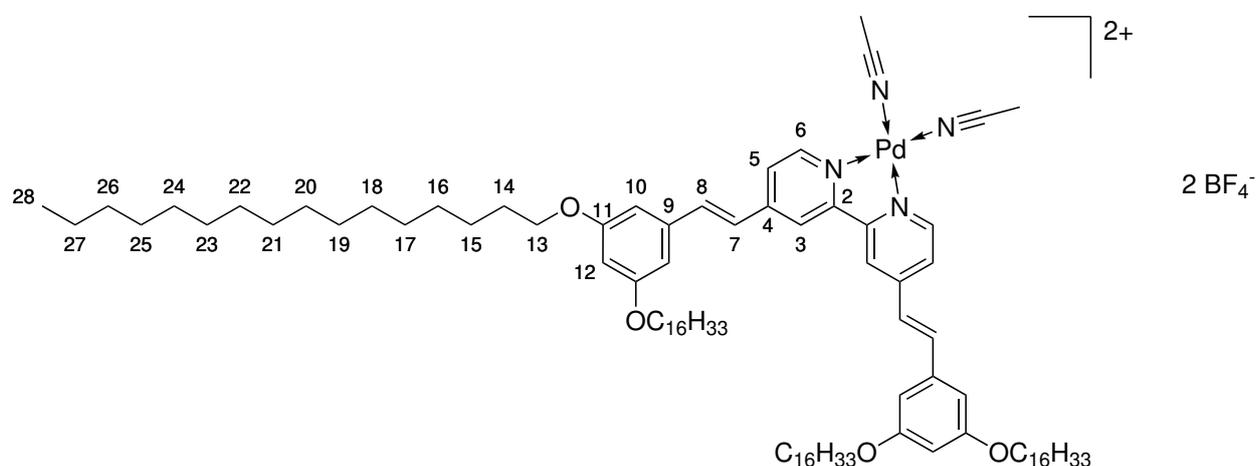


In 0.4 mL einer Mischung aus deuteriertem Dichlormethan und deuteriertem Acetonitril (1:1, v:v) wurden 2.60 mg **36** (1.97 μmol , 1.0 \AA q.) und 0.87 mg Tetrakis(acetonitril)palladium(II)tetrafluoroborat

* Fremdsignal: Benzonitrilprotonen.

† H-7 überlagert mit einem Signal der Benzonitrilprotonen.

(2.0 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$.) suspendiert. Die Mischung wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis sich der Feststoff größtenteils gelöst hatte. Auch nach vorsichtigem Erwärmen blieben gelbe unlösliche Flocken übrig, die abfiltriert wurden. Anschließend wurde ein ^1H NMR-Spektrum der neongelben Komplexlösung aufgenommen. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



Summenformel: $\text{C}_{88}\text{H}_{148}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$

Molare Masse: $1692.29 \text{ g mol}^{-1}$

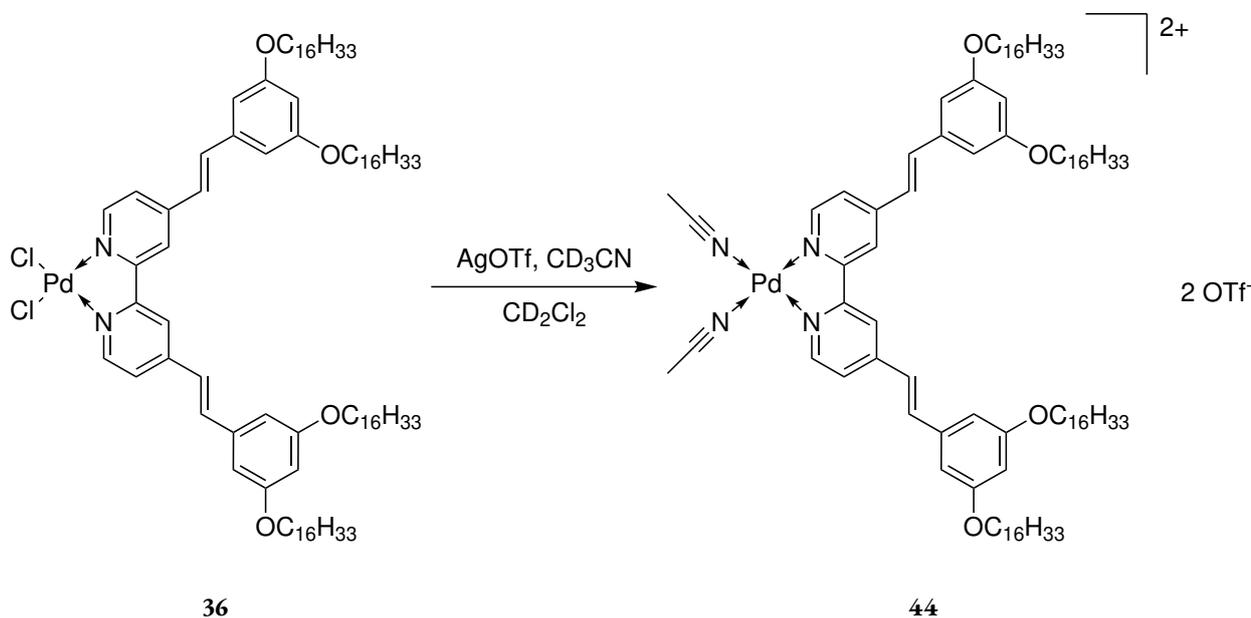
Ausbeute: nicht bestimmt

^1H NMR (499 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K): δ [ppm] = 8.44 – 8.40 (*m*, 2 H, H-3), 8.23 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-6), 7.69 (*d*, $^3J_{7,8} = 16.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-7), 7.63–7.60 (*m*, 2 H, H-5), 7.21 (*d*, $^3J_{7,8} = 16.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-8), 6.92 (*d*, $J = 2.4 \text{ Hz}$, 1 H)*, 6.78 (*d*, $^4J_{10,12} = 2.1 \text{ Hz}$, 4 H, H-10), 6.46 (*t*, $^4J_{10,12} = 2.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-12), 3.94 (*t*, $^3J_{13,14} = 6.5 \text{ Hz}$, 8 H, H-13), 1.74–1.67 (*m*, 8 H, H-14), 1.42–1.35 (*m*, 8 H, H-15), 1.34–1.09 (*m*, 96 H, H-16–27), 0.85–0.79 (*m*, 12 H, H-28).

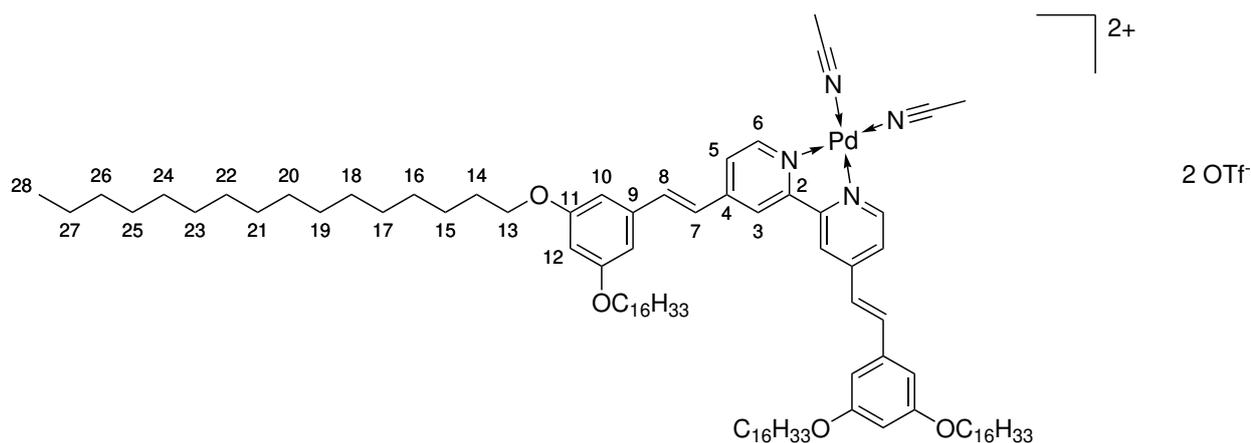
MS (MALDI(+), DCTB): m/z (Int.) = 1705.4 [**36** + Pd + 2 CH_3CN + BF_4 + BF_3 + K] $^+$, 1689.3 [**36** + Pd + 2 CH_3CN + BF_4 + BF_3 + Na] $^+$, 1427.2 [**36**+Pd] $^+$, 1322.2 [**36**+H] $^+$.

* Signal unbekanntem Ursprungs.

(4,4'-Bis[(*E*)-2-(3,5-bis(*n*-hexadecyloxy)phenyl)ethenyl]-2,2'-bipyridin)-palladium(II)triflat (44)



1.75 mg **42** (1.17 μmol , 1.0 Äq.) und 2.40 mg Silber(I)triflat (9.34 μmol , 8 Äq.) wurden in 550 μL einer Mischung aus deuteriertem Dichlormethan und deuteriertem Acetonitril (10:1, v:v) suspendiert. Die Suspension wurde für 45 Minuten unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur langsam gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und ein ^1H NMR-Spektrum der gelben Komplexlösung aufgenommen. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



Summenformel: $\text{C}_{92}\text{H}_{148}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PdS}_2 \cdot 2 \text{CD}_3\text{CN}$

Molare Masse: $1814.87 \text{ g mol}^{-1}$

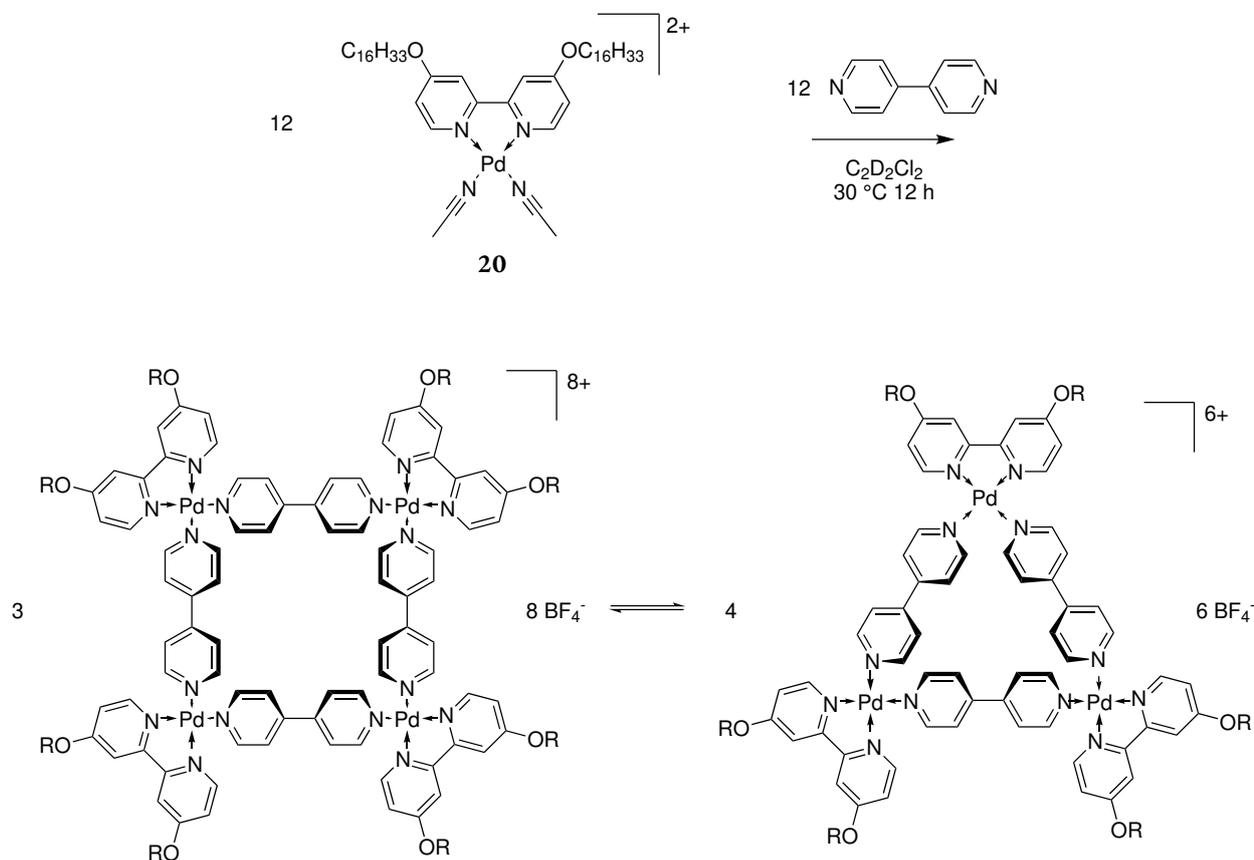
Ausbeute: nicht bestimmt

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂/CD₃CN, 298 K): δ [ppm] = 8.50–8.45 (*m*, 2 H, H-3), 8.37–0.31 (*m*, 2 H, H-6), 7.69–7.64 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.4$ Hz, 2 H, H-5), 7.58 (*d*, $^3J_{7,8} = 16.1$ Hz, 2 H, H-7), 7.14 (*d*, $^3J_{7,8} = 16.1$ Hz, 2 H, H-8), 6.71–6.65 (*m*, 4 H, H-10), 6.41–6.36 (*m*, 2 H, H-12), 3.88 (*t*, $^3J_{13,14} = 6.6$ Hz, 8 H, H-13), 1.81–1.65 (*m*, H-14)* 1.50–1.11 (*m*, 104 H, H-15–27), 0.93–0.72 (*m*, 12 H, H-28).

* Integral kann nicht bestimmt werden, da durch Fremdsignal überlagert.

13.8 Mehrkernige Komplexe mit den Bipyridin-Liganden

M_4L_4 -Komplex aus **20** und 4,4'-Bipyridin (**22**)



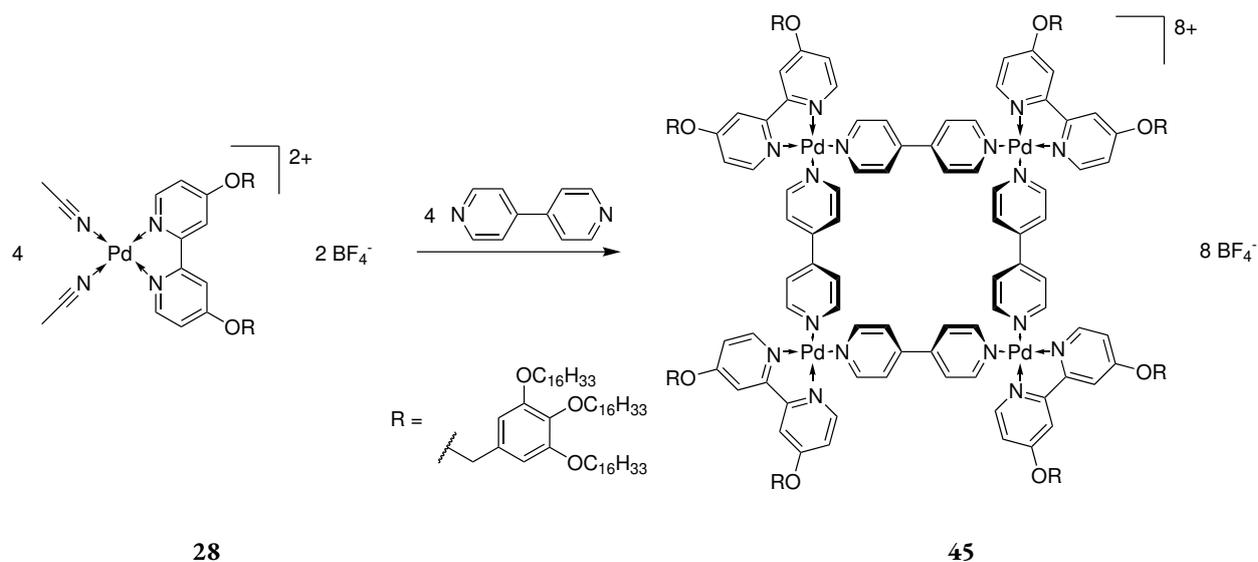
Eine 12.5 mM Lösung von **20** wurde mit 0.98 mg 4,4'-Bipyridin (6.28 μmol , 1.0 Äq.) versetzt und über Nacht auf $30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde von der Lösung ein ^1H NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigte sich ein doppelter Signalsatz. Das Spektrum ist im Abschnitt 5.3 gezeigt. Eine eindeutige und gesicherte Zuordnung der Signale ist nicht möglich. Weitere analytische Daten wurden nicht gemessen.

Summenformel (M_3L_3): $C_{156}H_{240}B_6F_{24}N_{12}O_6Pd_3$

Molare Masse (M_3L_3): $3219.80\text{ g mol}^{-1}$

Summenformel (M_4L_4): $C_{208}H_{320}B_8F_{32}N_{16}O_8Pd_4$

Molare Masse (M_4L_4): $4293.06\text{ g mol}^{-1}$

M₄L₄-Komplex aus 28 und 4,4'-Bipyridin (45)

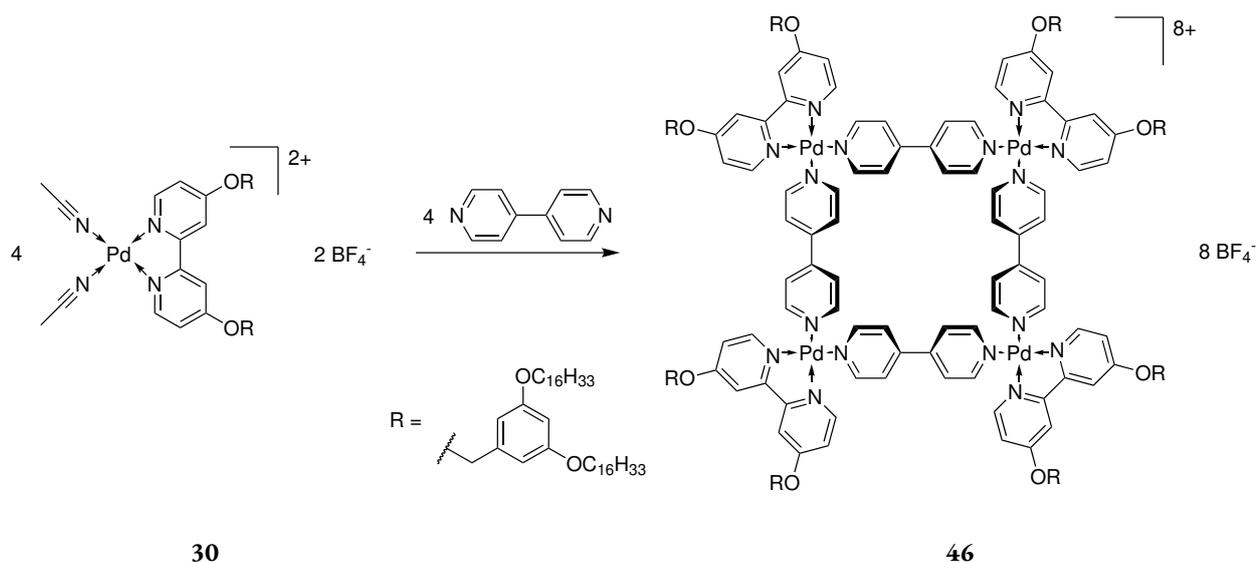
Es wurden 0.94 mg 4,4'-Bipyridin (**21**) (2.2 μmol , 4 Äq.) eingewogen. Anschließend wurden 0.50 mL einer Maßlösung von **28** ($4.4 \cdot 10^{-3}$ M) (2.2 μmol , 4.00 Äq.) dazugegeben und ein ^1H NMR-Spektrum der klaren, leicht gelblichen Komplexlösung aufgenommen, welches keinen definierten Signalsatz zeigte. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.

Summenformel (M_3L_3): $\text{C}_{390}\text{H}_{660}\text{B}_6\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_{24}\text{Pd}_3$

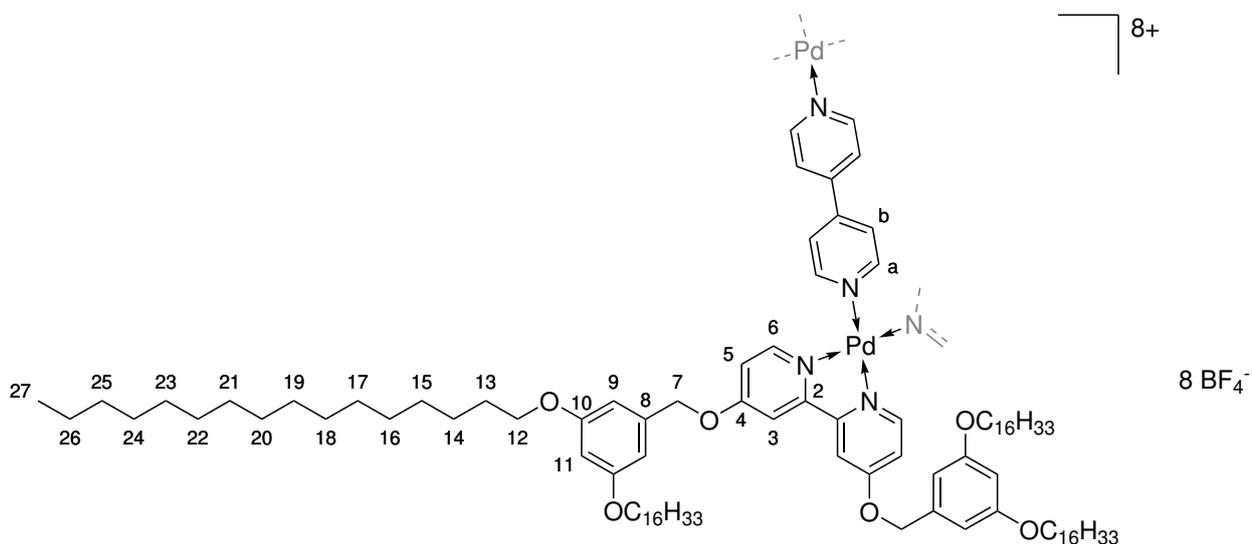
Molare Masse (M_3L_3): $6741.71 \text{ g mol}^{-1}$

Summenformel (M_4L_4): $\text{C}_{520}\text{H}_{880}\text{B}_8\text{F}_{32}\text{N}_{16}\text{O}_{32}\text{Pd}_4$

Molare Masse (M_4L_4): $8988.95 \text{ g mol}^{-1}$

M₄L₄-Komplex aus 30 und 4,4'-Bipyridin (46)

Es wurden 0.94 mg 4,4'-Bipyridin (**21**) (6.0 μmol , 4 $\text{\AA}\text{q.}$) eingewogen und anschließend in vier Vierteläquivalente aufgeteilt. Anschließend wurden 0.50 mL einer Maßlösung von **30** ($12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) (6.0 μmol , 4.00 $\text{\AA}\text{q.}$) mit einem Vierteläquivalent von **21** vermengt und ein ^1H NMR-Spektrum der klaren gelben Komplexlösung aufgenommen. Die Komplexlösung wurde mit den weiteren drei Vierteläquivalenten schrittweise umgesetzt und ebenfalls jeweils ein ^1H NMR-Spektrum aufgenommen, welche in Abbildung 5.32 gezeigt sind. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



Summenformel: $\text{C}_{392}\text{H}_{624}\text{B}_8\text{F}_{32}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Pd}_4$

Molare Masse: $7065.50 \text{ g mol}^{-1}$

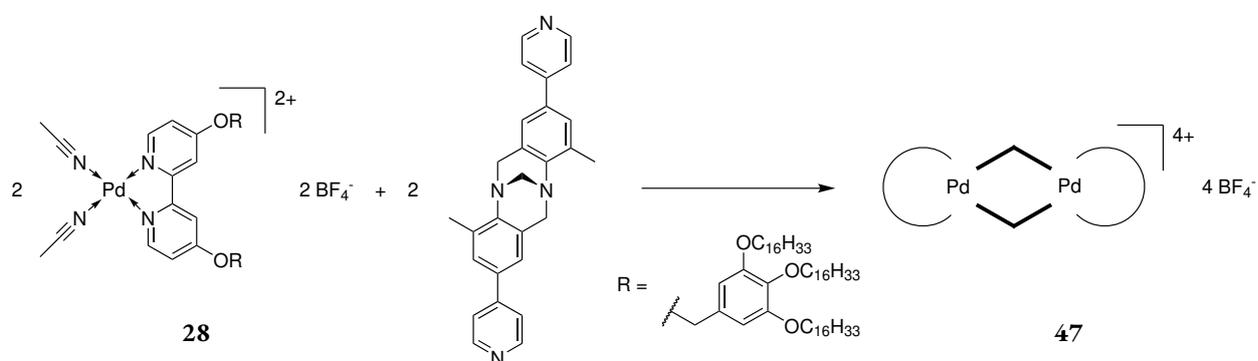
Ausbeute: nicht bestimmt

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 9.18 (*brs*, 16 H, H-a), 7.92 (*brs*, 8 H, H-3), 7.84 (*brs*, 16 H, H-b), 7.26 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.7$ Hz, 8 H, H-6), 7.01 (*dd*, $^3J_{5,6} = 6.7$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.2$ Hz, 8 H, H-5), 6.53 (*d*, $^4J_{9,11} = 2.2$ Hz, 16 H, H-9), 6.38 (*t*, $^4J_{9,11} = 2.2$ Hz, 8 H, H-11), 5.19 (*s*, 16 H, H-7), 3.95–3.82 (*m*, 32 H, H-12), 1.96 (*s*, CH_3CN), 1.75 (*s*, 56 H)*, 1.73–1.65 (*m*, 32 H, H-13), 1.44–1.34 (*m*, 32 H, H-14), 1.33–1.19 (*m*, 768 H, H-15–26), 0.86 (*t*, $^3J_{26,27} = 6.9$ Hz, 96 H, H-27).

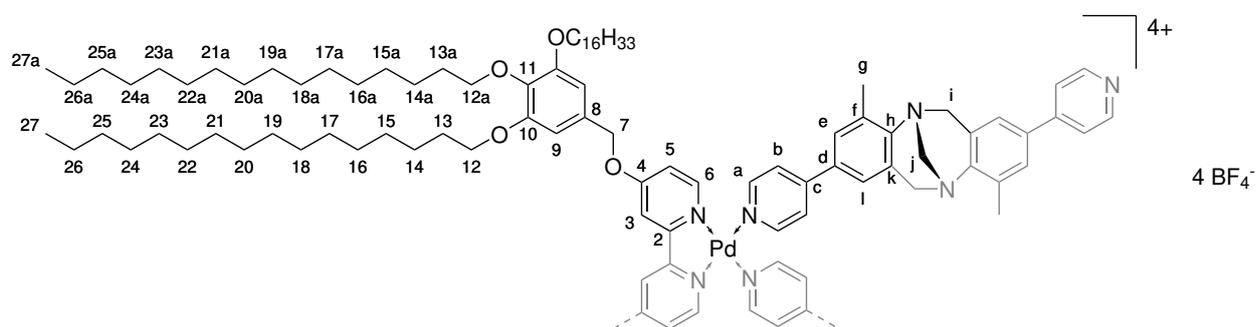
^1H DOSY-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, $\tau = 350$ ms): $D = 1.84 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 31.8 \text{ \AA}$.

MS (ESI(+)): $m/z = 873.587$ [$2\mathbf{4} + \text{Pd} + 2\mathbf{21}$] $^{2+}$, 816.066 [$2\mathbf{4} + \text{Pd} + \mathbf{21} + \text{CH}_3\text{CN}$] $^{2+}$, 758.545 [$2\mathbf{4} + \text{Pd}$] $^{2+}$.

M_2L_2 -Komplex aus **28** und (*S,S*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'sche Base (**47**)



Es wurden 3.02 mg (*S,S*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'sche Base (7.47 μmol , 2.00 Äq.) eingewogen. Anschließend wurden 500 μL einer Maßlösung von **28** ($14.9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) (7.47 μmol , 2.00 Äq.) dazugegeben, die Lösung für 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und ein ^1H NMR-Spektrum der klaren gelben Komplexlösung aufgenommen. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



Summenformel: $\text{C}_{294}\text{H}_{472}\text{B}_4\text{F}_{16}\text{N}_{12}\text{O}_{16}\text{Pd}_2$

Molare Masse: $4991.13 \text{ g mol}^{-1}$

* Signal unbekanntes Ursprungs.

Ausbeute: nicht bestimmt

^1H NMR (499 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K): δ [ppm] = 9.04 – 8.96 (*m*, 8 H, H-a), 7.86 (*d*, $^4J_{3,5} = 2.9$ Hz, 4 H, H-3), 7.75–7.69 (*m*, 8 H, H-b), 7.42 (*brs*, 4 H, H-e), 7.16–7.12 (*m*, 8 H, H-6, H-l), 7.00 (*dd*, $^3J_{5,6} = 6.9$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.5$ Hz, 4 H, H-5), 6.62 (*s*, 8 H, H-9), 5.19 (*s*, 8 H, H-7), 4.62 (*d*, $^2J_{\text{endo,exo}} = -17.4$ Hz, 4 H, H-i_{exo}), 4.37 (*s*, 4 H, H-j), 4.03 (*d*, $^2J_{\text{endo,exo}} = -17.4$ Hz, 4 H, H-i_{endo}), 3.97–3.85 (*m*, 24 H, H-12, H-12a), 2.43 (*s*, 12 H, H-g), 1.95 (*s*, 12 H, CH_3CN), 1.82 (*brs*, 30 H)*, 1.78–1.66 (*m*, 24 H, H-13, H-13a), 1.48–1.37 (*m*, 24 H, H-14, H-14a), 1.37–1.16 (*m*, 288 H, H-15–26, H-15a–26a), 0.85 (*t*, $^3J_{26/26a,27/27a} = 6.9$ Hz, 36 H, H-27, H-27a).

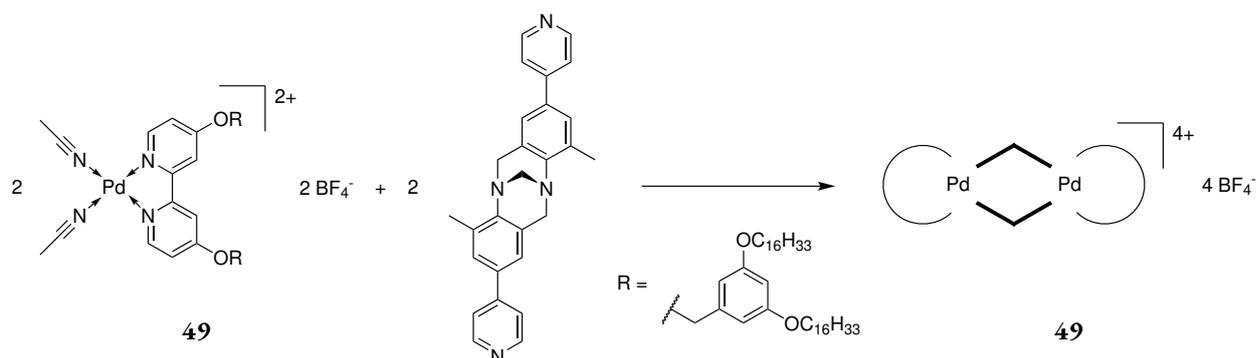
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K): δ [ppm] = 169.0 (C-4), 158.4 (C-2), 153.9 (C-10), 152.3[†], 151.8[†], 150.7[†], 149.7[†], 138.6 (C-11), 134.9[†], 129.8[†], 128.1[†], 124.8[†], 124.6[†], 124.2[†], 117.1 (CH_3CN), 114.3 (C-5), 111.3 (C-3), 106.5 (C-9), 73.9 (C-12a), 72.7 (C-7), 69.6 (C-12, C-f), 55.7 (C-i), 32.4 (C-25, C-25a), 30.9 (C-13a), 30.3–29.8 (C-13, C-15–24, C-15a–24a), 26.7 (C-14, C-14a), 23.2 (C-26, C-26a), 17.5 (C-g), 14.3 (C-27, C-27a).

M_2L_2 -Komplex aus **28 und (*rac*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Träger'sche Base (**48**)**

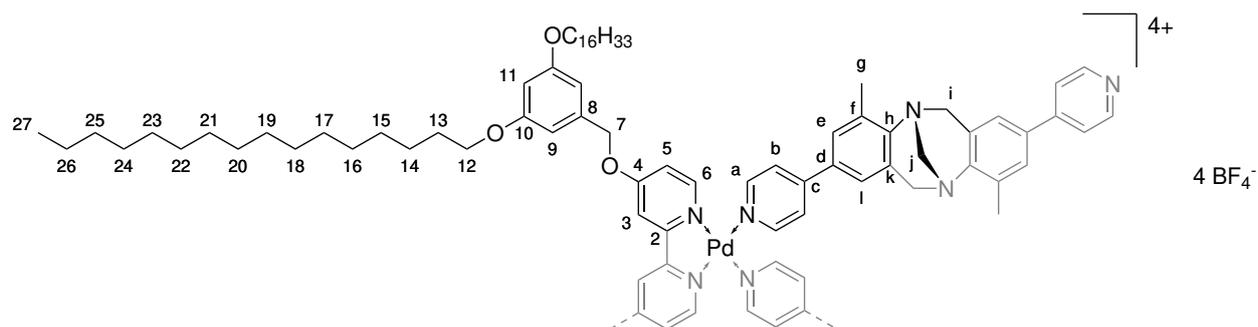
Es wurden 0.45 mg (*rac*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Träger'sche Base (1.10 μmol , 2.00 \AA q.) eingewogen. Anschließend wurden 500 μL einer Maßlösung von **28** ($2.20 \cdot 10^{-3}$ M) (1.10 μmol , 2.00 \AA q.) dazugegeben, die Lösung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und ein ^1H NMR-Spektrum der klaren gelben Komplexlösung aufgenommen. Das resultierende ^1H NMR-Spektrum zeigte im Vergleich zu der homochiralen Raute **47** breitere Signale (vgl. Abbildung 5.37). Auch ein Erwärmen auf 37 °C führte zu keinem definierteren Signalsatz. Die Zuordnung der NMR-Signale der Hauptspezies ist analog zu denen für die homochirale Raute **47** und wird an dieser Stelle daher nicht noch einmal angegeben. Der kleinere Signalsatz kann nicht zugeordnet werden. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.

* Signal unbekanntes Ursprungs.

† Das Signal konnte ohne 2D-Analytik nicht zugeordnet werden.

M₂L₂-Komplex aus **30 und (*S,S*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Träger'sche Base (**49**)**

Es wurden 0.61 mg (*S,S*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Träger'sche Base (1.5 μmol , 2.0 $\text{\AA}q.$) eingewogen. Anschließend wurden 0.50 mL einer Maßlösung von **30** ($3.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) (1.5 μmol , 2.00 $\text{\AA}q.$) dazugegeben, die Lösung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und ein ^1H NMR-Spektrum der nahezu farblosen Komplexlösung aufgenommen. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



Summenformel: $\text{C}_{230}\text{H}_{344}\text{B}_4\text{F}_{16}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Pd}_2$

Molare Masse: $4029.41 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: nicht bestimmt

^1H NMR (500 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K): δ [ppm] = 9.07 – 8.93 (*m*, 8 H, H-a), 7.79–7.69 (*m*, 12 H, H-3, H-b), 7.41 (*d*, $^4J_{e,1} = 2.1 \text{ Hz}$, 4 H, H-e), 7.19 (*d*, $^3J_{5,6} = 6.8 \text{ Hz}$, 4 H, H-6), 7.12 (*d*, $^4J_{e,1} = 2.1 \text{ Hz}$, 4 H, H-l), 6.97 (*dd*, $^3J_{5,6} = 6.8 \text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 2.7 \text{ Hz}$, 4 H, H-5), 6.54 (*d*, $^4J_{9,11} = 2.2 \text{ Hz}$, 8 H, H-9), 6.46–6.40 (*m*, 4 H, H-11), 5.20 (*s*, 8 H, H-7), 4.62 (*d*, $^2J_{\text{endo,exo}} = -17.0 \text{ Hz}$, 4 H, H-*i*_{exo}), 4.37 (*s*, 4 H, H-j), 4.02 (*d*, $^2J_{\text{endo,exo}} = -17.0 \text{ Hz}$, 4 H, H-*i*_{endo}), 3.92 (*t*, $^3J_{12,13} = 6.6 \text{ Hz}$, 16 H, H-12), 2.44 (*s*, 12 H, H-g), 1.96 (*s*, 12 H, CH_3CN), 1.77–1.66 (*m*, H-13)*, 1.46–1.37 (*m*, 16 H, H-14), 1.36–1.20 (*m*, 192 H, H-15–26), 0.86 (*t*, $^3J_{26,27} = 7.0 \text{ Hz}$, 24 H, H-27).

* Das Signal überlagert mit einem Fremdsignal unbekanntes Ursprungs.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K): δ [ppm] = 169.0 (C-4), 161.3 (C-10), 158.3 (C-2), 152.3 (C-c)*, 151.6*, 151.0*, 149.7*, 136.6 (C-8), 134.9*, 129.8*, 129.7*, 128.1*, 124.8*, 124.7*, 124.2*, 117.1 (CH_3CN), 114.0 (C-5), 111.6 (C-3), 106.6 (C-9), 101.8 (C-11), 72.5 (C-7), 68.7 (C-12, C-f), 55.7 (C-i), 32.4 (C-25), 30.2–29.7 (C-13, C-15–24), 26.5 (C-14), 23.1 (C-26), 17.5 (C-g), 14.3 (C-27).

MS (ESI(+)): m/z = 920.337 [$\text{M}_2\text{L}_2 - 3 \text{BF}_4$] $^{3+}$, 920.337 [$\text{M}_2\text{L}_2 - 4 \text{BF}_4$] $^{4+}$, 405.207 [$\text{L} + \text{H}$] $^+$.

HR-MS (ESI(+)): m/z für [$\text{M}_2\text{L}_2 - 3 \text{BF}_4$] $^{3+}$ = 1256.1620 u (berechnet), 1256.1627 u (experimentell).

M_2L_2 -Komplex aus 30 und (*rac*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'sche Base (50)

Das Vorgehen und die eingesetzten Mengen waren hier identisch zu denen für **49**. Anstelle der enantiomerenreinen (*S,S*)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'schen Base kam allerdings die racemische Form zum Einsatz. Das resultierende ^1H NMR-Spektrum zeigte im Vergleich zu der homochiralen Raute **49** breitere Signale (vgl. Abbildung 5.38). Auch ein Erwärmen auf 37 °C führte zu keinem definierteren Signalsatz. Die Zuordnung der NMR-Signale der Hauptspezies ist analog zu denen für die homochirale Raute **49** und wird an dieser Stelle daher nicht noch einmal angegeben. Der kleinere Signalsatz kann nicht zugeordnet werden. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.

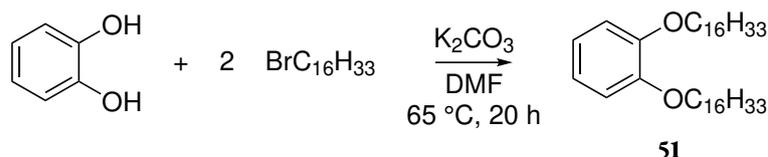
^1H DOSY-NMR (499 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K, $\tau = 194$ ms): $D = 2.77 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 18.4 \text{ \AA}$.

* Das Signal konnte ohne 2D-Analytik nicht zugeordnet werden.

13.9 Synthesevorschriften der 60°-Liganden

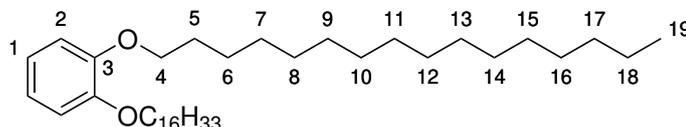
1,2-Bis(*n*-hexadecyloxy)benzol (51)

Angelehnt an: Sakurai *et al.* [203]



Unter Argongasatmosphäre wurden 5.020 g Catechol (45.59 mmol, 1 Äq.) und 19 g Kaliumcarbonat (~3 Äq.) in 100 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert und auf 65 °C erwärmt. Dann wurden 33.6 mL 1-Bromhexadecan (110 mmol, $\rho = 0.999 \text{ g mL}^{-1}$, 2.4 Äq.) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht (19.5 Stunden) bei 65 °C gerührt. Anschließend wurde diese in Eiswasser überführt und für 30 Minuten gerührt. Der Rückstand wurde abfiltriert und aufgrund des großen Ansatzes noch einmal in Dichlormethan gelöst und dreimal mit je 75 mL Wasser gewaschen, um das überschüssige Kaliumcarbonat möglichst quantitativ zu entfernen. Das Produkt konnte durch Ausfällen aus einer Chloroform/Methanol-Mischung und anschließendem Trocknen im Hochvakuum als farbloser Feststoff erhalten werden.

Die Mutterlauge wurde bis zur Trockenheit eingengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Gradient: CH zu EE; $R_f = 0.88$ (CH:EE 20:1)) gereinigt. Dabei ließ sich das überschüssige 1-Bromhexadecan gut abtrennen. Durch Umkristallisieren ließ sich eine weitere Produktfraktion in sehr reiner Form als farbloser Feststoff erhalten.



Summenformel: $\text{C}_{38}\text{H}_{70}\text{O}_2$

Molare Masse: $558.98 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 24.56 g (43.93 mmol), 96 % (kombiniert; 92 % aus erstem Umkristallisieren, 4 % aus Mutterlauge)

R_f : 0.22 (CH:EE 20:1)

$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 6.89 (*ps*, 4 H, H-1, H-2), 3.99 (*t*, $^3J_{4,5} = 6.6$ Hz, 4 H, H-4), 1.92–1.68 (*m*, 4 H, H-5), 1.52–1.42 (*m*, 4 H, H-6), 0.89 (*t*, $^3J_{18,19} = 6.9$ Hz, 6 H, H-19).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 149.4 (C-3), 121.1 (C-2), 114.3 (C-1), 69.4 (C-4), 32.1 (C-17), 29.9–29.2 (C-5–16), 22.9 (C-18), 14.3 (C-19).

MS (EI): m/z (Int.) = 558.5 (35 %) $\text{M}^{+\bullet}$, 334.3 (20 %) $[\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2]^+$, 110.0 (100 %) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]^+$.

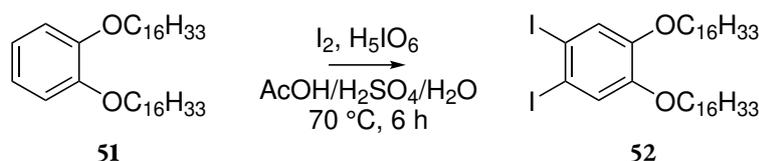
HR-MS (EI): m/z für $\text{M}^{+\bullet} = 558.5370$ u (berechnet), 558.5377 u (experimentell).

CHNS-Elementaranalyse ($\text{C}_{38}\text{H}_{70}\text{O}_2$): berechnet = 81.65 % C, 12.62 % H, 0.00 % N; experimentell = 81.34 % C, 12.27 % H, 0.01 % N.

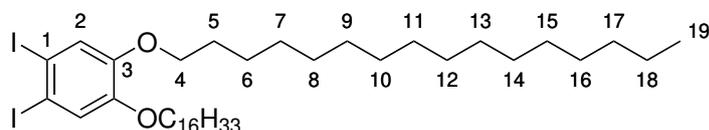
Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[204]

1,2-Bis(*n*-hexadecyloxy)-3,4-diiodobenzol (52)

Literaturvorschrift: Tahara *et al.* [22]



2.00 g **51** (3.58 mmol, 1.0 Äq.), 817 mg Iod (3.22 mmol, 0.9 Äq.) und 326 mg Periodsäure (1.43 mmol, 0.4 Äq.) wurden in 30 mL einer Mischung aus Essigsäure, Wasser und Schwefelsäure (100:20:3, v.v:v) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für sechs Stunden bei 70 °C gerührt, bis die violette Färbung zu einer Rotfärbung umschlug. Anschließend wurde die Mischung mit Natriumthiosulfatlösung gequench und der braune Rückstand abfiltriert. Dieser wurde anschließend in Dichlormethan und Chloroform aufgelöst. Das Filtrat wurde noch einmal mit Dichlormethan extrahiert und das Extrakt zum gelösten Filtrerrückstand gegeben. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser, Natriumthiosulfatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt war eine Mischung aus einfach iodiertem Zwischenprodukt und dem gewünschten doppelt iodiertem Produkt. Zur weiteren Reinigung erfolgte eine Säulenchromatographie an Kieselgel (CH; $R_f = 0.13$), wobei leider keine gute Trennung erzielt wurde. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $C_{38}H_{68}I_2O_2$

Molare Masse: $810.77 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 414 mg (511 μmol), 14 % (saubere Fraktion)

R_f: 0.13 (CH)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.25 (*s*, 2 H, H-2), 3.92 (*t*, $^3J_{4,5} = 6.6 \text{ Hz}$, 4 H, H-4), 1.86–1.73 (*m*, 4 H, H-5), 1.51–1.39 (*m*, 4 H, H-6), 1.39–1.15 (*m*, 48 H, H-7–18), 0.88 (*t*, $^3J_{5,6} = 7.1 \text{ Hz}$, 6 H, H-19).

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 149.9 (C-3), 124.0 (C-2), 96.1 (C-1), 69.6 (C-4), 32.1 (C-17), 29.9 (C-7–15), 29.5 (C-16), 29.2 (C-5), 26.1 (C-6), 22.8 (C-18), 14.3 (C-19).

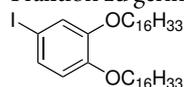
MS (APCI(+)): $m/z = 810.330 \text{ M}^{+\bullet}$, 684.433 [$C_{38}H_{69}IO_2$]⁺*, 663.453[†], 558.537 [**51**]⁺, 460.183 [$C_{38}H_{69}IO_2 - C_{16}H_{32}$]⁺, 334.286 [$C_{38}H_{69}IO_2 - C_{16}H_{32} - HI$]⁺.

HR-MS (APCI(+)): m/z für $M^{+\bullet} = 810.3303 \text{ u}$ (berechnet), 810.3301 u (experimentell).

Das ¹H NMR-Spektrum und die exakte Masse von **52** stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[22]

Das in der Literatur angegebene ¹³C{¹H} NMR-Spektrum stimmt nicht überein, da dort aufgrund eines Druckfehlers das Edukt angegeben zu sein scheint.

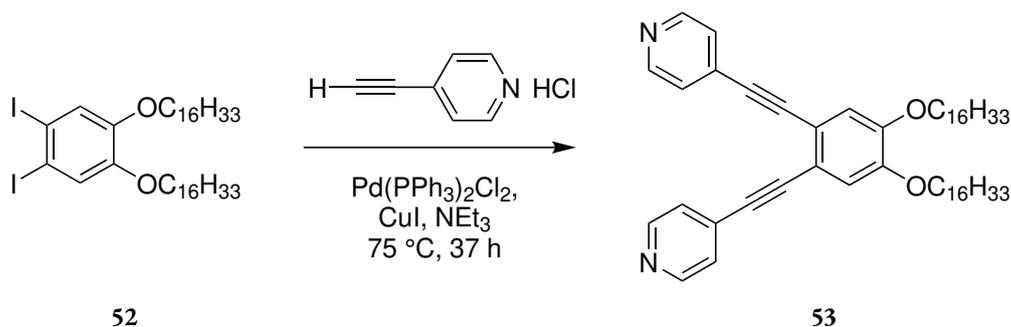
* Es handelt sich hierbei um das im Folgenden gezeigte, nicht vollständig iodierter Zwischenprodukt, dessen Anteil in dieser Fraktion zu gering ist, um ¹H NMR-Spektrum sichtbar zu sein. Im Massenspektrum ist es sichtbar.



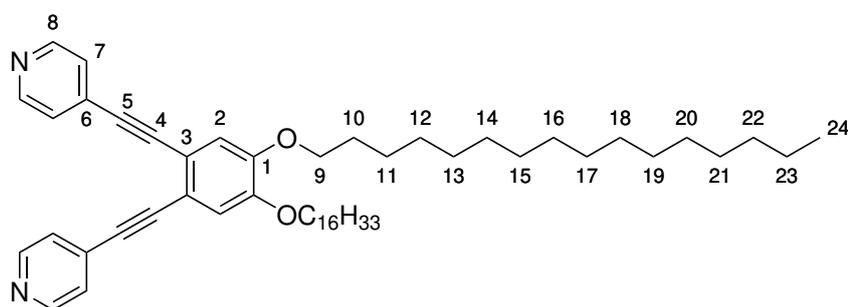
† Typisches Fremdsignal durch Tris(dibutylphenyl)phosphat (Antioxidans aus EtOAc).^[202]

1,2-Bis(4'-ethinylpyridin)-3,4-bis(*n*-hexadecyloxy)benzol (53)

Angelehnt an: Wang *et al.* [205]



Unter Argongasatmosphäre wurden in einem 50 mL Zweihalsrundkolben mit Rückflusskühler 607 mg **52** (749 μmol , 1.0 Äq.)*, 230 mg 4-Ethinylpyridinhydrochlorid (1.65 mmol, 2.2 Äq.), 26 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (37 μmol , 0.05 Äq.) und 7.1 mg Kupfer(I)iodid (37 μmol , 0.05 Äq.) vorgelegt. Dann wurde die Apparatur zweimal entgast und mit Argon gespült und die Feststoffe anschließend in 10 mL trockenem Tetrahydrofuran und 10 mL trockenem Triethylamin suspendiert. Die Reaktionslösung wurde noch zweimal entgast und anschließend für 37 Stunden bei 75 °C refluxiert. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie überwacht. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 25 mL gesättigter Natriumchloridlösung und 25 mL Dichlormethan versetzt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt als hellbrauner Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Gradient: CH:EE 20:1 + 5 % TEA zu CH:EE 3:1 + 5 % TEA; $R_f = 0.28$ (CH:EE 3:1 + 5 % TEA)).



Summenformel: $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_2$

Molare Masse: $761.19 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 345.86 mg (454 μmol), 61 %

* Es wurde eine Mischfraktion der Stufe eingesetzt, die auch noch Anteile des einfach iodierten Stoffes enthielt.

R_f: 0.28 (CH:EE 3:1 + 5 % TEA)

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 8.62 – 8.58 (*m*, 4 H, H-8), 7.42–7.35 (*m*, 4 H, H-7), 7.04 (*s*, 2 H, H-2), 4.05 (*t*, $^3J_{9,10} = 6.6$ Hz, 4 H, H-9), 1.91–1.74 (*m*, 4 H, H-10), 1.56–1.45 (*m*, 4 H, H-11), 1.44–1.34 (*m*, 4 H, H-12), 1.34–1.14 (*m*, 44 H, H-13–23), 0.88 (*t*, $^3J_{23,24} = 7.1$ Hz, 6 H, H-24).

¹³C{¹H} NMR (176 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 150.1 (C-8), 149.8 (C-1), 131.9 (C-6), 125.5 (C-7), 118.0 (C-3), 116.1 (C-2), 93.3 (C-5), 89.7 (C-4), 69.4 (C-9), 32.1 (C-22), 29.9–29.5 (C-12–21), 29.2 (C-10), 26.1 (C-11), 22.8 (C-23), 14.3 (C-24).

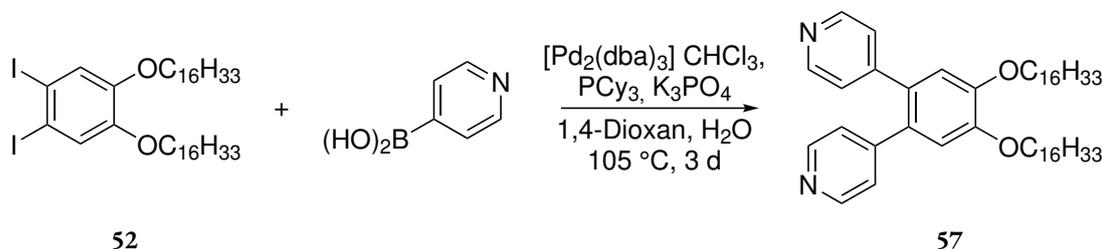
¹H DOSY-NMR (499 MHz, CDCl₃, 298 K, $\tau = 144$ ms): $D = 4.91 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 7.80 \text{ \AA}$.

MS (ESI(+)): $m/z = 761.599$ [M + H]⁺, 660.572 [C₄₅H₇₃NO₂ + H]⁺⁺, 579.162 [(PPh₃)₂ + Na]⁺, 381.303 [M + 2 H]²⁺, 301.075 [PPh₃O + Na]⁺, 279.093 [PPh₃O + H]⁺.

HR-MS (ESI(+)): m/z für [M + H]⁺ = 761.5980 u (berechnet), 761.5988 u (experimentell).

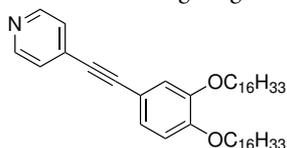
CHNS-Elementaranalyse (C₅₂H₇₆N₂O₂ · 1/4 CHCl₃): berechnet = 81.10 % C, 10.00 % H, 3.62 % N; experimentell = 81.31 % C, 9.91 % H, 3.43 % N.

1,2-Bis(4'-pyridin)-4,5-bis(*n*-hexadecyloxy)benzol (57)

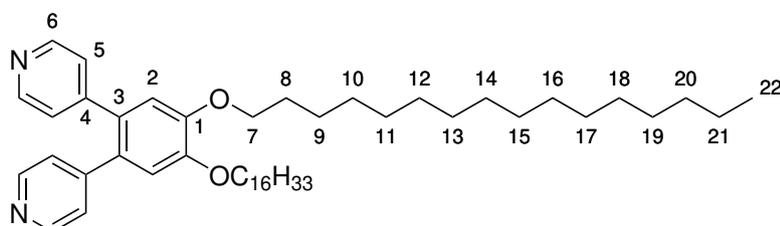


Unter Argongasatmosphäre wurden 75.1 mg **52** (92.7 μmol , 1.0 Äq.), 26.2 mg 4-Pyridinboronsäure (213 μmol , 2.3 Äq.), ca. 59 mg Kaliumphosphat (0.56 mmol, 6.0 Äq.) und 9.6 mg Tris(dibenzyliden-aceton)-dipalladium(0)-Chloroform-Komplex (9.3 μmol) in einem Lösungsmittelgemisch aus 5.5 mL 1,4-Dioxan und 1.5 mL Wasser gelöst, zweimal entgast und das Reaktionsgemisch anschließend unter Argongasatmosphäre für 60 Stunden bei 105 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit gesättigter Tetranatrium-ethyldiamin-tetraacetatlösung gequencht. Es wurde viermal mit je 30 mL Dichlormethan

* Es handelt sich hierbei um das im Folgenden gezeigte, aus der nur einfach iodierten Vorstufe (**52**) erhaltene Fragment, dessen Anteil zu gering ist, um ¹H NMR-Spektrum sichtbar zu sein. Im Massenspektrum ist es dennoch sichtbar.



extrahiert und die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Gradient: CH:EE 20:1 + 5 % TEA zu CH:EE 9:1 + 5 % TEA; $R_f = 0.17$ (CH:EE 9:1 + 5 % TEA)) gereinigt. Das Produkt konnte als beigefarbener bis hellgelber Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $C_{48}H_{76}N_2O_2$

Molare Masse: $713.15 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 63.3 mg (88.8 μmol), 96 %

R_f : 0.17 (CH:EE 9:1 + 5 % TEA)

$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 8.44 – 8.39 (*m*, 4 H, H-6), 7.06–7.01 (*m*, 4 H, H-5), 6.94 (*s*, 2 H, H-2), 4.05 (*t*, $^3J_{7,8} = 6.6 \text{ Hz}$, 4 H, H-7), 1.87–1.78 (*m*, 4 H, H-8), 1.53–1.44 (*m*, 4 H, H-9), 1.42–1.19 (*m*, 48 H, H-10–21), 0.90–0.84 (*m*, 6 H, H-22).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 150.1 (C-1, C-6), 149.1 (C-4), 131.0 (C-3), 125.3 (C-5), 116.2 (C-2), 70.1 (C-7), 32.5 (C-20), 30.3–29.9 (C-8, C-10–19), 26.6 (C-9), 23.3 (C-21), 14.5 (C-22).

$^1\text{H DOSY-NMR}$ (499 MHz, CDCl_3 , 298 K, $\tau = 144 \text{ ms}$): $D = 4.96 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_H = 7.72 \text{ \AA}$.

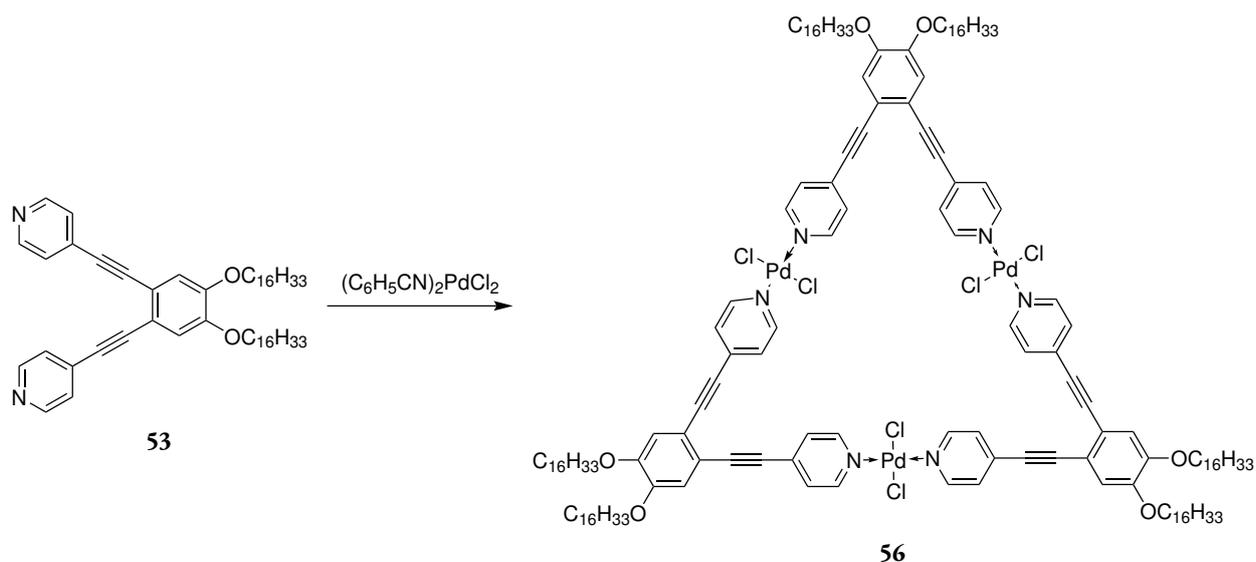
$^1\text{H DOSY-NMR}$ (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, $\tau = 119 \text{ ms}$): $D = 6.94 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_H = 7.31 \text{ \AA}$.

MS (ESI(+)): $m/z = 713.5977$ $[\text{M} + \text{H}]^+$, 357.3024 $[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}$.

HR-MS (ESI(+)): m/z für $[\text{M} + \text{H}]^+ = 713.5980 \text{ u}$ (berechnet), 713.5977 u (experimentell).

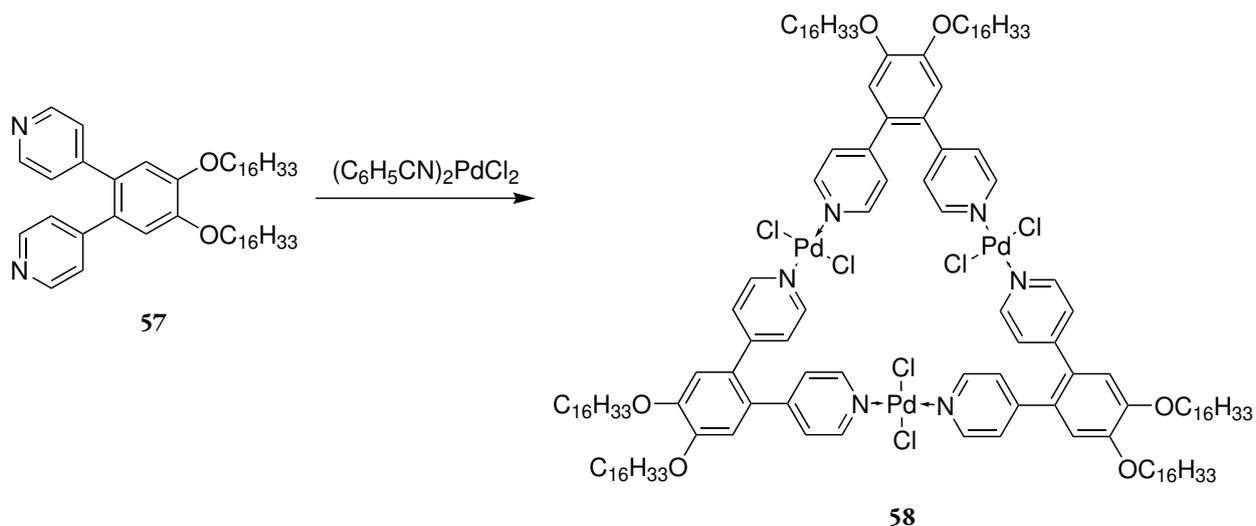
13.10 Dreikernige Komplexe mit den 60°-Liganden

M₃L₃-Komplex aus **53** und PdCl₂ (**56**)



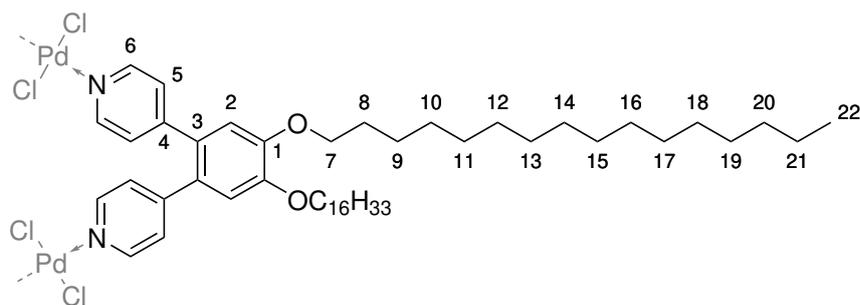
Zu einer Lösung von 5.00 mg **53** (6.57 μmol , 6.0 Äq.) in 0.5 mL deuteriertem Chloroform wurde eine Lösung von 2.52 mg Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (6.57 μmol , 6.0 Äq.) in 1.5 mL deuteriertem Chloroform sehr langsam und unter ständigem Rühren tropfenweise hinzugegeben. Die zunächst gelbe Lösung wurde im Laufe der Zugabe immer dunkler, bis sie zum Schluss einen beinahe orangenen Farbton annahm. (Dieser wurde im Laufe der Komplexbildung innerhalb der ersten Tage immer intensiver und es trat keine signifikante Trübung der Lösung auf (anders als bei der Synthese in CD_2Cl_2); vgl. NMR-Untersuchungen.).

Die gelb bis orangefarbene Lösung wurde für 17 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde der Fortschritt der Komplexbildung ^1H NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. auch Abbildung B.3). Anschließend wurde der Komplex ausgefällt, indem die Lösung in 20 mL Acetonitril gegeben und für 16 Stunden bei 4 °C unter Lichtausschluss gelagert wurde. Die Suspension wurde durch eine Glasfilterfritte filtriert und der Filtrerrückstand mit ca. 10 mL Acetonitril gewaschen. Der Komplex konnte als orangefarbener Filtrerrückstand, welcher in Chloroform löslich ist, gewonnen werden.

M₃L₃-Komplex aus 57 und PdCl₂ (58)

Zu einer Lösung von 4.38 mg **57** (6.77 μmol , 6.0 Äq.) in 2.0 mL Dichlormethan wurde eine Lösung von 2.60 mg Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (6.77 μmol , 6.0 Äq.) in 2.5 mL Dichlormethan sehr langsam und unter ständigem Rühren tropfenweise hinzugegeben. Die leicht trübe gelbliche Lösung wurde noch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurde der Komplex ausgefällt, indem die Lösung in 20 mL Acetonitril gegeben und für 62 Stunden bei 4 °C unter Lichtausschluss gelagert wurde. Die Suspension wurde durch eine Glasfilterfritte filtriert und der Filtrerrückstand mit ca. 10 mL Acetonitril gewaschen. Der Komplex konnte als orangefarbener Filtrerrückstand, welcher in Dichlormethan und Chloroform löslich ist, gewonnen werden.



Summenformel: C₁₄₄H₂₂₈Cl₆N₆O₆Pd₃

Molare Masse: 2671.40 g mol⁻¹

Ausbeute: nicht bestimmt

¹H NMR (499 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 8.78 – 8.73 (*m*, 12 H, H-6), 7.03–6.99 (*m*, 12 H, H-5), 6.90 (*s*, 6 H, H-2), 4.07 (*t*, ³*J*_{7,8} = 6.5 Hz, 12 H, H-7), 1.91–1.81 (*m*, 12 H, H-8), 1.52–1.45 (*m*, 12 H, H-9), 1.39–1.16 (*m*, 144 H, H-10–21), 0.94–0.85 (*m*, 18 H, H-22).

¹H DOSY-NMR (499 MHz, CDCl₃, 298 K, τ = 144 ms): $D = 2.75 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 13.9 \text{ \AA}$.

MS (MALDI(+), DCTB): $m/z = 2954.5$ [(PdCl₂)₃L₃ + K + DCTB]⁺, 2704.2 [(PdCl₂)₃L₃ + K]⁺, 2688.2 [(PdCl₂)₃L₃ + Na]⁺, 1917.7 [Pd₃Cl₅L₂]⁺, 1741.9 [Pd₂Cl₃L₂]⁺, 713.6 [L + H]⁺.

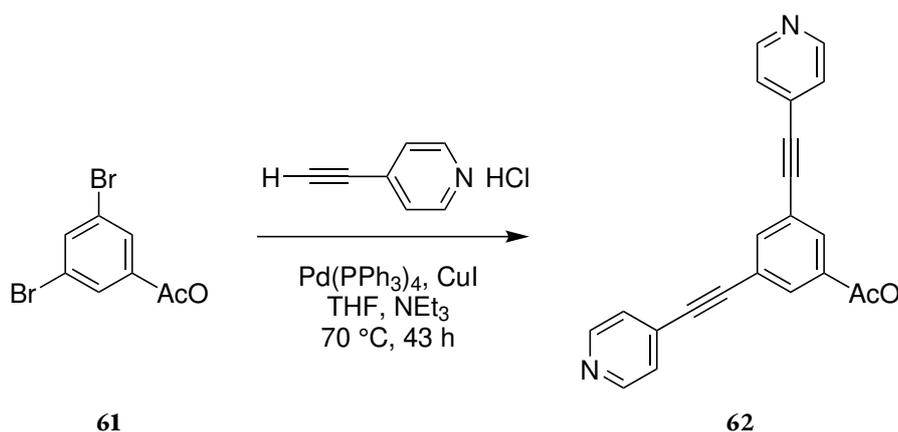
HR-MS (MALDI(+), DCTB): m/z für [(PdCl₂)₃L₃ + K]⁺ = 2705.2625 u (berechnet), 2705.2758 u (experimentell).

HR-MS (MALDI(+), DCTB): m/z für [(PdCl₂)₃L₃ + Na]⁺ = 2688.2887 u (berechnet), 2688.2892 u (experimentell). Die hochaufgelösten Isotopenmuster sind in Abbildung B.7 im Anhang gezeigt.

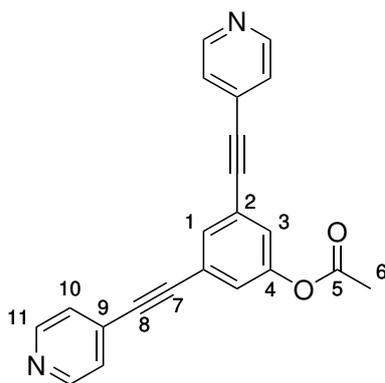
13.11 Synthesevorschriften der ditopen 120°-Liganden

Essigsäure-3,5-bis[2-(4-pyridinyl)ethinyl]phenylester (62)

Angelehnt an: Yang *et al.* [116b]



Unter Argongasatmosphäre wurden 200 mg **61** (680 μmol , 1.0 Äq.), 237 mg 4-Ethynylpyridinhydrochlorid (1.70 mmol, 2.5 Äq.), 98 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (85 μmol , 0.13 Äq.), und 6.5 mg Kupfer(I)iodid (34 μmol , 0.05 Äq.) in 10 mL trockenem Tetrahydrofuran und 2.5 mL trockenem Triethylamin suspendiert. Die Suspension wurde entgast und für 43 Stunden bei 70 °C gerührt. Anschließend wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:Aceton 1:1; $R_f = 0.20$) gereinigt und das Produkt konnte als blassgelber Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$

Molare Masse: 338.37 g mol^{-1}

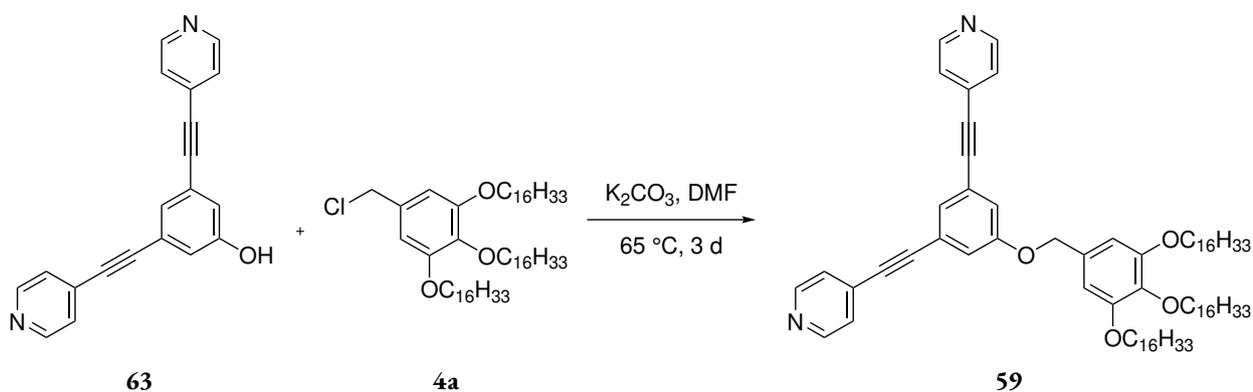
Ausbeute: 193 mg (570 μmol), 84 %

R_f : 0.20 (CH:Aceton 1:1)

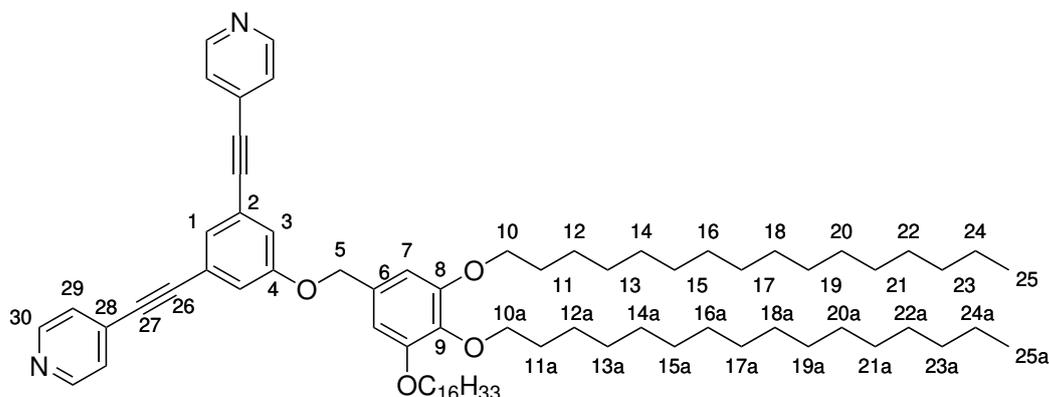
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 8.68 – 8.54 (*m*, 4 H, H-11), 7.63 (*t*, $^4J_{1,3} = 1.4$ Hz, 1 H, H-1), 7.43–7.38 (*m*, 4 H, H-10), 7.34 (*d*, $^4J_{1,3} = 1.4$ Hz, 2 H, H-3), 2.32 (*s*, 3 H, H-6).

Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[116b]

4,4'-[[5-(3,4,5-Tris(*n*-hexadecyloxy)phenylmethoxy)-1,3-phenylen]di-2,1-ethindiy]dipyridin (59)



Unter Argongasatmosphäre wurden 50.00 mg **63** (168.7 μmol , 1.0 Äq.), 143.1 mg **4a** (168.7 μmol , 1.0 Äq.) und ca. 50 mg Kaliumcarbonat (0.36 mmol, 2.1 Äq.) in 5 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Die Suspension wurde entgast und für drei Tage bei 65 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion in Eiswasser gegeben, der ausfallende Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Filterrückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:EE 9:1 + 5 % TEA; $R_f = 0.20$) gereinigt und konnte als beigefarbener Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $\text{C}_{75}\text{H}_{114}\text{N}_2\text{O}_4$

Molare Masse: 1107.75 g mol⁻¹

Ausbeute: 146.6 mg (132.3 μmol), 78 %

R_f: 0.20 (CH:EE 9:1 + 5 % TEA)

¹H NMR (499 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 8.62 – 8.58 (*m*, 4 H, H-30), 7.42–7.37 (*m*, 4 H, H-29), 7.38 (*t*, ⁴*J*_{1,3} = 1.4 Hz, 1 H, H-1), 7.20 (*d*, ⁴*J*_{1,3} = 1.4 Hz, 2 H, H-3), 6.63 (*s*, 2 H, H-7), 5.00 (*s*, 2 H, H-5), 3.98 (*t*, ³*J*_{10,11} = 6.5 Hz, 4 H, H-10), 3.92 (*t*, ³*J*_{10a,11a} = 6.6 Hz, 2 H, H-10a), 1.85–1.75 (*m*, 4 H, H-11), 1.75–1.67 (*m*, 2 H, H-11a), 1.52–1.41 (*m*, 6 H, H-12, H-12a), 1.39–1.19 (*m*, 72 H, H-13–24, H-13a–24a), 0.93–0.79 (*m*, 9 H, H-25, H-25a).

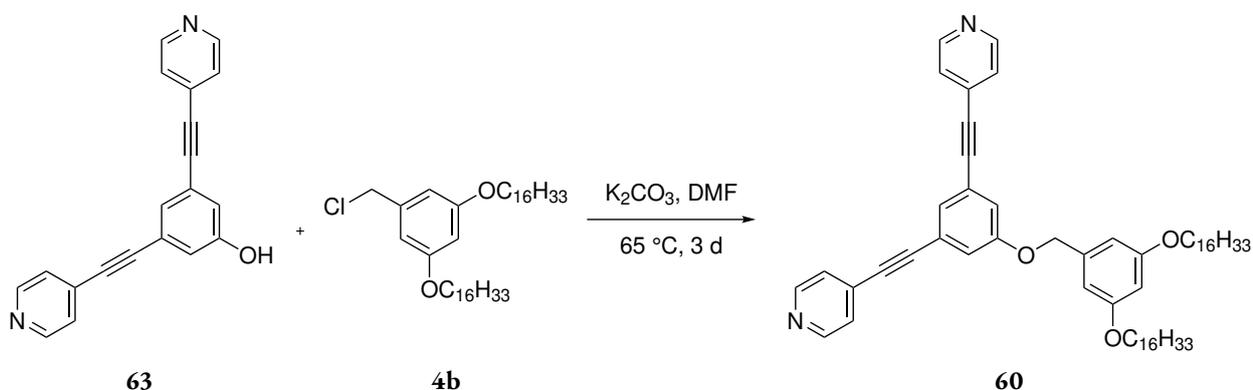
¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 159.2 (C-4), 153.9 (C-8), 150.5 (C-30), 138.5 (C-9), 131.7 (C-6), 131.2 (C-28), 128.4 (C-1), 126.0 (C-29), 124.3 (C-2), 119.6 (C-3), 106.5 (C-7), 92.8 (C-26), 87.8 (C-27), 73.9 (C-10a), 71.3 (C-5), 69.6 (C-10), 32.5 (C-23, C-23a), 30.9 (C-11a), 30.4–29.9 (C-11, C-13–22, C-13a–22a), 26.7 (C-12, C-12a), 23.3 (C-24, C-24a), 14.5 (C-25, C-25a).

¹H DOSY-NMR (499 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, τ = 119 ms): *D* = 5.34 · 10⁻¹⁰ m² s⁻¹, *r*_H = 9.51 Å.

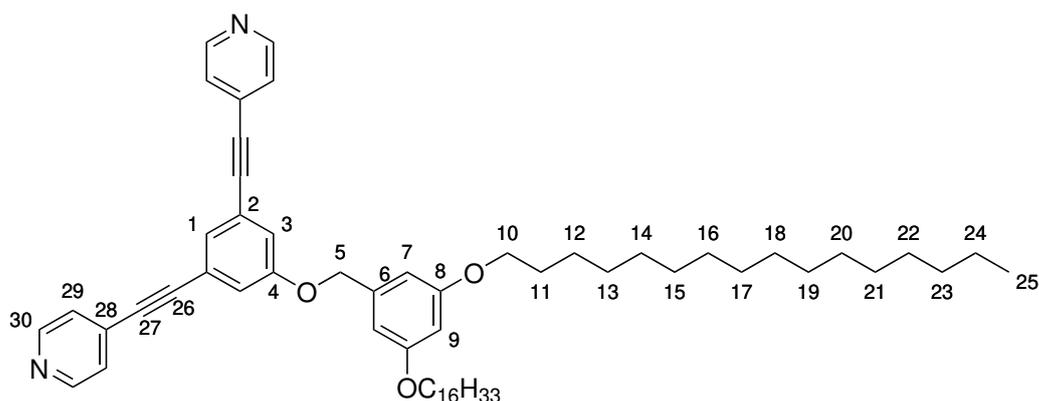
MS (ESI(+)): *m/z* = 1107.886 [M + H]⁺, 554.446 [M + 2 H]²⁺.

HR-MS (ESI(+)): *m/z* für [M + H]⁺ = 1107.8851 u (berechnet), 1107.8855 u (experimentell).

4,4'-[[5-(3,5-Bis(*n*-hexadecyloxy)phenylmethoxy)-1,3-phenylen]di-2,1-ethindiy]dipyridin (**60**)



Unter Argongasatmosphäre wurden 50.0 mg **63** (168.7 μmol , 1.0 Äq.), 102.5 mg **4b** (168.7 μmol , 1.0 Äq.) und ca. 50 mg Kaliumcarbonat (0.36 mmol, 2.1 Äq.) in 5 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Die Suspension wurde entgast und für drei Tage bei 65 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion in Eiswasser gegeben und einmal mit 150 mL und zweimal mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH + 5 % TEA; $R_f = 0.22$) gereinigt und konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $\text{C}_{59}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_3$

Molare Masse: 867.32 g mol^{-1}

Ausbeute: 121.6 mg (140.2 μmol), 83 %

R_f : 0.22 (CH + 5 % TEA)

^1H NMR (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 8.62 – 8.57 (*m*, 4 H, H-30), 7.42–7.39 (*m*, 4 H, H-29), 7.38 (*t*, $^4J_{1,3} = 1.4$ Hz, 1 H, H-1), 7.19 (*d*, $^4J_{1,3} = 1.4$ Hz, 2 H, H-3), 6.55 (*d*, $^4J_{7,9} = 2.2$ Hz, 2 H, H-7), 6.41 (*t*, $^4J_{7,9} = 2.2$ Hz, 1 H, H-9), 5.05 (*s*, 2 H, H-5), 3.94 (*t*, $^3J_{10,11} = 6.6$ Hz, 4 H, H-10), 1.81–1.70 (*m*, 4 H, H-11), 1.49–1.41 (*m*, 4 H, H-12), 1.39–1.17 (*m*, 48 H, H-13–24), 0.97–0.81 (*m*, 6 H, H-25).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 161.2 (C-8), 159.2 (C-4), 150.5 (C-30), 139.0 (C-6), 131.3 (C-28), 128.4 (C-1), 126.0 (C-29), 124.3 (C-2), 119.6 (C-3), 106.2 (C-7), 101.3 (C-9), 92.8 (C-26), 87.8 (C-27), 70.9 (C-5), 68.7 (C-10), 32.5 (C-23), 30.3–29.8 (C-11, C-13–22), 26.6 (C-12), 23.3 (C-24), 14.5 (C-25).

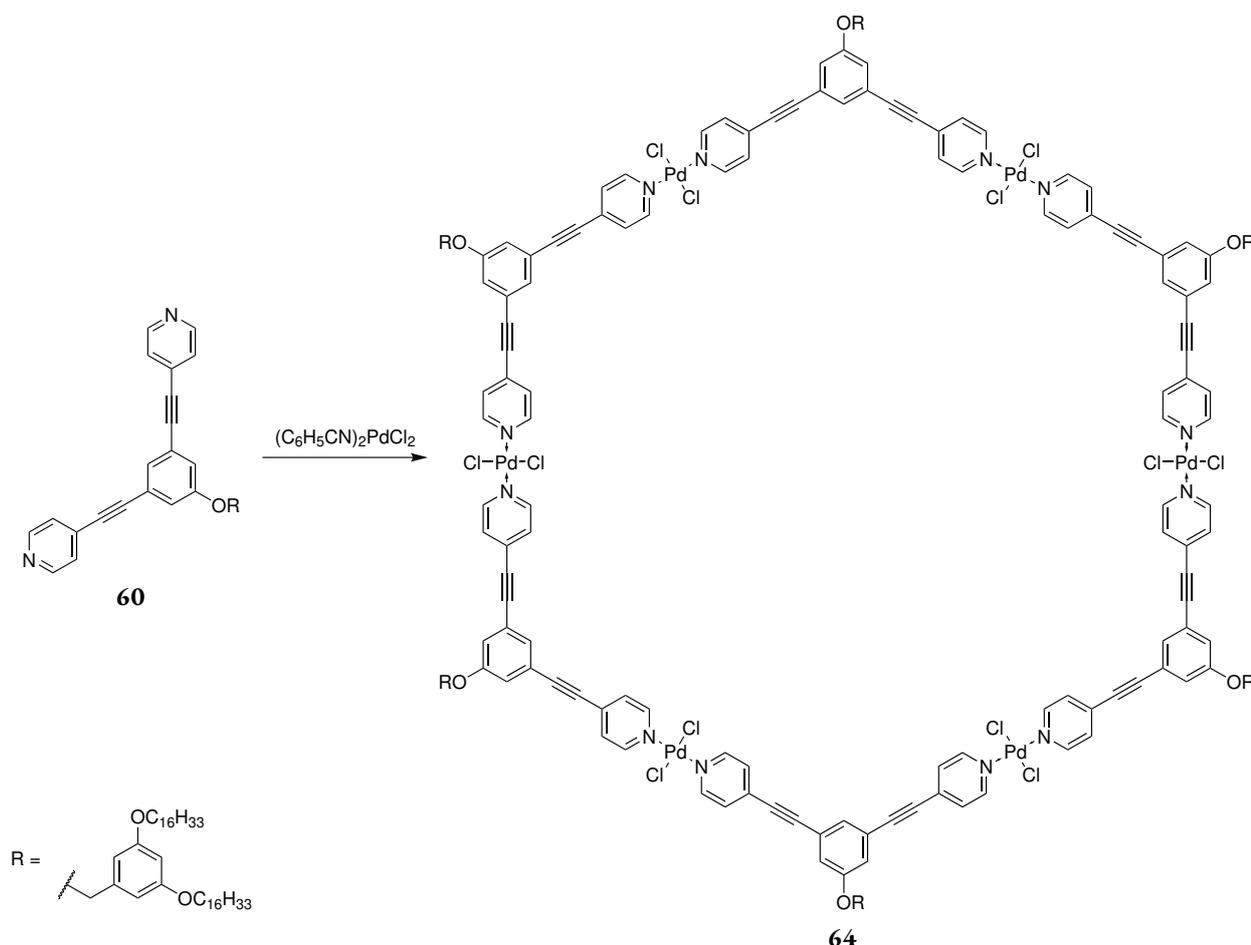
^1H DOSY-NMR (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, $\tau = 119$ ms): $D = 5.96 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 8.52 \text{ \AA}$.

MS (ESI(+)): $m/z = 867.640$ $[\text{M} + \text{H}]^+$, 434.323 $[\text{M} + 2 \text{H}]^{2+}$.

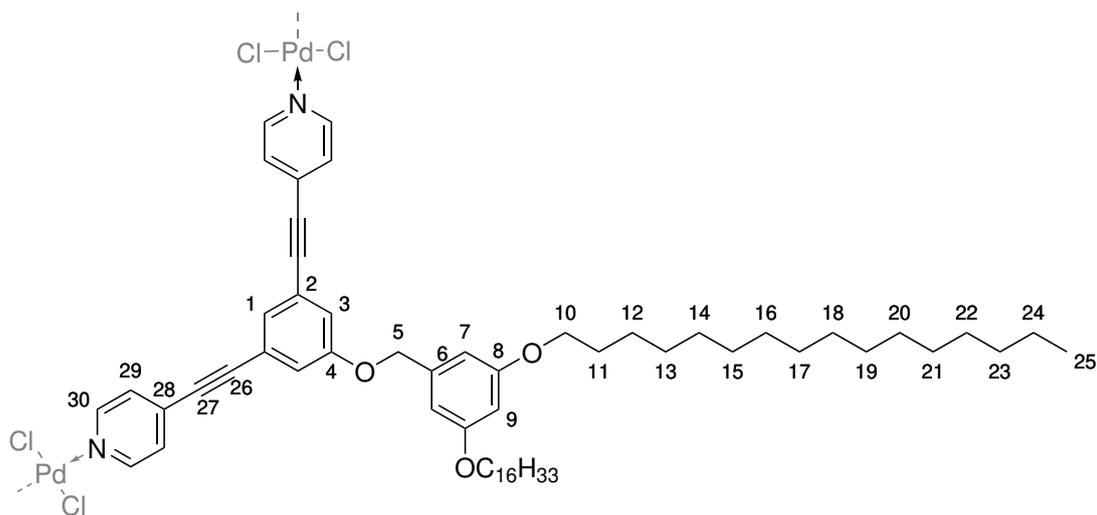
HR-MS (ESI(+)): m/z für $[\text{M} + \text{H}]^+ = 867.6398$ u (berechnet), 867.6395 u (experimentell).

13.12 Mehrkernige Komplexe mit den ditopen 120°-Liganden und den 60°-Liganden

M_6L_6 -Komplex aus **60** und $PdCl_2$ (**64**)



Zu einer Lösung von 6.00 mg **60** (6.92 μ mol, 6.0 Äq.) in 2.0 mL Dichlormethan wurde eine Lösung von 2.65 mg Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (6.92 μ mol, 6.0 Äq.) in 2.5 mL Dichlormethan sehr langsam und unter ständigem Rühren tropfenweise hinzugefügt. Die gelbliche Lösung wurde für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung in 20 mL Acetonitril gegeben, ein Großteil des Dichlormethans unter vermindertem Druck entfernt und das verbleibende Lösungsmittelgemisch für 44 Stunden bei 4 °C unter Lichtausschluss gelagert, bevor die Suspension anschließend durch eine Glasfilterfritte filtriert wurde. Der Filtrerrückstand wurde mit ca. 10 mL Acetonitril gewaschen. Der Komplex konnte als orangefarbener Filtrerrückstand, welcher in Chloroform löslich ist, gewonnen werden. Die analytischen Daten sprechen gegen das Vorliegen des hochsymmetrischen sechskernigen Komplexes.



Summenformel: $C_{354}H_{492}Cl_{12}N_{12}O_{18}Pd_6$

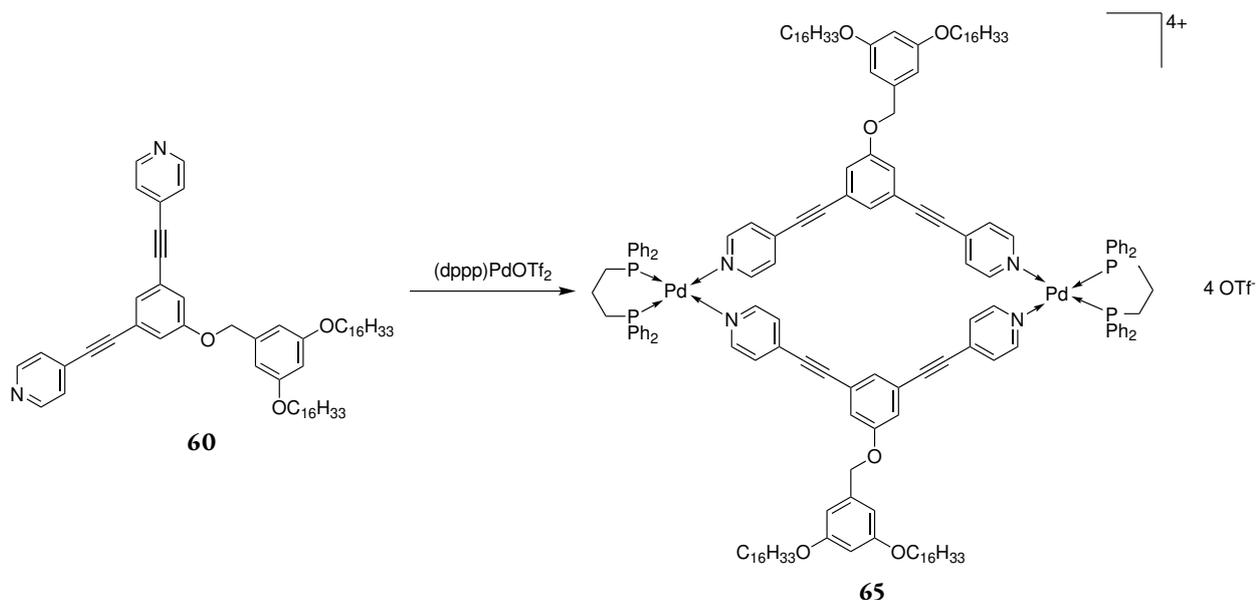
Molare Masse: $6267.82 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 8.83 – 8.77 (*m*, 12 H, H-30)*, 8.69–8.60 (*m*, 12 H, H-30)*, 7.42–7.39 (*m*, 24 H, H-29), 7.38 (*s*, 6 H, H-1), 7.22–7.15 (*m*, 12 H, H-3), 6.55 (*d*, $^4J_{7,9} = 2.2 \text{ Hz}$, 12 H, H-7), 6.43 (*t*, $^4J_{7,9} = 2.2 \text{ Hz}$, 6 H, H-9), 5.04 (*s*, 12 H, H-5), 3.94 (*t*, $^3J_{10,11} = 6.6 \text{ Hz}$, 24 H, H-10), 1.81–1.71 (*m*, 24 H, H-11), 1.49–1.40 (*m*, 24 H, H-12), 1.38–1.14 (*m*, 288 H, H-13–24), 0.87 (*t*, $^3J_{24,25} = 7.0 \text{ Hz}$, 36 H, H-25).

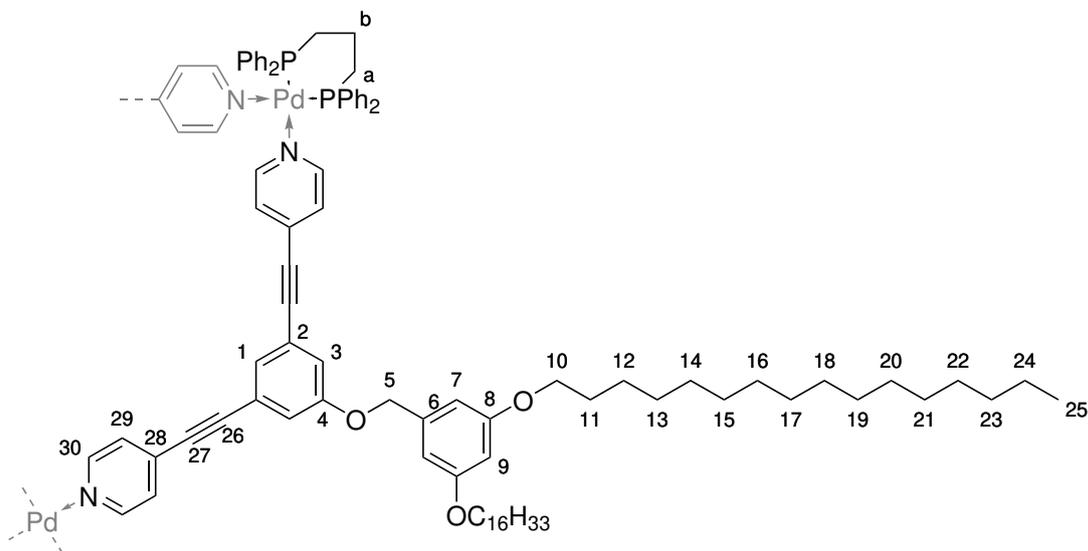
$^1\text{H DOSY-NMR}$ (499 MHz, CDCl_3 , 298 K, $\tau = 196 \text{ ms}$): $D = 2.26 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 17.1 \text{ \AA}$.

MS (MALDI(+), DCTB): Im MALDI-Massenspektrum bildet das Signal des freien Liganden $[\text{L} + \text{H}]^+$ den Basispeak. Weitere Signale haben eine Intensität von weniger als 10 % im Vergleich zum Basispeak und lassen sich keinem sechskernigen Aggregat zuordnen.

* Signal spaltet auf.

((dppp)Pd)₂L₂-Komplex aus 60 und (dppp)palladium(II)triflat (65)

Zu 3.00 mg **60** (3.46 μmol , 2.0 Äq.) wurde eine Lösung von 2.83 mg (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan)palladium(II)triflat (3.46 μmol , 2.0 Äq.) in 1.0 mL deuteriertem Dichlormethan tropfenweise hinzugegeben. Die gelbliche Lösung wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden NMR-Spektren und ein ESI-Massenspektrum der Komplexlösung aufgenommen. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren.



Summenformel: $\text{C}_{172}\text{H}_{216}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_4\text{Pd}_2$

Molare Masse: $2772.38 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: nicht bestimmt

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 8.91 – 8.85 (*m*, 6 H, H-30)*, 8.8–8.85 (*m*, 2 H, H-30)*, 7.77–7.62 (*m*, 16 H, H-PPh₂), 7.45–7.34 (*m*, 16 H, H-29, H-PPh₂), 7.20 (*t*, ⁴*J*_{1,3} = 1.4 Hz, 2 H, H-1), 7.11 (*d*, ⁴*J*_{1,3} = 1.4 Hz, 4 H, H-3), 7.09–7.02 (*m*, 8 H, H-PPh₂), 6.50 (*d*, ⁴*J*_{7,9} = 2.2 Hz, 3 H, H-7)*, 6.49 (*d*, ⁴*J*_{7,9} = 2.2 Hz, 1 H, H-7)*, 6.39 (*t*, ⁴*J*_{7,9} = 2.2 Hz, 2 H, H-9), 4.95 (*d*, *J* = 2.9 Hz, 4 H, H-5)*, 3.91 (*t*, ³*J*_{10,11} = 6.5 Hz, 4 H, H-10), 3.26–3.15 (*m*, 8 H, H-a), 3.20 (*s*, 7 H, H-b), 1.80–1.69 (*m*, 4 H, H-13), 1.49–1.37 (*m*, 4 H, H-12), 1.37–1.19 (*m*, 48 H, H-13–24), 0.95–0.75 (*m*, 6 H, H-25).

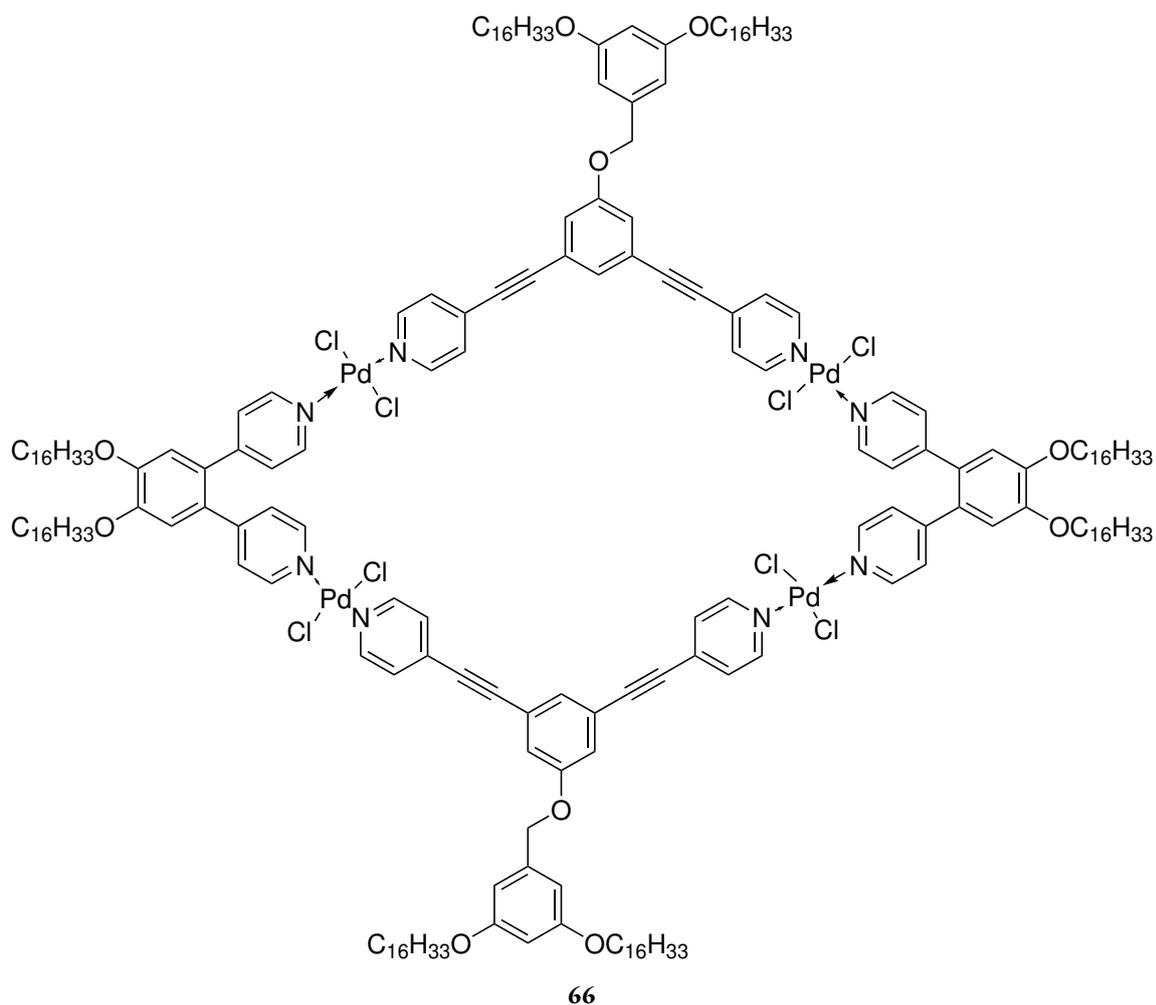
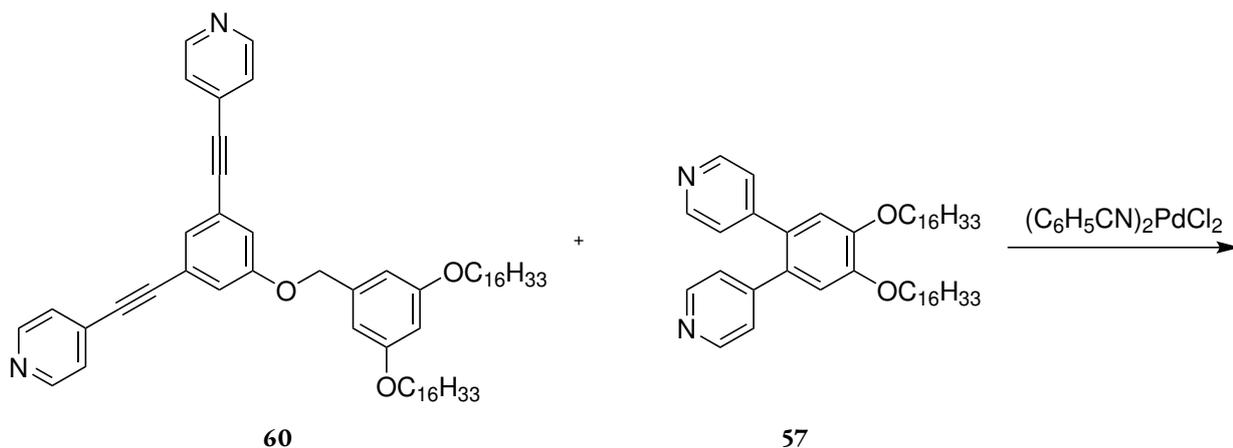
³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 6.84 (*s*)*, 6.37 (*s*)*.

¹H DOSY-NMR (499 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, τ = 144 ms): $D = 3.43 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 14.8 \text{ \AA}$.

HR-MS (ESI(+)): *m/z* für [M₂L₂(OTf)₂]²⁺ = 1534.642 u (berechnet), 1534.644 u (experimentell).

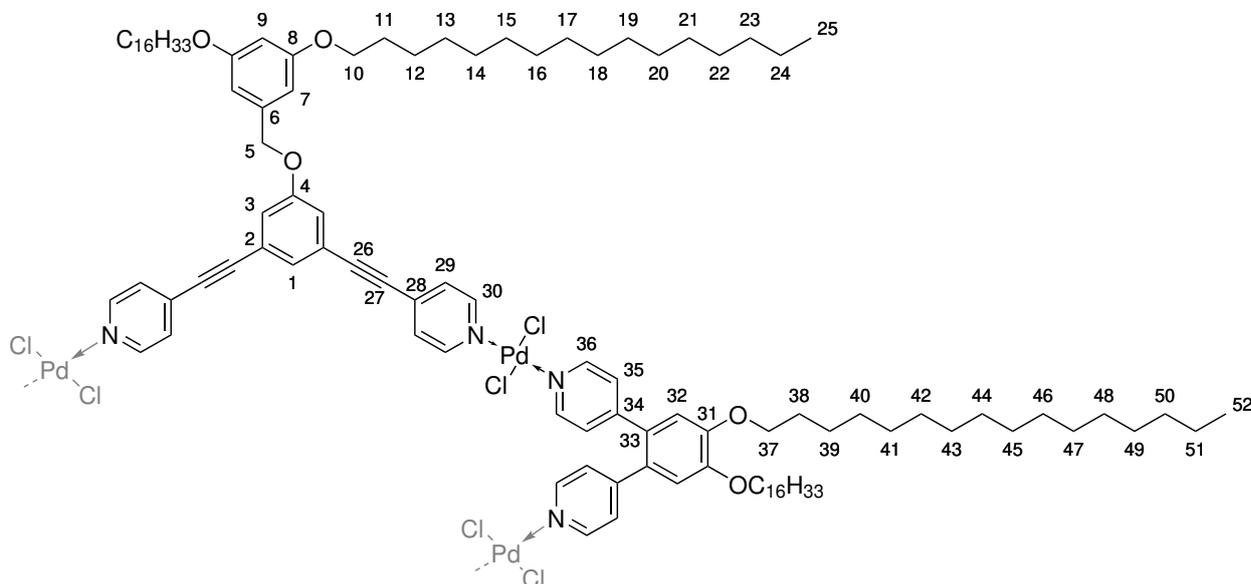
HR-MS (ESI(+)): *m/z* für [M₂L₂(OTf)]³⁺ = 973.444 u (berechnet), 973.445 u (experimentell).

* Signal spaltet auf.

$M_4L_2^{60}L_2^{120}$ -Komplex aus **57**, **60** und $PdCl_2$ (**66**)

Zu einer Lösung von 4.70 mg **57** (6.59 μ mol, 2.0 \AA q.) und 5.72 mg **60** (6.59 μ mol, 2.0 \AA q.) in 0.5 mL deuteriertem Chloroform wurde eine Lösung von 5.06 mg Bis(benzonitril)palladiumdichlorid (13.2 μ mol, 4.0 \AA q.) in 1.0 mL Chloroform langsam tropfenweise hinzugegeben. Die rot-orangefarbene Lösung wurde

für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden NMR-Spektren der Komplexlösung aufgenommen. Es wurde kein Versuch unternommen, den Komplex zu isolieren. Der Versuch eines massenspektrometrischen Nachweises blieb erfolglos, das Aggregat schien für die Ionisierung zu instabil zu sein.



Summenformel: $C_{214}H_{316}Cl_8N_8O_{10}Pd_4$

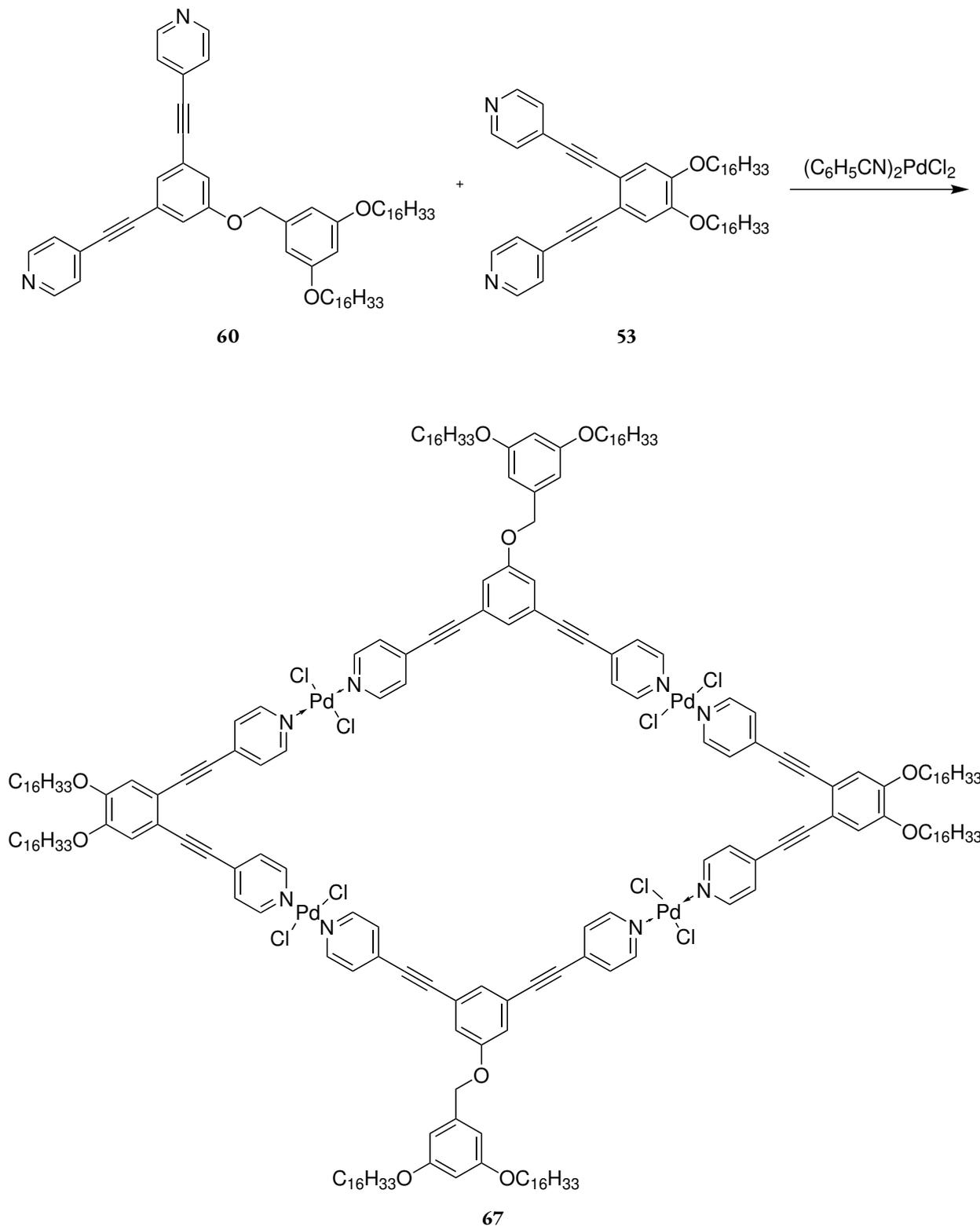
Molare Masse: $3870.21 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: nicht bestimmt

$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 8.86 – 8.80 (*m*, 8 H, H-30), 8.78–8.65 (*m*, 8 H, H-36), 7.68–7.65 (*m*)*, 7.64–7.58 (*m*)*, 7.50–7.45 (*m*)*, 7.42–7.37 (*m*, 10 H, H-1, H-29), 7.23–7.14 (*m*, 4 H, H-3), 7.04–6.96 (*m*, 8 H, H-35), 6.90 (*s*, 4 H, H-32), 6.55 (*d*, $^4J_{7,9} = 2.2 \text{ Hz}$, 4 H, H-7), 6.43 (*d*, $^4J_{7,9} = 2.2 \text{ Hz}$, 2 H, H-9), 5.03 (*s*, 4 H, H-5), 4.10–4.02 (*m*, 8 H, H-37), 3.94 (*t*, $^3J_{10,11} = 6.5 \text{ Hz}$, 8 H, H-10), 1.90–1.82 (*m*, 8 H, H-38), 1.82–1.73 (*m*, 8 H, H-11), 1.54–1.40 (*m*, 16 H, H-12, H-39), 1.40–1.13 (*m*, 192 H, H-13–24, H-40–51), 0.93–0.77 (*m*, 24 H, H-25, H-52).

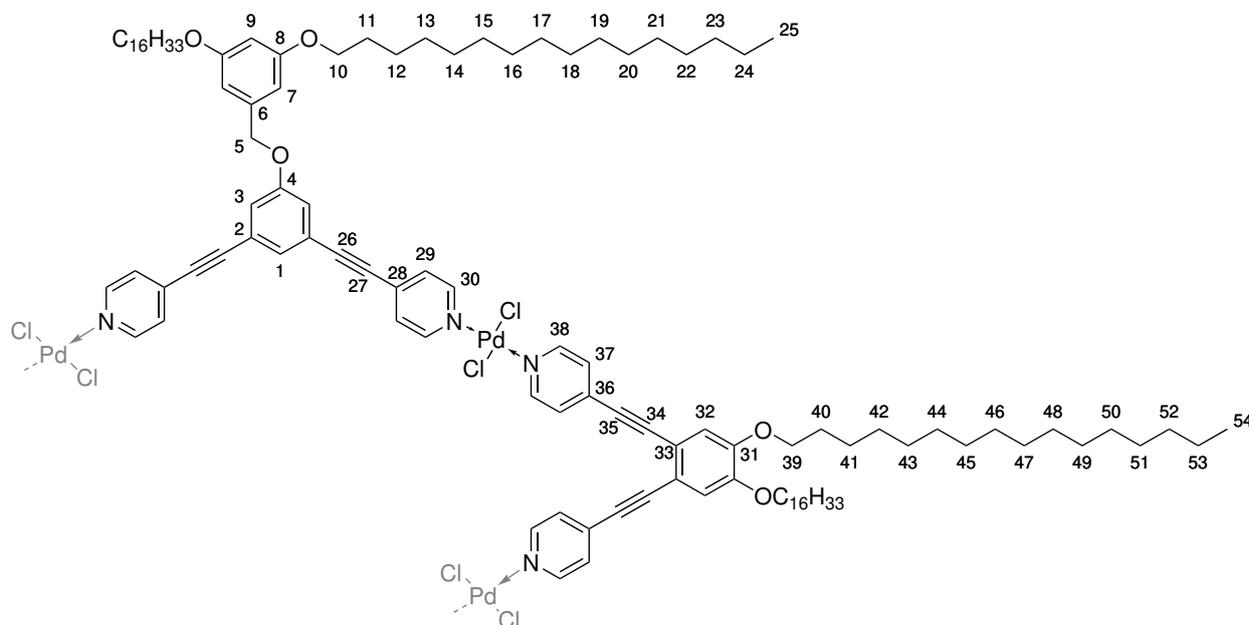
$^1\text{H DOSY-NMR}$ (499 MHz, CDCl_3 , 298 K, $\tau = 244 \text{ ms}$): $D = 1.39 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_H = 29.3 \text{ \AA}$.

* Fremdsignal: Benzonitrilprotonen.

$M_4L_2^{60}L_2^{120}$ -Komplex aus **53**, **60** und $PdCl_2$ (**67**)

Zu einer Lösung von 5.00 mg **53** (6.57 μ mol, 2.0 \AA q.) und 5.70 mg **60** (6.57 μ mol, 2.0 \AA q.) in 0.5 mL deuteriertem Chloroform wurde eine Lösung von 5.04 mg Bis(benzonitril)palladiumdichlorid (13.1 μ mol,

4.0 Äq.) in 1.0 mL Chloroform langsam tropfenweise hinzugegeben. Die rot-orangefarbene Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Ausfällen des Komplexes nicht glückte, wurden anschließend die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Komplex konnte als gelb-orangefarbener Feststoff erhalten werden. Der Versuch eines massenspektrometrischen Nachweises blieb erfolglos, das Aggregat schien für die Ionisierung zu instabil zu sein.



Summenformel: $C_{222}H_{316}Cl_8N_8O_{10}Pd_4$

Molare Masse: $3966.30 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: nicht bestimmt

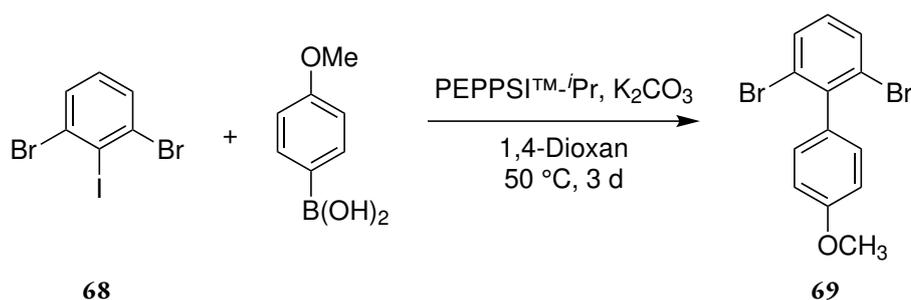
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 8.89 – 8.67 (*m*, 16 H, H-30, H-38), 7.42–7.30 (*m*, 16 H, H-29, H-37), 7.20–7.12 (*m*, 4 H, H-3), 7.04–6.95 (*m*, 6 H, H-1, H-32), 6.54–6.45 (*m*, 4 H, H-7), 6.39–6.32 (*m*, 2 H, H-9), 4.97 (*s*, 4 H, H-5), 4.04–3.92 (*m*, 8 H, H-39), 3.92–3.77 (*m*, 8 H, H-10), 2.01–1.88 (*m*, 8 H, H-40), 1.75–1.66 (*m*, 8 H, H-11), 1.51–1.06 (*m*, 204 H, H-12–24, H-41–53), 0.87–0.66 (*m*, 24 H, H-25, H-54).

$^1\text{H DOSY-NMR}$ (499 MHz, CDCl_3 , 298 K, $\tau = 294 \text{ ms}$): $D = 1.09 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_H = 36.6 \text{ \AA}$.

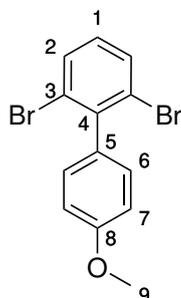
13.13 Synthesevorschriften der tetratopen, verbrückten 120°-Liganden

2,6-Dibrom-4'-methoxy-1,1'-biphenyl (69)

Literaturvorschrift: Machuy *et al.* [122]



Unter Argongasatmosphäre wurden 819.3 mg **68** (2.26 mmol, 1.0 Äq.), 77 mg PEPPSITM-*i*Pr-Katalysator (0.11 mmol, 0.05 Äq.)* und 1.13 g Kaliumcarbonat (8.15 mmol, 3.6 Äq.) in 10 mL trockenem 1,4-Dioxan suspendiert. Die Suspension wurde einmal entgast und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 516.1 mg Methoxyphenylboronsäure (3.40 mmol, 1.50 Äq.)[†] dazugegeben und die Mischung für drei Tage bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit 80 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gequenchet und die Mischung durch eine Glasfilterfritte (Por. 4) filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Wasser und Dichlormethan gespült. Das Filtrat wurde dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:DCM 9:1; R_f = 0.28) und das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: C₁₃H₁₀Br₂O

* Vollständiger Name nach IUPAC: (3-Chlorpyridyl)-(1,3-diisopropylimidazol-2-yliden)-palladium(II)-dichlorid

† In der Literaturvorschrift wurde nur ein Äquivalent der Boronsäure eingesetzt.^[122]

Molare Masse: 342.03 g mol⁻¹

Ausbeute: 478.6 mg (1.40 mmol), 62 %

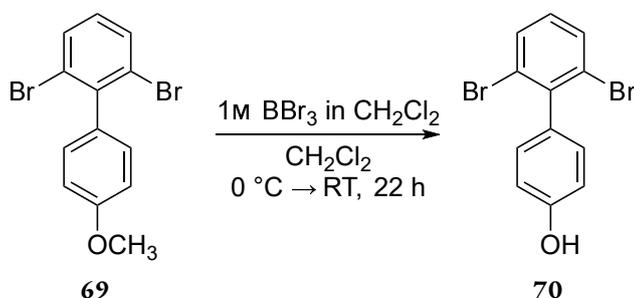
R_f: 0.28 (CH:DCM 9:1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.62 (*d*, ³*J*_{1,2} = 8.0 Hz, 2 H, H-2), 7.17–7.12 (*m*, 2 H, H-7), 7.05 (*t*, ³*J*_{1,2} = 8.0 Hz, 1 H, H-1), 7.01–6.95 (*m*, 2 H, H-6), 3.87 (*s*, 3 H, H-9).

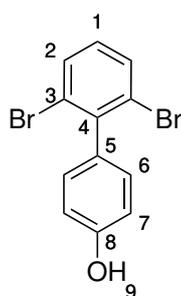
Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[122]

2,6-Dibrom-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl (70)

Angelehnt an: Traoré *et al.* [124]



Unter Argongasatmosphäre wurden 940.0 mg **69** (2.75 mmol, 1.00 Äq.) in 18 mL trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann wurden 3.16 mL Bortribromid (1.0 M) (3.16 mmol, 1.50 Äq.) tropfenweise dazugegeben und die Mischung zunächst für drei Stunden bei 0 °C, dann für 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit 4.5 mL Wasser gequencht. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:EE 20:1; R_f = 0.15) gereinigt und das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: C₁₂H₈Br₂O

Molare Masse: 328.00 g mol⁻¹

Ausbeute: 855 mg (2.61 mmol), 95 %

R_f: 0.15 (CH:EE 20:1)

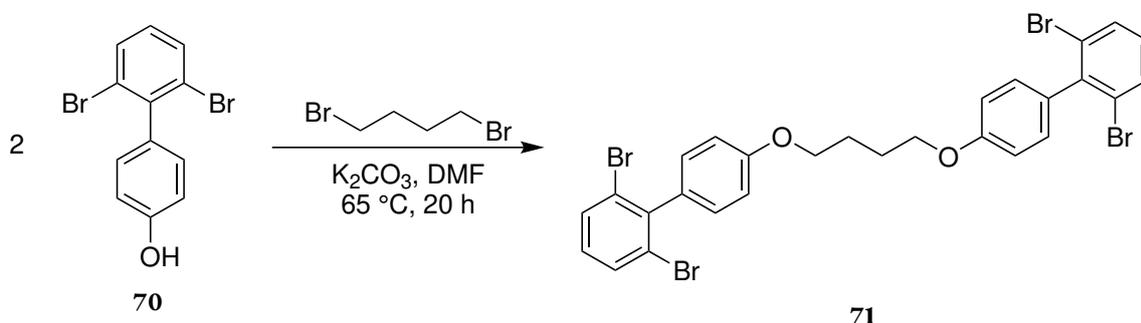
¹H NMR (499 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.62 (*d*, ³*J*_{1,2} = 8.1 Hz, 2 H, H-2), 7.13–7.08 (*m*, 2 H, H-7), 7.05 (*t*, ³*J*_{1,2} = 8.1 Hz, 1 H, H-1), 6.94–6.90 (*m*, 2 H, H-6), 4.94 (*s*, 1 H, H-9).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 155.4 (C-8), 142.8 (C-5), 134.0 (C-4), 132.0 (C-2), 130.8 (C-7), 129.9 (C-1), 125.2 (C-3), 115.3 (C-6).

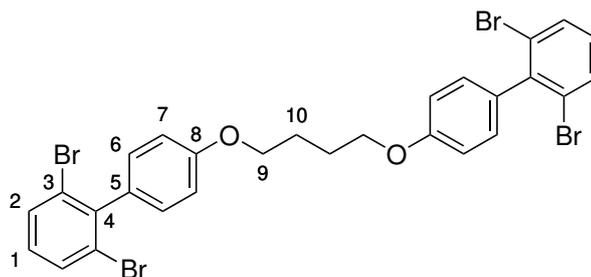
HR-MS (APCI(+)): *m/z* für M⁺ = 325.8936 u (berechnet), 325.8934 u (experimentell).

CHNS-Elementaranalyse (C₁₂H₈Br₂O · 1/6 C₆H₆): berechnet = 45.65 % C, 2.95 % H; experimentell = 45.49 % C, 2.86 % H.

1,4-Bis((2',6'-dibrom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)butan (71)



Unter Argongasatmosphäre wurden ca. 60 mg Kaliumcarbonat (0.42 mmol, ~3 Äq.) und 45.50 mg **70** (138.7 μ mol, 1.0 Äq.) in 5 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Die Mischung wurde zweimal entgast und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 6.87 μ L 1,4-Dibrombutan (58.3 μ mol, ρ = 1.83 g mL⁻¹, 0.42 Äq.) dazugegeben und die Mischung über Nacht bei 65 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde ein Großteil des *N,N*-Dimethylformamids unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:EE 50:1; R_f = 0.10) gereinigt und konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $C_{28}H_{22}Br_4O_2$

Molare Masse: $710.10 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 28.8 mg (322 μmol), 70 %

R_f: 0.10 (CH:EE 50:1)

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7.62 (*d*, $^3J_{1,2} = 8.0 \text{ Hz}$, 4 H, H-2), 7.16–7.11 (*m*, 4 H, H-6), 7.04 (*t*, $^3J_{1,2} = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, H-1), 7.02–6.97 (*m*, 4 H, H-7), 4.12 (*m*, 4 H, H-9), 2.08–2.00 (*m*, 4 H, H-10).

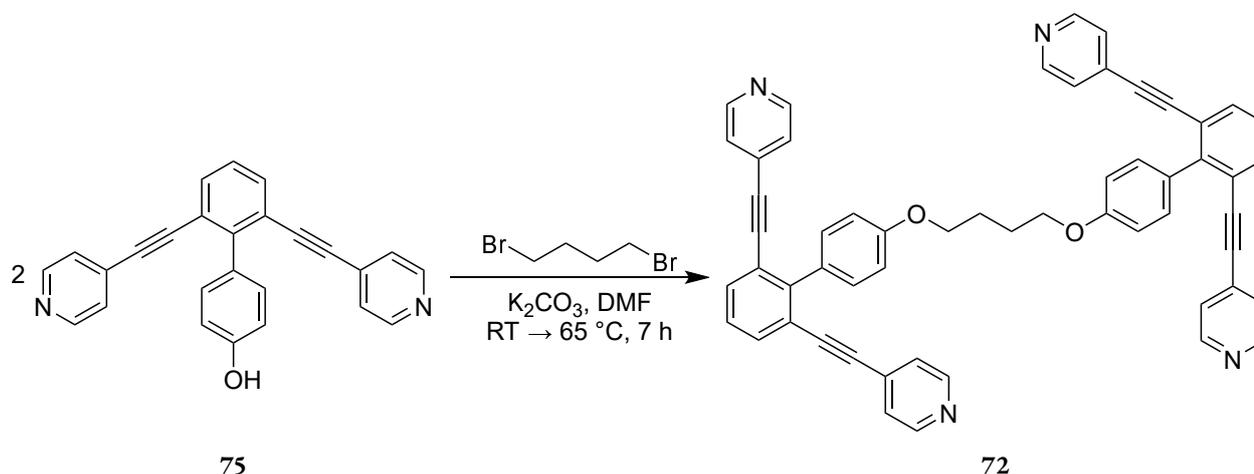
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 158.9 (C-8), 142.9 (C-4), 133.7 (C-5), 131.9 (C-2), 130.6 (C-6), 129.8 (C-1), 125.3 (C-3), 114.2 (C-7), 67.5 (C-9), 26.3 (C-10).

MS (EI): m/z (Int.) = 705.9 (14 %) M^+ , 381.0 (100 %) $[\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{O}]^+$, 338.9 (35 %) $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_2\text{O}]^+$, 325.9 (21 %) $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}]^+$, 230.0 (20 %) $[\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}]^+$, 168.1 (21 %) $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}]^+$, 139.1 (21 %) $[\text{C}_{11}\text{H}_7]^+$.

HR-MS (APCI(+)): m/z für $[\text{M} + \text{H}]^+ = 706.8426 \text{ u}$ (berechnet), 706.8428 u (experimentell).

CHNS-Elementaranalyse ($\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Br}_4\text{O}_2$): berechnet = 47.36 % C, 3.12 % H, 0.00 % N; experimentell = 47.13 % C, 3.39 % H, 0.02 % N.

1,4-Bis((2',6'-bis(pyridin-4-ylethinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)butan (Syntheseweg A) (72)



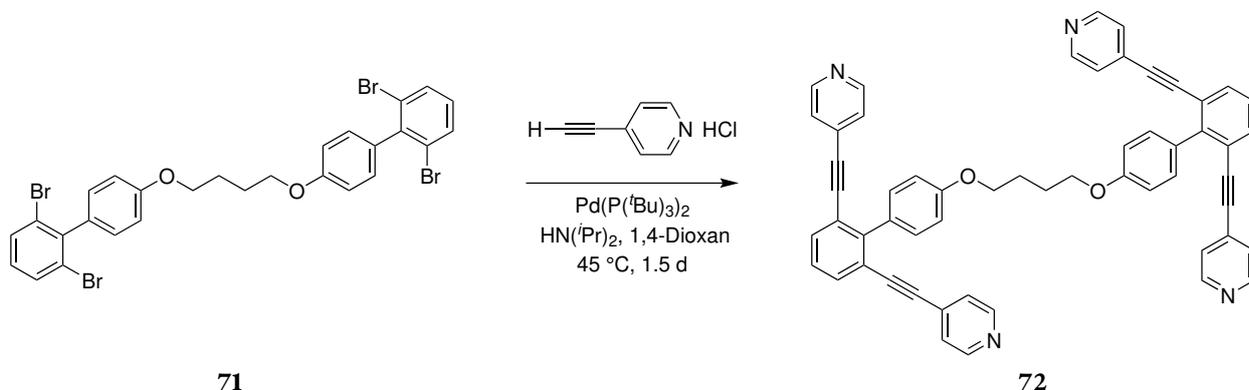
Es wurden 16.3 mg **75** (43.8 μmol , 1.0 Äq.) und 18 mg Kaliumcarbonat (0.13 mmol, 3.0 Äq.) in 5 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid unter Argongasatmosphäre suspendiert. Die Suspension wurde entgast und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 2.48 μL 1,4-Dibrombutan (21.02 μmol , $\rho = 1.83\text{ g mL}^{-1}$, 0.48 Äq.) dazugegeben und die Mischung für sieben Stunden bei 65 °C gerührt. Anschließend wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es blieb ein farbloser Feststoff zurück, der aufgrund der geringen Menge nicht weiter gereinigt wurde. Das ^1H NMR-Spektrum sowie das Massenspektrum des Rohproduktes zeigten eine erfolgreiche vierfache *Sonogashira-Kupplung* an. In Syntheseweg **B** (folgende Seite) konnten höhere Ausbeuten erzielt werden.

Summenformel: $\text{C}_{56}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2$

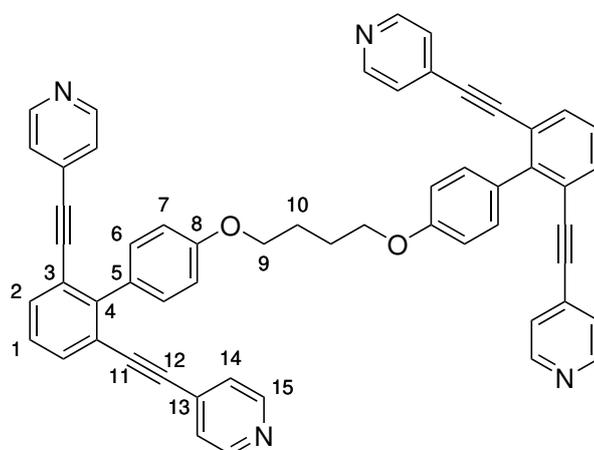
Molare Masse: 798.95 g mol^{-1}

Ausbeute: 9.0 mg (11 μmol), 54 % (nicht gereinigt)

1,4-Bis((2',6'-bis(pyridin-4-ylethynyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)butan (Syntheseweg B) (72)



Unter Argongasatmosphäre wurden 63.12 mg **71** (88.89 μmol , 1.0 Äq.), 69.48 mg 4-Ethynylpyridinhydrochlorid (497.8 μmol , 5.6 Äq.), 2.03 mg Kupfer(I)iodid (10.7 μmol , 0.12 Äq.) und 8.18 mg Bis(tri-*tert*-butylphosphin)palladium(0) (16.0 μmol , 0.18 Äq.) in einem Schlenkrohr vorgelegt und zweimal entgast. Dann wurden die Feststoffe in 1.0 mL trockenem 1,4-Dioxan suspendiert und für ca. 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 0.15 mL Diisopropylamin* dazugetrocft. Die Suspension wurde unter Rühren noch einmal entgast, dann wurde der Kolben in ein auf 45 °C vorgewärmtes Ölbad getaucht und für 37 Stunden bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit Essigsäureethylester verdünnt und durch eine Glasfilterfritte (Por. 4) filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und mit 0.15 mL Ethylendiamin in 1 mL Wasser gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Gradient: CH:EE 1:1 + 5 % TEA zu EE + 5 % TEA; $R_f = 0.06$ (CH:EE 1:1 + 5 % TEA)). Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



* Es wurde kein getrocknetes Lösungsmittel verwendet.

Summenformel: C₅₆H₃₈N₄O₂**Molare Masse:** 798.95 g mol⁻¹**Ausbeute:** 58.0 mg (72.6 μmol), 82 %**R_f:** 0.06 (CH:EE 1:1 + 5 % TEA)

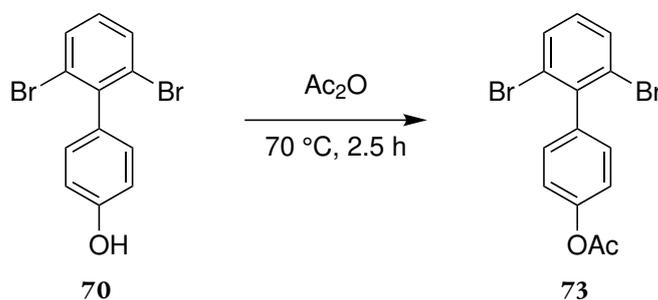
¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 8.56 – 8.44 (*m*, 8 H, H-15), 7.70 (*d*, ³*J*_{1,2} = 7.7 Hz, 4 H, H-2), 7.60–7.53 (*m*, 4 H, H-6), 7.38 (*t*, ³*J*_{1,2} = 7.7 Hz, 2 H, H-1), 7.19–7.10 (*m*, 8 H, H-14), 7.10–7.03 (*m*, 4 H, H-7), 4.17 (*t*, ³*J*_{9,10} = 3.7 Hz, 4 H, H-9), 2.08 (*p*, ³*J*_{9,10} = 2.9 Hz, 4 H, H-10).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 159.7 (C-8), 150.3 (C-15), 147.3 (C-4), 134.1 (C-2), 132.1 (C-6), 131.5 (C-13), 131.0 (C-5), 127.7 (C-1), 125.7 (C-14), 123.0 (C-3), 114.1 (C-7), 93.5 (C-11), 90.6 (C-12), 68.4 (C-9), 29.4*, 26.7 (C-10).

¹H DOSY-NMR (499 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, τ = 94 ms): *D* = 6.89 · 10⁻¹⁰ m² s⁻¹, *r*_H = 7.37 Å.

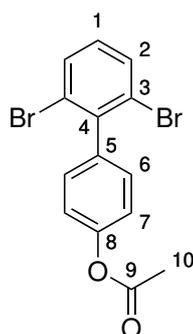
HR-MS (ESI(+)): *m/z* für M⁺ = 799.3068 u (berechnet), 799.3065 u (experimentell).

2',6'-Dibrom-[1,1'-biphenyl]-4-ylacetat (73)



100.60 mg **70** (306.70 μmol, 1.0 Äq.) wurden in 0.5 mL Essigsäureanhydrid gelöst und bei 70 °C für 135 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung alkalisiert. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert wurde. Der Filtrückstand wurde mit Wasser gewaschen und das Produkt so als farbloser Feststoff erhalten. Dieser konnte ohne weitere Reinigung verwendet werden.

* Verunreinigung, vermutlich durch eine verunreinigte Charge Cyclohexan.



Summenformel: C₁₄H₁₀Br₂O₂

Molare Masse: 370.04 g mol⁻¹

Ausbeute: 113.5 mg (306.7 μmol), quant.

¹H NMR (499 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.63 (*d*, ³J_{1,2} = 8.1 Hz, 2 H, H-2), 7.24–7.17 (*m*, 4 H, H-6, H-7), 7.07 (*t*, ³J_{1,2} = 8.0 Hz, 1 H, H-1), 2.33 (*s*, 3 H, H-10).

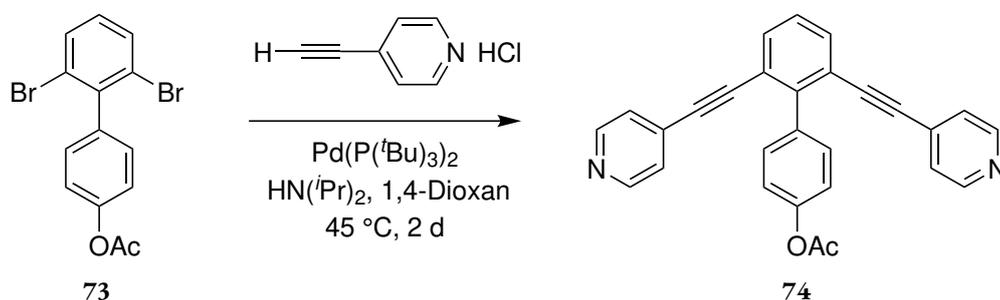
¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 169.2 (C-9), 150.6 (C-8), 142.3 (C-4), 138.6 (C-5), 132.0 (C-2), 130.5 (C-6), 130.1 (C-1), 124.8 (C-3), 121.4 (C-7), 21.4 (C-10).

MS (EI): *m/z*(Int.) = 367.8 (5 %) M⁺, 325.8 (100 %) [M – CH₂CO[•]]⁺, 168.0 (24 %) [M – CH₂CO[•] – Br₂]⁺, 139.0 (24 %)*.

HR-MS (EI): *m/z* für M⁺ = 367.9042 u (berechnet), 367.9044 u (experimentell).

CHNS-Elementaranalyse (C₁₄H₁₀Br₂O₂): berechnet = 45.44 % C, 2.72 % H, 0.00 % N; experimentell = 45.59 % C, 2.97 % H, 0.02 % N.

2',6'-Bis(pyridin-4-ylethynyl)-[1,1'-biphenyl]-4-acetat (74)



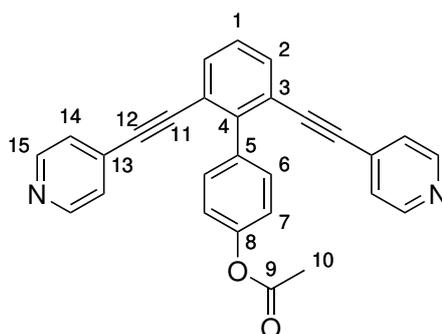
Unter Argongasatmosphäre wurden 50.0 mg **73** (135 μmol, 1.0 Äq.), 52.8 mg 4-Ethynylpyridinhydrochlorid (378 μmol, 2.8 Äq.), 2.1 mg Kupfer(I)iodid (11 μmol, 0.08 Äq.) und 8.3 mg Bis(tri-*tert*-butylphosphin)palladium(0) (16 μmol, 0.12 Äq.) in einem Schlenkkolben vorgelegt. Anschließend wurden die

* Signal unbekanntes Ursprungs.

Feststoffe in 2.0 mL trockenem 1,4-Dioxan und 0.34 mL Diisopropylamin* suspendiert. Die Suspension wurde unter Rühren noch einmal entgast. Dann wurde der Kolben in ein auf 45 °C vorgewärmtes Ölbad getaucht und für zwei Tage bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit jeweils 5 mL gesättigter Natriumchloridlösung, gesättigter Tetranatriumethylendiamin-tetraacetatlösung und Dichlormethan versetzt. Die wässrige Phase wurde viermal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Da sich die Reinigung des Produktes in vorherigen Versuchen als sehr schwierig erwies und eine vorangehende säulenchromatographische Reinigung des Produktes mit einem Totalverlust der Substanz verbunden war, wurde bei diesem Ansatz auf eine Reinigung verzichtet. Im Anhang gezeigt sind die Spektren des Rohproduktes. Dieses besitzt eine ausreichende Reinheit, um unmittelbar in der folgenden Synthese zu Verbindung **75** umgesetzt zu werden. Eine Ausbeute für **74** wurde dementsprechend nicht bestimmt.

Im Folgenden sind die NMR-spektroskopischen Daten des Rohproduktes angegeben. Es wurden nur die Signale angegeben, die dem Produkt zugeordnet werden konnten.



Summenformel: C₂₈H₁₈N₂O₂

Molare Masse: 414.46 g mol⁻¹

¹H NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 8.56 – 8.43 (*m*, 4 H, H-15), 7.70 (*d*, ³*J*_{1,2} = 7.8 Hz, 2 H, H-2), 7.63–7.56 (*m*, 2 H, H-6), 7.43 (*t*, ³*J*_{1,2} = 7.8 Hz, 1 H, H-1), 7.29–7.22 (*m*, 2 H, H-7), 7.14–7.03 (*m*, 4 H, H-14), 2.35 (*s*, 3 H, H-10).

¹³C{¹H} NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 170.0 (C-9), 151.3 (C-8), 150.3 (C-15), 147.2 (C-4), 136.7 (C-5), 133.7 (C-2), 131.8 (C-6), 131.2 (C-13), 128.3 (C-1), 125.7 (C-14), 123.0 (C-3), 121.7 (C-7), 92.9 (C-11), 91.2 (C-12), 21.5 (C-10).

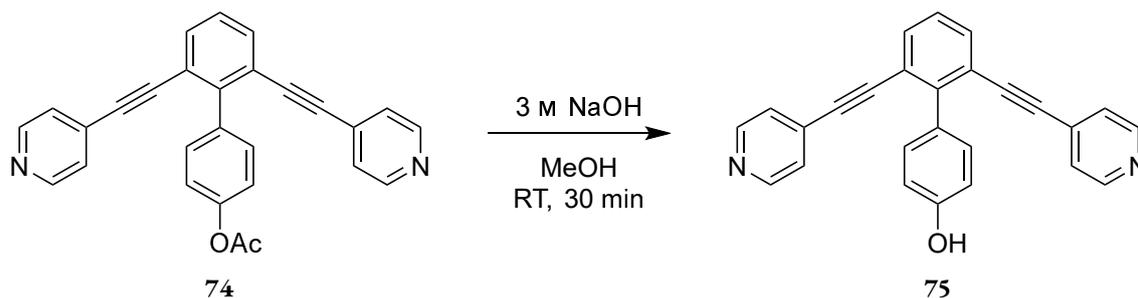
MS (ESI(+)): *m/z* = 437.368 [M + Na]⁺, 415.145 [M + H]⁺, 219.188[†].

HR-MS (ESI(+)): *m/z* für [M + H]⁺ = 415.1441 u (berechnet), 415.1442 u (experimentell).

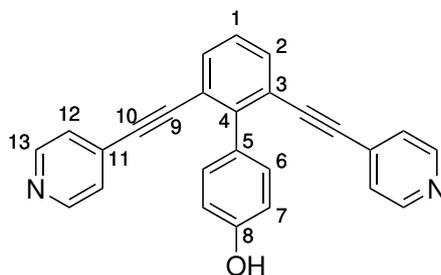
* Es wurde kein getrocknetes Lösungsmittel verwendet.

† Signal unbekanntes Ursprungs.

2',6'-Bis(pyridin-4-ylethynyl)-[1,1'-biphenyl]-4-ol (75)



0.15 mL Natronlauge (3 M) (0.45 mmol, 2.5 Äq.) wurden zu einer Lösung von 87.43 mg **74** (211.0 μmol , 1.0 Äq.)* in 2.55 mL Methanol schnell zugetropft und die Mischung bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 6 mL Dichlormethan und 3 mL Wasser aufgenommen. Die Mischung wurde unter Rühren mit wässriger Ammoniumchloridlösung neutralisiert und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt konnte als hellgelber Feststoff erhalten werden, der säulenchromatographisch an Umkehrphasen-Kieselgel (MeOH; $R_f = 0.75$) gereinigt wurde.



Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$

Molare Masse: $372.43 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 18.75 mg (50.35 μmol), 38% über zwei Stufen

R_f : 0.75 (MeOH; Umkehrphasen-Kieselgel)

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 8.57 – 8.52 (*m*, 4 H, H-13), 7.68 (*d*, $^3J_{1,2} = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H, H-2), 7.49–7.44 (*m*, 2 H, H-6), 7.37 (*t*, $^3J_{1,2} = 7.8 \text{ Hz}$, 1 H, H-1), 7.20–7.14 (*m*, 4 H, H-12), 7.04–6.98 (*m*, 2 H, H-7).[†]

* Es handelt sich hierbei um das nicht gereinigte Rohprodukt der Vorstufe, weshalb die hier angegebene Stoffmenge nicht der tatsächlichen Stoffmenge der Substanz entspricht.

[†] Das Protonensignal der Hydroxygruppe ist im $^1\text{H NMR}$ -Spektrum nicht zu erkennen.

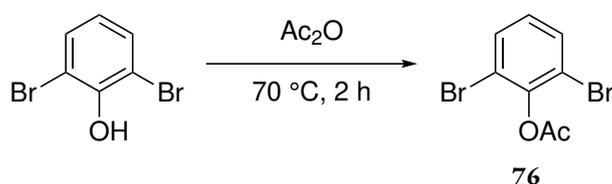
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 157.1 (C-8), 148.8 (C-13), 147.8 (C-4), 133.7 (C-2), 132.5 (C-11), 131.9 (C-6), 130.0 (C-5), 127.2 (C-1), 125.8 (C-12), 122.4 (C-3), 114.9 (C-7), 94.6 (C-10), 90.1 (C-9).

MS (ESI(+)): $m/z = 373.133$ [M + H] $^+$.

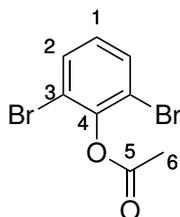
HR-MS (ESI(+)): m/z für [M + H] $^+ = 373.1335$ u (berechnet), 373.1335 u (experimentell).

2,6-Dibromphenylacetat (76)

Angelehnt an: Yang *et al.* [116a]



495.0 mg 3,5-Dibromphenol (196.5 μmol , 1.0 Äq.) wurden in 2.0 mL Essigsäureanhydrid gelöst und für zwei Stunden bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung alkalisiert. Der dabei ausfallende farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und ohne weitere Reinigung verwendet.



Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$

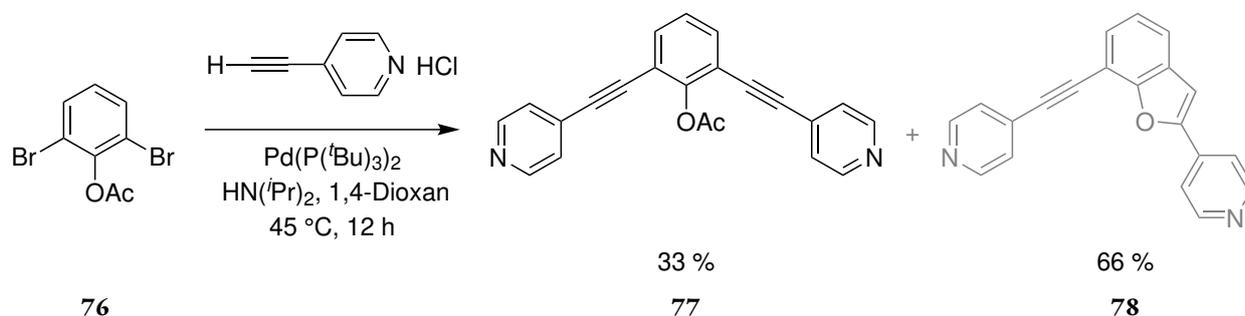
Molare Masse: 293.94 g mol^{-1}

Ausbeute: 531 mg (1.81 mmol), 92 %

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7.56 (*d*, $^3J_{1,2} = 8.1$ Hz, 2 H, H-2), 7.01 (*t*, $^3J_{1,2} = 8.1$ Hz, 1 H, H-1), 2.40 (*s*, 3 H, H-6).

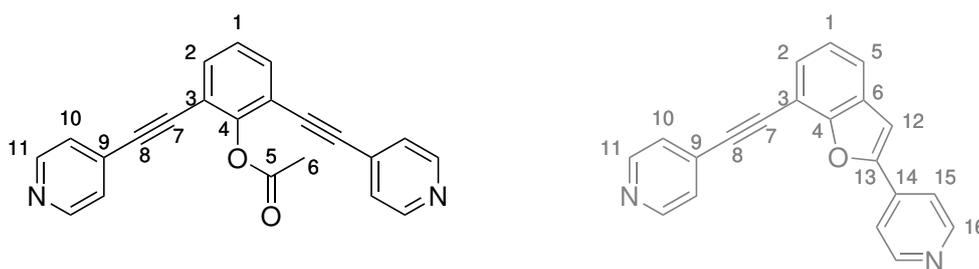
Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[125]

2,6-Bis(4-ethinylpyridin)phenylacetat (77)

Literaturvorschrift: Suzuki *et al.* [125]

Unter Argongasatmosphäre wurden 116.8 mg **76** (397.4 μmol , 1.00 Äq.), 147.0 mg 4-Ethinylpyridinhydrochlorid (1053 μmol , 2.65 Äq.), 12.2 mg Bis(tri-*tert*-butylphosphin)palladium(0) (23.8 μmol , 0.06 Äq.) und 2.75 mg Kupfer(I)iodid (14.4 μmol , 0.04 Äq.) in einer Mischung von 1.7 mL Diisopropylamin und 4.0 mL trockenem 1,4-Dioxan suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für zwölf Stunden bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit Essigsäureethylester verdünnt und filtriert. Das Filtrat wurde mit wenig Wasser verdünnt, mit Ethylendiamin gewaschen und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CHCl₃:MeOH 100:1; R_f = 0.27) gereinigt.

Trotz Befolgen der Literaturvorschrift, wurde bei dieser Reaktion nicht exklusiv das gewünschte Haupt- sondern in großen Teilen das in grau abgebildete Zyklisierungsprodukt erhalten.

**Gewünschtes Produkt:****Summenformel:** C₂₂H₁₄N₂O₂**Molare Masse:** 338.37 g mol⁻¹**Ausbeute:** 44.0 mg (130 μmol), 33 %**R_f:** 0.27 (CHCl₃:MeOH 100:1)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 8.74 – 8.55 (*m*, 4 H, H-11), 7.63 (*d*, $^3J_{1,2} = 7.8$ Hz, 2 H, H-2), 7.42–7.36 (*m*, 4 H, H-10), 7.31 (*t*, $^3J_{1,2} = 7.8$ Hz, 1 H, H-1), 2.44 (*s*, 3 H, H-6).

Die weiteren analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[125]

Zyklisierungsprodukt:

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$

Molare Masse: 296.33 g mol^{-1}

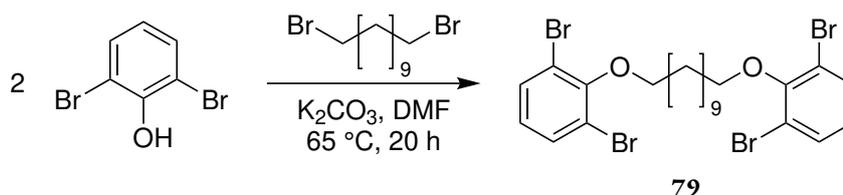
Ausbeute: 77.5 mg (262 μmol), 66 %

R_f : 0.14 (CHCl_3 :MeOH 100:1)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 8.84 – 8.57 (*m*, 4 H, H-11, H-16), 7.81–7.75 (*m*, 2 H, H-15), 7.68 (*dd*, $^3J_{1,2} = 7.8$ Hz, $^4J_{2,5} = 1.2$ Hz, 1 H, H-2), 7.56 (*dd*, $^3J_{1,2} = 7.8$ Hz, $^4J_{2,5} = 1.2$ Hz, 1 H, H-5), 7.53–7.50 (*m*, 2 H, H-10), 7.31 (*s*, 1 H, H-12), 7.29 (*pseudo-t*, $^3J_{1,2/5} = 7.7$ Hz, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 171.5*, 155.1 (C-13), 153.6 (C-4), 150.1 (C-11/C-16)[†], 149.8 (C-11/C-16)[†], 137.4 (C-9), 131.5 (C-14), 129.7 (C-5), 128.9 (C-6), 125.9 (C-10), 123.8 (C-1), 123.1 (C-2), 119.2 (C-15), 106.9 (C-3), 105.5 (C-12), 91.6 (C-8), 88.4 (C-7), 67.2[‡], 40.4*, 39.4*, 39.1*, 29.5*, 29.2*, 27.2*, 23.3*.

1,11-Bis(2,6-dibromphenoxy)undecan (79)



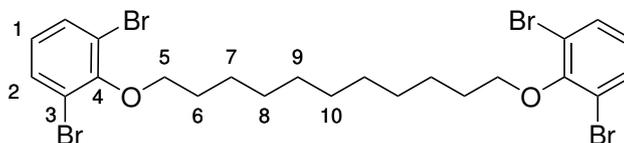
Unter Argongasatmosphäre wurden 501 mg 1,6-Dibromphenol (1.99 mmol, 1.0 Äq.) und ca. 800 mg Kaliumcarbonat (5.79 mmol, ~3 Äq.) in 45 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 225 μL 1,11-Dibromundecan (956 μmol , $\rho = 1.34$ g mL^{-1} , 0.48 Äq.) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 19.5 Stunden bei 65 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das *N,N*-Dimethylformamid unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser und Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen

* Fremdsignal durch unbekannte Verunreinigung.

† Eine exakte Zuordnung ist nicht möglich.

‡ Fremdsignal durch 1,4-Dioxan.

wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es blieb ein farbloses Öl zurück, das nach kurzer Zeit im Gefrierschrank zu einem farblosen Feststoff erstarrte. Der Feststoff wurde über eine Filtersäule an Kieselgel gereinigt und im Hochvakuum getrocknet.



Summenformel: $C_{23}H_{28}Br_4O_2$

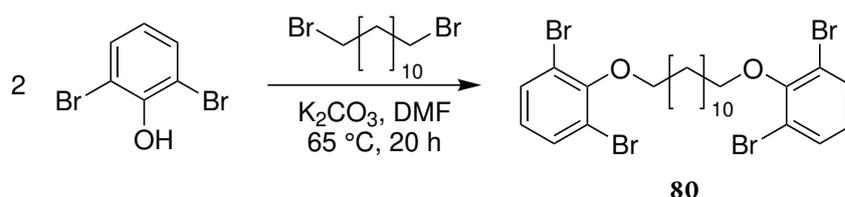
Molare Masse: $656.09 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 597 mg (910 μmol), 95 %

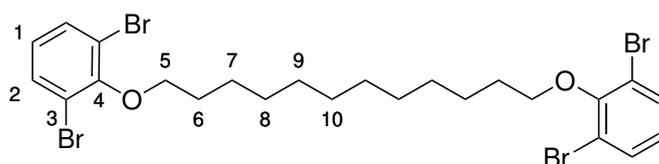
$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7.49 (*d*, $^3J_{1,2} = 8.0 \text{ Hz}$, 4 H, H-2), 6.84 (*t*, $^3J_{1,2} = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, H-1), 4.00 (*t*, $^3J_{5,6} = 6.6 \text{ Hz}$, 4 H, H-5), 1.93–1.83 (*m*, 4 H, H-6), 1.59–1.47 (*m*, 4 H, H-7), 1.44–1.30 (*m*, 10 H, H-8–10).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 153.7 (C-4), 132.8 (C-2), 126.2 (C-1), 118.7 (C-3), 73.7 (C-5), 30.2 (C-6), 29.7–29.6 (C-8–10), 26.0 (C-7).

1,12-Bis(2,6-dibromophenoxy)dodecan (80)



Unter Argongasatmosphäre wurden 449 mg 1,6-Dibromphenol (1.78 mmol, 1.0 Äq.) und ca. 740 mg Kaliumcarbonat (5.35 mmol, ~ 3 Äq.) in 45 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 280 mg 1,12-Dibromdodecan (856 μmol , 0.48 Äq.) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 14.5 Stunden bei 65 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das *N,N*-Dimethylformamid unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser und Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es blieb ein farbloses Öl zurück, das nach kurzer Zeit im Gefrierschrank zu einem farblosen Feststoff erstarrte. Der Feststoff wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.



Summenformel: $C_{24}H_{30}Br_4O_2$

Molare Masse: $670.12 \text{ g mol}^{-1}$

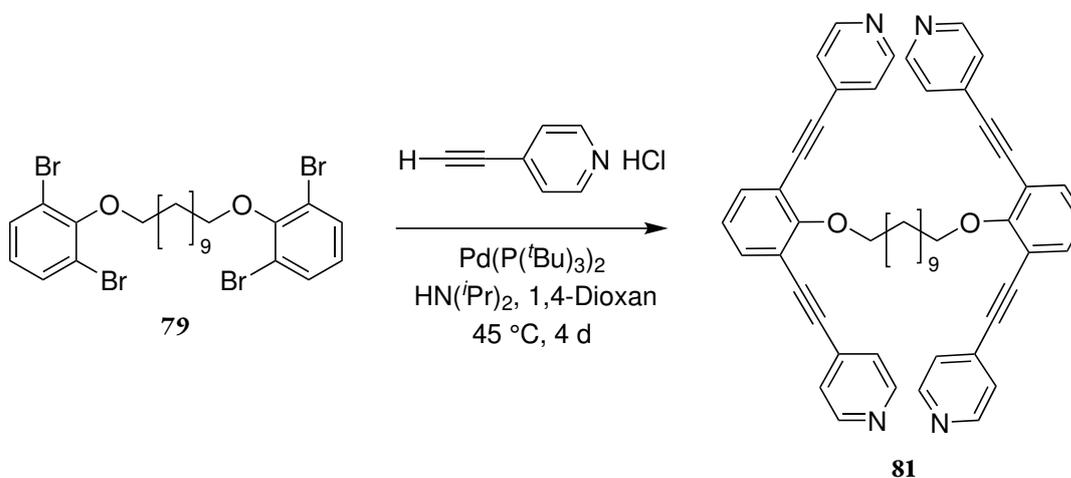
Ausbeute: 566 mg (845 μmol), 99 %

$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7.49 (*d*, $^3J_{1,2} = 8.0 \text{ Hz}$, 4 H, H-2), 6.84 (*t*, $^3J_{1,2} = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, H-1), 4.00 (*t*, $^3J_{5,6} = 6.6 \text{ Hz}$, 4 H, H-5), 2.01–1.81 (*m*, 4 H, H-6), 1.59–1.48 (*m*, 4 H, H-7), 1.47–1.20 (*m*, 12 H, H-8–10).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 153.7 (C-4), 132.8 (C-2), 126.2 (C-1), 118.7 (C-3), 73.7 (C-5), 30.2 (C-6), 29.8–29.6 (C-8–10), 26.0 (C-7).

HR-MS (ESI(+)): m/z für $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ = 683.9318 u (berechnet), 683.9321 u (experimentell).

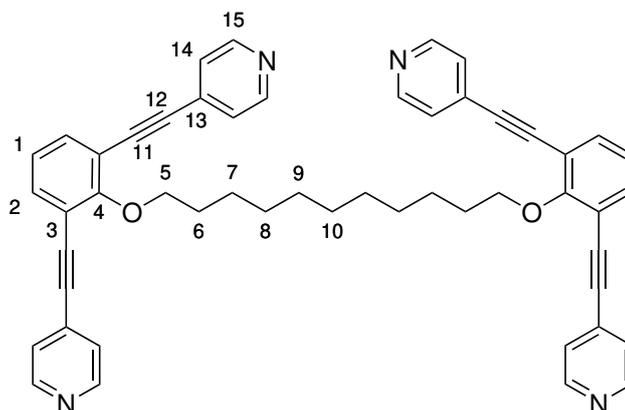
1,11-Bis(2,6-bis(pyridin-4-ylethynyl)phenoxy)undecane (81)



Unter Argongasatmosphäre wurden 150 mg **79** (229 μmol , 1.0 Äq.), 179 mg 4-Ethynylpyridinhydrochlorid (1.28 mmol, 5.6 Äq.), 3.5 mg Kupfer(I)iodid (18 μmol , 0.08 Äq.) und 14 mg Bis(tri-*tert*-butylphosphin)palladium(0) (27 μmol , 0.12 Äq.) in einer Mischung von 2.0 mL trockenem 1,4-Dioxan und 0.34 mL Diisopropylamin* suspendiert. Die Suspension wurde unter Rühren noch einmal entgast und für 16 Stunden bei 45 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit jeweils 5 mL

* Es wurde kein getrocknetes Lösungsmittel verwendet.

gesättigter Natriumchloridlösung, gesättigter Tetranatrium-ethylendiamin-tetraacetatlösung und Dichlormethan versetzt. Die wässrige Phase wurde viermal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH: EE 1:2 + 5 % TEA; $R_f = 0.32$) und konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $C_{51}H_{44}N_4O_2$

Molare Masse: $744.94 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 170 mg (228 μmol), quant.

R_f : 0.32 (CH: EE 1:2 + 5 % TEA)

$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 8.70 – 8.25 (*m*, 8 H, H-15), 7.56 (*d*, $^3J_{1,2} = 7.7 \text{ Hz}$, 4 H, H-2), 7.44–7.34 (*m*, 8 H, H-14), 7.11 (*t*, $^3J_{1,2} = 7.7 \text{ Hz}$, 2 H, H-1), 4.33 (*t*, $^3J_{5,6} = 6.3 \text{ Hz}$, 4 H, H-5), 1.94–1.81 (*m*, 4 H, H-6), 1.66–1.48 (*m*, 4 H, H-7), 1.40–1.12 (*m*, 10 H, H-8–10).

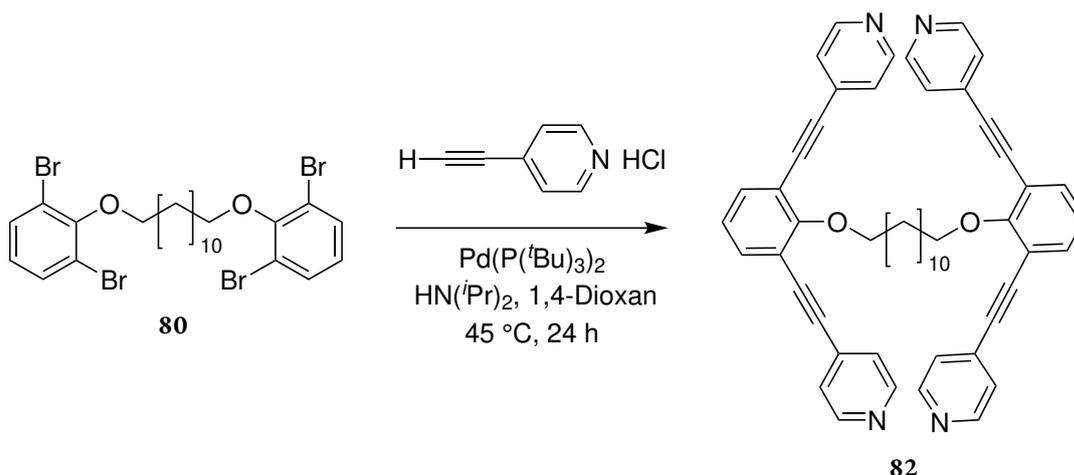
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 162.4 (C-15), 150.4 (C-4), 135.2 (C-2), 131.5 (C-13), 125.8 (C-14), 124.1 (C-1), 117.4 (C-3), 91.6 (C-12), 90.2 (C-11), 75.6 (C-5), 31.1 (C-6), 30.2–30.1 (C-8–10), 26.9 (C-7).

$^1\text{H DOSY-NMR}$ (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, $\tau = 144 \text{ ms}$): $D = 5.38 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_H = 9.43 \text{ \AA}$.

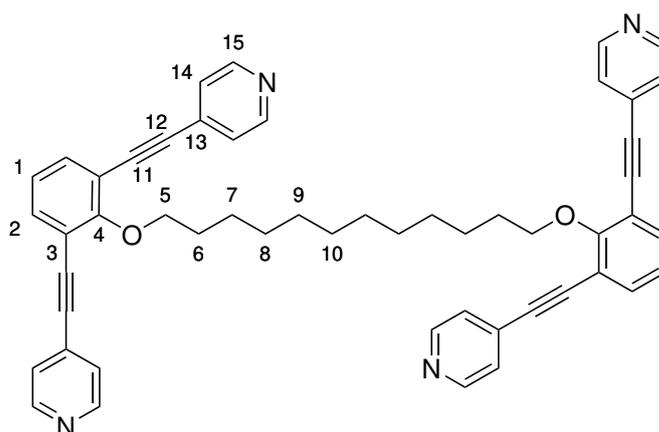
HR-MS (ESI(+)*): m/z für $[\text{M} + \text{H}]^+ = 745.3537 \text{ u}$ (berechnet), 745.3526 u (experimentell).

* Es ist kein vollständiges Massenspektrum angegeben, da die Löslichkeit der Verbindung so schlecht war, dass die relevanten Signale nur im Rauschen des Massenspektrums sichtbar waren.

1,12-Bis(2,6-bis(pyridin-4-ylethynyl)phenoxy)dodecane (82)



Unter Argongasatmosphäre wurden 150 mg **80** (224 μmol , 1.0 Äq.), 175 mg 4-Ethynylpyridinhydrochlorid (1.25 mmol, 5.6 Äq.), 3.4 mg Kupfer(I)iodid (18 μmol , 0.08 Äq.) und 13.7 mg Bis(tri-*tert*-butylphosphin)palladium(0) (26.9 μmol , 0.12 Äq.) in einem Schlenkkolben vorgelegt. Anschließend wurden die Feststoffe in 2.0 mL trockenem 1,4-Dioxan und 0.34 mL Diisopropylamin* suspendiert. Die Suspension wurde unter Rühren noch einmal entgast, dann wurde der Kolben in ein auf 45 °C vorgewärmtes Ölbad getaucht und für 24 Stunden bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit jeweils 5 mL gesättigter Natriumchloridlösung, gesättigter Tetranatriumethylendiamin-tetraacetatlösung und Dichlormethan versetzt. Die wässrige Phase wurde viermal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH: EE 1:2 + 5 % TEA; $R_f = 0.29$) und konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.



Summenformel: $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$

Molare Masse: 758.97 g mol^{-1}

* Es wurde kein getrocknetes Lösungsmittel verwendet.

Ausbeute: 170 mg (224 μmol), quant.

R_f: 0.29 (CH: EE 1:2 + 5 % TEA)

¹H NMR (499 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 8.70 – 8.25 (*m*, 8 H, H-15), 7.56 (*d*, $^3J_{1,2} = 7.7$ Hz, 4 H, H-2), 7.44–7.34 (*m*, 8 H, H-14), 7.11 (*t*, $^3J_{1,2} = 7.7$ Hz, 2 H, H-1), 4.33 (*t*, $^3J_{5,6} = 6.3$ Hz, 4 H, H-5), 1.94–1.81 (*m*, 4 H, H-6), 1.66–1.48 (*m*, 4 H, H-7), 1.40–1.12 (*m*, 10 H, H-8–10).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 162.4 (C-15), 150.4 (C-4), 135.2 (C-2), 131.5 (C-13), 125.8 (C-14), 124.1 (C-1), 117.4 (C-3), 91.6 (C-12), 90.2 (C-11), 75.6 (C-5), 31.1 (C-6), 30.2–30.1 (C-8–10), 26.9 (C-7).

¹H DOSY-NMR (499 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, $\tau = 94$ ms): $D = 6.81 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_{\text{H}} = 7.45 \text{ \AA}$.

MS (ESI(+)): $m/z = 759.370$ [M + H]⁺, 380.188 [M + 2 H]²⁺.

HR-MS (ESI(+)): m/z für [M + H]⁺ = 759.3699 u (berechnet), 759.3694 u (experimentell).

Literaturverzeichnis

- [1] M. Gorkij, *Kinder der Sonne*, übersetzt von A. Clemen, Verlag der Autoren, Frankfurt am Main, **1974**, Seite 22.
- [2] Karlsruher Institut für Technologie, Der Karlsruher Chemiker-Kongress — ein Meilenstein in der Geschichte der Chemie, **2021**, <https://www.bibliothek.kit.edu/chemiker-kongress.php> (besucht am 13. 05. 2021).
- [3] L. Kolditz in *Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät, Band 33*, trafo Verlag, Berlin, **1999**, Seiten 71–90.
- [4] H. Offermanns, *ChiuZ* **2002**, *36*, 306–309.
- [5] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89–112; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116.
- [6] J. W. Steed, J. L. Atwood, P. A. Gale in *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, Band 1*, (Herausgeber: J. W. Steed, P. A. Gale), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2012**, Seiten 3–8.
- [7] J. Vicens, Q. Vicens, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2011**, *71*, 251–274.
- [8] G. Wächtershäuser, *J. Theor. Biol.* **1997**, *187*, 483–494.
- [9] A. Pross, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1905–1921.
- [10] G. M. Whitesides, M. Boncheva, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 4769–4774.
- [11] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918.
- [12] D. B. Varshey, J. R. G. Sander, T. Friščić, L. R. MacGillivray in *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, Band 1*, (Herausgeber: J. W. Steed, P. A. Gale), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2012**, Seiten 9–24.
- [13] J.-M. Lehn, *Eur. Rev.* **2009**, *17*, 263–280.
- [14] K. Gloe, K. Gloe, H. Heßke, L. F. Lindoy, *Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden* **2007**, *56*, 32–38.
- [15] J. Vollmeyer, F. Eberhagen, S. Höger, S.-S. Jester, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2774–2782.
- [16] C. Tenten, Dissertation, Universität Bonn, **2017**.
- [17] (a) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518; (b) B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1707–1728.
- [18] (a) M. D. Jiménez-Sánchez, A. Payés-Playà, B. de la Torre, N. Nicoara, J. M. Gómez-Rodríguez, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 24251–24258; (b) K. Takeuchi, S. Yamamoto, Y. Hamamoto, Y. Shiozawa, K. Tashima, H. Fukidome, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, M. Suemitsu, Y. Morikawa, J. Yoshinobu, I. Matsuda, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2807–2814.
- [19] S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11062–11065.
- [20] K. Tahara, T. Balandina, S. Furukawa, S. De Feyter, Y. Tobe, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5551–5558.
- [21] (a) D. P. Goronzy, M. Ebrahimi, F. Rosei, Arramel, Y. Fang, S. De Feyter, S. L. Tait, C. Wang, P. H. Beton, A. T. S. Wee, P. S. Weiss, D. F. Perepichka, *ACS Nano* **2018**, *12*, 7445–7481; (b) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
- [22] K. Tahara, S. Furukawa, H. Uji-i, T. Uchino, T. Ichikawa, J. Zhang, W. Mamdouh, M. Sonoda, F. C. De Schryver, S. De Feyter, Y. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16613–16625.
- [23] J. Park, J.-H. Kim, S. Bak, K. Tahara, J. Jung, M. Kawai, Y. Tobe, Y. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9611–9618; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9713–9720.

- [24] K. Tahara, Y. Kubo, S. Hashimoto, T. Ishikawa, H. Kaneko, A. Brown, B. E. Hirsch, S. D. Feyter, Y. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7699–7708.
- [25] Y. Hu, A. M. Bragança, L. Verstraete, O. Ivasenko, B. E. Hirsch, K. Tahara, Y. Tobe, S. De Feyter, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2226–2229.
- [26] Y. Fang, K. Tahara, O. Ivasenko, Y. Tobe, S. De Feyter, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 8228–8235.
- [27] Y. Fang, E. Ghijssens, O. Ivasenko, H. Cao, A. Noguchi, K. S. Mali, K. Tahara, Y. Tobe, S. De Feyter, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 711–717.
- [28] Transkript von Feynmans Rede auf dem jährlichen Treffen der American Physical Society am 29. Dezember 1959: R. P. Feynman, *J. Microelectromechanical Syst.* **1992**, *1*, 60–66.
- [29] L. Grill, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 053001.
- [30] R. Young, J. Ward, F. Scire, *Rev. Sci. Instrum.* **1972**, *43*, 999–1011.
- [31] (a) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178–180; (b) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61; (c) G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 606–614; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 622–631.
- [32] G.-Y. Liu, S. Xu, Y. Qian, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 457–466.
- [33] W. R. Browne, B. L. Feringa in *Nanoscience and Technology*, Nature Publishing Group with Macmillan Publishers Ltd, UK, **2009**, Seiten 79–89.
- [34] S. Kalinin, A. Gruverman, *Scanning Probe Microscopy: Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale*, Springer, New York, **2007**.
- [35] M. P. Yothers, A. E. Browder, L. A. Bumm, *Rev. Sci. Instrum.* **2017**, *88*, 013708.
- [36] (a) R. Sonnenfeld, P. K. Hansma, *Science* **1986**, *232*, 211–213; (b) J. Schneir, P. K. Hansma, *Langmuir* **1987**, *3*, 1025–1027.
- [37] D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84. Auflage, Taylor & Francis, **2003**.
- [38] G. M. Florio, B. Ilan, T. Müller, T. A. Baker, A. Rothman, T. L. Werblowsky, B. J. Berne, G. W. Flynn, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3631–3640.
- [39] A. M. Baró, R. Miranda, J. Alamán, N. García, G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, J. L. Carrascosa, *Nature* **1985**, *315*, 253–254.
- [40] G. Binnig, H. Fuchs, C. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll, E. Tosatti, *EPL* **1986**, *1*, 31–36.
- [41] S.-I. Park, C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 112–114.
- [42] D. Tománek, S. G. Louie, H. J. Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson, E. Ganz, J. Clarke, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 7790–7793.
- [43] H. S. E. Nickel, *Strunz Mineralogical Tables*, 9. Auflage, Schweizerbart Science Publishers, Stuttgart, **2001**, Seite 51.
- [44] (a) B. Ilan, G. M. Florio, M. S. Hybertsen, B. J. Berne, G. W. Flynn, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3160–3165; (b) T. Yang, S. Berber, J.-F. Liu, G. P. Miller, D. Tománek, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 124709.
- [45] P. Slezczkowski, Y. J. Dappe, B. Croset, Y. Shimizu, D. Tanaka, R. Minobe, K. Uchida, E. Lacaze, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 22388–22397.
- [46] T. J. Keller, J. Bahr, K. Gratzfeld, N. Schönfelder, M. A. Majewski, M. Stępień, S. Höger, S.-S. Jester, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1848–1855.
- [47] R. May, S.-S. Jester, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16732–16735.
- [48] S. De Feyter, A. Gesquière, M. Klapper, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1485–1488.
- [49] A.-S. Jenniches, Masterarbeit, Universität Bonn, **2019**.
- [50] N. Shabelina, Dissertation, Universität Bonn, **2010**.
- [51] A.-S. Jenniches, J. Bahr, D. Püschner, T. J. Keller, S. Hütgens, K. Gratzfeld, F. Spahlholz, A. Eslam, A. Lützen, *Langmuir* **2022**, *38*, 6602–6611.

- [52] V. Percec, M. Peterca, Y. Tsuda, B. M. Rosen, S. Uchida, M. R. Imam, G. Ungar, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8994–9004.
- [53] A. Idelson, C. Sterzenbach, S.-S. Jester, C. Tschierske, U. Baumeister, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4429–4434.
- [54] M. Lackinger, S. Griessl, T. Markert, F. Jamitzky, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13652–13655.
- [55] S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 520–531.
- [56] Y. Tobe, K. Tahara, S. de Feyter, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1277–1306.
- [57] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483–3538.
- [58] B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076–2097.
- [59] M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 249–264.
- [60] M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417–425.
- [61] M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509–518.
- [62] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645–5647.
- [63] P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981–4982.
- [64] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273–6283.
- [65] M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chemical Communications* **1996**, 1535.
- [66] D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Nature* **2016**, *540*, 563–566.
- [67] T. Chen, G.-B. Pan, H. Wettach, M. Fritzsche, S. Höger, L.-J. Wan, H.-B. Yang, B. H. Northrop, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1328–1333.
- [68] S. Mohnani, D. Bonifazi, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2342–2362.
- [69] Z. Zhang, H. Wang, X. Wang, Y. Li, B. Song, O. Bolarinwa, R. A. Reese, T. Zhang, X.-Q. Wang, J. Cai, B. Xu, M. Wang, C. Liu, H.-B. Yang, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8174–8185.
- [70] T. Bauer, Z. Zheng, A. Renn, R. Enning, A. Stemmer, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7879–7884; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8025–8030.
- [71] Z. Zheng, L. Opilik, F. Schiffmann, W. Liu, G. Bergamini, P. Ceroni, L.-T. Lee, A. Schütz, J. Sakamoto, R. Zenobi, J. VandeVondele, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6103–6110.
- [72] Z. Zhang, Y. Li, B. Song, Y. Zhang, X. Jiang, M. Wang, R. Tumbleson, C. Liu, P. Wang, X.-Q. Hao, T. Rojas, A. T. Ngo, J. L. Sessler, G. R. Newkome, S. W. Hla, X. Li, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 468–474.
- [73] G. R. Newkome, P. Wang, C. N. Moorefield, T. J. Cho, P. P. Mohapatra, S. Li, S.-H. Hwang, O. Lukyanova, L. Echegoyen, J. A. Palagallo, V. Iancu, S.-W. Hla, *Science* **2006**, *312*, 1782–1785.
- [74] B. Song, S. Kandapal, J. Gu, K. Zhang, A. Reese, Y. Ying, L. Wang, H. Wang, Y. Li, M. Wang, S. Lu, X.-Q. Hao, X. Li, B. Xu, X. Li, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4575.
- [75] H. Wang, X. Qian, K. Wang, M. Su, W.-W. Haoyang, X. Jiang, R. Brzozowski, M. Wang, X. Gao, Y. Li, B. Xu, P. Eswara, X.-Q. Hao, W. Gong, J.-L. Hou, J. Cai, X. Li, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1815.
- [76] T. Weilandt, U. Kiehne, J. Bunzen, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2418–2426.
- [77] E. Pertermann, Bachelorarbeit, Universität Bonn, **2015**.
- [78] M. M. S. Abdel-Mottaleb, N. Schuurmans, S. De Feyter, J. Van Esch, B. L. Feringa, F. C. De Schryver, *Chem. Commun.* **2002**, 1894–1895.

- [79] S. De Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, N. Schuurmans, B. J. V. Verkuil, J. H. van Esch, B. L. Feringa, F. C. De Schryver, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1124–1132.
- [80] (a) Y. Kikkawa, E. Koyama, S. Tsuzuki, K. Fujiwara, K. Miyake, H. Tokuhisa, M. Kanosato, *Chem. Commun.* **2007**, 1343–1345; (b) Y. Kikkawa, E. Koyama, S. Tsuzuki, K. Fujiwara, M. Kanosato, *Langmuir* **2010**, *26*, 3376–3381.
- [81] M. Ferrer, A. Gutiérrez, M. Mounir, O. Rossell, E. Ruiz, A. Rang, M. Engeser, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3395–3406.
- [82] C. Janiak, S. Deblon, H.-P. Wu, M. J. Kolm, P. Klüfers, H. Piotrowski, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1507–1521.
- [83] Y.-R. Hong, C. B. Gorman, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9019–9025.
- [84] Z. Wu, J. Mu, Q. Wang, X. Chen, L. Jensen, C. Yi, M.-J. Li, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *791*, 175–182.
- [85] M. Hündgen, K. A. Maier, S. Höger, S.-S. Jester, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10558–10561.
- [86] A. J. Carty, P. C. Chieh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 158–159.
- [87] P. Wehman, G. C. Dol, E. R. Moorman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. Fraanje, K. Goubitz, *Organomet.* **1994**, *13*, 4856–4869.
- [88] E. C. Constable, B. A. Hermann, C. E. Housecroft, L. Merz, L. J. Scherer, *Chem. Commun.* **2004**, 928–929.
- [89] L. J. Scherer, L. Merz, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, B. A. Hermann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4033–4041.
- [90] D. M. Püschner, Masterarbeit, Universität Bonn, **2016**.
- [91] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2012**.
- [92] (a) T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 2. Auflage, Elsevier, Amsterdam, London, **2009**; (b) E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–292.
- [93] A. Einstein, *Ann. Phys. (Berl.)* **1905**, *17*, 549–560.
- [94] A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479–489.
- [95] C. Lim, T. G. Kim, KR 2015125064 (Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo), **2015**.
- [96] M. Hapke, Dissertation, Universität Oldenburg, **2002**.
- [97] G. Will, G. Boschloo, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8067–8079.
- [98] S.-R. Jang, C. Lee, H. Choi, J. J. Ko, J. Lee, R. Vittal, K.-J. Kim, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5604–5608.
- [99] F. Cheng, A. Adronov, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5053–5059.
- [100] J. M. Elliott, J. R. Chipperfield, S. Clark, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6390–6396.
- [101] S. K. Pathak, M. Gupta, S. K. Pal, A. S. Achalkumar, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 5107–5120.
- [102] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652–1671.
- [103] J. Tröger, *J. Prakt. Chem.* **1887**, *36*, 225–245.
- [104] M. A. Spielman, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 583–585.
- [105] S. B. Larson, C. S. Wilcox, *Acta Crystallogr. C* **1986**, *42*, 224–227.
- [106] S. Goswami, K. Ghosh, S. Dasgupta, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1907–1914.
- [107] V. Prelog, P. Wieland, *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 1127–1134.
- [108] A. Jarzebski, Dissertation, Universität Bonn, **2015**.
- [109] R. Hahn, F. Bohle, S. Kotte, T. J. Keller, S.-S. Jester, A. Hansen, S. Grimme, B. Esser, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3477–3483.
- [110] J. Lacour, D. Monchaud, J. Mareda, F. Favarger, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 65–81.

- [111] T. J. Fisher, P. H. Dussault, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2012, 2831–2836.
- [112] (a) C. Rest, A. Martin, V. Stepanenko, N. K. Allampally, D. Schmidt, G. Fernández, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13366–13369; (b) V. Stepanenko, R. Kandaneli, S. Uemura, F. Würthner, G. Fernández, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 5853–5858; (c) M. J. Mayoral, C. Rest, V. Stepanenko, J. Schellheimer, R. Q. Albuquerque, G. Fernández, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2148–2151.
- [113] C. Rest, M. J. Mayoral, K. Fucke, J. Schellheimer, V. Stepanenko, G. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 700–705; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 716–722.
- [114] J. Durig, R. Layton, D. Sink, B. Mitchell, *Spectrochim. Acta* **1965**, 21, 1367–1378.
- [115] H. Cao, K. Tahara, S. Itano, Y. Tobe, S. de Feyter, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 10430–10438.
- [116] (a) H.-B. Yang, N. Das, F. Huang, A. M. Hawkrige, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10014–10015; (b) H.-B. Yang, A. M. Hawkrige, S. D. Huang, N. Das, S. D. Bunge, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2120–2129.
- [117] A. Wu, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4831–4835.
- [118] K. Mahata, M. Schmittel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16544–16554.
- [119] M. Sonoda, Y. Sakai, T. Yoshimura, Y. Tobe, K. Kamada, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 972–973.
- [120] N. Brambeer, Bachelorarbeit, Universität Bonn, **2019**.
- [121] S. Höger, A.-D. Meckenstock, H. Pellen, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4556–4557.
- [122] M. Machuy, C. Würtele, P. R. Schreiner, *Synthesis* **2021**, 44, 1405–4109.
- [123] G. Mao, A. Orita, D. Matsuo, T. Hirate, T. Iwanaga, S. Toyota, J. Otera, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2860–2864.
- [124] T. Traoré, L. Delacour, N. Kotera, G. Merer, D.-A. Buisson, C. Dupont, B. Rousseau, *Org. Process Res. Dev.* **2011**, 15, 435–437.
- [125] K. Suzuki, M. Kawano, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10652–10653.
- [126] R. Zhou, W. Wang, Z. Jiang, K. Wang, X. Zheng, H. Fu, H. Chen, R. Li, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6023–6026.
- [127] F. Atamny, O. Spillecke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 4113–4118.
- [128] IBM, A Boy and His Atom: The World’s Smallest Movie, <https://www.ibm.com/blogs/research/2013/05/how-to-move-an-atom/> (besucht am 25. 09. 2021).
- [129] (a) D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Nature* **2016**, 540, 563–566; (b) M. Bursch, H. Neugebauer, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 11078–11087; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 11195–11204.
- [130] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev.-Comput. Mol. Sci.* **2021**, 11, e1493.
- [131] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787–1799.
- [132] R. Hentschke, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6213–6221.
- [133] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1. Auflage, Dover Publications, Inc., Mineola, New York, **1996**.
- [134] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Berl.)* **1927**, 389, 457–484.
- [135] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2. Auflage, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, **2007**.
- [136] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69–89.
- [137] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864–B871.
- [138] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133–A1138.
- [139] S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, 75, 889–909.
- [140] (a) J. P. Perdew, K. Schmidt, *AIP Conference Proceedings* **2001**, 577, 1–20; (b) J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, G. I. Csonka, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 062201.

- [141] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868, Erratum (1997).
- [142] F. London, *Z. Phys.* **1930**, *63*, 245–279.
- [143] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [144] (a) J. E. Jones, S. Chapman, *Proc. R. Soc. A* **1924**, *106*, 441–462; (b) J. E. Jones, *Proc. R. Soc. A* **1924**, *106*, 463–477; (c) J. E. Lennard-Jones, *Proc. Phys. Soc.* **1931**, *43*, 461–482.
- [145] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [146] L. Rowley, D. Nicholson, N. Parsonage, *J. Comput. Phys.* **1975**, *17*, 401–414.
- [147] R. A. Buckingham, *Proc. R. Soc. A* **1938**, *168*, 264–283.
- [148] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 399–404.
- [149] C. Zener, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 556–569.
- [150] (a) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 349–360; (b) J. C. Slater, J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 682–697.
- [151] E. A. Mason, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 169–186.
- [152] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897–8909.
- [153] K. Sasaki, T. Yamashita, *J. Chem. Inf. Model* **2021**, *61*, 1172–1179.
- [154] D. E. Williams, T. L. Starr, *Comput. Chem.* **1977**, *1*, 173–177.
- [155] (a) D. E. Williams, S. R. Cox, *Acta Crystallogr. B* **1984**, *40*, 404–417; (b) D. E. Williams, D. J. Houpt, *Acta Crystallogr. B* **1986**, *42*, 286–295; (c) D. E. Williams, L.-Y. Hsu, *Acta Crystallogr. A* **1985**, *41*, 296–301; (d) S. R. Cox, L.-Y. Hsu, D. E. Williams, *Acta Crystallogr. A* **1981**, *37*, 293–301.
- [156] L.-Y. Hsu, D. E. Williams, *Acta Crystallogr. A* **1980**, *36*, 277–281.
- [157] M. J. Allen, D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 11113–11120.
- [158] U. Zimmerli, M. Parrinello, P. Koumoutsakos, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2693–2699.
- [159] S. Tsuzuki, H. P. Lüthi, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3949–3957.
- [160] (a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; (b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; (c) E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 034112.
- [161] (a) E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122; (b) E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *The Journal of Chemical Physics* **2019**, *150*, 154122.
- [162] T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3397–3406.
- [163] Ulrich Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [164] Gerd Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, 3. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [165] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, 4. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2002**.
- [166] F. Bloch, *Z. Phys.* **1929**, *52*, 555–600.
- [167] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
- [168] M. Preuss, W. G. Schmidt, K. Seino, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 112–122.
- [169] C. G. Van de Walle, P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 4244–4255.
- [170] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [171] S. Spicher, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15665–15673; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 15795–15803.
- [172] P. Pracht, E. Caldeweyher, S. Ehlert, S. Grimme, A Robust Non-Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemistry Method for large Molecules, *ChemRxiv (Theoretical and Computational Chemistry)*, nicht begutachteter Vorabdruck vom 27.6.2019, version 1, **2019**.

- [173] S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 1989–2009.
- [174] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 12947–12957.
- [175] (a) S. R. Bahn, K. W. Jacobsen, *Comput. Sci. Eng.* **2002**, *4*, 56–66; (b) A. H. Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Dułak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D. Hermes, P. C. Jennings, P. B. Jensen, J. Kermode, J. R. Kitchin, E. L. Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. B. Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K. S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng, K. W. Jacobsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29*, 273002.
- [176] (a) J. J. Mortensen, L. B. Hansen, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035109; (b) J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen, J. Chen, M. Dułak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H. A. Hansen, H. H. Kristoffersen, M. Kuisma, A. H. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungberg, O. Lopez-Acevedo, P. G. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N. A. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G. A. Tritsarlis, M. Vanin, M. Walter, B. Hammer, H. Häkkinen, G. K. H. Madsen, R. M. Nieminen, J. K. Nørskov, M. Puska, T. T. Rantala, J. Schiøtz, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 253202.
- [177] A. H. Larsen, M. Vanin, J. J. Mortensen, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 195112.
- [178] A. Warshel, M. Levitt, *J. Mol. Biol.* **1976**, *103*, 227–249.
- [179] M. J. Field, P. A. Bash, M. Karplus, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 700–733.
- [180] H. M. Senn, W. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1198–1229; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1220–1254.
- [181] (a) L. Miljacic, L. Sarkisov, D. E. Ellis, R. Q. Snurr, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7228–7236; (b) J. D. Hobbs, S. A. Majumder, L. Luo, G. A. Sickel-Smith, J. M. E. Quirke, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3261–3270.
- [182] W. A. Steele, *Surf. Sci.* **1973**, *36*, 317–352.
- [183] L. Battezzati, C. Pisani, F. Ricca, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1975**, *71*, 1629–1639.
- [184] P. Erhart, B. Sadigh, A. Schleife, D. Åberg, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 165206.
- [185] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, P. Gumbsch, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 170201.
- [186] (a) C. G. Broyden, *IMA J. Appl. Math.* **1970**, *6*, 76–90; (b) R. Fletcher, *Comput. J.* **1970**, *13*, 317–322; (c) D. Goldfarb, *Math. Comput.* **1970**, *24*, 23–26; (d) D. F. Shanno, *Math. Comput.* **1970**, *24*, 647–656.
- [187] D. C. Liu, J. Nocedal, *Math. Program.* **1989**, *45*, 503–528.
- [188] I. Destoop, E. Ghijsens, K. Katayama, K. Tahara, K. S. Mali, Y. Tobe, S. De Feyter, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19568–19571.
- [189] S. Lei, M. Surin, K. Tahara, J. Adisoejoso, R. Lazzaroni, Y. Tobe, S. De Feyter, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2541–2546.
- [190] (a) S. Furukawa, K. Tahara, F. C. de Schryver, M. Van der Auweraer, Y. Tobe, S. de Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2831–2834; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2889–2892; (b) S. Lei, K. Tahara, X. Feng, S. Furukawa, F. C. de Schryver, K. Müllen, Y. Tobe, S. De Feyter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7119–7129; (c) S. Lei, K. Tahara, J. Adisoejoso, T. Balandina, Y. Tobe, S. De Feyter, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3369–3381; (d) T. Balandina, K. Tahara, N. Sändig, M. O. Blunt, J. Adisoejoso, S. Lei, F. Zerbetto, Y. Tobe, S. De Feyter, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8381–8389; (e) K. Tahara, K. Inukai, J. Adisoejoso, H. Yamaga, T. Balandina, M. O. Blunt, S. De Feyter, Y. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8373–8376; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8531–8534; (f) K. Tahara, K. Nakatani, K. Iritani, S. De Feyter, Y. Tobe, *ACS Nano* **2016**, *10*, 2113–2120.

- [191] K. Tahara, R. Nakayama, M. Maeda, S. De Feyter, Y. Tobe, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 27020–27029.
- [192] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminf.* **2012**, *4*, 17.
- [193] Wavefunction, Inc, *Spartan '14*.
- [194] J. Zhang, J. Zhang, Y. Kang, J. Shi, C. Yao, *Synlett* **2016**, *27*, 1587–1591.
- [195] G. Pickaert, R. Ziessel, *Synthesis* **2004**, 2716–2726.
- [196] B. Pradhan, S. K. Pathak, R. K. Gupta, M. Gupta, S. K. Pal, A. S. Achalkumar, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6117–6130.
- [197] E. Terazzi, L. Guénée, P.-Y. Morgantini, G. Bernardinelli, B. Donnio, D. Guillon, C. Piguet, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1674–1691.
- [198] J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, Y. Rio, M. del Pilar Carreon, J.-L. Gallani, D. Guillon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9743–9748.
- [199] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539–1555.
- [200] V. Percec, M. Obata, J. G. Rudick, B. B. De, M. Glodde, T. K. Bera, S. N. Magonov, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3509–3533.
- [201] A. J. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2480–2482.
- [202] Interpretationshilfen auf der Website der Massenspektrometrischen Abteilung der Universität Bonn, https://www.chemiebn.uni-bonn.de/einrichtungen/wiss_service/massenspektrometrie/willkommen-1/interpretationshilfen/haeufige-signale (besucht am 21. 03. 2022).
- [203] T. Sakurai, S. Yoneda, S. Sakaguchi, K. Kato, M. Takata, S. Seki, *Macromolecules* **2017**, *50*, 9265–9275.
- [204] C. V. Yelamaggad, A. S. Achalkumar, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8308–8318.
- [205] Z. Wang, W. Bai, J. Tong, Y. J. Wang, A. Qin, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10365–10368.

Abkürzungsverzeichnis

DOSY	diffusion ordered spectroscopy
ESI	Elektrosprayionisation (electrospray ionization)
<i>ab initio</i>	in der Quantenchemie: eine auf Naturgesetzen und -konstanten beruhende Rechnung ohne empirische Parameter
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (atmospheric pressure chemical ionization)
ASE	Atomic Simulation Environment
BFGS	Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno
bisDBA	Decadehydrotetrabenzo[12]annuleno[12]annulen
bspw.	beispielsweise
BSSE	Basissatzsuperpositionsfehler (basis set superposition error)
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CH	Cyclohexan
CUC	konventionelle Elementarzelle (conventional unit cell)
d. h.	das heißt
DBA	Hexadehydrotribenzo[12]annulen
DCM	Dichlormethan
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitril
DFT	Dichtefunktionaltheorie (density functional theory)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
EE	Essigsäureethylester
EHT	erweiterte Hückeltheorie (extended Hückel method)
EI	Elektronenstoßionisation (electron impact ionization)
Et₂O	Diethylether
FCM	freie Clustermodell (free cluster model)
FID	field induction decay
FIRE	fast inertial relaxation engine
GFN-xTB	Geometry, Frequency, Non-covalent eXtended Tight Binding
GGA	Generalized Gradient Approximation
GPAW	DFT-Programmcode basierend auf dem PAW-Ansatz
HOMO	höchste besetzte Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
HOPG	hochorientierter pyrolytischer Graphit (highly oriented pyrolytic graphite)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)
HWE-Reaktion	<i>Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion</i>

i. d. R.	in der Regel
IBZ	erste Brillouin-Zone (Irreducible Brillouin Zone)
L-BFGS	limited memory Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno
LCAO	Linearkombination von Atomorbitalen (Linear Combination of Atomic Orbitals)
LCBF	Linearkombination von Blochfunktionen (Linear Combination of Bloch Functions)
LDA	Local Density Approximation
LDOS	lokale Zustandsdichte (local density of states)
LSDA	Local Spin Density Approximation
LUMO	niedrigste unbesetzte Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation)
MeOH	Methanol
MMFF	Merck Kraftfeld (Merck molecular force field)
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
PAW	projector-augmented wave
PBC	periodische Randbedingungen (periodic boundary conditions)
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof-Dichtefunktional
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PHO	1-Phenylloctan
PUC	primitive Elementarzelle (primitive unit cell)
RT	Raumtemperatur
SAM	selbstassemblierte Monolage (self-assembled monolayer)
SAMN	selbstassembliertes molekulares Netzwerk (self-assembled molecular network)
SCF	selbstkonsistentes Feld (self consistent field)
STM	Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy)
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TDDFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (time-dependent density functional theory)
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
vgl.	vergleiche
WSZ	Wigner-Seitz-Zelle
z. B.	zum Beispiel

A Weitere STM-Bilder und -Parameter

Hier werden weitere STM-Bilder gezeigt, auf die im Hauptteil dieser Arbeit nicht weiter eingegangen wurde, wie Übersichtsbilder oder STM-Bilder in anderen Lösungsmitteln, sowie weitere zusätzliche Informationen. Grundsätzlich war das Vorgehen und die Probenvorbereitung für Messungen in einem anderen Lösungsmittel analog zu dem in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB). Sofern bei den STM-Bildern in Anhang A nicht anders angegeben, wurden die Bilder an der TCB/HOPG-Grenzfläche aufgenommen.

A.1 Weitere STM-Bilder und -Parameter der Terephthal- und Benzoessäurederivate

In diesem Abschnitt sind zusätzliche STM-Bilder und -Parameter der in Kapitel 4 vorgestellten Terephthal- und Benzoessäurederivate gezeigt.

Tabelle A.1: Der Flächeninhalt einer Einheitszelle der untersuchten Arylverbindungen **5–16** in Kapitel 4.

Verbindung	Flächeninhalt / nm ²	
	pro Einheitszelle	pro Molekül ^a
Terephthalsäuren:		
5	5.0	
6	3.8	
7	3.9	
Terephthalsäurediethylester:		
8	6.6	
9	4.3	
10^b	—	—
Benzoessäureethyllester:		
11	11.9	6.0
12	15.3	7.6
13	9.3	4.6
Benzoessäuren:		
14	6.4	
15	4.9	
16	8.4	4.2

^a Nur angegeben bei mehr als einem Molekül pro Einheitszelle.

^b Für die aperiodische Oberflächenstruktur von Verbindung **10** lässt sich keine Einheitszelle definieren.

Weitere STM-Bilder von Verbindung 6

Verbindung 6 ordnet sich wie auch Verbindung 5 in einer „side-by-side“-Anordnung an. Abbildung A.1 zeigt zwei Übersichtsbilder, in denen die großen Domänen an der TCB/HOPG-Grenzfläche und deren 60°-Ausrichtung zueinander erkennbar ist.

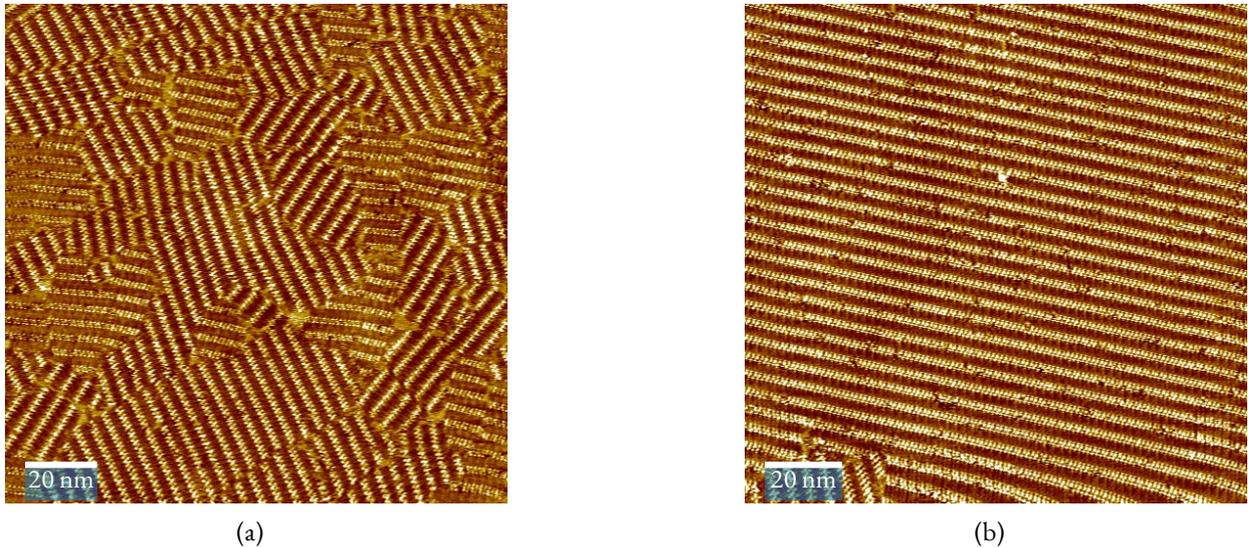


Abbildung A.1: Übersichtsbilder von Verbindung 6. Parameter von (a): $140 \times 140 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.80 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 80 \text{ pA}$. Parameter von (b): $130 \times 130 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -1.0 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 120 \text{ pA}$.

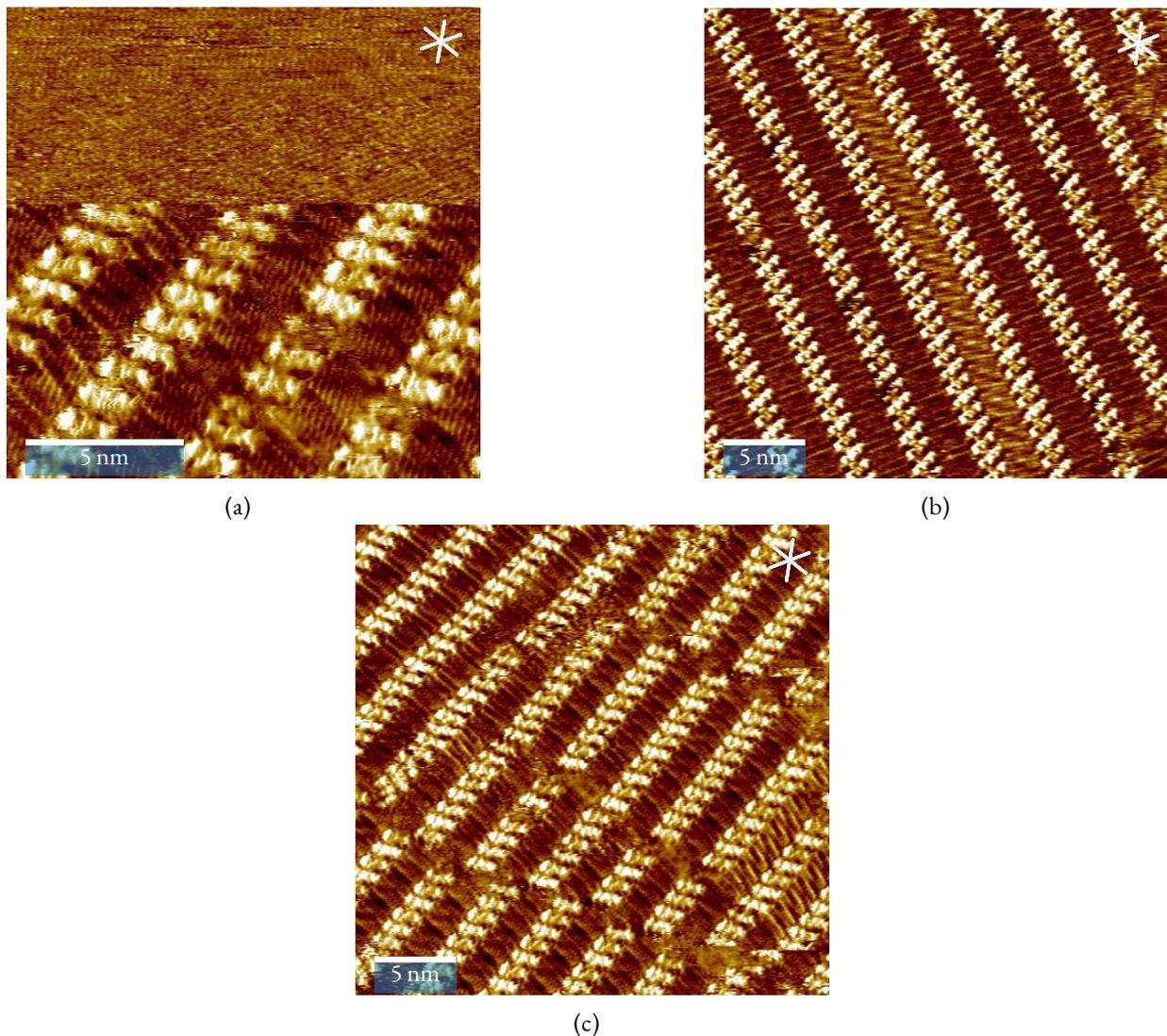


Abbildung A.2: Detailbilder von Verbindung **6**. Parameter von (a): $15.0 \times 15.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.6 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 70 \text{ pA}$. Parameter von (b): $29.0 \times 29.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.8 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 90 \text{ pA}$. Parameter von (c): $29.0 \times 29.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.6 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 70 \text{ pA}$.

Von dieser Verbindung gibt es noch weitere Aufnahmen an der PHO/HOPG-Grenzfläche, welche in Abbildung A.3 gezeigt sind. Die Probenvorbereitung erfolgte analog zu der in TCB. Die Auflösung der gemachten Aufnahmen reicht leider nicht an die Qualität derer in TCB heran. Das erkennbar dominante Motiv, die Verbrückung über Wasserstoffbrückenbindungen und die daraus resultierende „side-by-side“-Anordnung in langen Reihen, ist jedoch deutlich erkennbar. Auch hier gibt es eine Verzahnung der Alkoxyketten, welche zwischen den Rückgratsträngen auf der Oberfläche abgelegt sind. Zudem zeigen einige Bilder Domänengrenzen.

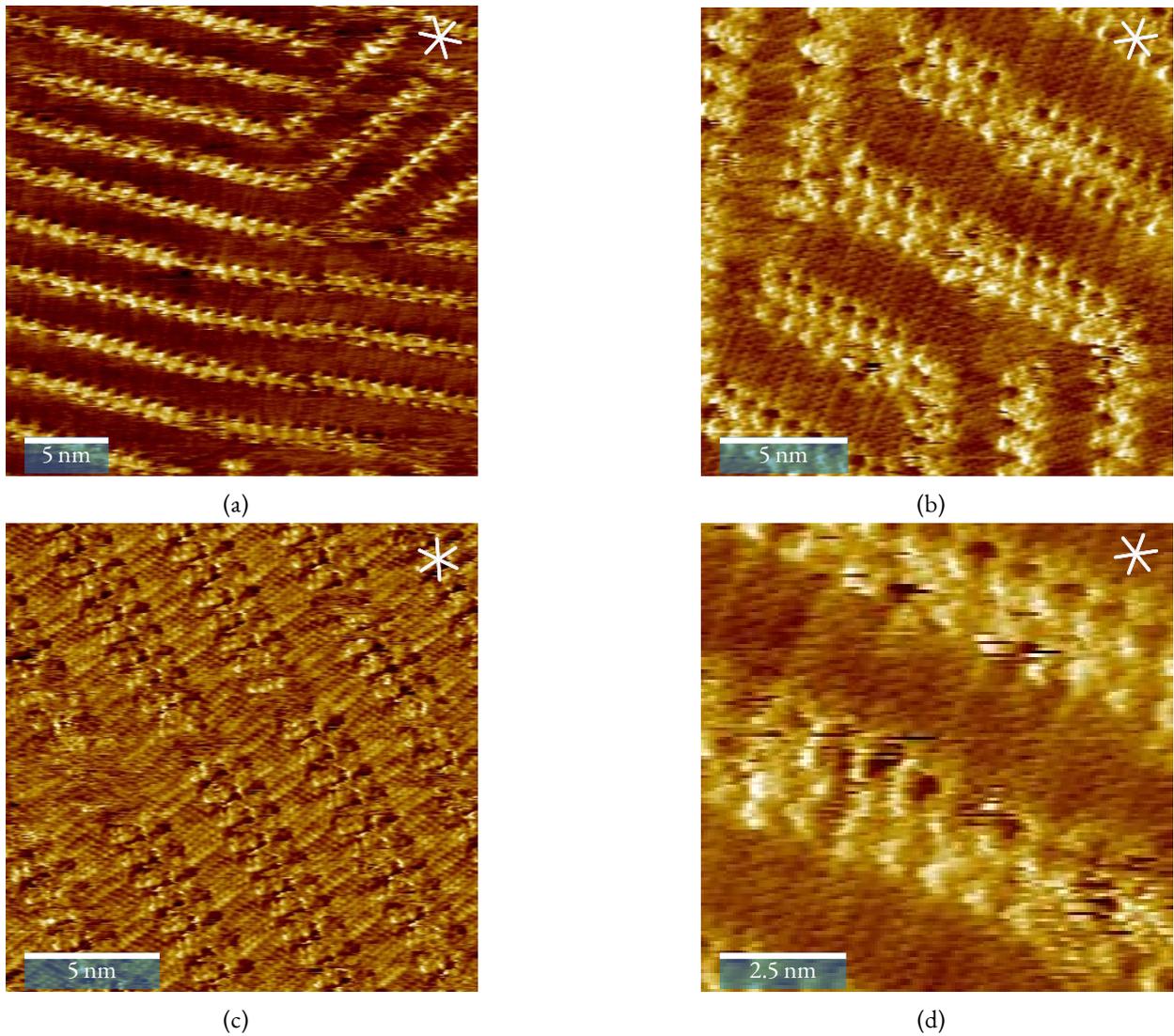


Abbildung A.3: STM-Bilder von Verbindung **6** aufgenommen an der PHO/HOPG-Grenzfläche. Parameter von (a): $28.2 \times 28.3 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.80 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 90 \text{ pA}$. Parameter von (b): $18.5 \times 18.5 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.5 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 50 \text{ pA}$. Parameter von (c): $17.5 \times 17.5 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.3 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 90 \text{ pA}$. Parameter von (d): $9.35 \times 9.35 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.5 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 50 \text{ pA}$.

Weitere STM-Bilder von Verbindung 7

Abbildung A.4 zeigt ein Übersichtsbild von Verbindung 7 an der TCB/HOPG-Grenzfläche, in dem verschieden ausgerichtete Domänen erkennbar sind, die nicht unbedingt in einem 60°-Winkel zueinander angeordnet sind.

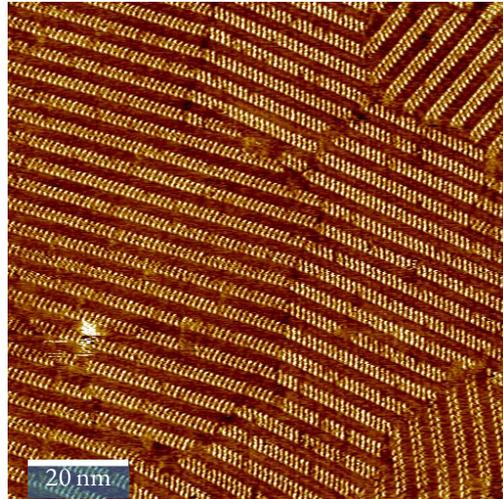
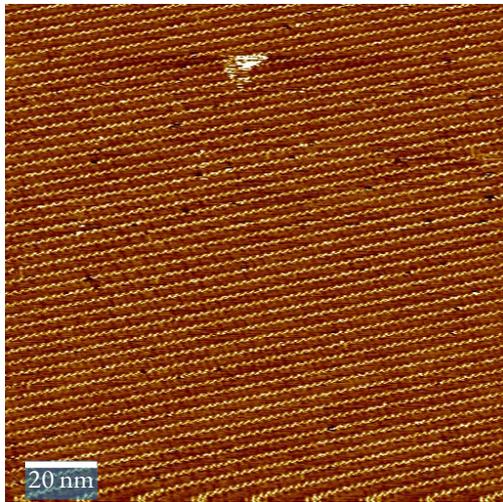


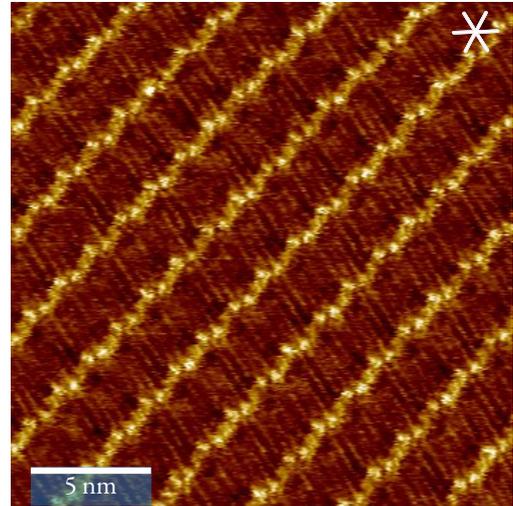
Abbildung A.4: Übersichtsbild von Verbindung 7. $100.0 \times 100.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -1.2 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 80 \text{ pA}$.

Weitere STM-Bilder von Verbindung 9

Verbindung 9 ordnet sich in einer „head-to-head“-Anordnung zu Domänen größer $140 \times 140 \text{ nm}^2$ an (Abbildung A.5a).



(a)



(b)

Abbildung A.5: Übersichtsbild von Verbindung 9 an der TCB/HOPG- (a) und Detailaufnahme an der PHO/HOPG-Grenzfläche (b). Parameter von (a): $140 \times 140 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen in TCB mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.8 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 30 \text{ pA}$. Parameter von (b): $20.9 \times 21.2 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen in PHO mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -1.0 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 70 \text{ pA}$.

Weitere STM-Bilder von Verbindung 10

Verbindung **10** bildet eine ungewohnte Struktur an der TCB/HOPG-Grenzfläche: In der Detailaufnahme (Abbildung 4.12) sind einzelne verkippte Moleküle zu sehen. Ein Übersichtsbild dieser Parkettierung ist in Abbildung A.6a gezeigt, wobei die verkippten Moleküle in dieser Auflösung nur schwer zu identifizieren sind.

Ein weiteres Experiment ist an der PHO/HOPG-Grenzfläche durchgeführt worden (Abbildung A.6b). Hier wurde eine regelmäßige Oberflächenstruktur beobachtet. Die Struktur ist hier dem von **5** sehr ähnlich. Eine Verzahnung der Alkoxyketten ist nicht vorhanden, die Rückgratreihen in der „side-by-side“-Anordnung sind weit genug voneinander entfernt, damit zwei Ketten in voller Länge dazwischen passen wie bei der Oberflächenparkettierung von Verbindung **5**.

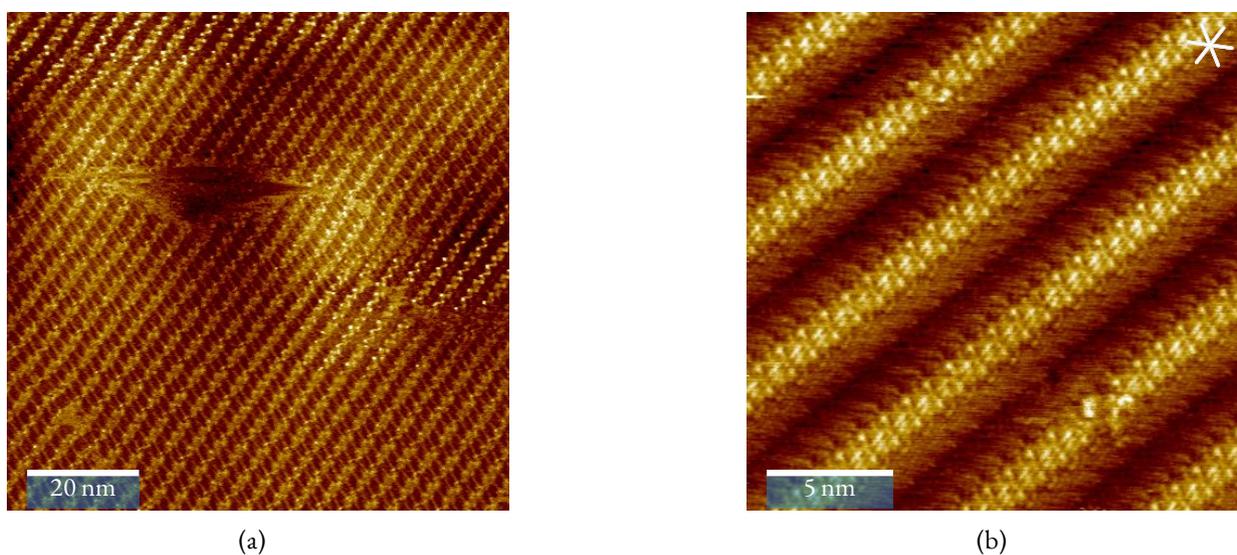


Abbildung A.6: Übersichtsbild von Verbindung **10** in TCB (a) und Detailaufnahme in PHO (b). Parameter von (a): $90.0 \times 90.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen in TCB mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.8 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 60 \text{ pA}$. Parameter von (b): $19.9 \times 19.2 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen in PHO mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.8 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 21 \text{ pA}$.

Weitere STM-Bilder von Verbindung **13**

Verbindung **13** bildet Dimere. Ein Übersichtsbild ist in Abbildung A.7 gezeigt.

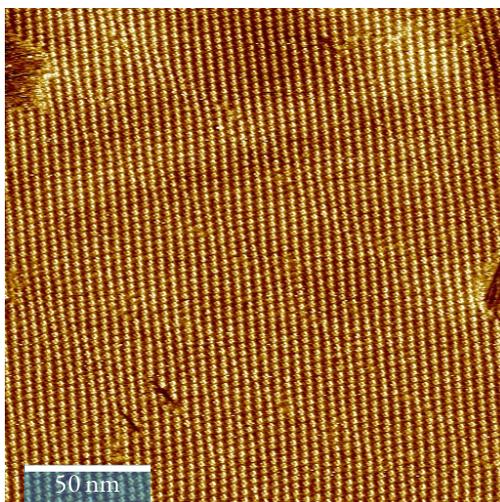


Abbildung A.7: Übersichtsbild von Verbindung **13**. $200 \times 200 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.7 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 50 \text{ pA}$.

Weitere STM-Bilder von Verbindung 12

Verbindung **12** ordnet sich in Dimeren an. In Abbildung A.8a ist ein Übersichtsbild gezeigt, das Unregelmäßigkeiten zeigt. In einigen Bereichen des Bildes liegen mehr als zwei Rückgrate nebeneinander in einer „side-by-side“-Anordnung auf der Oberfläche, sodass nicht mehr alle Alkoxyketten adsorbieren können (vgl. Abbildung A.8b).

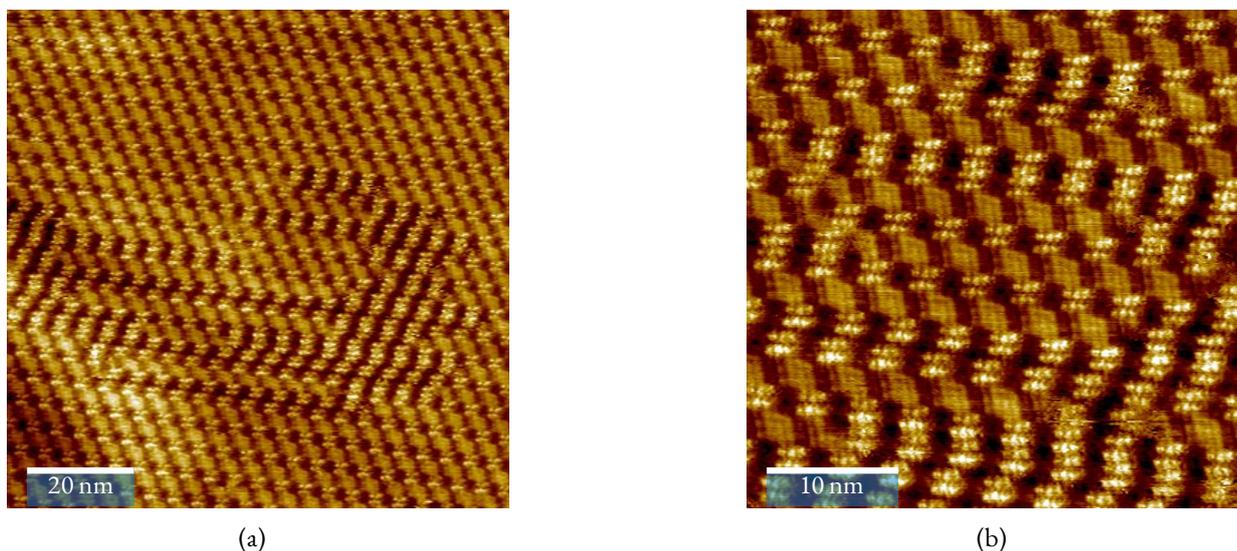
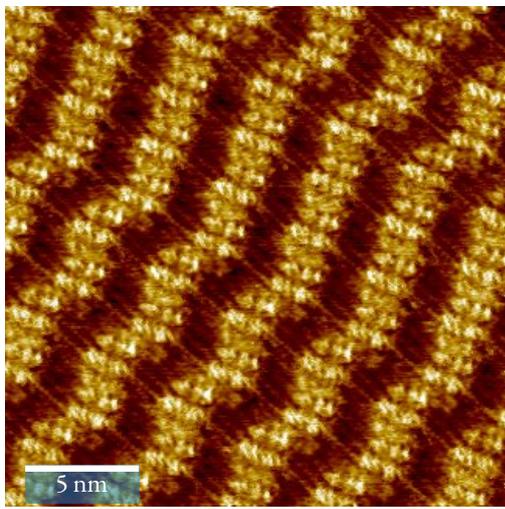
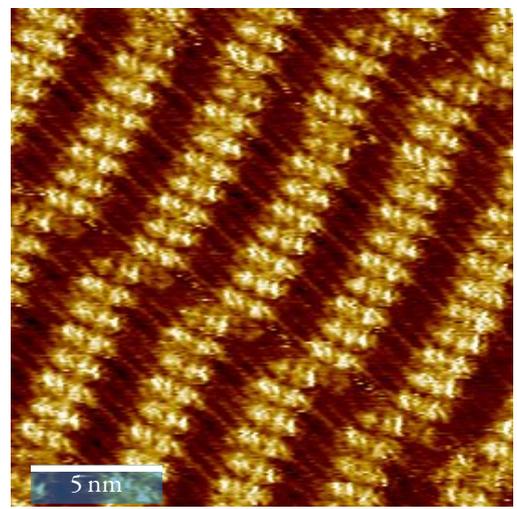


Abbildung A.8: Übersichtsbild und Detailbild von Verbindung **12** an der TCB/HOPG-Grenzfläche. Parameter von (a): $94.2 \times 94.2 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.5 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 39 \text{ pA}$. Parameter von (b): $38.2 \times 38.2 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.5 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 39 \text{ pA}$.

Ein weiteres Experiment mit Verbindung **12** ist an der PHO/HOPG-Grenzfläche durchgeführt worden (Abbildung A.9). Hier wurde eine deutlich dichtere Oberflächenbedeckung beobachtet, bei der keine Dimere, dafür aber wieder eine „side-by-side“-Anordnung sichtbar ist. Hier wird der Einfluss des Lösungsmittels auf den Prozess der Selbstassemblierung von Molekülen an der fest/flüssig-Grenzfläche deutlich.



(a)



(b)

Abbildung A.9: STM-Bilder von Verbindung **12** an der PHO/HOPG-Grenzfläche. Parameter von (a): $22.1 \times 22.1 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.9 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 30 \text{ pA}$. Parameter von (b): $19.1 \times 19.1 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.8 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 30 \text{ pA}$.

Weitere STM-Bilder von Verbindung 14

Verbindung **14** ordnet sich in einer „head-to-head“-Anordnung an, wobei die Adsorption von einer der beiden Ketten in 4-Position den Gitterparameter entlang der \vec{a} -Achse vergrößert. Anders als wie bei beispielsweise **15** erscheinen die Arylsysteme aufgrund der räumlichen Trennung in den STM-Bildern nicht mehr als durchgehende, sondern als unterbrochene Linie. Abbildung A.10 zeigt ein Übersichtsbild mit verschiedenen orientierten Domänen.

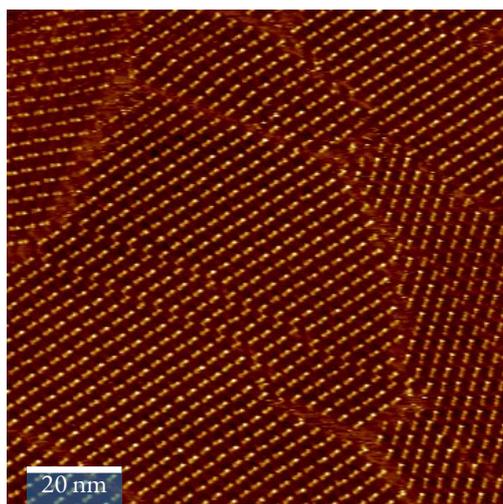


Abbildung A.10: Übersichtsbilder von Verbindung **14**. $106 \times 106 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.70 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 19 \text{ pA}$.

Weitere STM-Bilder von Verbindung 15

Verbindung **15** ordnet sich in einer „head-to-head“-Anordnung an, was zu großen Domänen größer $105 \times 105 \text{ nm}^2$ führt (vgl. Abbildung A.11a). An der PHO/HOPG-Grenzfläche wurden weitere Abscheidungsexperimente durchgeführt, was ebenfalls zu einer „head-to-head“-Anordnung führt (vgl. Abbildung A.11b).

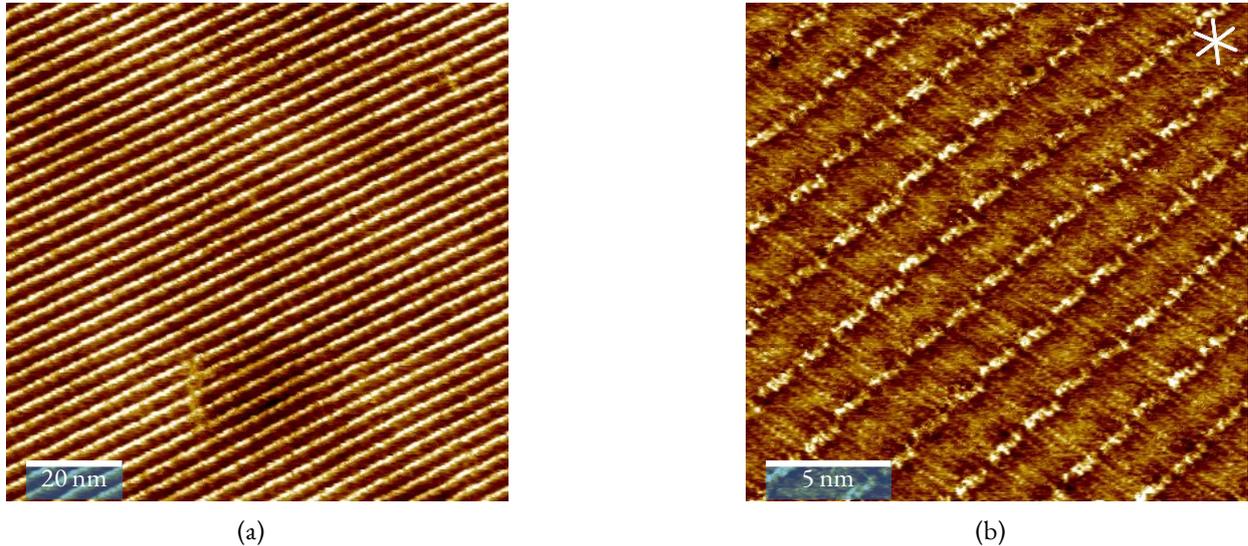


Abbildung A.11: Übersichtsbild von Verbindung **15** an der TCB/HOPG (a) und Detailaufnahme an der PHO/HOPG-Grenzfläche (b). Parameter von (a): $105 \times 105 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen in TCB mit: $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.6 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 80 \text{ pA}$. Parameter von (b): $20.1 \times 20.1 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen in PHO mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.6 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 30 \text{ pA}$.

Weitere STM-Bilder von Verbindung 16

Verbindung **16** bildet eine unerwartete Doppelreihenstruktur, zu der in Abbildung A.12 weitere Bilder unter anderem mit Domänengrenzen gezeigt sind. Im Vergleich zu den Benzoesäureethylesterderivaten **14** und **15** musste hier mit einer höher konzentrierten Lösung gearbeitet werden. Verbindung **16** ermöglicht als einzige der Benzoesäuren eine eindeutige Festlegung der Ausrichtung der Carbonylgruppe. Die beiden Domänen in Abbildung A.12b sind homochiral zueinander (vgl. Abbildung A.12c)

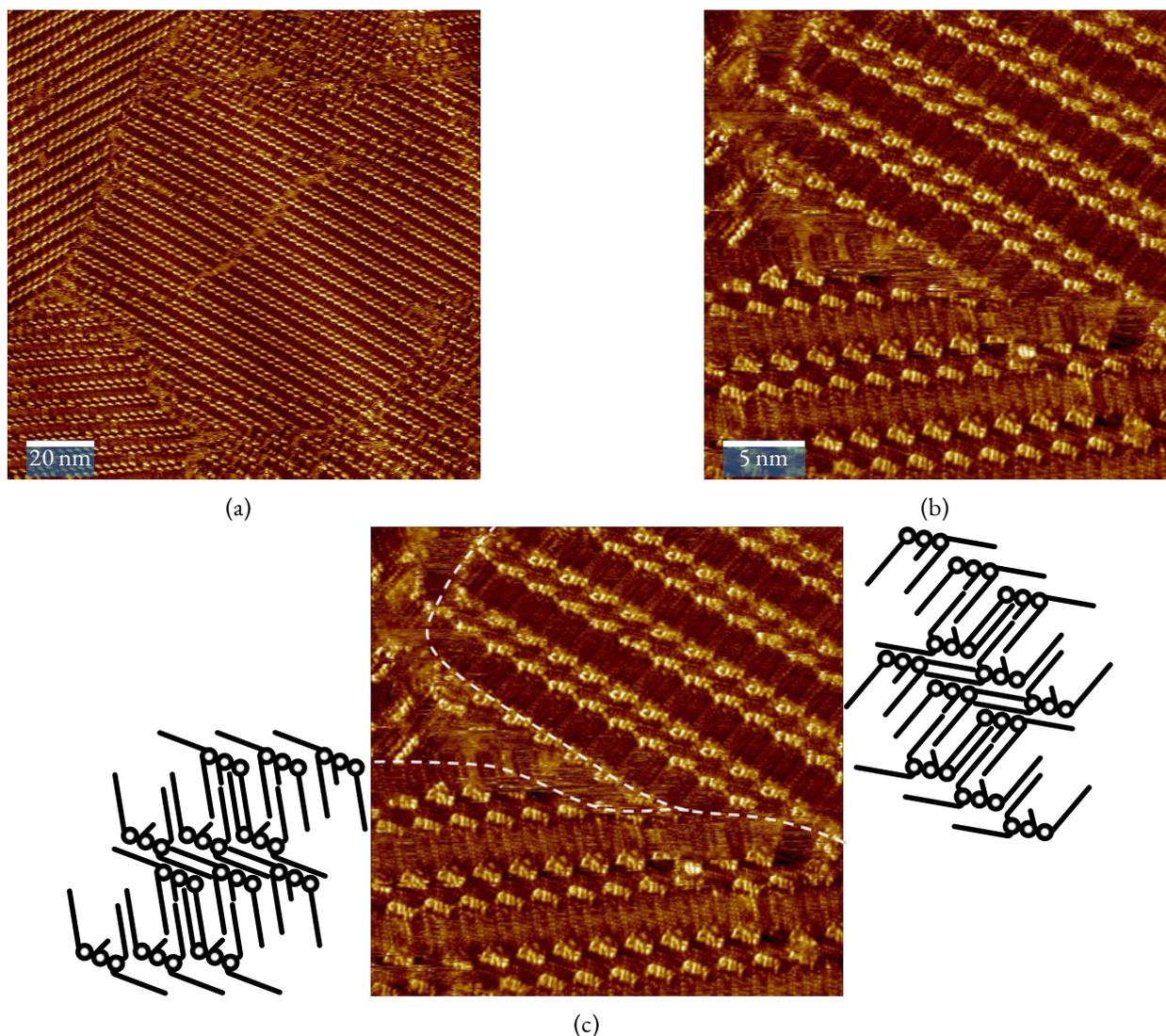


Abbildung A.12: Übersichtsbilder von Verbindung **16**. Parameter von (a): $140 \times 140 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.8 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 60 \text{ pA}$. Parameter von (b): $29.0 \times 29.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.8 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 60 \text{ pA}$. (c) schematische Darstellung der enantiomeren homochiralen Domänen.

A.2 Weitere STM-Bilder und -Parameter der Bipyridinliganden

In diesem Abschnitt sind zusätzliche STM-Bilder der in Kapitel 5 vorgestellten Bipyridinliganden gezeigt.

A.2.1 Weitere STM-Bilder von Verbindung 23

Verbindung **23** bildet an der PHO/HOPG-Grenzfläche 2D-kristalline Domänen mit einer Ausbreitung von mehr als $100 \times 100 \text{ nm}^2$ aus. In Abbildung A.13c ist eine Fehlstelle in der Detailaufnahme gezeigt. Bei den hellen Punkten in der Detailaufnahme handelt es sich vermutlich um CH_2 -Gruppen, eventuell spielt auch der Moiré-Effekt eine Rolle für diese regelmäßige Anordnung. Der in Abbildung A.13b gezeigte Bruch in der Parkettierung ist höchstwahrscheinlich das Resultat eines Fehlers im verwendeten HOPG-Kristall.

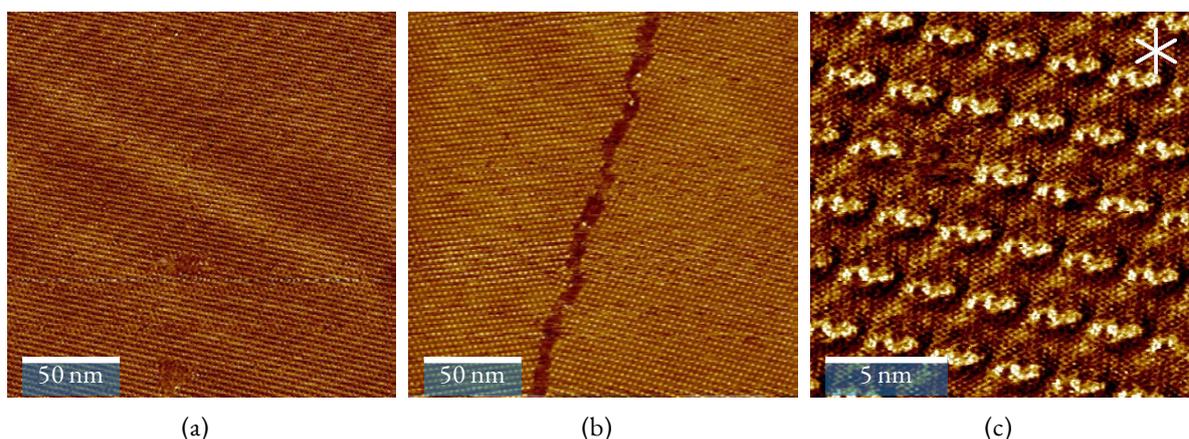


Abbildung A.14: Übersichtsbilder von Verbindung **23** (a) und (b) sowie ein Detailbild (c) an der PHO/HOPG-Grenzfläche. Parameter von (a): $200 \times 200 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.2 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 100 \text{ pA}$. Parameter von (b): $200 \times 200 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.5 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 20 \text{ pA}$. Parameter von (c): $16.0 \times 16.0 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{bias}} = -0.25 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 650 \text{ pA}$. Die STM-Bilder sind bereits in der eigenen Masterarbeit gezeigt.^[90]

A.3 Weitere STM-Bilder von Verbindung 53

Weitere STM-Bilder der Verbindung **53** an der PHO/HOPG Grenzfläche. Wie in dem Übersichtsbild zu sehen bilden sich große, sehr geordnete Domänen deutlich größer als $100 \times 100 \text{ nm}^2$, obwohl die Probe nicht getempert wurde. Es wurde nur eine Art der Parkettierung beobachtet.

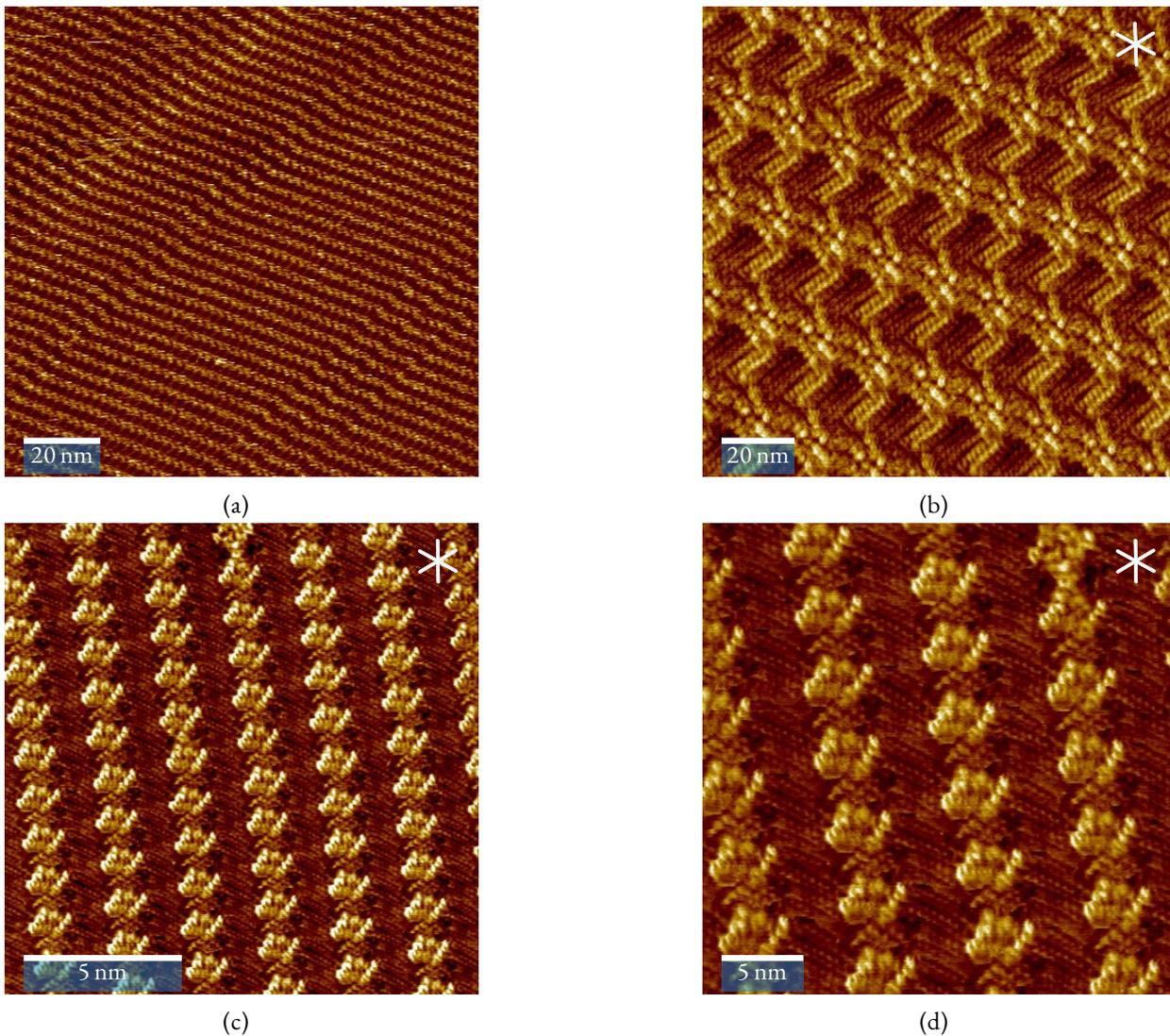


Abbildung A.16: STM-Bilder von **53** an der PHO/HOPG Grenzfläche. Anders als bei den meisten anderen STM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurde die Probe zuvor nicht getempert. Parameter von (a): $124 \times 124 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.7 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 12 \text{ pA}$. Parameter von (b): $17.6 \times 17.6 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.5 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 18 \text{ pA}$. Parameter von (c): $23.5 \times 23.5 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.6 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 28 \text{ pA}$. Parameter von (d): $14.5 \times 14.5 \text{ nm}^2$ Ausschnitt aufgenommen mit: $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V_{\text{bias}} = -0.6 \text{ V}$, $I_{\text{T}} = 28 \text{ pA}$.

B Zusätzliche Spektren

In diesem Anhang werden zusätzliche Spektren gezeigt.

B.1 Zusätzliche Spektren von 27

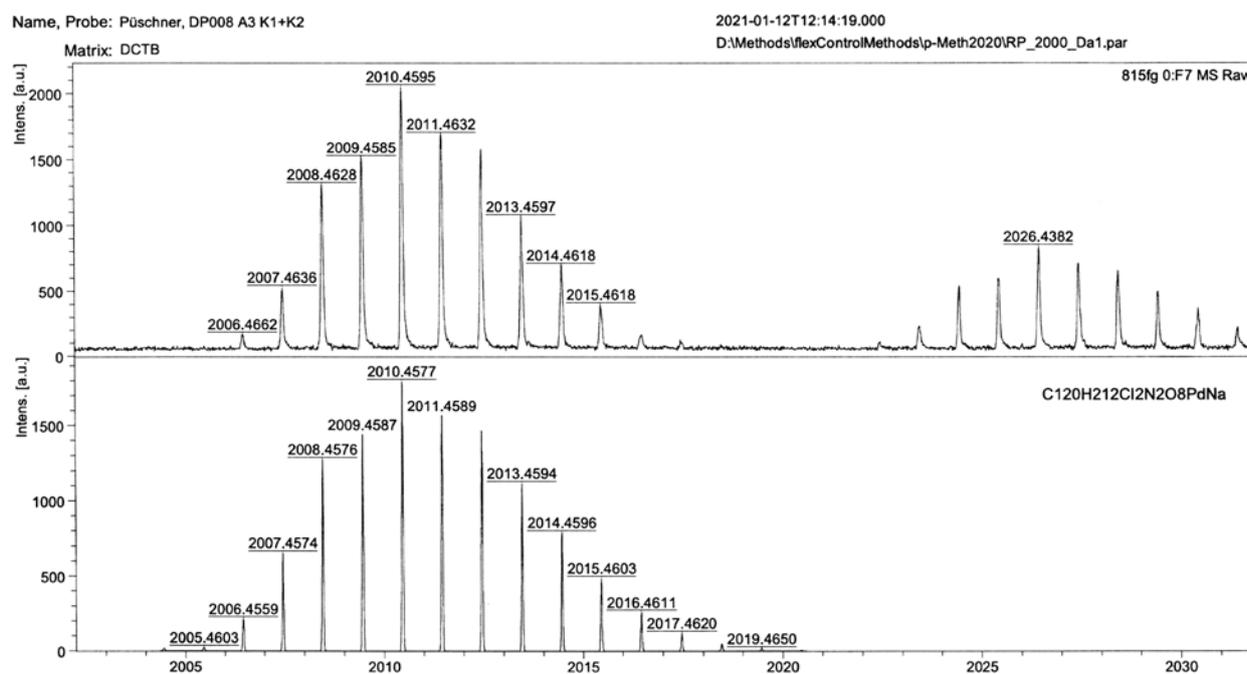


Abbildung B.1: Ein hochauflöstes Isotopenmuster (MALDI(+), DCTB) der Verbindung **27** (einkerniger Palladiumkomplexes aus dem Bipyridinliganden **23** und Palladiumchlorid). oben: experimentelles Spektrum; unten: berechnet.

B.2 Zusätzliche Spektren der Raute aus 30 und der (S,S)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'schen Base

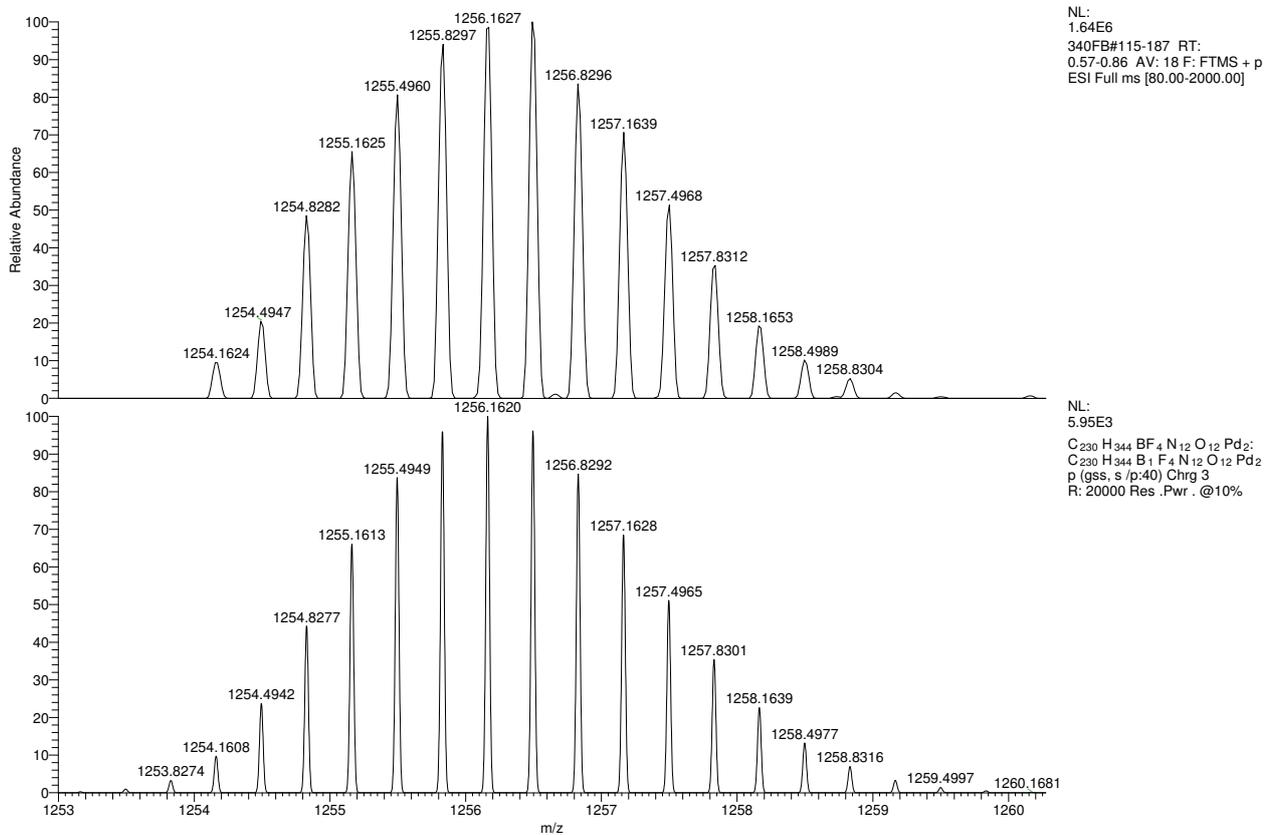


Abbildung B.2: Ein hochaufgelöstes Isotopenmuster (ESI(+)) der molekularen Raute aus **30** und der (S,S)-2,8-Bis(4-pyridyl)-Tröger'schen Base mit einem Gegenion ($z = 3$). Oben: experimentelles Spektrum; unten: berechnet.

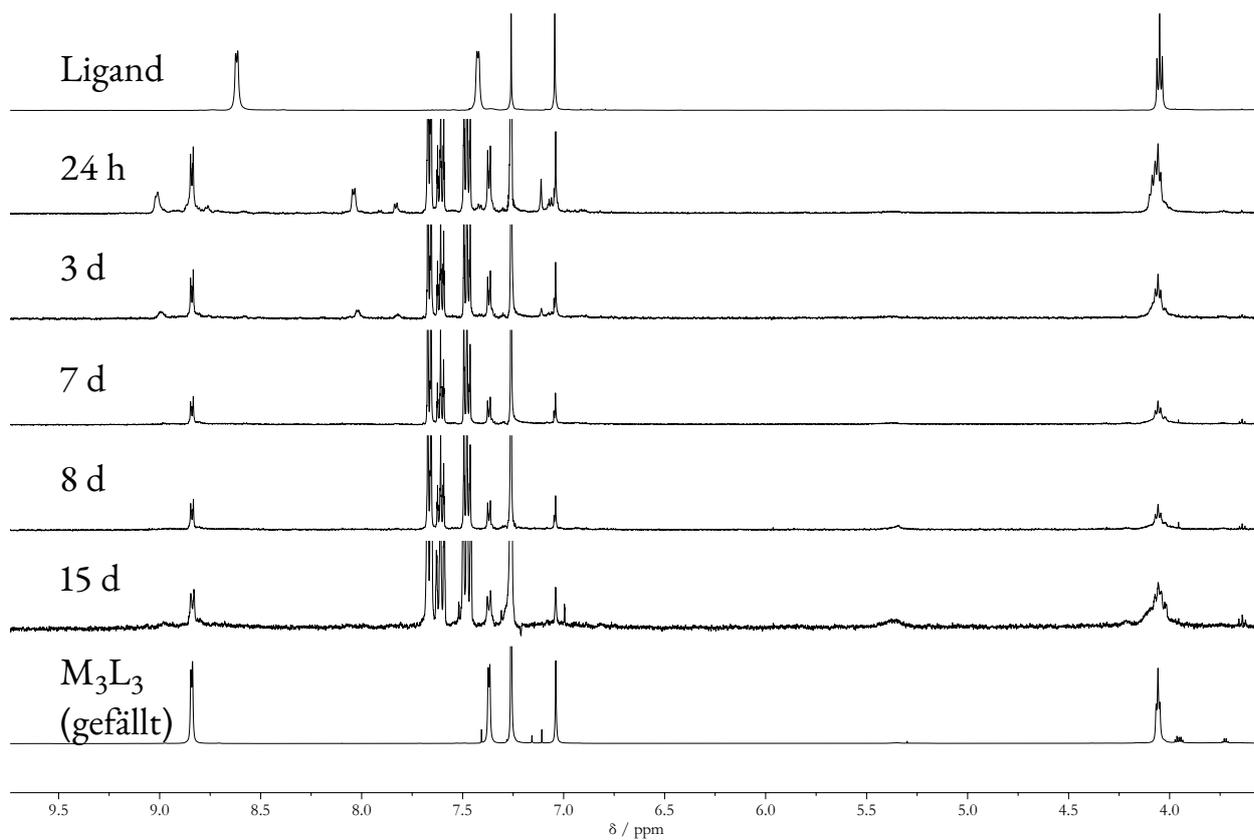
B.3 Zusätzliche Spektren von M_3L_3 (**56**) ($L = \mathbf{53}$)

Abbildung B.3: Die ^1H NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **53** (Ligand) sowie dem Komplexeierungsansatz mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ nach verschiedenen Zeitspannen. Ganz unten zur Referenz: das Spektrum des gefällten M_3L_3 -Komplexes **56** bei 700 MHz ohne Verunreinigung durch Benzonitril.

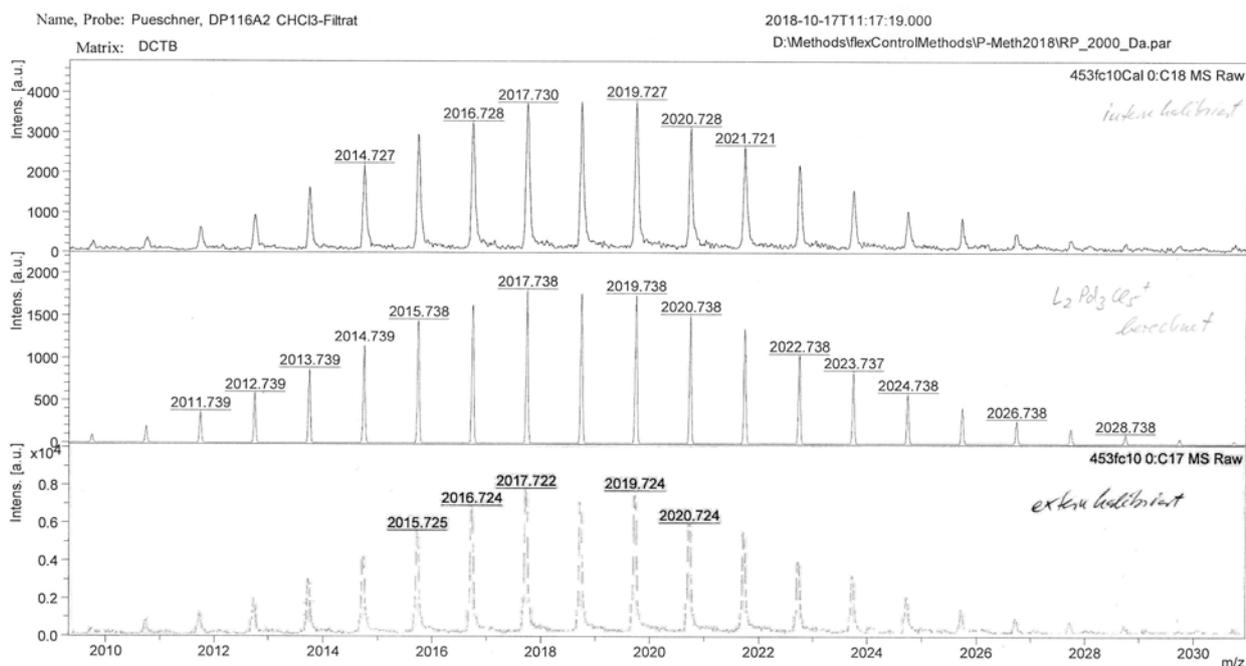


Abbildung B.4: Ein hochaufgelöstes Isotopenmuster (MALDI(+), DCTB) des $L_2Pd_3Cl_5^+$ -Fragments des vermuteten M_3L_3 -Aggregates **56** aus **53** und Palladium(II)chlorid; oben: intern kalibriert; unten: extern kalibriert; mitte: berechnet.

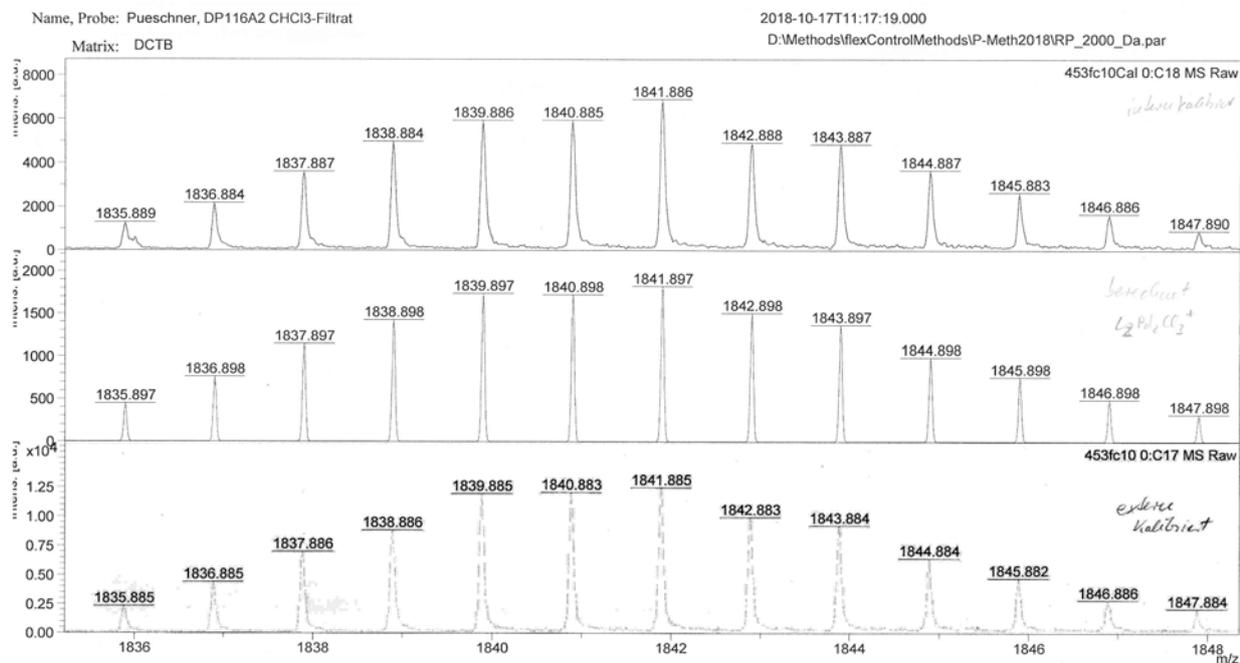


Abbildung B.5: Ein hochaufgelöstes Isotopenmuster (MALDI(+), DCTB) des $L_2Pd_2Cl_3^+$ -Fragments des vermuteten M_3L_3 -Aggregates **56** aus **53** und Palladium(II)chlorid; oben: intern kalibriert; unten: extern kalibriert; mitte: berechnet.

In Abbildung B.6 werden zusätzliche UV/Vis-Spektren (Referenziert gegen Chloroform) von **53** und des dazugehörigen M_3L_3 -Komplexes **56** gezeigt, welche in Kapitel 6 vorgestellt wurden. Die Adsorption für verdünnte Lösungen folgt dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung B.1).

$$E_\lambda = \lg \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (\text{B.1})$$

Dabei ist E_λ die Extinktion bei der Wellenlänge λ , definiert als der dekadische Logarithmus aus dem Verhältnis des einfallenden zum ausfallenden Lichtes, ε_λ ist der dekadische molare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration der Probe und d die Schichtdicke.

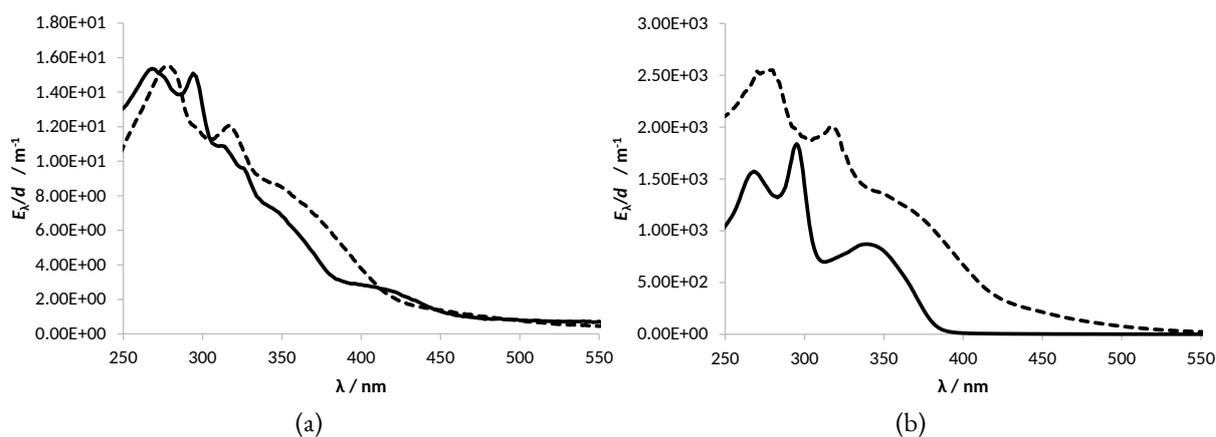
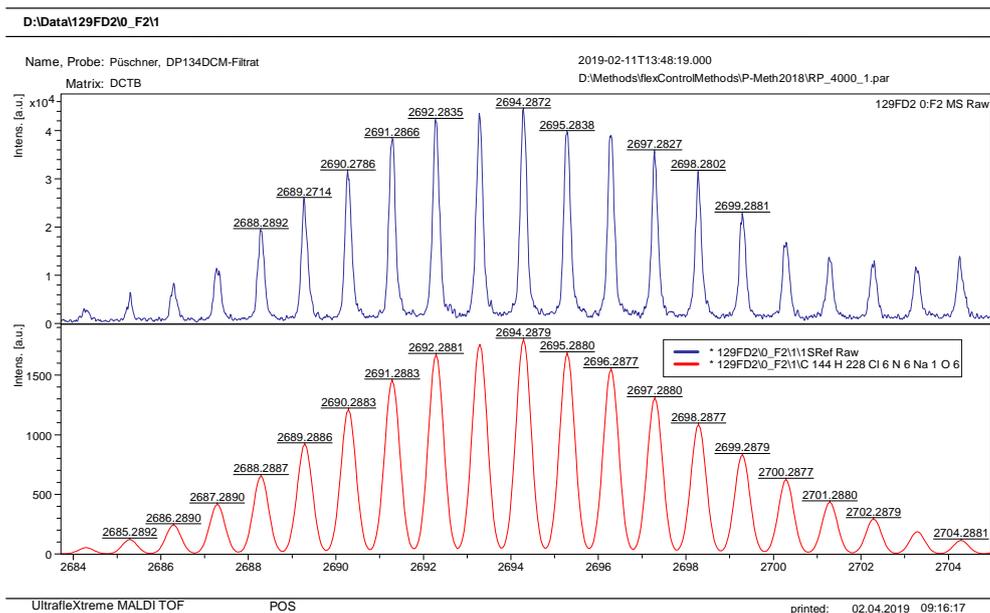
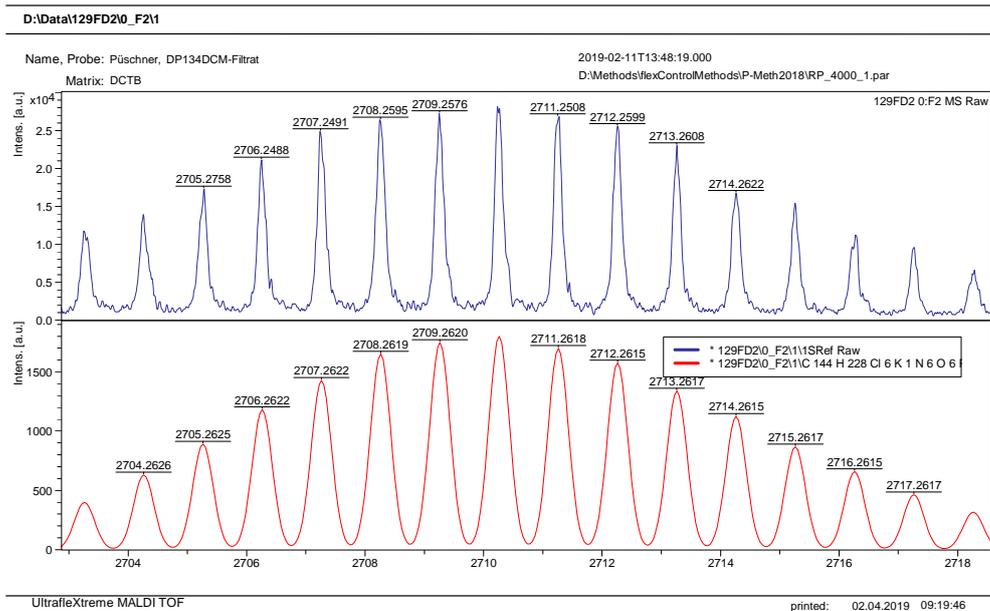


Abbildung B.6: UV/Vis-Spektren des Liganden **53** (durchgezogene Linie) und des M_3L_3 -Komplexes **56** (gestrichelte Linie) (Kapitel 6) bei einer Konzentration von (a) $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ bzw. (b) $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ in Chloroform. Die aufgetragene Extinktion wurde durch die Schichtdicke d geteilt.

B.4 Zusätzliche Spektren von M_3L_3 (58) ($L = 57$)



(a)

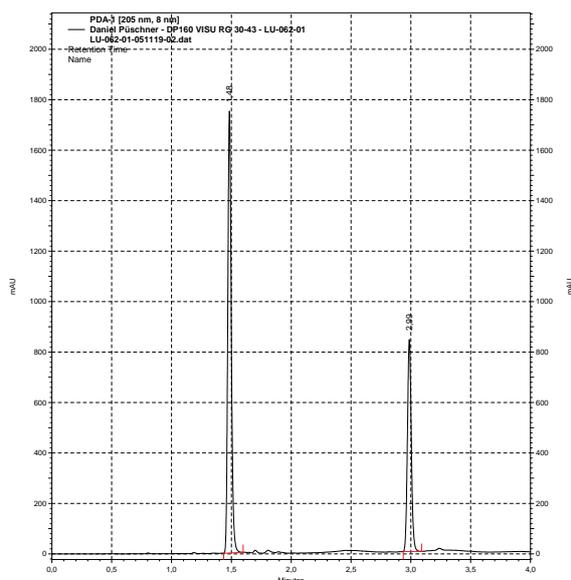


(b)

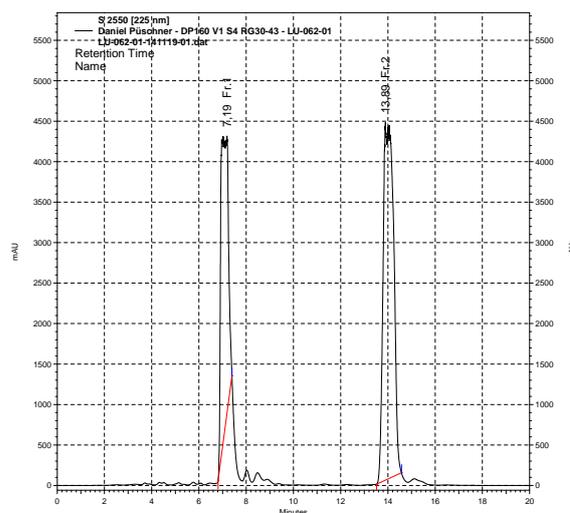
Abbildung B.7: Die hochaufgelösten Isotopenmuster (MALDI(+), DCTB) des (a) $M_3L_3Na^+$ - bzw. (b) $M_3L_3K^+$ -Signals von (58; $L = 57$) (oben) verglichen mit dem jeweils berechneten (unten).

B.5 HPLC-Trennung

Bei der doppelten S_N2 -Reaktion von **70** mit 1,3-Diodpropan kommt es zu einer Eliminierungsreaktion zu 4'-(Allyloxy)-2,6-dibrom-1,1'-biphenyl. Das Nebenprodukt und das gewünschte Produkt konnten nur mittels HPLC voneinander getrennt werden. Das Integralverhältnis der HPLC ist hier nicht aussagekräftig, da die Probe zuvor schon einer Säulenchromatographie unterzogen wurde und damit die Zusammensetzung gegenüber dem Rohproduktgemisch geändert wurde.



(a) analytische HPLC



(b) präparative HPLC

Abbildung B.8: Die HPLC-Trennungen des Produktes, zwei miteinander verknüpfte **70** Bausteine, (Fraktion 2) vom Nebenprodukt 4'-(Allyloxy)-2,6-dibrom-1,1'-biphenyl (Fraktion 1). Acetonitril/Wasser (Gradient 85/15 zu 100/0 v/v) 0.5 mL min^{-1} (analytisch) 16.0 mL min^{-1} (präparativ) $\lambda_{\text{max}} = 202 \text{ nm}$.

C Zusätzliche Informationen zu Teil II

In diesem Anhang werden zusätzliche Informationen zu Teil II der Arbeit gezeigt. Für Programmcode zu Teil II siehe Anhang D. Gezeigte Energiekurven von Adsorptionsenergien sind mit festen Molekülgeometrien in verschiedenen Abständen (i. d. R. in 0.05–0.1 Å großen Schritten) über der Oberfläche gerechnet worden. Für die Kurvendarstellung wurden die Datenpunkte interpoliert.

C.1 Freies Clustermodell



(a) freie Optimierung



(b) eingeschränkte Optimierung

Abbildung C.1: Ein 3×3-Cluster der Verbindung **26** über einer abgesättigten Graphenschicht, welche für einen höheren Kontrast blau eingefärbt und nicht im Kalottenmodell gehalten ist. In (b) wurde die Struktur während der Optimierung festgehalten während sie in (a) frei optimiert wurde.

C.2 Homogenes Kraftfeld

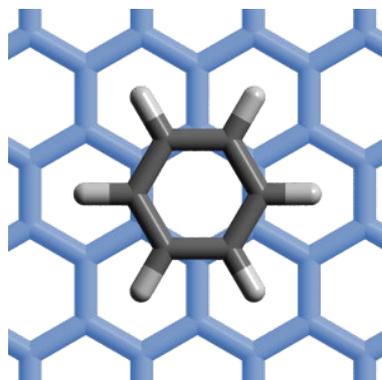


Abbildung C.2: Positionierung des Benzolmoleküls über der Graphenoberfläche für die in Abbildung 10.7 gezeigte Parametrisierung des Homogenen Potentials.

C.3 Inhomogenes Kraftfeld

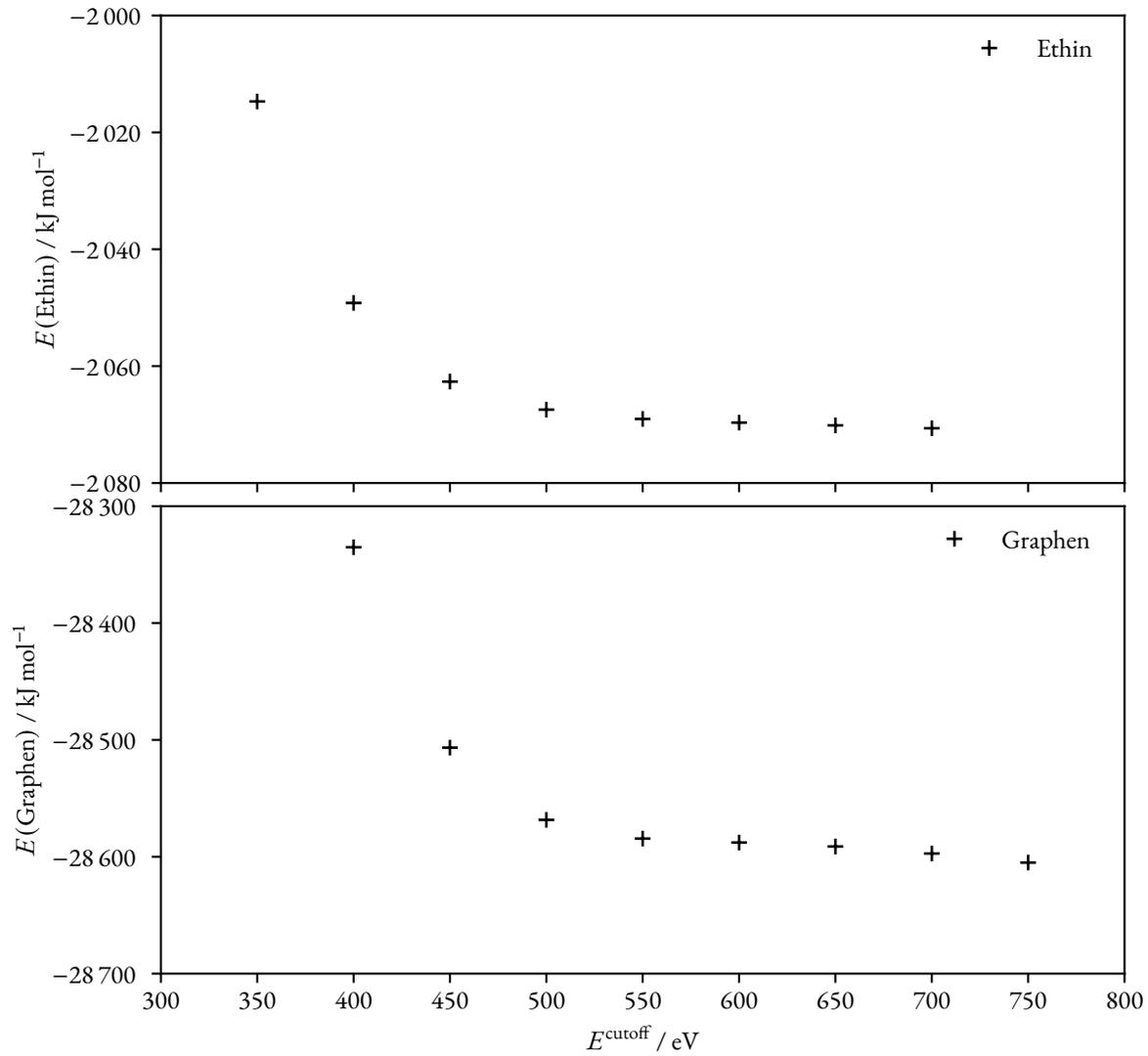


Abbildung C.3: Konvergenzverhalten der jeweiligen PBE-D3-Gesamtenergie von Ethin und Graphen in Abhängigkeit von der Cutoff-Energie.

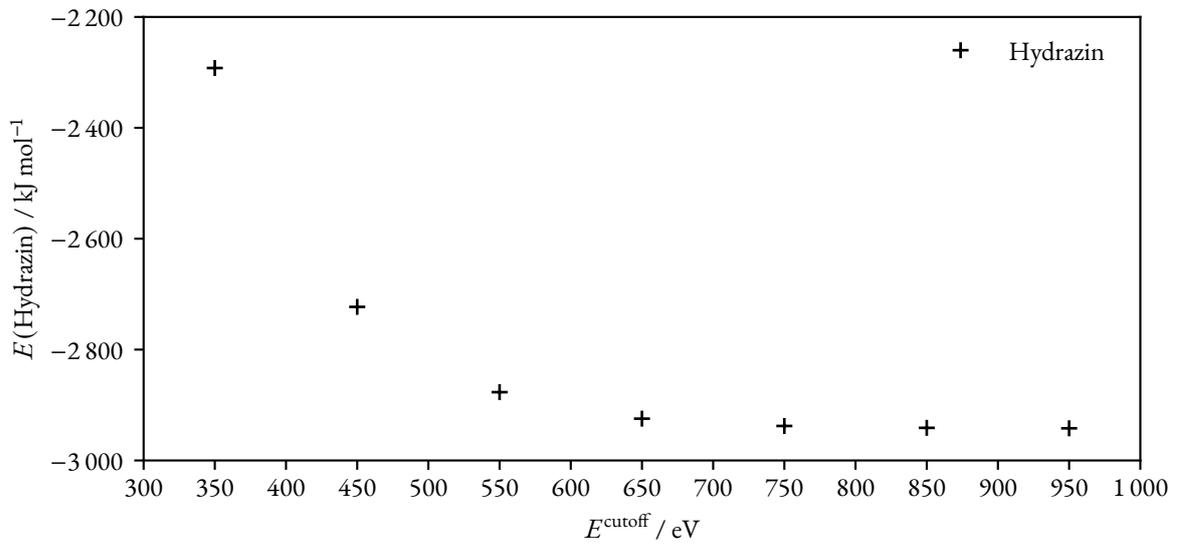


Abbildung C.4: Konvergenzverhalten der PBE-D3-Gesamtenergie von Hydrazin in Abhängigkeit von der Cutoff-Energie.

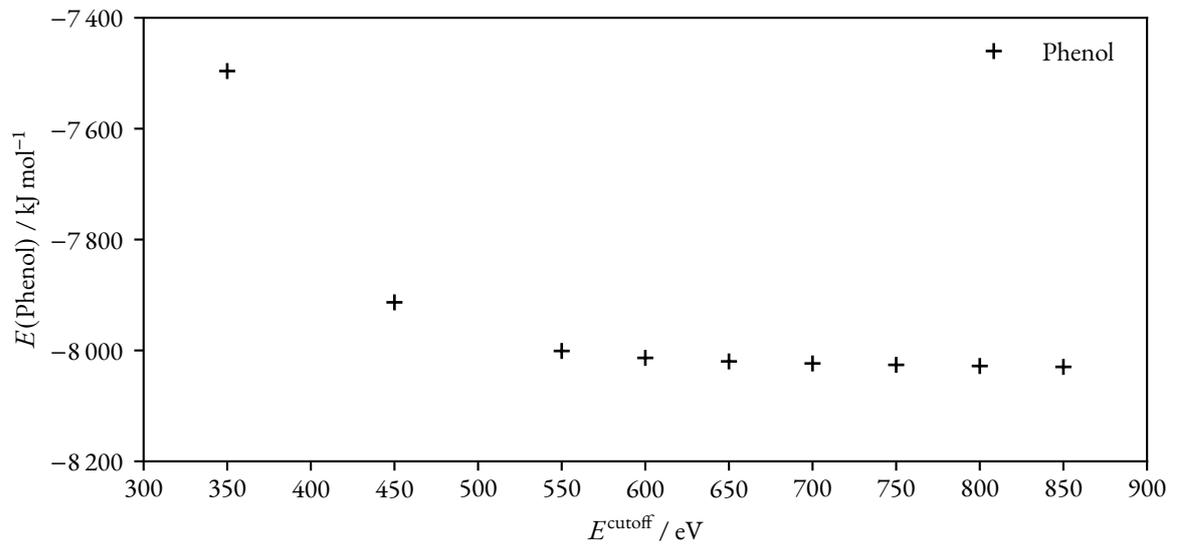


Abbildung C.5: Konvergenzverhalten der PBE-D3-Gesamtenergie von Phenol in Abhängigkeit von der Cutoff-Energie.

Tabelle C.1: Adsorptionsenergien von Toluol berechnet mit PBE-D3 bei ausgewählten Rotationswinkeln (vgl. Abbildung 10.14) und verschieden großen periodischen Randbedingungen.

Winkel	$E_{\text{ads}}(\text{Toluol}) / \text{kJ mol}^{-1}$	
	19.60 Å × 16.98 Å	29.40 Å × 25.46 Å
0°	-51.219 53	-50.920 80
120°	-51.161 46	-50.917 54
240°	-51.161 92	-50.914 84
$\Delta E_{\text{ads, rel}}(0^\circ/120^\circ/240^\circ)$	0.058 07	0.005 96

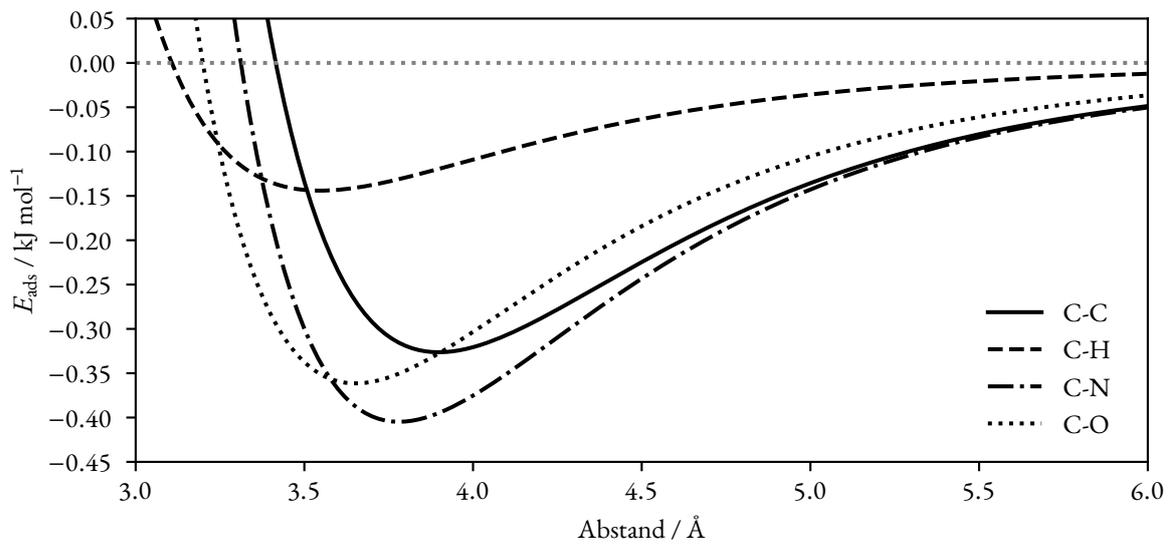


Abbildung C.8: Mit DREIDING/C-Parametern berechnete Potentialverläufe für verschiedene C-X-Paare.

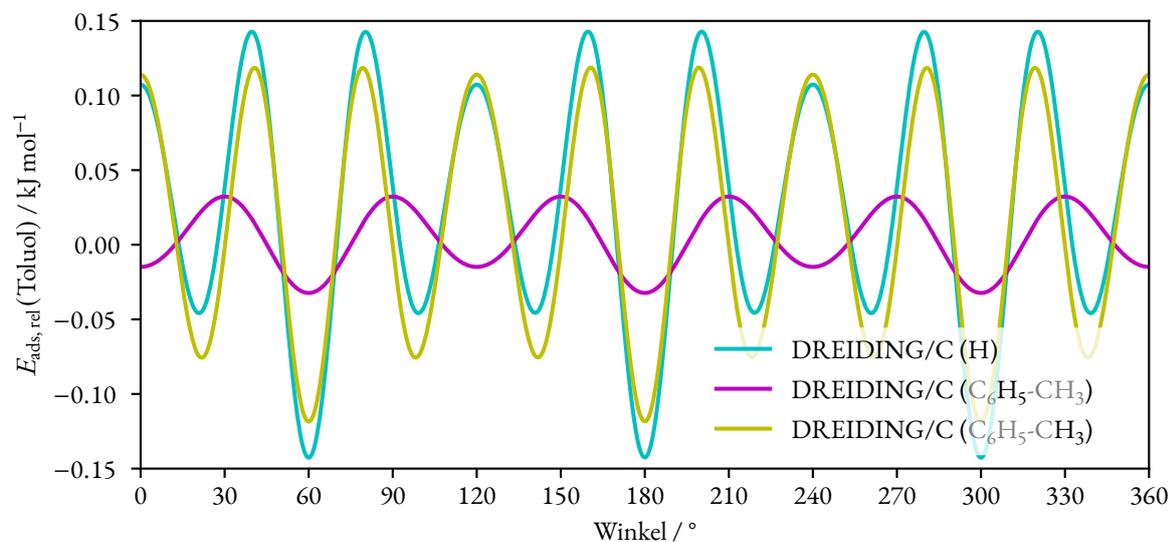


Abbildung C.9: Aufschlüsselung der Wasserstoffbeiträge zur winkelabhängigen DREIDING/C-Kraftfeldadsorptionsenergie von Toluol über Graphen.

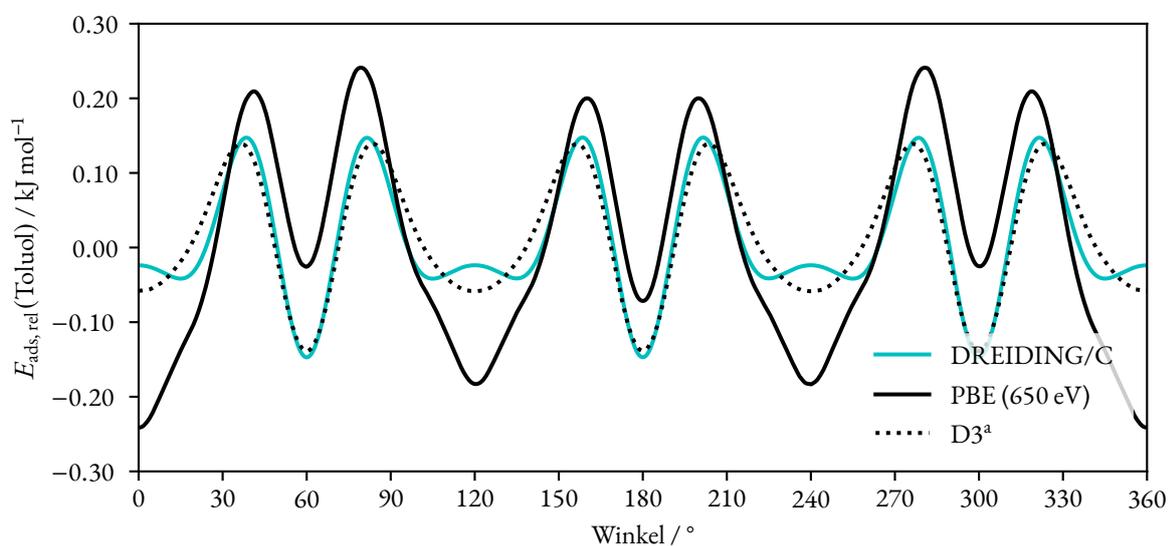


Abbildung C.10: Gegenüberstellung der winkelabhängigen Adsorptionsenergien von Toluol über Graphen verschiedener Methoden (DREIDING/C, PBE, D3). ³Der Beitrag der D3-Dispersionskorrektur ist so gering, dass dieser zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Kraftfeld mit dem Faktor 12 multipliziert wurde.

C.3.1 Neuparametrisierung Toluol

Auf Seite 189 in Abschnitt 10.2.2 wird über eine Anpassung des $R_0(\text{H})$ -Parameters im DREIDING/C-Kraftfeld diskutiert, um so den Verlauf der Rotationskurve von Toluol zu verbessern. Die Veränderung des Wasserstoffradius von 3.195 Å auf 2.722 Å (-0.473 Å, -14.8%) führt zu einer verschobenen Potentialkurve der C-H-Wechselwirkungsenergie, die bereits bei Abständen $R_{\text{C-H}} > 2.90$ Å bindend ist (vgl. Abbildung C.13).

Qualitativ hat dies jedoch keinen Einfluss auf den winkelabhängigen Verlauf der Potentialkurve der Toluolwasserstoffatome bei der Rotation von Toluol über Graphen bei 3.40 Å Abstand (vgl. Abbildungen C.9 und C.12). Nach wie vor sind bei 0° , 120° und 240° Maxima zu erkennen, da die vorher kurzen repulsiven Wasserstoff-Kohlenstoff-Wechselwirkungen nur einen kleinen Teil der Adsorptionsenergie ausgemacht haben. Insgesamt binden alle Wasserstoffe durch das verschobene Potentialminimum (vgl. Abbildung C.13) deutlich schwächer, da nicht nur die Abstände des Adsorbats zum nächsten Graphenkohlenstoffatom sondern auch zu weiter entfernten Graphenkohlenstoffatomen berücksichtigt werden müssen. Diese Wechselwirkungen fallen schneller ab, und sind somit in Summe schwächer.

Dadurch, dass aber insgesamt alle Wasserstoffatome schwächer binden, wird der Einfluss dieser im Vergleich zu den Toluolkohlenstoff-Graphenkohlenstoff-Wechselwirkungen auf die DREIDING/C-Gesamtkurve kleiner, sodass bei 0° , 120° und 240° keine Maxima mehr auftreten (vgl. Abbildung C.11). Die Kohlenstoffpotentialkurve (rot) ist hier zu stark bindend.

Durch die Neuparametrisierung wird die Wasserstoff-Graphen-Potentialkurve (Abbildung C.13) nur verschoben und dadurch die meisten Toluolwasserstoff-Graphen-Wechselwirkungen schwächer. Dies führt zu einer insgesamt schwächeren Adsorption und eine gestauchte Amplitude (gelbe Kurven in Abbildung C.9 und C.12). Im Gesamtbild ist der Einfluss der Wasserstoffatome auf die gesamte DREIDING/C-Wechselwirkungsenergie deutlich geringer, wodurch bei 0° , 120° und 240° die Minima der Toluolkohlenstoffwechselwirkungen zu Graphen (rote Kurve in Abbildung C.11) ausschlaggebend sind und der Effekt Wasserstoffe diese Minima nicht mehr in lokale Maxima verwandeln kann.

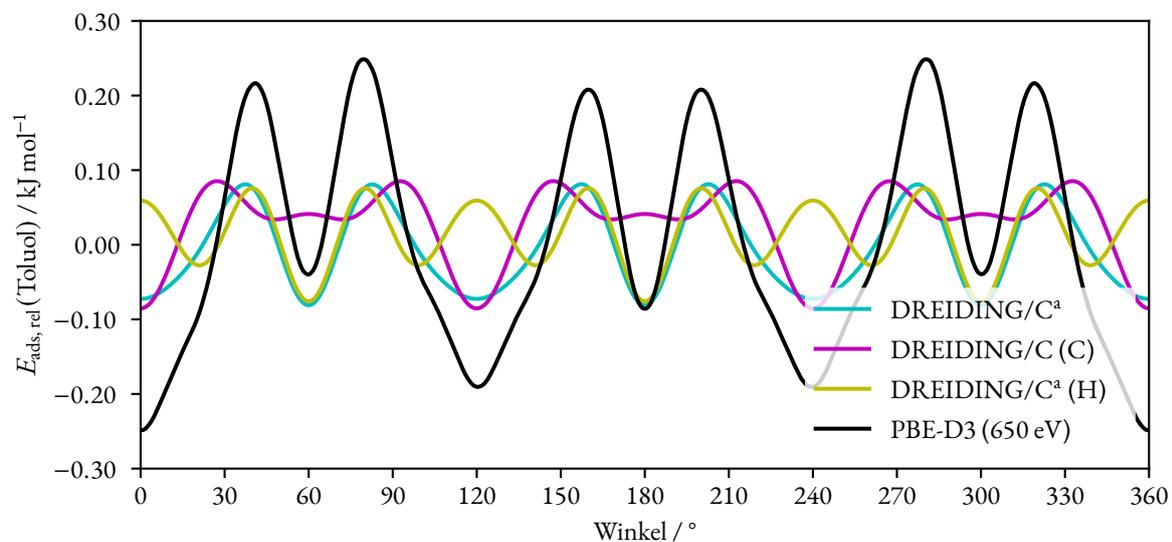


Abbildung C.11: Aufschlüsselung der elementspezifischen Beiträge (C, H) zur winkelabhängigen Kraftfeldadsorptionsenergie von Toluol über Graphen im Vergleich zur gesamten DREIDING/C- sowie PBE-D3-Energie. ^a $R_0(\text{H}) = 2.722 \text{ \AA}$.

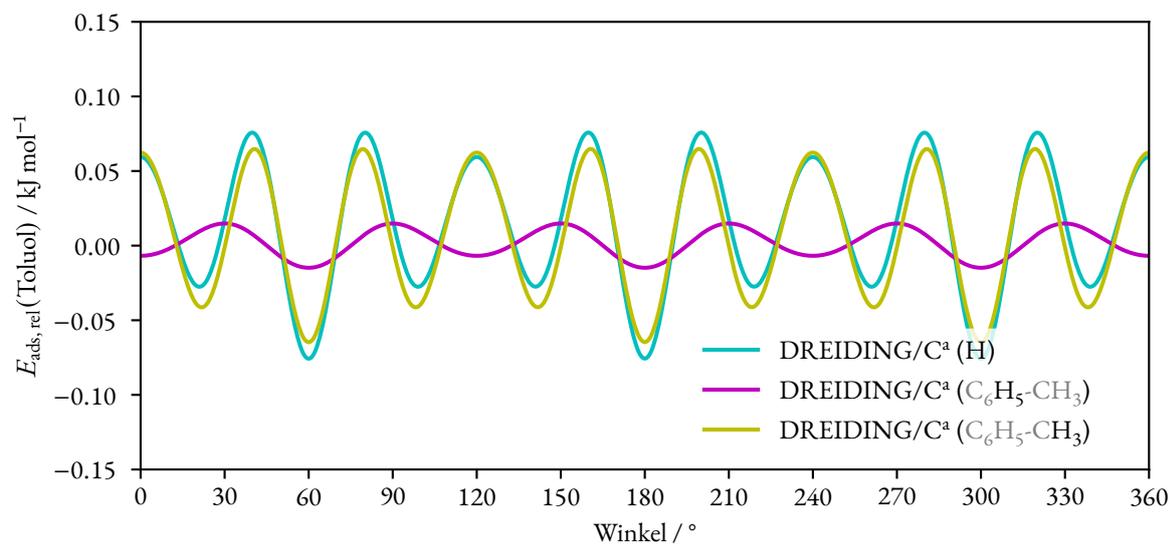


Abbildung C.12: Aufschlüsselung der Wasserstoffbeiträge zur winkelabhängigen DREIDING/C-Kraftfeldadsorptionsenergie von Toluol über Graphen. ^a $R_0(\text{H}) = 2.722 \text{ \AA}$.

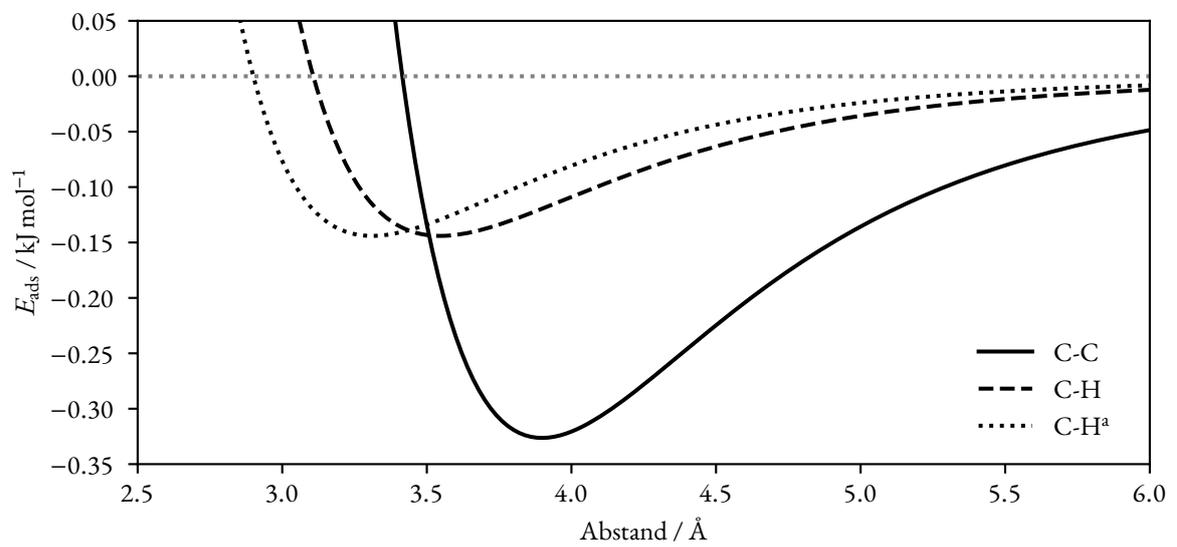


Abbildung C.13: Mit DREIDING/C-Parametern berechnete Potentialverläufe für verschiedene C-X-Paare. ^a $R_0(\text{H})$ ist von 3.195 \AA auf 2.722 \AA verkürzt. Der Achsendurchgang liegt damit bei genau 2.90 \AA .

D Programmcode zu Teil II

In diesem Anhang ist der für Teil II geschriebene Programmcode abgedruckt.

D.1 Basisklasse (nonpbcff.py)

```
1 # fundamental non-ase imports:
2 from future.utils import string_types
3 import warnings
4 import numpy as np

5 # ase imports:
6 from ase.calculators.calculator import Calculator, all_changes, PropertyNotImplementedError
7 from ase.io.trajectory import Trajectory
8 from ase.parallel import parprint
9 from ase.units import eV, kJ, kcal, Hartree, mol, Bohr, Ang, nm

10 #####
11 ## dict to convert strings to ##
12 ## integer priorities (for printing) ##
13 #####
14 printPriorities = {
15     'silent': 0,
16     'minimal': 1,
17     'default': 32,
18     'debug': 64,
19     'full': 128
20 }

21 #####
22 ## nonPBCFF: ##
23 ## base class for Homogenous, ##
24 ## Heterogenous and Dreiding/CX ##
25 ## force fields ##
26 #####
27 class nonPBCFF(Calculator):
28     #####
29     ## priorityPrint (integer variant) ##
30     #####
31     def __prioPrint_intPrio(
32         self,
33         priority,          # priority to print (value from 0 to 128; 0 = silent, 1 =
34         ↪ minimal print, 128 = full print)
35         *args,            # arguments passed to the print function (example print
36         ↪ message)
37         **kwargs
38     ):
39         if (max(priority, 1) <= self.printLevel):
40             parprint(*args, **kwargs)
41
42     #####
43     ## priorityPrint (string variant) ##
44     #####
45     def __prioPrint_strPrio(
46         self,
47         priority,          # priority to print (string present in mapPriorityPrint)
48         *args,            # arguments passed to the print function (example print
49         ↪ message)
50         **kwargs
51     ):
52         if (max(printPriorities[priority], 1) <= self.printLevel):
```

```

49         parprint(*args, **kwargs)
50
51 #####
52 ## mapper for priorityPrint ##
53 ## switch between string and integer ##
54 ## variant depending on parameter type##
55 #####
56 mapPriorityPrint = {
57     int: __prioPrint_intPrio,
58     str: __prioPrint_strPrio
59 }
60
61 #####
62 ## priorityPrint: ##
63 ## parprints *args if priority is ##
64 ## 'higher' than printLevel ##
65 ## threshold. ##
66 ## ##
67 ## accepts string or integer ##
68 ## as parameter ##
69 #####
70 def prioPrint(
71     self,
72     priority,          # priority to print (integer oder string)
73     *args,            # arguments passed to the print function (example print
74     ↪ message)
75     **kwargs
76 ):
77     self.mapPriorityPrint[type(priority)](self, priority, *args, **kwargs)
78
79 #####
80 ## dummy implementation ##
81 #####
82 def __str__(self):
83     raise NotImplementedError
84
85 #####
86 ## nonPBCFF (initializiation) ##
87 #####
88 def __init__(self,
89     calc = None,          # attached base calculator object
90     atoms = None,        # atoms object
91     ##### printing arguments #####
92     printLevel = 'default', # what should be printed?
93     trajectory = None,
94     append_trajectory = True,
95     ##### advanced arguments #####
96     scale_energy = 1.0,  # float
97     scale_forces = 1.0,  # float
98     **kwargs):
99
100     # set parameters
101     self.calc = calc
102     if isinstance(printLevel, str):
103         self.printLevel = printPriorities[printLevel]
104     elif isinstance(printLevel, int):
105         self.printLevel = max(min(printPriorities.values()), min(printLevel,
106     ↪ max(printPriorities.values())))
107     else:
108         raise ValueError("Parameter printLevel has to be a string (from dictionary
109     ↪ printPriorities) or an integer.")
110     ##### advanced arguments #####
111     self.scale_energy = scale_energy
112     self.scale_forces = scale_forces
113     if((scale_energy != 1.) or (scale_forces != 1.)):
114         warning_string = "ATTENTION: Energy and forces of the following calculator
115     ↪ object will be scaled:\n %s\n Scaling factors for dispersion interaction to
116     ↪ graphene: %.5f (energy); %.5f (forces)." % (str(self), scale_energy,
117     ↪ scale_forces)
118         warnings.warn(warning_string)
119
120     # -----
121     # inform the user about the given parameters
122     # -----
123     self.prioPrint('default', "Initialized " + str(self) + " force field. Parameters:")
124     self.prioPrint('default', "Scaling factors for dispersion interaction to graphene:
125     ↪ %.5f (energy); %.5f (forces)." % (scale_energy, scale_forces))
126
127     # -----
128     # create/init the trajectory file
129     # -----
130     self.trj = None
131     if trajectory is not None:
132         if isinstance(trajectory, string_types):

```

```

119         if append_trajectory:
120             mode = "a"
121         else:
122             mode = "w"
123         self.trj = Trajectory(trajecory, mode=mode, atoms=None, master=None) #
124         ↪ create a new trajectory file from string
125     elif isinstance(trajecory, Trajectory):
126         self.trj = trajectory
127     else:
128         raise ValueError("Invalid argument for 'trajectory'. Valid arguments are a
129         ↪ Trajectory instance (from ase.io.trajectory) or a string (filename),
130         ↪ which creates a new Trajectory instance (append mode). If you do not
131         ↪ want a trajectory to be created, leave the argument 'None'.")
132 Calculator.__init__(self, atoms=atoms, **kwargs) # init base calculator

129 def __print_results(self):
130     if 'energy' in self.results:
131         energy = self.results['energy']
132         parprint ('total correction to e_disp [eV]: ', energy / eV)
133         parprint ('total correction to e_disp [kJ/mol]: ', energy / (kJ / mol))
134         parprint ('total correction to e_disp [kcal/mol]: ', energy / (kcal / mol))

135     if 'forces' in self.results:
136         force_abs = np.sum( np.absolute(self.results['forces']) )
137         parprint ('total absolute correction to force [eV/Ang]', force_abs)
138         parprint ('total absolute correction to force [Hartree/Bohr]: ', (force_abs /
139         ↪ (Hartree / Bohr)))

139 def calculate_dispersion(self, atoms, properties, system_changes):
140     raise NotImplementedError

141 def calculate(self, atoms = None, properties = ['energy'], system_changes = all_changes):
142     Calculator.calculate(self, atoms, properties, system_changes) # call base class
143     ↪ implementation (as told in the code of calculator.py)

144     if not (all(elem in self.implemented_properties for elem in properties)): # check if
145     ↪ all the properties asked for are contained in the self.implemented_properties
146     ↪ list
147         raise PropertyNotImplementedError('{} property/ies not
148         ↪ implemented'.format(properties))

149     self.calculate_dispersion(atoms, properties, system_changes)

150     if self.scale_energy != 1.0:
151         self.results['energy'] *= self.scale_energy
152         self.prioPrint('minimal', 'NOTE: Energy has been scaled by factor: %f'
153         ↪ %self.scale_energy)
154     if self.scale_forces != 1.0:
155         self.results['forces'] *= self.scale_forces
156         self.prioPrint('minimal', 'NOTE: Forces have been scaled by factor: %f'
157         ↪ %self.scale_forces)

158     if self.printLevel >= printPriorities['default']:
159         self.__print_results()

160 def get_property(self, name, atoms = None, allow_calculation = True):
161     baseCalcResult = None

162     if self.calc is not None:
163         baseCalcResult = self.calc.get_property(name, atoms, allow_calculation) # call
164         ↪ external calculator

165     ownCalcResult = Calculator.get_property(self, name, atoms, allow_calculation)

166     if baseCalcResult is None and ownCalcResult is None:
167         return None
168     elif baseCalcResult is None:
169         return ownCalcResult
170     elif ownCalcResult is None:
171         return baseCalcResult
172     else:
173         return baseCalcResult + ownCalcResult

```

D.2 Homogenes Kraftfeld (homogeneousPotential.py)

```

1  '''
2  -----
3  z-planar dftd2 force
4  version 0.3.1
5  date: 13th December 2021
6  v0.3.1: small improvements in calculation routine ==> preparation for easy parallelisation
7  v0.3.0: moved to new codebase: nonPBCFF
8  v0.2.3: more efficient code base in DFTD2Helper by using DFTD2Helper_C (basically
9  ↪ pre-calculated C6 and r0 values with C as one parameter)
10 version 0.2.2
11 v0.2.2: moved code base to nonPBCGraphenePython
12 v0.2.1: cleaned code a little bit and added s6 as new parameter
13 v0.2.0: fixed wrong units (now output should be in correct magnitude) + moved actually D2
14 ↪ calculation to D2Helper Class
15 v0.1.1: added 'stress' property implemented --> but actually it is not implemented and just
16 ↪ gives np.zeros(6) (relies on the ability to calculate stress by attached calculator)
17 -----
18 '''
19
20 # fundamental non-ase imports:
21 from __future__ import print_function
22 import time
23 import numpy as np
24
25 # fundamental ase imports:
26 from ase import Atoms
27
28 # additional ase imports
29 from ase.units import eV, kJ, kcal, Hartree, mol, Bohr, Ang, nm
30
31 # base calculator and actual force field
32 from nonpbcff import nonPBCFF, printPriorities
33
34 # additional imports
35 from d2helper import DFTD2Helper_C #DFTD2Helper
36
37 #####
38 ## Homogeneous force field: ##
39 ## Calculator object based on a ##
40 ## simple homogeneous DFT-D2 based ##
41 ## potential. Calculating interaction ##
42 ## between an homogeneous carbon ##
43 ## parameter based plane and a given ##
44 ## atoms object. ##
45 ## ##
46 ## ATTENTION: ##
47 ## The potential always only acts in ##
48 ## z-direction and force is only ##
49 ## added to this component. ##
50 #####
51 class homogeneousPotential(nonPBCFF):
52
53     # the calculator does not actually calculate stress tensors
54     implemented_properties = ['forces', 'energy', 'stress']
55
56     def __str__(self):
57         return "Homogeneous DFT-D2 based potential (version 1.0.0)"
58
59     def __init__(self,
60                 ##### basic arguments #####
61                 calc = None, # ase calculator to which this calculator can be
62                 ↪ attached (can be 'None') # ase.Calculator object
63                 z_origin = (0. * Ang), # give absolute position in angstrom of the
64                 ↪ z-height of surface (origin of potential)... # float
65                 s6 = 2.90, # system dependent s6-parameter # float
66                 **kwargs):
67         # initialize super class
68         nonPBCFF.__init__(self, calc, **kwargs)
69
70         # -----
71         # save the function parameter into member variables
72         # -----
73         self.z_origin = z_origin
74         self.s6 = s6
75
76         # -----
77         # inform the user about the given parameters
78         # -----
79         self.prioPrint('default', 'z-origin: %.2f Ang' %z_origin)
80         self.prioPrint('default', 's6: %.2F' %s6)
81         self.prioPrint('default', 'Formula and parameters based on DFT-D2 potential by
82         ↪ Grimme (J. Comput. Chem. 2006, 27, 1787-1799).')
83
84         # -----

```

```

67     # initialize force field class
68     # -----
69     self.D2 = DFTD2Helper_C()

70     # -----
71     # systems dispersion calculation
72     # -----
73     def calculate_dispersion(self, atoms, properties, system_changes):

74         # check if property 'force' or 'energy' is asked for
75         if 'forces' or 'energy' in properties:
76             # timing statistics for actual calculation
77             timer_start = time.time()

78             self.prioPrint('default', 'External correction by homogeneous DFT-D2 based
79                 ↪ potential (z component only):')

80             # create buffers to store the results
81             e_disp_atom = np.zeros(len(atoms), dtype = np.float64)
82             forces = np.zeros((len(atoms), 3), dtype = np.float64)

83             # read the relevant data from "atoms" and save it
84             positions = atoms.get_positions()
85             atomicNumbers = atoms.get_atomic_numbers()
86             Rij = abs(positions[:,2] - self.z_origin) # determine distances (in Ang)

87             # loop over all atoms as the C6 parameters are atom-type dependent # in principle
88             ↪ this loop could be parallelized (e.g. over MPI4Py as in ase.parallel)
89             for atomIndex in range(len(atoms)):
90                 # calculate dispersion correction and add to e_disp_tot
91                 e_disp_atom[atomIndex], forces[atomIndex, 2] =
92                 ↪ self.D2.get_e_disp_and_force(atomicNumbers[atomIndex], Rij[atomIndex],
93                 ↪ s6 = self.s6, d = 20.0)

94             # save the results
95             self.results['energy'] = np.sum(e_disp_atom)
96             self.results['forces'] = forces
97             timer_end = time.time()
98             self.prioPrint('debug', 'TIMING (calculation): %.2f seconds'
99                 ↪ %(timer_end-timer_start))

100             # check if property 'stress' is asked for
101             if 'stress' in properties:
102                 # the calculator does not actually calculate stress tensors
103                 # the homogeneous force field does not cause stress on cell
104                 self.results['stress'] = np.zeros(6)

105         if self.trj is not None:
106             self.trj.write(atoms)

```

D.3 Inhomogenes Kraftfeld (inhomogeneousPotential.py)

```

1  # fundamental non-ase imports:
2  from __future__ import print_function
3  import time, warnings
4  import numpy as np

5  # fundamental ase imports:
6  from ase import Atoms

7  # additional ase imports
8  from ase.units import eV, kJ, kcal, Hartree, mol, Bohr, Ang, nm

9  # base calculator and actual force field
10 from nonpbcff import nonPBCFF, printPriorities

11 # helper functions to generate surface and transformation matrix
12 from create_graphene import create_graphene_surface_v3

13 #####
14 ## Inhomogeneous force field: ##
15 ## Calculator object to get the vdW ##
16 ## interaction between graphene and ##
17 ## additional molecule on top based ##
18 ## on Dreiding force field. ##
19 ## ##
20 ## ATTENTION: ##
21 ## Does only work properly when cell ##
22 ## parameters of adsorbate and ##
23 ## graphene matches. ##
24 #####

```

```

25 class inhomogeneousPotential(nonPBCFF):
26     # the calculator does not actually calculate stress tensors
27     implemented_properties = ['forces', 'energy', 'stress']
28
29     def __str__(self):
30         return "Inhomogeneous potential (Version 3.0.1)"
31
32     def __init__(self,
33                 calc = None, # ase calculator to which this calculator can be
34                             # attached (can be 'None') # ase.Calculator object
35                 rotation = 0., # the rotation of the underlying surface in
36                             # degrees # float
37                 z_origin = (0. * Ang), # give absolute position in angstrom of the
38                             # z-height of surface... # float
39                 center_cell = (0., 0., 0.), # shift in xy-direction
40                 paramSet = 'dreidingC', # sets user_r0, user_d0 and user_alpha to
41                             # DREIDING ('dreidingX6'), DREIDING/A ('dreidingA') own ('dreidingC')
42                             # parameter set. ATTENTION: can be (partially) overwritten by user_d0, user_r0
43                             # and user_alpha not None
44                 user_d0 = None, # overwrites d0 parameterset # array of element
45                             # specific values; index=atomic number; val[0] has to be -1.; values in
46                             # kcal/mol
47                 user_r0 = None, # overwrites r0 parameterset # array of element
48                             # specific values; index=atomic number; val[0] has to be -1.; values in
49                             # Angstrom
50                 user_alpha = None, # overwrite alpha parameterset (can be single
51                             # float or element specific array of floats)
52                 calculation_method = 'auto', # defines the formula used for calculation ABC vs
53                             # exp6, which uses different kind of averaging parameters affecting the
54                             # result. 'abc' has the averaging used in the original DREIDING publication,
55                             # 'exp6' uses geometric mean for d0 and alpha and arithmetic mean for r0.
56                             # 'auto' chooses 'exp6' for dreidingC and 'abc' in all other cases
57                 r_cut = (95. * Bohr), # cutoff-radius for the dispersions correction in
58                             # Angstrom (default 95 Bohr (about 42 Ang))
59                 **kwargs):
60     # initialize super class
61     nonPBCFF.__init__(self, calc, atoms=None, **kwargs)
62
63     # -----
64     # save the function parameter into member variables
65     # -----
66     ##### basic arguments #####
67     self.rotation = rotation
68     self.z_origin = z_origin
69     ##### advanced arguments #####
70     self.r_cut = r_cut
71     self.center_cell = center_cell
72
73     # -----
74     # inform the user about the given parameters
75     # -----
76     self.prioPrint('default', 'z-origin: %.2f Ang' %z_origin)
77     self.prioPrint('default', 'cutoff radius: %.2f Ang' %(r_cut / Ang))
78     self.prioPrint('default', 'rotation of graphene surface %.3f degrees' % rotation)
79     self.prioPrint('default', 'given center of cell of passed atoms object ',
80                   center_cell)
81     self.prioPrint('default', 'Formula and parameters based on DREIDING-force field (J.
82                   Phys. Chem. 1990, 94, 8897-8909).')
83
84     # -----
85     # set force field parameters
86     # -----
87     # D0-parameter (epsilon)
88     # -----
89     if user_d0 is None:
90         # use standard Dreiding parameters (dreidingA or dreidingX6)
91         # J. Phys. Chem. 1990, 94, 8897-8909.
92         # or own set (dreidingC)
93         if paramSet == 'dreidingX6':
94             self.d0_dreiding = np.asarray([-1.0, 0.0152, -1.0, -1.0, -1.0, 0.095, 0.0951,
95                                           0.0774, 0.0957, 0.0725]) * (kcal / mol) # Attention: UNIT: kcal * mol**-1
96         elif paramSet == 'dreidingA':
97             self.d0_dreiding = np.asarray([-1.0, 0.0100, -1.0, -1.0, -1.0, -1.0, 0.0950,
98                                           0.1450, 0.2150, 0.3050]) * (kcal / mol) # Attention: UNIT: kcal * mol**-1
99         elif paramSet == 'dreidingC':
100            self.d0_dreiding = np.asarray([-1.0, 0.0152, -1.0, -1.0, -1.0, 0.095, 0.0780,
101                                           0.1200, 0.0957, 0.0725]) * (kcal / mol) # Attention: UNIT: kcal * mol**-1
102        else:
103            raise ValueError('Invalid argument for parameter set.')
```

```

83     if not isinstance(user_d0, (list, np.ndarray)):
84         raise ValueError('Invalid argument for user defined d0-parameters. It has to
            ↪ be an array.')
85     if user_d0[0] != -1. :
86         raise ValueError('Invalid argument for user defined d0-parameters. First
            ↪ array element has to be -1.0')
87     if len(user_d0) <= 7 :
88         raise ValueError('Invalid argument for user defined d0-parameters. List too
            ↪ short! Requires Carbon parameter.')
89     if user_d0[6] == -1. :
90         raise ValueError('Invalid argument for user defined d0-parameters. Carbon
            ↪ parameter is invalid (-1.)')
91
92     self.prioPrint('default', 'Attention: User defined d0-parameters will be used!')
93     self.d0_dreiding = np.asarray(user_d0) * (kcal / mol)
94
95     # -----
96     # R0-parameter
97     # -----
98     if user_r0 is None:
99         # use standard Dreiding parameters (dreidingA or dreidingX6)
100        # J. Phys. Chem. 1990, 94, 8897-8909.
101        # or own set (dreidingC)
102        if paramSet == 'dreidingX6' or paramSet == 'dreidingC':
103            self.r0_dreiding = np.asarray([-1.0, 3.195, -1.0, -1.0, -1.0, 4.02, 3.8983,
                ↪ 3.6621, 3.4046, 3.4720]) * Ang
104        elif paramSet == 'dreidingA':
105            self.r0_dreiding = np.asarray([-1.0, 3.200, -1.0, -1.0, -1.0, -1.0, 3.8800,
                ↪ 3.6950, 3.5100, 3.2850]) * Ang
106        else:
107            raise ValueError('Invalid argument for parameter set.')
108
109    else:
110        # check if argument is valid
111        if not isinstance(user_r0, (list, np.ndarray)):
112            raise ValueError('Invalid argument for user defined r0-parameters. It has to
                ↪ be an array.')
113        if user_r0[0] != -1. :
114            raise ValueError('Invalid argument for user defined r0-parameters. First
                ↪ array element has to be -1.0')
115        if len(user_r0) <= 7 :
116            raise ValueError('Invalid argument for user defined r0-parameters. List too
                ↪ short! Requires Carbon parameter.')
117        if user_r0[6] == -1. :
118            raise ValueError('Invalid argument for user defined r0-parameters. Carbon
                ↪ parameter is invalid (-1.)')
119
120        self.prioPrint('default', 'Attention: User defined r0-parameters will be used!')
121        self.r0_dreiding = np.asarray(user_r0) * Ang
122        # we'll need the reciprocal values of this in every calculation, so it would be wise
123        ↪ to precalculate
124        self.r0_dreiding_reciprocal = np.reciprocal(self.r0_dreiding)
125
126    # -----
127    # alpha-parameter (dimensionless scaling parameter)
128    # -----
129    if user_alpha is None:
130        # use standard Dreiding parameters (dreidingA or dreidingX6)
131        # J. Phys. Chem. 1990, 94, 8897-8909.
132        # or own set (dreidingC)
133        if paramSet == 'dreidingX6':
134            self.alpha_dreiding = np.asarray([-1.0, 12.382, -1.0, -1.0, -1.0, 14.230,
                ↪ 14.034, 13.843, 13.483, 14.444])
135        elif paramSet == 'dreidingA' or paramSet == 'dreidingC':
136            self.alpha_dreiding = np.full(10, 12.0000)
137            self.alpha_dreiding[0] = -1.
138        else:
139            raise ValueError('Invalid argument for parameter set.')
140
141    else:
142        # check if argument is valid
143        if isinstance(user_alpha, float):
144            self.alpha_dreiding = np.full(10, user_alpha)
145            self.alpha_dreiding[0] = -1.
146        elif isinstance(user_alpha, (list, np.ndarray)):
147            if user_alpha[0] != -1. :
148                raise ValueError('Invalid argument for user defined alpha-parameters.
                    ↪ First array element has to be -1.0')
149            if len(user_alpha) <= 7 :
150                raise ValueError('Invalid argument for user defined alpha-parameters.
                    ↪ List too short! Requires Carbon parameter.')
151            if user_alpha[6] == -1. :
152                raise ValueError('Invalid argument for user defined alpha-parameters.
                    ↪ Carbon parameter is invalid (-1.)')
153
154        self.prioPrint('default', 'Attention: User defined alpha-parameters will be
            ↪ used!')

```

```

147     self.alpha_dreiding = np.asarray(user_alpha)
148     else:
149         raise ValueError('Invalid argument for user defined alpha-parameters. It has
        ↪ to be a float or an array.')

150 # -----
151 # calculation method ('abc' vs 'exp6')
152 # -----
153 self.calculation_method = calculation_method
154 if calculation_method == 'auto':
155     if paramSet == 'dreidingC':
156         self.calculation_method = 'exp6'
157     else:
158         self.calculation_method = 'abc'

159 if not (self.calculation_method == 'abc' or self.calculation_method ==
        ↪ 'exp6'):
160     raise ValueError("Invalid argument for calculation_method. Has to be either
        ↪ 'auto', 'abc' or 'exp6'")

161 self.prioPrint('default', 'The following parameters will be used:')
162 self.prioPrint('default', 'D0 [kcal/mol]: ', self.d0_dreiding / (kcal / mol))
163 self.prioPrint('default', 'R0 [Ang]: ', self.r0_dreiding / Ang)
164 self.prioPrint('default', 'alpha []: ', self.alpha_dreiding)
165 self.prioPrint('default', 'The following calculation method will be used: ',
        ↪ self.calculation_method)

166 # -----
167 # calculate A, B and C parameter for ABC-formula (Buckingham potential)
168 # -----
169 tmp_denominator = 1. / (self.alpha_dreiding - 6.)
170 A = 6. * self.d0_dreiding * tmp_denominator * np.exp(self.alpha_dreiding)
171 B = self.alpha_dreiding * self.d0_dreiding * tmp_denominator * self.r0_dreiding**6
172 C = self.alpha_dreiding / self.r0_dreiding
173 # initialize precalculated A and B arrays to -1.0 as invalid value
174 self.A_dreiding = np.full(A.shape, -1.)
175 self.B_dreiding = np.full(B.shape, -1.)
176 tmp_positive_value_mask = np.greater(self.d0_dreiding, 0.)
177 self.A_dreiding = np.sqrt(A * A[6], where = tmp_positive_value_mask)
178 self.B_dreiding = np.sqrt(B * B[6], where = tmp_positive_value_mask)
179 self.minusC_dreiding = -0.5 * (C + C[6])

180 # -----
181 # calculate A, B and C parameter for exp6-formula (Buckingham potential)
182 # -----
183 # geometric mean for d0
184 tmp_positive_value_mask = np.greater(self.d0_dreiding, 0.)
185 self.d0_dreiding = np.sqrt(self.d0_dreiding * self.d0_dreiding[6], where =
        ↪ tmp_positive_value_mask)
186 # geometric mean for alpha
187 tmp_positive_value_mask = np.greater(self.alpha_dreiding, 0.)
188 self.alpha_dreiding = np.sqrt(self.alpha_dreiding * self.alpha_dreiding[6], where =
        ↪ tmp_positive_value_mask)
189 # arithmetic mean for r0
190 self.r0_dreiding = 0.5 * (self.r0_dreiding + self.r0_dreiding[6])
191 # we'll need the reciprocal values of this in every calculation, so it would be wise
        ↪ to precalculate
192 self.r0_dreiding_reciprocal = np.reciprocal(self.r0_dreiding)

193 # -----
194 # create a single underlying graphene sheet and return the positions
195 # -----
196 def _create_graphene_surface(self, atoms, center_cell, r_cut, rotation, z_origin):
197     # read the atoms positions
198     a_pos = atoms.get_positions(wrap=False)
199     # center_cell will first translate all atom positions by -center_cell
200     a_pos -= np.asarray(center_cell)
201     gpos = create_graphene_surface_v3(a_pos, r_cut, rotation, z_origin)
202     # revert the translation
203     gpos += np.asarray(center_cell)
204     return gpos

205 # -----
206 # systems dispersion calculation
207 # -----
208 def calculate_dispersion(self, atoms, properties, system_changes):
209     # check if property 'force' or 'energy' is asked for
210     if 'forces' or 'energy' in properties:
211         # create a (new) underlying graphene surface if atom position changed
212         if 'positions' in system_changes:
213             graphene_creation_timer_start = time.time()
214             self.prioPrint('debug', 'atom position(s) changed: create new graphene
                ↪ surface')

```

```

215     self.gpos = self._create_graphene_surface(
216         atoms = atoms,
217         center_cell = self.center_cell,
218         r_cut = self.r_cut,
219         rotation = self.rotation,
220         z_origin = self.z_origin)
221     graphene_creation_timer_end = time.time()
222     self.prioPrint('debug', 'TIMING (graphene creation): %.2f seconds'
        ↪ %(graphene_creation_timer_end-graphene_creation_timer_start))

223     # timing statistics for actual calculation
224     timer_start = time.time()

225     # create buffers to store the results
226     e_disp_tot = 0.0
227     forces = np.zeros((len(atoms), 3))

228     # reserve space for numpy arrays # initialization not necessary, will be
        ↪ overwritten before the first read acces
229     len_gpos = len(self.gpos) # temporary variable
230     Rij_v = np.empty(shape = (len_gpos, 3))
231     Rij_v_squared = np.empty(shape = (len_gpos, 3)) # temporary variable
232     Rij_v_L2norm = np.empty(shape = len_gpos) # temporary variable
233     Rij = np.empty(shape = len_gpos)
234     Rij_reciprocal = np.empty(shape = len_gpos)
235     withinCutoffRadius = np.empty(shape = len_gpos, dtype = bool)

236     # read the relevant data from "atoms" and save it
237     positions = atoms.get_positions()
238     atomicNumbers = atoms.get_atomic_numbers()

239     # calculate the actual dispersions
240     for atomIndex in range(len(atoms)):
241         e_disp_atom = 0.0
242         force_atom = np.zeros(3) # [0., 0., 0.]

243     # calculate distance vectors with fastest numpy L2-norm (requires numpy 1.9+)
244     #np.subtract(x1 = self.gpos, x2 = positions[atomIndex], out = Rij_v)
245     Rij_v = self.gpos - positions[atomIndex]
246     np.square(Rij_v, out = Rij_v_squared)
247     np.sum(Rij_v_squared, axis=-1, out = Rij_v_L2norm)
248     np.sqrt(Rij_v_L2norm, out = Rij)
249     # in one line, but may be slower due to multiple allocations for arrays...
250     # np.sqrt(np.sum(Rij_v**2, axis=-1), out = Rij) # no complex numbers; vector
        ↪ L2 norm should always be positive numbers; no abs() required

251     # all the calculations only have to be done where R_ij < r_cut
252     np.less(Rij, self.r_cut, out = withinCutoffRadius)
253     np.reciprocal(Rij, where = withinCutoffRadius, out = Rij_reciprocal) #
        ↪ reciprocal will be needed multiple times in the actual calculation, so
        ↪ it may be handy to precalculate # time intensive calculation: only
        ↪ calculate when within cutoff-radius

254     # inner loop
255     if self.calculation_method == 'abc':
256         for g_atom_index in np.flatnonzero(withinCutoffRadius):
257             # U(r) = A * exp(-C*r) - B * r**(-6)
258             # A, B and C have already been precalculated
259             dreiding_repulsive_term = self.A_dreiding[atomicNumbers[atomIndex]] *
                ↪ np.exp(self.minusC_dreiding[atomicNumbers[atomIndex]] *
                ↪ Rij[g_atom_index])
260             dreiding_attractive_term = self.B_dreiding[atomicNumbers[atomIndex]]
                ↪ * Rij_reciprocal[g_atom_index]**6
261             e_dreiding = dreiding_repulsive_term - dreiding_attractive_term
262             force_dreiding =
                ↪ self.minusC_dreiding[atomicNumbers[atomIndex]] *
                ↪ dreiding_repulsive_term + (6.0 * Rij_reciprocal[g_atom_index] *
                ↪ dreiding_attractive_term)

263             e_disp_atom += e_dreiding
264             force_atom += Rij_v[g_atom_index] / Rij[g_atom_index] *
                ↪ force_dreiding
265     elif self.calculation_method == 'exp6':
266         for g_atom_index in np.flatnonzero(withinCutoffRadius):
267             r0 = self.r0_dreiding[atomicNumbers[atomIndex]]
268             r0_reciprocal = self.r0_dreiding_reciprocal[atomicNumbers[atomIndex]]
269             d0 = self.d0_dreiding[atomicNumbers[atomIndex]]
270             alpha = self.alpha_dreiding[atomicNumbers[atomIndex]]

271             e_hill_repulsive = 6. / (alpha - 6.) * np.exp(alpha * (1. -
                ↪ Rij[g_atom_index] * r0_reciprocal))
272             e_hill_attractive = - (alpha / (alpha - 6.)) * (r0 *
                ↪ Rij_reciprocal[g_atom_index])**6
273             e_hill = d0 * (e_hill_repulsive + e_hill_attractive)

```

```

274         dev_hill = d0 * (- alpha * r0_reciprocal * e_hill_repulsive - 6. *
        ↪ Rij_reciprocal[g_atom_index] * e_hill_attractive)
275
276         e_disp_atom += e_hill
277         force_atom += + Rij_v[g_atom_index] / Rij[g_atom_index] * dev_hill
278     else:
279         raise ValueError("Something went horribly wrong! self.calculation_method
        ↪ has invalid value!")
280
281     e_disp_tot = e_disp_tot + e_disp_atom
282     forces[atomIndex] = force_atom
283
284     # save the results
285     self.results['energy'] = e_disp_tot
286     self.results['forces'] = forces
287     timer_end = time.time()
288     self.prioPrint('debug', 'TIMING (calculation): %.2f seconds'
        ↪ %(timer_end-timer_start))
289
290     # check if property 'stress' is asked for
291     if 'stress' in properties:
292         # the calculator does not actually calculate stress tensors
293         self.results['stress'] = np.zeros(6)
294         warnings.warn(str(self) + ": Property 'stress' has been requested, but is not
        ↪ implemented. Returns np.zeros(6).")
295
296     if self.trj is not None:
297         # create a temporary graphene surface to write it to trajectory
298         # note: this would be faster if the object of the graphene surface
299         #       would be saved instead of just the positions (self.gpos)
300         #       ... but this part of the program is not the time critical
301         #       one so it doesn't really matter
302         system_atoms = Atoms('C' + str(len(self.gpos)), self.gpos)
303         system_atoms.extend(atoms)
304         self.trj.write(system_atoms)

```

D.4 DREIDING/CX (DREIDING_CX.py)

```

1  # fundamental non-ase imports:
2  from __future__ import print_function
3  from future.utils import string_types
4  import time, warnings
5  import numpy as np
6
7  # fundamental ase imports:
8  from ase import Atom, Atoms
9
10 # additional ase imports
11 from ase.io import read, write
12 from ase.io.trajectory import Trajectory, TrajectoryWriter
13 from ase.units import Ang, eV, kJ, kcal, mol, Hartree, Bohr, nm
14
15 # base calculator and actual force field
16 from nonpbcff import nonPBCFF, printPriorities
17 from exp6_calc_disp import exp6_calculate_disp_transformation_matrixf
18
19 # helper functions to generate surface and transformation matrix
20 from level_helper import iterate_optimal_cell_shape2D
21 from create_graphene import create_graphene_surface_v3
22
23 #####
24 ## DREIDING/CX: ##
25 ## Calculator object to get the vdW ##
26 ## interaction between graphene and ##
27 ## additional molecule on top based ##
28 ## on Dreiding force field. ##
29 #####
30 class DREIDINGCX(nonPBCFF):
31     implemented_properties = ['forces', 'energy']
32
33     def __str__(self):
34         return "DREIDING/CX (version 1.0.0)"
35
36     def __init__(self,
37                 ##### mandatory arguments #####
38                 calc = None, # ase calculator to which this calculator can be
39                 ↪ attached (can be 'None') # ase.Calculator object

```

```

32     rotation = 0.,                # the rotation of the underlying surface in
    ↪ degrees # float
33     z_origin = (0. * Ang),        # give absolute position in angstrom of the
    ↪ z-height of surface... # float
34     ##### advanced arguments #####
35     center_cell = (0., 0., 0.),  # shift in xy-direction
36     initPmat = None,             # set an initial P-matrix # numpy.array of dtype
    ↪ int (shape 2x2)
37     recalcPmatOnCellChange = True, # recalc P-matrix on cell change # bool
38     alpha = 12.,                 # overwrites d0 parameterset # array of element
    ↪ specific values; index=atomic number; val[0] has to be -1.; values in
    ↪ kcal/mol
39     user_d0 = None,              # overwrites r0 parameterset # array of element
    ↪ specific values; index=atomic number; val[0] has to be -1.; values in
    ↪ Angstrom
40     user_r0 = None,              # overwrites r0 parameterset # array of element
    ↪ specific values; index=atomic number; val[0] has to be -1.; values in
    ↪ Angstrom
41     r_cut = (95. * Bohr),         # cutoff-radius for the dispersions correction in
    ↪ Angstrom (default 95 Bohr (about 42 Ang))
42     ##### deprecated arguments #####
43     doublePrecision = False,     # use c-method with double instead of float to
    ↪ calculate energy (not available any more)
44     **kwargs):
45     # initialize super class
46     nonPBCFF.__init__(self, calc, atoms=None, **kwargs)
47
48     # -----
49     # save the function parameter into member variables
50     # -----
51     ##### mandatory arguments #####
52     self.rotation = rotation
53     self.z_origin = z_origin
54     ##### advanced arguments #####
55     self.r_cut = r_cut
56     self.alpha = alpha
57     self.center_cell = center_cell
58     self.P_mat = initPmat
59     self.recalcPmatOnCellChange = recalcPmatOnCellChange
60
61     # -----
62     # inform the user about the given parameters
63     # -----
64     self.prioPrint('default', 'z-origin: %.2f Ang' %z_origin)
65     self.prioPrint('default', 'cutoff radius: %.2f Ang' %(r_cut / Ang))
66     self.prioPrint('default', 'rotation of graphene surface %.3f degrees' % rotation)
67     self.prioPrint('default', 'given center of cell of passed atoms object ',
    ↪ center_cell)
68     self.prioPrint('default', 'Formula and parameters based on DREIDING-force field (J.
    ↪ Phys. Chem. 1990, 94, 8897-8909).')
69     self.prioPrint('debug', 'given initial p-matrix = ', initPmat)
70     self.prioPrint('debug', 'recalculating p-mat on cell change? = ',
    ↪ recalcPmatOnCellChange)
71
72     if(doublePrecision):
73         warning_string = "You requested double precision for the calculation, which is
    ↪ not available anymore. Using single precision instead!"
74         warnings.warn(warning_string)
75         self.prioPrint('default', warning_string)
76
77     # -----
78     # set force field paramaters
79     # -----
80     # D0-parameter (epsilon)
81     # -----
82     if user_d0 is None:
83         # use Dreiding/C parameters (modified DREIDING parameters J. Phys. Chem. 1990,
    ↪ 94, 8897-8909.)
84         self.d0_dreiding = np.asarray([-1.0, 0.0152, -1.0, -1.0, -1.0, 0.095, 0.0780,
    ↪ 0.1200, 0.0957, 0.0725]) * (kcal / mol) # Attention: UNIT: kcal * mol**-1
85     else:
86         # check if argument is valid
87         if not isinstance(user_d0, (list, np.ndarray)):
88             raise ValueError('Invalid argument for user defined d0-parameters. It has to
    ↪ be an array.')
89         if user_d0[0] != -1.:
90             raise ValueError('Invalid argument for user defined d0-parameters. First
    ↪ array element has to be -1.0')
91         if len(user_d0) <= 7 :
92             raise ValueError('Invalid argument for user defined d0-parameters. List too
    ↪ short! Requires Carbon parameter.')
93         if user_d0[6] == -1.:
94             raise ValueError('Invalid argument for user defined d0-parameters. Carbon
    ↪ parameter is invalid (-1.)')
95         #tmp_valid_arguments_mask = np.not_equal(user_d0, -1.)

```

```

93     #tmp_invalid_arguments = np.less(user_d0, 0., where = tmp_valid_arguments_mask)
94     ↪ ## all arguments being negative but not -1
95     #if any(tmp_invalid_arguments):
96     #    raise ValueError('Invalid argument for user defined d0-parameters. At least
97     ↪ one parameter is invalid (negative but not -1.))'

96     self.prioPrint('default', 'Attention: User defined d0-parameters will be used!')
97     self.d0_dreiding = np.asarray(user_d0) * (kcal / mol)

98     # -----
99     # R0-parameter
100    # -----
101    if user_r0 is None:
102        # use Dreiding/C parameters (modified DREIDING parameters J. Phys. Chem. 1990,
103        ↪ 94, 8897-8909.)
104        self.r0_dreiding = np.asarray([-1.0, 3.195, -1.0, -1.0, -1.0, 4.02, 3.8983,
105        ↪ 3.6621, 3.4046, 3.4720]) * Ang
106    else:
107        # check if argument is valid
108        if not isinstance(user_r0, (list, np.ndarray)):
109            raise ValueError('Invalid argument for user defined r0-parameters. It has to
110            ↪ be an array.')
```

```

108        if user_r0[0] != -1.:
109            raise ValueError('Invalid argument for user defined r0-parameters. First
110            ↪ array element has to be -1.0')
111        if len(user_r0) <= 7:
112            raise ValueError('Invalid argument for user defined r0-parameters. List too
113            ↪ short! Requires Carbon parameter.')
```

```

112        if user_r0[6] == -1.:
113            raise ValueError('Invalid argument for user defined r0-parameters. Carbon
114            ↪ parameter is invalid (-1.))'
115        #tmp_valid_arguments_mask = np.not_equal(user_r0, -1.)
116        #tmp_invalid_arguments = np.less(user_r0, 0., where = tmp_valid_arguments_mask)
117        ↪ ## all arguments being negative but not -1
118        #if any(tmp_invalid_arguments):
119        #    raise ValueError('Invalid argument for user defined r0-parameters. At least
120        ↪ one parameter is invalid (negative but not -1.))'

118        self.prioPrint('default', 'Attention: User defined r0-parameters will be used!')
119        self.r0_dreiding = np.asarray(user_r0) * Ang

120    self.prioPrint('full', 'The following parameters will be used:')
121    self.prioPrint('full', 'D0 [kcal/mol]:', self.d0_dreiding / (kcal / mol))
122    self.prioPrint('full', 'R0 [Ang]:', self.r0_dreiding / Ang)

123    # -----
124    # auto-level detection
125    # -----
126    def _calculate_P_mat(self, atoms, graphene_cell2D, N_it = 5000):
127        # add the rotation to the cell in order to determine the correct auto-level
128        ↪ detection (note: it has to be the negative value from the rotation, as the
129        ↪ rotation value means the rotation of the graphene...equivalent to rotate the
130        ↪ molecule IN THE COUNTER direction)
131        atom_copy = atoms.copy()
132        atom_copy.rotate(-self.rotation, 'z', center=(0, 0, 0), rotate_cell=True)
133        #atoms_cell = np.around(atom_copy.get_cell(), decimals = 5)
134        atoms_cell = atom_copy.get_cell()

132        # find a transformation matrix
133        P_mat, dev, self.numberOfSupercells = iterate_optimal_cell_shape2D(atoms_cell[:2,
134        ↪ :2], max_target_size = N_it, target_metric = graphene_cell2D, verbose=False,
135        ↪ stop_on_dev0 = True)

134        self.prioPrint('debug', "Transformationsmatrix (Abweichung: %g):" %dev)
135        self.prioPrint('debug', P_mat)

136        return P_mat

137    # -----
138    # create a single underlying graphene sheet and return the positions
139    # -----
140    def _create_graphene_surface(self, atoms, center_cell, r_cut, rotation, z_origin):
141        a_pos = atoms.get_positions(wrap=False) # read the atoms positions
142        cellpar = atoms.get_cell() # read the atoms cell parameter

143        v_x = cellpar[0, 0] + cellpar[1, 0]
144        v_y = cellpar[0, 1] + cellpar[1, 1]

145        SAFETY_FACTOR = 2.
146        r_cut_addition = max(v_x, v_y) * SAFETY_FACTOR

147        # center_cell will first translate all atom positions by -center_cell
148        a_pos -= np.asarray(center_cell)
149        gpos = create_graphene_surface_v3(a_pos, r_cut + r_cut_addition, rotation, z_origin)

```

```

150     # revert the translation
151     gpos += np.asarray(center_cell)
152     return gpos

153     # -----
154     # systems dispersion calculation (including averaging between multiple configurations)
155     # -----
156     def calculate_dispersion(self, atoms, properties, system_changes):

157         # check if property 'force' or 'energy' is asked for
158         if 'forces' or 'energy' in properties:
159             # timing statistics for actual calculation
160             timer_start = time.time()

161             calculate_dispT = exp6_calculate_disp_transformation_matrixf # set
162             ↪ "calculate_dispT = exp6_calculate_disp_transformation_matrix" for double
163             ↪ precision (deprecated)

164             graphene_file = read("graphene_ucf.xyz")
165             graphene_cell = graphene_file.get_cell()
166             g_x = graphene_cell[0, 0] + graphene_cell[1, 0]
167             g_y = graphene_cell[0, 1] + graphene_cell[1, 1]

168             # find p_mat
169             if (self.P_mat is None) or (self.recalcPmatOnCellChange and ('cell' in
170             ↪ system_changes)):
171                 timer_pmat_start = time.time()
172                 self.prioPrint('debug', "(Re)creating P_mat")
173                 self.P_mat = self._calculate_P_mat(atoms, graphene_cell[:2, :2])
174                 timer_pmat_end = time.time()
175                 self.prioPrint('debug', "TIME to (re)calculate P_mat: ", timer_pmat_end -
176                 ↪ timer_pmat_start)

177             # create buffers to store the results
178             e_disp_vec = np.zeros((len(atoms)))
179             forces = np.zeros((len(atoms), 3))

180             # create the underlying graphene surface
181             graphene_creation_timer_start = time.time()
182             gpos = self._create_graphene_surface(
183                 atoms = atoms,
184                 center_cell = self.center_cell,
185                 r_cut = self.r_cut,
186                 rotation = self.rotation,
187                 z_origin = self.z_origin)
188             graphene_creation_timer_end = time.time()
189             self.prioPrint('debug', 'TIMING (graphene creation): %.2f seconds'
190             ↪ %(graphene_creation_timer_end-graphene_creation_timer_start))

191             # calculate the actual disperions
192             e_disp_tot, e_disp_vec, forces = calculate_dispT(atoms, gpos, graphene_cell[:2,
193             ↪ :2], self.P_mat, self.r_cut, self.r0_dreiding, self.d0_dreiding, self.alpha)

194             # save the results
195             self.results['energy'] = e_disp_tot
196             self.results['forces'] = forces
197             timer_end = time.time()
198             self.prioPrint('debug', 'TIMING: %.2f seconds' %(timer_end-timer_start))

199             if self.trj is not None:
200                 # create a temporary graphene surface to write it to trajectory
201                 # note: this would be faster if the object of the graphene surface
202                 # would be saved instead of just the positions (self.gpos)
203                 # ... but this part of the program is not the time critical
204                 # one so it doesn't really matter
205                 system_atoms = Atoms('C' + str(len(gpos)), gpos)
206                 system_atoms.extend(atoms)
207                 self.trj.write(system_atoms)

```

D.5 Zelloptimierung mit numerischen Gradienten

```

1  #-----
2  #-----
3  # numerical cell optimization with DREIDING/CX
4  #-----
5  #-----
6  #-----
7  # imports
8  #-----
9  #----- mathematics -----
10 import numpy as np
11 from math import sqrt
12 from ase.eos import EquationOfState
13 #----- io/read/write/output/trajectory -----
14 from ase.io import read, Trajectory
15 from ase.visualize import view
16 from ase.parallel import parprint
17 #----- basic ase stuff -----
18 from ase.spacegroup import crystal
19 from ase.build import sort
20 #----- calculators and optimizer -----
21 from ase.calculators.dftd3 import DFTD3
22 from gpaw import GPAW, FermiDirac, Mixer
23 from gpaw.poisson import PoissonSolver
24 from ase.optimize import FIRE # alternative: BFGS
25 from DREIDING_CX import DREIDINGCX
26 #----- suppress numpy polyfit warnings -----
27 import warnings
28 #----- other stuff -----
29 import os
30 #-----
31 # modify following paramters for the calculation
32 #-----
33 # systems name (input molecule read as $SYSTEM$.xyz)
34 system = 'c6-dendron-OH'
35 # DFT functional and basis set.
36 xcfunctional = 'PBE'
37 basis='dzp'
38 # vacuum over and under the molecule (fully 2D periodic is not possible (due to dftd3lib).
39 ↪ So choose a sufficient amount of vacuum.)
40 vacuum = 15.
41 # starting cell parameters (will be optimized)
42 # Make sure to give valid start parameter, where molecules atoms won't overlap.
43 gamma0 = 60.0
44 a0 = 15.5
45 b0 = 18.5
46 c0 = vacuum * 2
47 # geometric parameters for force field
48 rot = 0.
49 offset = 2.21
50 Z_origin = vacuum - offset # auto calculated (recommend)
51 #-----
52 # paramters for the numerical cell optimization
53 #-----
54 # deviation from actual geometry...
55 deviation_factor_vsmall = 0.98
56 deviation_factor_small = 0.99
57 deviation_factor_big = 1.01
58 deviation_factor_vbig = 1.02
59 # maximum deviation of the cell parameters in one optimization step.
60 maxStepLength = 0.25
61 maxStepAngle = 0.5
62 # convergence parameter for the optimization of the cell parameter
63 convergenceAngle = 1.0e-1
64 convergenceLength = 5.0e-3
65 # comment the following line in to suppress numpy polyfit warnings
66 # warnings.simplefilter('ignore', np.RankWarning)
67 #-----
68 # helper function: return new value with respect to
69 # maximum deviation from old value
70 #-----
71 def maxPar( newParam, oldParam, maxDeviation, parameterName ):
72     deviation = abs(newParam - oldParam)

```

```

72     parprint( "Old Parameter (", str(parameterName), "): %.3f" %oldParam )
73     parprint( "New Parameter (", str(parameterName), "): %.3f" %newParam )
74     parprint( "Parameter (", str(parameterName), ") change: %.3f" %deviation )

75     if( deviation > maxDeviation ):
76         parprint( "Parameter (", str(parameterName), ") changed more than maximum
77             ↪ deviation (%.3f)." %maxDeviation )

78         if( newParam < oldParam ):
79             newParam = oldParam - maxDeviation
80         else:
81             newParam = oldParam + maxDeviation

82     parprint( "Setting Parameter (", str(parameterName), ") to %.3f" % newParam)
83     return newParam

84 #-----
85 # helper function: use value for lowest energy
86 #-----
87 def lowestEnergy( parameters, energies ):
88     # get the index of the minimum value (this would be possible with python very simple
89     ↪ by: index = values.index(min(values)) --> however there is a faster numpy
90     ↪ function
91     # note: the numpy and the pure python implementation only give the index of the first
92     ↪ occurrence in the list. If there are several values with the same value (here:
93     ↪ total energy) only the first index is returned...
94     minIndex = np.argmin(energies)
95     return parameters[minIndex]

96 #-----
97 # helper function: set the optimizer
98 #-----
99 def settingOptimizer( atoms, traj_filename, cellpar, scaleAtoms = False, initPmat = None,
100     ↪ recalPmatOnCellChange=True ):
101     myField = DREIDINGCX(calc=d3, rotation = rot, z_origin=z_origin, alpha=12,
102     ↪ trajectory = None, append_trajectory = True, show_grap=False, initPmat =
103     ↪ initPmat, recalacPmatOnCellChange = recalacPmatOnCellChange, silent = True,
104     ↪ doublePrecision=False)

105     atoms.set_cell(cellpar, scale_atoms = scaleAtoms)
106     atoms.set_calculator(myField)

107     dyn = FIRE(atoms, trajectory=traj_filename + '.traj')
108     dyn.run(fmax=0.025)
109     return atoms.get_potential_energy()

110 #-----
111 # helper function: print input parameters
112 #-----
113 def printInputParameter():
114     parprint("-----")
115     parprint("-----")
116     parprint("---- LIST OF INPUT PARAMETERS ----")
117     parprint("-----")
118     parprint("-----")
119     parprint("System name: ", str(system))
120     parprint("Reading from file: ", str(system) + ".xyz")
121     parprint("Using DFT in lcao mode (%s/%s)" %(xcfunctional, basis))
122     parprint("-----")
123     parprint("Setting vacuum (%.3f) and offset (%.3f) and rotation of graphene (%.1f)
124     ↪ relative to xyz-file x-axis" %(vacuum, offset, rot))
125     parprint("Origin (z-coordinate) of graphene layer (usually vacuum minus offset):
126     ↪ %.3f" %z_origin)
127     parprint("-----")
128     parprint("STARTING CELL PARAMETERS (hexagonal):")
129     parprint("a = %.3f" %a0)
130     parprint("b = %.3f" %b0)
131     parprint("gamma = %.3f" %gamma0)
132     parprint("-----")
133     parprint("OPTIMIZATION PARAMETERS")
134     parprint("deviation_factor_vsmall: %.3f" %deviation_factor_vsmall)
135     parprint("deviation_factor_small: %.3f" %deviation_factor_small)
136     parprint("deviation_factor_big: %.3f" %deviation_factor_big)
137     parprint("deviation_factor_vbig: %.3f" %deviation_factor_vbig)
138     parprint("MaxStepLength: %.3f" %maxStepLength)
139     parprint("MaxStepAngle: %.2f" %maxStepAngle)
140     parprint("ConvergenceLength: %.6f" %convergenceLength)
141     parprint("ConvergenceAngle: %.5f" %convergenceAngle)
142     parprint("-----")
143     parprint("Number of OMP threads for DREIDING/CX: ", os.environ['OMP_NUM_THREADS'])
144     parprint("-----")
145     return

146 #-----
147 # actual Script
148 #-----
149 parprint("-----")

```

```

139 parprint("-----")
140 parprint("---- numerical optimization of cell parameter (hexagonal, alpha, a, b) ----")
141 parprint("-----")
142 parprint("-----")

143 printInputParameter()

144 parprint('\n')
145 parprint("-----")
146 parprint("----- IMPORTING GEOMETRY -----")
147 parprint("-----")
148 atoms = sort(read(str(system) + '.xyz'))
149 #atoms.translate([0, 0, vacuum])
150 cellpar=[ a0, b0, c0, 90, 90, gamma0 ]
151 atoms.set_cell(cellpar)
152 #atoms.center(about=(0., 0., vacuum))
153 atoms.set_pbc(np.array([True, True, False]))
154 #view(atoms)
155 parprint("----- done (reading .xyz) -----")

156 parprint('\n')
157 parprint("-----")
158 parprint("----- SETTING UP CALCULATOR -----")
159 parprint("----- (gpaw, d3) -----")
160 parprint("-----")

161 gpaw_calc = GPAW(
162     mode='lcao',
163     xc=xcfunctional,
164     basis=str(basis),
165     kpts={'size': (1, 1, 1), 'gamma': True},
166     symmetry='off',
167     txt='gpaw.0.log',
168     # other parameters you may want to vary:
169     #     h=0.08,
170     #     gpts=(128,192,384)
171     #     occupations=FermiDirac(0.02, fixmagmom=True),
172     #     eigensolver=Davidson(4),
173     #     poissonsolver=PoissonSolver(relax='GS', eps=1e-7),
174     #     mixer=Mixer(0.1, 5, 50),
175     #     convergence={'density':1.0e-4, 'eigenstates':1.0e-4},
176     #     parallel={'band': 1, 'sl_auto': True},
177 )
178 parprint("----- done (setting up gpaw) -----")

179 d3 = DFTD3 (dft=gpaw_calc, damping='bj', abc=False)
180 parprint("----- done (setting up d3) -----")

181 trajWriter=Trajectory(str(system) + '.cell_numopt.traj', 'w')

182 parprint('\n')
183 parprint("-----")
184 parprint("---- OPTIMIZING LATTICE PARAMETERS ----")
185 parprint("-----")

186 cycle = 0
187 errLength = 1.0
188 errAngle = 1.0
189 while errLength > convergenceLength or errAngle > convergenceAngle : # convergence of
    ↪ lattice parameters

190     parprint("-----")
191     parprint("--- CYCLE: %d ---" %cycle)
192     parprint('Lattice parameter before cycle: a = %.3f, b = %.3f, gamma = %.2f' %(a0, b0,
    ↪ gamma0))
193     parprint("-----")

194     parprint("START: Initial optimizitaion (CYCLE %d)" %cycle)
195     filename = 'gpaw.' + str(cycle) + '.log'
196     gpaw_calc.set(txt=filename)

197     cellpar=[ a0, b0, c0, 90, 90, gamma0 ]

198     eq_energy = settingOptimizer( atoms, str(system) + '.mainOPT.' + str(cycle), cellpar )
199     parprint("END: Initial optimizitaion (CYCLE %d); Energy: %.7f" %(cycle, eq_energy))
200     trajWriter.write(atoms)

201     parprint("-----")
202     parprint("--- CYCLE: %d ---" %cycle)
203     parprint('START: angle')

204     i=0
205     volume = np.zeros((3))
206     energy = np.zeros((3))

```

```

207 volume[2] = gamma0
208 energy[2] = eq_energy
209 filename = 'gpaw.' + str(cycle) + '.gamma.log'
210 gpaw_calc.set(txt=filename)
211 for x in ( deviation_factor_small, deviation_factor_big ):
212     volume[i]=gamma0*x      # calculate the volume of the cell...

213     cellpar=[ a0, b0, c0, 90, 90, gamma0*x ]

214     atom_copy = atoms.copy()
215     traj_filename = str(system) + '.OPT.' + str(cycle) + '.gamma.' + str(i)
216     energy[i] = settingOptimizer( atom_copy, traj_filename, cellpar )

217 #     parprint('Cycle %s: %s energy:           %.6f eV' % ( i, xcfunctoral, energy[i] ) )
218     i=i+1

219 parprint('ANGLE (CYCLE %d):' %cycle)
220 parprint(volume)
221 parprint(energy)
222 eos = EquationOfState(volume, energy)
223 gammamin, e0, B = eos.fit()
224 if e0 == -1.:
225     gammamin = lowestEnergy(volume, energy)
226     parprint("No minimum found. Using value (%.3f) for gamma which corresponds to
227     ↪ lowest energy (%.6f)." %(gammamin, min(energy)))
228 else:
229     parprint( '\nNumerically optimized cell parameter gamma: %.3f deg' % gammamin )
230     parprint( 'Estimated minimum energy:           %.6f eV' % e0 )
231     gammamin = maxPar( gammamin, gamma0, maxStepAngle, 'gamma0' )

232 parprint('END: angle')

233 parprint("-----")
234 parprint("---- CYCLE: %d ----" %cycle)
235 parprint('START: length(a)')

236 i=0
237 volume = np.zeros((3))
238 energy = np.zeros((3))
239 volume[2] = a0
240 energy[2] = eq_energy
241 filename = 'gpaw.' + str(cycle) + '.a.log'
242 gpaw_calc.set(txt=filename)
243 for x in ( deviation_factor_small, deviation_factor_big ):
244     volume[i]=a0*x

245     cellpar=[ a0*x, b0, c0, 90, 90, gamma0 ]

246     atom_copy = atoms.copy()
247     traj_filename = str(system) + '.OPT.' + str(cycle) + '.a.' + str(i)
248     energy[i] = settingOptimizer( atom_copy, traj_filename, cellpar )

249 #     parprint('Cycle %s: %s energy:           %.6f eV' % ( i, xcfunctoral, energy[i] ) )
250     i=i+1

251 parprint('LENGTH(a) (CYCLE %d):' %cycle)
252 parprint(volume)
253 parprint(energy)
254 eos = EquationOfState(volume, energy)
255 amin, e0, B = eos.fit()
256 if e0 == -1.:
257     amin = lowestEnergy(volume, energy)
258     parprint("No minimum found. Using value (%.3f) for a which corresponds to
259     ↪ lowest energy (%.6f)." %(amin, min(energy)))
260 else:
261     parprint( '\nNumerically optimized cell parameter a: %.3f A' % amin )
262     parprint( 'Estimated minimum energy:           %.6f eV' % e0 )
263     amin = maxPar( amin, a0, maxStepLength, 'a0' )
264 parprint('END: length(a)')

265 parprint("-----")
266 parprint("---- CYCLE: %d ----" %cycle)
267 parprint('START: length(b)')

268 i=0
269 volume = np.zeros((3))
270 energy = np.zeros((3))
271 volume[2] = b0
272 energy[2] = eq_energy
273 filename = 'gpaw.' + str(cycle) + '.b.log'
274 gpaw_calc.set(txt=filename)
275 for x in ( deviation_factor_small, deviation_factor_big ):
276     volume[i]=b0*x

277     cellpar=[ a0, b0*x, c0, 90, 90, gamma0 ]

```

```

276     atom_copy = atoms.copy()
277     traj_filename = str(system) + '.OPT.' + str(cycle) + '.b.' + str(i)
278     energy[i] = settingOptimizer( atom_copy, traj_filename, cellpar )

279 #     parprint('Cycle %s: %s energy:           %.6f eV' % ( i, xcfunctional, energy[i] ) )
280     i=i+1

281     parprint('LENGTH(b) (CYCLE %d):' %cycle)
282     parprint(volume)
283     parprint(energy)
284     eos = EquationOfState(volume, energy)
285     bmin, e0, B = eos.fit()
286     if e0 == -1.:
287         bmin = lowestEnergy(volume, energy)
288         parprint("No minimum found. Using value (%.3f) for b which corresponds to
                ↪ lowest energy (%.6f)." %(bmin, min(energy)))
289     else:
290         parprint( '\nNumerically optimized cell parameter b: %.3f A' % bmin )
291         parprint( 'Estimated minimum energy: %.3f' % e0 )
292         bmin = maxPar( bmin, b0, maxStepLength, 'b0' )
293     parprint('END: length(b)')

294     errLength = max( abs(amin-a0), abs(bmin-b0) )
295     errAngle = abs(gammamin-gamma0)

296     parprint( 'Error (Length): %.3f A' % errLength )
297     parprint( 'Error (Angle): %.3f A' % errAngle )

298     a0 = amin
299     b0 = bmin
300     gamma0 = gammamin

301     parprint('Cell parameter after CYCLE %d: a = %.3f, b = %.3f, gamma = %.2f' %(cycle,
                ↪ a0, b0, gamma0))
302     cycle=cycle + 1

303     parprint('-----')
304     parprint('OPTIMIZATION READY__FINISHED')
305     parprint('Final cell parameter: a = %.3f, b = %.3f, gamma = %.2f' %(a0, b0, gamma0))
306     parprint('ATTENTION: Please make a final Optimization in order to get the optimized atom
                ↪ positions!')
307     parprint('-----')

```

D.6 Hilfsklassen

Berechnung von D2-Wechselwirkungen (d2helper.py)

```

1  from ase.units import J, Hartree, mol, Bohr, Ang, nm
2  import numpy as np
3
4  #####
5  ## DFTD2Helper: ##
6  ## class to calculate D2 interactions ##
7  ## ## ##
8  ## All variables returned are given ##
9  ## in eV/Ang as these are the current ##
10 ## standard units in ase. ##
11 #####
12 class DFTD2Helper():
13
14     def __init__(self):
15         self.c6arr = np.asarray([-1.0, 0.14, 0.08, 1.61, 1.61, 3.13, 1.75, 1.23, 0.70]) * (J
                ↪ * nm**6 / mol) # Attention: UNIT: J * nm**6 * mol**-1
16         self.r0arr = np.asarray([-1.0, 1.001, 1.012, 0.825, 1.408, 1.485, 1.452, 1.397,
                ↪ 1.342]) * Ang #UNIT: Ang
17
18     def get_C6_in_au(self, atomicNumber1, atomicNumber2):
19         '''
20         For Testing: direct comparison with C6 values in dftd3(old=true) original code
                ↪ possible.
                Please ensure that you are starting with old=true (over ase) parameter to get D2
                ↪ correction or the standalone with -old command line option
                '''
21         return self.get_C6(atomicNumber1, atomicNumber2) / (Hartree * Bohr**6)

```

```

21 def get_C6(self, atomicNumber1, atomicNumber2):
22     c6_i = self.c6arr[atomicNumber1]
23     c6_j = self.c6arr[atomicNumber2]
24     return np.sqrt(c6_i * c6_j)

25 def get_damping(self, atomicNumber1, atomicNumber2, Rij, d = 20.0):
26     Rvdw_i = self.r0arr[atomicNumber1]
27     Rvdw_j = self.r0arr[atomicNumber2]
28     R_r = (Rvdw_i + Rvdw_j)
29     return ((1.0 + np.exp(- d * ((Rij / R_r) - 1.0)))**(-1))

30 def get_damping_dev(self, atomicNumber1, atomicNumber2, Rij, d = 20.0):
31     Rvdw_i = self.r0arr[atomicNumber1]
32     Rvdw_j = self.r0arr[atomicNumber2]
33     R_r = (Rvdw_i + Rvdw_j)
34     return d / ( 2.0 * R_r * (np.cosh(d - (d * Rij/ R_r)) + 1.0))

35 def get_e_disp(self, atomicNumber1, atomicNumber2, Rij, d = 20.0, s6 = 0.75):
36     f_damp = self.get_damping(atomicNumber1, atomicNumber2, Rij, d)
37     return -s6 * self.get_C6(atomicNumber1, atomicNumber2) * Rij**(-6) * f_damp

38 def get_disp_force(self, atomicNumber1, atomicNumber2, Rij, d = 20.0, s6 = 0.75):
39     f_damp = self.get_damping(atomicNumber1, atomicNumber2, Rij, d)
40     f_damp_dev = self.get_damping_dev(atomicNumber1, atomicNumber2, Rij, d)
41     return s6 * self.get_C6(atomicNumber1, atomicNumber2) * Rij**(-6) * (-6.0 / Rij *
    ↪ f_damp + f_damp_dev)

42 def get_e_disp_and_force(self, atomicNumber1, atomicNumber2, Rij, d = 20.0, s6 = 0.75):
43     f_damp = self.get_damping(atomicNumber1, atomicNumber2, Rij, d)
44     f_damp_dev = self.get_damping_dev(atomicNumber1, atomicNumber2, Rij, d)
45     common_term = -s6 * self.get_C6(atomicNumber1, atomicNumber2) * Rij**(-6)
46     e_disp = common_term * f_damp
47     force = common_term * (6 / Rij * f_damp - f_damp_dev)
48     return e_disp, force

49 #####
50 ## DFTD2Helper_C: ##
51 ## class to calculate D2 interactions ##
52 ## ##
53 ## Carbon is pre-calculated in the C6 ##
54 ## and r0 C-X pair coeffienct values ##
55 ## to save a little calculation time. ##
56 ## ##
57 ## All variables returned are given ##
58 ## in eV/Ang as these are the current ##
59 ## standard units in ase. ##
60 #####
61 class DFTD2Helper_C():

62     def __init__(self):
63         d2initialValues = DFTD2Helper()
64         self.c6arr = d2initialValues.c6arr
65         self.r0arr = d2initialValues.r0arr
66         # define all C6(C,i) coefficients
67         self.c6arr[0] = 1.0 # temporary set to valid value to avoid numpy warning, when
    ↪ taking sqrt of negative number
68         self.c6arr = np.sqrt(self.c6arr * self.c6arr[6])
69         self.c6arr[0] = -1.0 # reset to invalid value
70         # define all r0(C,i) coefficients
71         self.r0arr = self.r0arr + self.r0arr[6]
72         self.r0arr[0] = -1.0 # reset to initial invalid value

73     def get_damping(self, atomicNumber, Rij, d = 20.0):
74         return ((1.0 + np.exp(- d * ((Rij / self.r0arr[atomicNumber]) - 1.0)))**(-1))

75     def get_damping_dev(self, atomicNumber, Rij, d = 20.0):
76         return d / ( 2.0 * self.r0arr[atomicNumber] * (np.cosh(d - (d * Rij/
    ↪ self.r0arr[atomicNumber])) + 1.0))

77     def get_e_disp(self, atomicNumber, Rij, d = 20.0, s6 = 0.75):
78         f_damp = self.get_damping(atomicNumber, Rij, d)
79         return -s6 * self.c6arr[atomicNumber] * Rij**(-6) * f_damp

80     def get_disp_force(self, atomicNumber, Rij, d = 20.0, s6 = 0.75):
81         f_damp = self.get_damping(atomicNumber, Rij, d)
82         f_damp_dev = self.get_damping_dev(atomicNumber, Rij, d)
83         return s6 * self.c6arr[atomicNumber] * Rij**(-6) * (-6.0 / Rij * f_damp + f_damp_dev)

84     def get_e_disp_and_force(self, atomicNumber, Rij, d = 20.0, s6 = 0.75):
85         f_damp = self.get_damping(atomicNumber, Rij, d)
86         f_damp_dev = self.get_damping_dev(atomicNumber, Rij, d)
87         common_term = -s6 * self.c6arr[atomicNumber] * Rij**(-6)
88         e_disp = common_term * f_damp
89         force = common_term * (6 / Rij * f_damp - f_damp_dev)
90         return e_disp, force

```

Erstellung einer Graphenschicht (create_graphene.py)

```

1 import math
2 from ase import Atoms
3 from ase.io import read
4 from ase.build import make_supercell
5 #####
6 ## creates a graphene surface with ##
7 ## center carbon at 0, 0, z_height ##
8 ## position; requires file named ##
9 ## graphene_ucf.xyz with positions ##
10 ## and lattice parameters ##
11 ## (v3 = based on ##
12 ## ase.build.make_supercell) ##
13 #####
14 def create_graphene_surface_v3(
15     adsorbate_atoms_pos, # atom positions of the adsorbate molecule above the surface
16     r_cutoff, rotation_deg, # cutoff radius for the calculation of the interactions
17     z_height # the z-value in Angstrom of the graphene surface (positions
18     ): # will be simply translated by this value) # returns positions of the carbon atoms in the graphene layer
19
20     r_cutoff = r_cutoff + 10
21     positions = adsorbate_atoms_pos.T
22     maxx = max(positions[0])
23     maxy = max(positions[1])
24     minx = min(positions[0])
25     miny = min(positions[1])
26     lenX = maxx - minx + (r_cutoff * 2.)
27     lenY = maxy - miny + (r_cutoff * 2.)
28
29     #gra = Graphene(symbol = 'C', latticeconstant={'a':latt_graphen, 'c':10.},
30     # size=(30,30,1))
31     gra = read('graphene_ucf.xyz')
32     c_a, c_b, c_c, alpha, beta, gamma = gra.get_cell_lengths_and_angles()
33     rptx = lenX / c_a + 1.
34     rpty = lenY / c_b + 1.
35
36     # make sure we are repeating by an even number of unit cells and add 2 cells just to be
37     # sure the surface is big enough (even after some atoms moved during optimization)
38     rptx = math.ceil(rptx / 2.) * 2 + 10
39     rpty = math.ceil(rpty / 2.) * 2 + 10
40
41     # create a supercell
42     gra = make_supercell(gra, [[rptx, 0, 0],[0, rpty, 0], [0, 0, 1]])
43     # move to center position
44     gra.translate((-int(rptx) / 2.) * c_a, - ( int(rpty) / 2.) * c_b, z_height))
45     # now the center of the graphene layer is at (0, 0, 0)
46     # rotate around the center
47     gra.rotate(rotation_deg, 'z', center = (0., 0., 0.))
48
49     return gra.get_positions()
50 #####
51 ## graphene_ucf.xyz: ##
52 #####
53 ## 32
54 ## Lattice="9.8 0.0 0.0 0.0 8.488 0.0 0.0 0.0 10.0" Properties=species:S:1:pos:R:3 pbc="T T
55     ↪ F"
56 ## C 0.00000000 0.00000000 0.00000000
57 ## C 0.00000000 1.41450816 0.00000000
58 ## C 1.22500000 2.12176224 0.00000000
59 ## C 1.22500000 3.53627040 0.00000000
60 ## C 0.00000000 4.24400000 0.00000000
61 ## C 0.00000000 5.65850816 0.00000000
62 ## C 1.22500000 6.36576224 0.00000000
63 ## C 1.22500000 7.78027040 0.00000000
64 ## C 2.45000000 0.00000000 0.00000000
65 ## C 2.45000000 1.41450816 0.00000000
66 ## C 3.67500000 2.12176224 0.00000000
67 ## C 3.67500000 3.53627040 0.00000000
68 ## C 2.45000000 4.24400000 0.00000000
69 ## C 2.45000000 5.65850816 0.00000000
70 ## C 3.67500000 6.36576224 0.00000000
71 ## C 3.67500000 7.78027040 0.00000000
72 ## C 4.90000000 0.00000000 0.00000000
73 ## C 4.90000000 1.41450816 0.00000000
74 ## C 6.12500000 2.12176224 0.00000000
75 ## C 6.12500000 3.53627040 0.00000000
76 ## C 4.90000000 4.24400000 0.00000000
77 ## C 4.90000000 5.65850816 0.00000000
78 ## C 6.12500000 6.36576224 0.00000000
79 ## C 6.12500000 7.78027040 0.00000000
80 ## C 7.35000000 0.00000000 0.00000000
81 ## C 7.35000000 1.41450816 0.00000000

```

```

74 ## C      8.57500000      2.12176224      0.00000000
75 ## C      8.57500000      3.53627040      0.00000000
76 ## C      7.35000000      4.24400000      0.00000000
77 ## C      7.35000000      5.65850816      0.00000000
78 ## C      8.57500000      6.36576224      0.00000000
79 ## C      8.57500000      7.78027040      0.00000000

```

Berechnung von DREIDING/CX-Wechselwirkungen über C-Bibliothek

Python-Interface (exp6_calc_disp.py)

```

1  import os, numpy
2  import ctypes as c
3  from numpy.ctypeslib import ndpointer
4  from ase import Atom, Atoms

5  #####
6  ## Load c-library: ##
7  ## NOTE: you need to set environemnt ##
8  ## variable exp6_C_LIB_PATH to ##
9  ## path of exp6.so lib. ##
10 #####
11 libUTILS = c.cdll.LoadLibrary(os.environ['exp6_C_LIB_PATH'] + 'exp6_calc_disp.so')

12 #####
13 ## python definition of c-function ##
14 ## not leveled (use this with a huge ##
15 ## underlying graphene surface) ##
16 ## (single precision) ##
17 #####
18 _calculate_dispf = libUTILS.calculate_dispf
19 _calculate_dispf.restype = c.c_float
20 _calculate_dispf.argtypes = [
21     c.c_uint32, # nAtoms
22     ndpointer(c.c_uint8, flags="C_CONTIGUOUS"), # pointer to atomicNumber (normal
23     ↪ array) # pointer to atomPosition
24     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"), # pointer to atomPosition
25     ↪ (nd_array)
26     c.c_uint32, # nSurfaceAtoms
27     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"), # pointer to surface atoms
28     ↪ positions
29     c.c_float, # cutoff radius for calculating vdw
30     ↪ forces
31     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"), # r0 dreiding
32     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"), # d0 dreiding
33     c.c_float, # alpha parameter
34     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"), # resulting edisp for each atom
35     ↪ (as vector)
36     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"), # resulting forces
37     c.c_bool] # should the resulting buffers be
38     ↪ cleared? (default = True;; do not change unless you know, what you are doing)

39 #####
40 ## python definition of c-function ##
41 ## ##
42 ## leveled (use this with a normal ##
43 ## sized graphene surface in ##
44 ## combination with an transformation ##
45 ## matrix) ##
46 ## (single precision) ##
47 #####
48 _calculate_disp_transformation_matrixf = libUTILS.calculate_disp_transformation_matrixf
49 _calculate_disp_transformation_matrixf.restype = c.c_float
50 _calculate_disp_transformation_matrixf.argtypes = [
51     c.c_uint32, # nAtoms
52     ndpointer(c.c_uint8, flags="C_CONTIGUOUS"), # pointer to atomicNumber (normal
53     ↪ array) # pointer to atomPosition
54     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"), # pointer to atomPosition
55     ↪ (nd_array)
56     c.c_uint32, # nSurfaceAtoms
57     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"), # pointer to surface atoms
58     ↪ positions
59     ndpointer(c.c_int, flags="C_CONTIGUOUS"), # 2x2 transformation matrix
60     ↪ (matrix of integers!)
61     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"), # 2x2 cell parameter matrix of
62     ↪ molecule on graphene
63     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"), # 2x2 cell parameter matrix of
64     ↪ underlying graphene

```

```

53     c.c_float,                                     # cutoff radius for calculating vdw
54     ↪ forces
55     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"),   # r0 dreiding
56     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"),   # d0 dreiding
57     c.c_float,                                     # alpha parameter
58     ↪ (as vector)
59     ndpointer(c.c_float, flags="C_CONTIGUOUS"])    # resulting edisp for each atom
60
61 #####
62 ## python interface function to ##
63 ## c-function ##
64 ## ##
65 ## not leveled (use this with a huge ##
66 ## underlying graphene surface) ##
67 ## (single precision) ##
68 #####
69 def exp6_calculate_dispf(atoms, gpos, r_cutoff, r0_dreiding, d0_dreiding, alpha):
70
71     nAtoms = len(atoms)
72     atomicNumbers = numpy.ascontiguousarray(atoms.get_atomic_numbers(), dtype=c.c_uint8)
73     ↪ # direct cast to unsigned uint8_t
74     atomPositions = numpy.ascontiguousarray(atoms.get_positions(), dtype=c.c_float)
75     graphenePositions = numpy.ascontiguousarray(gpos, dtype=c.c_float)
76     r0 = numpy.ascontiguousarray(r0_dreiding, dtype=c.c_float)
77     d0 = numpy.ascontiguousarray(d0_dreiding, dtype=c.c_float)
78
79     # numpy arrays for the results
80     e_disp_vec = numpy.ascontiguousarray(numpy.zeros(shape = nAtoms, dtype=c.c_float,
81     ↪ order='C'))
82     e_forces = numpy.ascontiguousarray(numpy.zeros(shape = (nAtoms,3), dtype=c.c_float,
83     ↪ order='C'))
84
85     e_disp_tot = _calculate_dispf(nAtoms, atomicNumbers, atomPositions, gpos.shape[0],
86     ↪ graphenePositions, r_cutoff, r0, d0, alpha, e_disp_vec, e_forces, True)
87
88     return e_disp_tot, e_disp_vec, e_forces
89
90 #####
91 ## python interface function to ##
92 ## c-function ##
93 ## ##
94 ## leveled (use this with a normal ##
95 ## sized graphene surface in ##
96 ## combination with an transformation ##
97 ## matrix) ##
98 ## (single precision) ##
99 #####
100 def exp6_calculate_disp_transformation_matrixf(atoms, gpos, gcell, matTransform, r_cutoff,
101 ↪ r0_dreiding, d0_dreiding, alpha):
102
103     if type(matTransform) is not numpy.ndarray:
104         raise ValueError("matTransform has to be an 2x2 numpy array of integers.")
105     else:
106         if(matTransform.shape != (2,2)):
107             raise ValueError("matTransform has to be an 2x2 numpy array of integers.")
108
109     if type(gcell) is not numpy.ndarray:
110         raise ValueError("gcell has to be an 2x2 numpy array of floats.")
111     else:
112         if(gcell.shape != (2,2)):
113             raise ValueError("gcell has to be an 2x2 numpy array of floats.")
114
115     nAtoms = len(atoms)
116     atomicNumbers = numpy.ascontiguousarray(atoms.get_atomic_numbers(), dtype=c.c_uint8)
117     ↪ # direct cast to unsigned uint8_t
118     atomPositions = numpy.ascontiguousarray(atoms.get_positions(), dtype=c.c_float)
119     graphenePositions = numpy.ascontiguousarray(gpos, dtype=c.c_float)
120     transformationMatrix = numpy.ascontiguousarray(matTransform, dtype=c.c_int)
121     cellpar2DMatrix = numpy.ascontiguousarray(atoms.get_cell()[2,:2], dtype=c.c_float)
122     cellparGrapheneMatrix = numpy.ascontiguousarray(gcell, dtype=c.c_float)
123     r0 = numpy.ascontiguousarray(r0_dreiding, dtype=c.c_float)
124     d0 = numpy.ascontiguousarray(d0_dreiding, dtype=c.c_float)
125
126     # numpy arrays for the results
127     e_disp_vec = numpy.ascontiguousarray(numpy.zeros(shape = nAtoms, dtype=c.c_float,
128     ↪ order='C'))
129     e_forces = numpy.ascontiguousarray(numpy.zeros(shape = (nAtoms,3), dtype=c.c_float,
130     ↪ order='C'))
131
132     e_disp_tot = _calculate_disp_transformation_matrixf(nAtoms, atomicNumbers,
133     ↪ atomPositions, gpos.shape[0], graphenePositions, transformationMatrix,
134     ↪ cellpar2DMatrix, cellparGrapheneMatrix, c.c_float(r_cutoff), r0, d0,
135     ↪ c.c_float(alpha), e_disp_vec, e_forces)

```

```
113     return e_disp_tot, e_disp_vec, e_forces
```

C-Header (exp6_calc_disp.h)

```
1  #pragma once
2  #include <stdint.h>
3  #include <stdbool.h>

4  #ifdef __cplusplus
5  extern "C"{
6  #endif

7  float calculate_disp(
8      uint32_t nAtoms, // number of atoms
9      const void* parrAtomicNumbers, // atomic numbers as numpyArray
10     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
11     const void* pndarrAtomPosition, // the positions of the atoms
12     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
13     uint32_t nSurfaceAtoms, // number of surface atoms (graphene layer)
14     const void* pndarrGraphene, // the positions of the surface atoms (graphene
15     ↪ layer) (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
16     const float r_cutoff, // cutoff radius for the van-der-Waals
17     ↪ interactions (calculation cutoff)
18     const void* parrR0_dreiding, // r0-dreiding parameters as numpyArray
19     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
20     const void* parrD0_dreiding, // d0-dreiding parameters as numpyArray
21     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS)
22     const float alpha, // alpha value for the calculation
23     void* pndarrResEdispVec, // the resulting dispersion energy for each atom
24     ↪ as numpyArray (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
25     void* pndarrResForces, // the resulting forces for each atom as
26     ↪ numpyArray (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
27     bool clearMemory // should the buffers for pndArrResX cleared
28     ↪ before writing results to it?;; Default should be True, DO NOT SET TO FALSE
29     ↪ UNLESS YOU KNOW WHAT YOU ARE DOING
30 );

31 float calculate_disp_transformation_matrixf (
32     uint32_t nAtoms, // number of atoms
33     const void* parrAtomicNumbers, // atomic numbers as numpyArray
34     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
35     const void* pndarrAtomPosition, // the positions of the atoms
36     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
37     uint32_t nSurfaceAtoms, // number of surface atoms (graphene layer)
38     const void* pndarrGraphene, // the positions of the surface atoms
39     ↪ (graphene layer) (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
40     const void* pndarrPmat, // 2x2 transformation matrix
41     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (int)
42     const void* pndarrCellpar2D, // 2x2 cell parameter matrix
43     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
44     const void* pndarrCellparGraphene, // 2x2 cell parameter matrix
45     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
46     const float r_cutoff, // cutoff radius for the van-der-Waals
47     ↪ interactions (calculation cutoff)
48     const void* parrR0_dreiding, // r0-dreiding parameters as numpyArray
49     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
50     const void* parrD0_dreiding, // d0-dreiding parameters as numpyArray
51     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
52     const float alpha, // alpha value for the calculation
53     void* pndarrResEdispVec, // the resulting dispersion energy for each
54     ↪ atom as numpyArray (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
55     void* pndarrResForces // the resulting forces for each atom as
56     ↪ numpyArray (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
57 );

58 #ifdef __cplusplus
59 }
60 #endif
```

C-Code (exp6_calc_disp.c)

```
1  #include "exp6_calc_disp.h"
2  #include <Python.h> // also includes a few standard header files (<stdio.h>,
3  ↪ <string.h>, <errno.h>, <stdlib.h>)
4  #include <math.h> // for basic mathematic functions
5  #include <omp.h> // simple parallelization over openmp
```

```

5 float calculate_dispf(
6   uint32_t nAtoms, // number of atoms
7   const void* parrAtomicNumbers, // atomic numbers as numpyArray
8   const void* pndarrAtomPosition, // the positions of the atoms
9   const void* pndarrGraphene, // the positions of the surface atoms (graphene
10  layer) (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
11  const float r_cutoff, // cutoff radius for the van-der-Waals
12  const void* parrR0_dreiding, // r0-dreiding parameters as numpyArray
13  const void* parrD0_dreiding, // d0-dreiding parameters as numpyArray
14  const float alpha, // alpha value for the calculation
15  void* pndarrResEdispVec, // the resulting dispersion energy for each atom
16  void* pndarrResForces, // the resulting forces for each atom as
17  bool clearMemory // should the buffers for pndArrResX cleared
18  )
19  {
20  // cast the input ndarrays to something useful
21  // all constant parameters, no need for further threatment for openmp
22  const uint8_t *pAtomicNumbers = (uint8_t *) parrAtomicNumbers;
23  const float *pAtomPosition = (float *) pndarrAtomPosition;
24  const float *pGraphene = (float *) pndarrGraphene;
25  const float *pR0_dreiding = (float *) parrR0_dreiding;
26  const float *pD0_dreiding = (float *) parrD0_dreiding;
27
28  //structures for the results (dispersion energy and forces per atom)
29  //attention those are shared over the openmp for loop. however these sould give no
30  //memory violation error due to every loop-iteration writes to other areas of the
31  //arrays
32  float *pEdisp = (float *) pndarrResEdispVec;
33  float *pForces = (float *) pndarrResForces;
34
35  if(clearMemory) {
36  //initiallize the Edisp and Forces arrays to zero
37  memset(pEdisp, 0, sizeof(float) * nAtoms);
38  memset(pForces, 0, sizeof(float) * nAtoms * 3);
39  }
40
41  //define some often used constants
42  const float r0_carbon = pR0_dreiding[6];
43  const float d0_carbon = pD0_dreiding[6];
44
45  float differenceVector[3], distance;
46
47  #pragma omp parallel shared(pEdisp, pForces) private(differenceVector, distance)
48  {
49  #pragma omp for
50  for (size_t atomIndex = 0; atomIndex < nAtoms; ++atomIndex) {
51  // second loop: iterate over all atoms of the surface
52  for (size_t grapheneIndex = 0; grapheneIndex < nSurfaceAtoms;
53  ++grapheneIndex) {
54  // calculate a distance vector
55  differenceVector[0] = pGraphene[grapheneIndex * 3 + 0] -
56  pAtomPosition[atomIndex * 3 + 0];
57  differenceVector[1] = pGraphene[grapheneIndex * 3 + 1] -
58  pAtomPosition[atomIndex * 3 + 1];
59  differenceVector[2] = pGraphene[grapheneIndex * 3 + 2] -
60  pAtomPosition[atomIndex * 3 + 2];
61
62  // lengths of vector (distance)
63  distance = sqrtf(pow(differenceVector[0], 2) +
64  pow(differenceVector[1], 2) + pow(differenceVector[2], 2));
65
66  if(distance < r_cutoff){
67  float r0, d0, e_hill_repulsive, e_hill_attractive, e_hill,
68  dev_hill;
69  r0 = 0.5f * (pR0_dreiding[pAtomicNumbers[atomIndex]] +
70  r0_carbon);
71  d0 = sqrtf(d0_carbon *
72  pD0_dreiding[pAtomicNumbers[atomIndex]]);
73
74  e_hill_repulsive = 6.0f / (alpha - 6.0f) * expf(alpha * (1.0f
75  - distance / r0));
76  e_hill_attractive = - (alpha / (alpha - 6.0f)) * powf(r0 /
77  distance, 6.f);

```

```

58         e_hill = d0 * (e_hill_repulsive + e_hill_attractive);
59         dev_hill = d0 * (- alpha / r0 * e_hill_repulsive - 6.0f /
        ↪ distance * e_hill_attractive);

60         pEdisp[atomIndex] += e_hill;
61         pForces[atomIndex * 3 + 0] += differenceVector[0] / distance *
        ↪ dev_hill;;
62         pForces[atomIndex * 3 + 1] += differenceVector[1] / distance *
        ↪ dev_hill;;
63         pForces[atomIndex * 3 + 2] += differenceVector[2] / distance *
        ↪ dev_hill;;

64     } // endif (distance < r_cutoff)

65     } // end for-loop over graphene positions
66 } // end for-loop over atom positions
67 } // end parallel block pragma

68     float total_Edisp = 0;
69     for(size_t i = 0; i < nAtoms; ++i){
70         total_Edisp += pEdisp[i];
71     }
72     return total_Edisp;
73 };

74 float calculate_disp_transformation_matrixf (
75     uint32_t nAtoms, // number of atoms
76     const void* parrAtomicNumbers, // atomic numbers as numpyArray
77     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
78     const void* pndarrAtomPosition, // the positions of the atoms
79     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
80     uint32_t nSurfaceAtoms, // number of surface atoms (graphene layer)
81     const void* pndarrGraphene, // the positions of the surface atoms
82     ↪ (graphene layer) (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
83     const void* pndarrPmat, // 2x2 transformation matrix
84     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (int)
85     const void* pndarrCellpar2D, // 2x2 cell parameter matrix (flag
86     ↪ s=C_CONTIGUOUS) (float)
87     const void* pndarrCellparGraphene, // 2x2 cell parameter matrix (flag
88     ↪ s=C_CONTIGUOUS) (float)
89     const float r_cutoff, // cutoff radius for the van-der-Waals
90     ↪ interactions (calculation cutoff)
91     const void* parrR0_dreiding, // r0-dreiding parameters as numpyArray
92     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
93     const void* parrD0_dreiding, // d0-dreiding parameters as numpyArray
94     ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
95     const float alpha, // alpha value for the calculation
96     void* pndarrResEdispVec, // the resulting dispersion energy for each
97     ↪ atom as numpyArray (flags=C_CONTIGUOUS) (double)
98     void* pndarrResForces // the resulting forces for each atom as
99     ↪ numpyArray (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
100 )
101 {
102     // cast the input ndarrays to something useful
103     // all constant parameters, no need for further threatment for openmp
104     const uint8_t *pAtomicNumbers = (uint8_t *) parrAtomicNumbers;
105     const float *pAtomPosition = (float *) pndarrAtomPosition;
106     const float *pGraphene = (float *) pndarrGraphene;
107     const int *pPmat = (int *) pndarrPmat;
108     const float *pCellpar2D = (float *) pndarrCellpar2D;
109     const float *pCellparGraphene = (float *) pndarrCellparGraphene;
110     const float *pR0_dreiding = (float *) parrR0_dreiding;
111     const float *pD0_dreiding = (float *) parrD0_dreiding;

112     //structures for the results (dispersion energy and forces per atom)
113     //attention those are shared over the openmp for loop. however these could give no
114     ↪ memory violation error due to every loop-iteration writes to other areas of the
115     ↪ arrays
116     float *pEdisp = (float *) pndarrResEdispVec;
117     float *pForces = (float *) pndarrResForces;

118     //initialize the Edisp and Forces arrays to zero (just to be sure in case we got a
119     ↪ non-zero array as parameter)
120     memset(pEdisp, 0, sizeof(float) * nAtoms);
121     memset(pForces, 0, sizeof(float) * nAtoms * 3);

122     // Determine the number of calculations, which have to be done
123     uint8_t maxN, maxM;
124     float numCalculations; // this is actually an integer number, but we use it
125     ↪ later to divide energy and forces (which are both floats themselves), so we
126     ↪ declare it as float here (no need to typecast later)
127     maxN = pPmat[0];
128     maxM = pPmat[3];

```

```

113     numCalculations = (float) (maxN * maxM);
114     // define a "scaled" transformation matrix (P_mat_scaled)
115     float P_mat_scaled[4];
116     float rev_maxN = 1. / (float) maxN;
117     float rev_maxM = 1. / (float) maxM;
118     P_mat_scaled[0] = rev_maxN * pPmat[0];
119     P_mat_scaled[1] = rev_maxN * pPmat[1];
120     P_mat_scaled[2] = rev_maxM * pPmat[2];
121     P_mat_scaled[3] = rev_maxM * pPmat[3];
122
123     // graphene vectors
124     float g_x, g_y;
125     g_x = pCellparGraphene[0] + pCellparGraphene[2];
126     g_y = pCellparGraphene[1] + pCellparGraphene[3];
127
128     // result
129     float e_disp_tot = 0.f;
130
131     // reduction over arrays requires OpenMP 4.5 (!)
132     #pragma omp parallel //reduction(+: e_disp_tot)
133     {
134         // create new private arrays for each thread (we do not need to clear the memory,
135         // this will be done within subroutine)
136         float *private_pEdisp = (float*) calloc(nAtoms, sizeof(float));
137         float *private_pForces = (float*) calloc(nAtoms * 3, sizeof(float));
138         float private_e_disp = 0.f;
139
140         float *private_pAtomPositionCopy = (float*) malloc(nAtoms * 3 * sizeof(float));
141         // does not need to be initialized
142
143         #pragma omp for
144         for( uint8_t iN = 0; iN < maxN; iN++) {
145             for( uint8_t iM = 0; iM < maxM; iM++) {
146                 // define a translation vector
147                 float v_x, v_y;
148                 v_x = (pCellpar2D[0] * P_mat_scaled[0] * ((float)iN)
149                     + (pCellpar2D[2] * P_mat_scaled[2] * ((float)iM));
150                 v_y = (pCellpar2D[1] * P_mat_scaled[1] * ((float)iN)
151                     + (pCellpar2D[3] * P_mat_scaled[3] * ((float)iM));
152
153                 /* we do not need to translate the molecule by this amount
154                 * it's enough to translate the molecule by the modulo
155                 * compared to the lattice vectors of graphene */
156                 // remainder
157                 float r_x, r_y;
158                 r_x = fmodf(v_x, g_x); // modulo operator for floats
159                 r_y = fmodf(v_y, g_y); // modulo operator for floats
160
161                 //translate this copy by r_x and r_y
162                 for(size_t atomIndex = 0; atomIndex < nAtoms; ++atomIndex)
163                 {
164                     private_pAtomPositionCopy[atomIndex * 3 + 0] =
165                     // shift
166                     // the x coordinate
167                     private_pAtomPositionCopy[atomIndex * 3 + 1] =
168                     // shift
169                     // the y coordinate
170                     private_pAtomPositionCopy[atomIndex * 3 + 2] =
171                     // We do
172                     // not alter the z-coordinate
173
174                 }
175
176                 // do the actual calculation right here...
177                 private_e_disp += calculate_dispf(
178                     nAtoms, // number of atoms
179                     parrAtomicNumbers, // atomic numbers as
180                     // numpyArray (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
181                     private_pAtomPositionCopy, // the positions of the
182                     // atoms (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
183                     nSurfaceAtoms, // number of surface atoms
184                     // (graphene layer)
185                     pndarrGraphene, // the positions of the
186                     // surface atoms (graphene layer)
187                     // (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
188                     r_cutoff, // cutoff radius for the
189                     // van-der-Waals interactions (calculation cutoff)
190                     parrR0_dreiding, // r0-dreiding parameters as
191                     // numpyArray (flags=C_CONTIGUOUS) (double)
192                     parrD0_dreiding, // d0-dreiding parameters as
193                     // numpyArray (flags=C_CONTIGUOUS) (double)
194                     alpha, // alpha value for the calculation

```

```

170         private_pEdisp,           // the resulting dispersion
171         ↪ energy for each atom as numpyArray
172         ↪ (flags=C_CONTIGUOUS) (double)
173     private_pForces,           // the resulting forces for each
174     ↪ atom as numpyArray (flags=C_CONTIGUOUS) (float)
175     true                       // do not clear the memory of
176     ↪ private_pEdisp and private_pForces
177 );
178 }
179
180 free(private_pAtomPositionCopy);
181 private_pAtomPositionCopy = NULL;
182
183 #pragma omp critical (REUNITE_ARRAYS)
184 // reunite the parallel private_pEdisp and private_pForces
185 for(size_t iAtom = 0; iAtom < nAtoms; ++iAtom){
186     pEdisp[iAtom] += private_pEdisp[iAtom];
187     pForces[iAtom * 3 + 0] += private_pForces[iAtom * 3 + 0];
188     pForces[iAtom * 3 + 1] += private_pForces[iAtom * 3 + 1];
189     pForces[iAtom * 3 + 2] += private_pForces[iAtom * 3 + 2];
190 }
191 e_disp_tot += private_e_disp;
192
193 free(private_pEdisp);
194 free(private_pForces);
195 private_pEdisp = NULL;
196 private_pForces = NULL;
197 } // end parallel block pragma
198
199 // all the forces and the dispersions have to be normalized
200 for(size_t iAtom = 0; iAtom < nAtoms; ++iAtom){
201     pEdisp[iAtom] = pEdisp[iAtom] / numCalculations;
202     pForces[iAtom * 3 + 0] = pForces[iAtom * 3 + 0] / numCalculations;
203     pForces[iAtom * 3 + 1] = pForces[iAtom * 3 + 1] / numCalculations;
204     pForces[iAtom * 3 + 2] = pForces[iAtom * 3 + 2] / numCalculations;
205 } // end for loop averaging forces and energy vector
206 e_disp_tot = e_disp_tot / numCalculations;
207 return e_disp_tot;
208 };

```

Berechnung der Transformationsmatrix (level_helper.py)

(Quelle: ASE [175])

```

1  import numpy as np
2  from ase.parallel import parprint
3
4  def debugprint(*args, **kwargs):
5      DEBUG = False
6      if(DEBUG):
7          parprint(*args, **kwargs)
8
9  """Helper functions for creating supercells."""
10 """ source: ASE ==> modified source code """
11
12 def get_deviation_from_optimal_cell_shape2D(cell, target_metric, norm=None):
13     """
14     Calculates the deviation of the given cell metric from the ideal
15     cell metric defining a certain shape. Specifically, the function
16     evaluates the expression  $\Delta = || Q \mathbf{h} - \mathbf{h}_{target} ||_{-2}$ , where  $\mathbf{h}$  is the input
17     metric (*cell*) and  $Q$  is a normalization factor (*norm*)
18     while the target metric  $\mathbf{h}_{target}$  (via
19     *target_shape*) represent simple cubic ('sc') or face-centered
20     cubic ('fcc') cell shapes.
21
22     Parameters:
23
24     cell: 2D array of floats
25           Metric given as a (2x2 matrix) of the input structure.
26     target_metric: 2D array of floats
27           Metric given as a (2x2 matrix) as desired shaped of the cell.
28     norm: float
29           Specify the normalization factor. This is useful to avoid
30           recomputing the normalization factor when computing the
31           deviation for a series of P matrices.

```

```

28     """
29     if (norm is None):
30         norm = (np.linalg.det(cell) / np.linalg.det(target_metric)) ** (
31             -1.0 / 2
32         )
33     return np.linalg.norm(norm * cell - target_metric)
34 def find_optimal_cell_shape2D(
35     cell,
36     target_size,
37     target_metric,
38     lower_limit=-2,
39     upper_limit=2,
40     verbose=False,
41 ):
42     """Returns the transformation matrix that produces a supercell
43     corresponding to *target_size* unit cells with metric *cell* that
44     most closely approximates the shape defined by *target_metric*.
45
46     Parameters:
47
48     cell: 2D array of floats
49         Metric given as a (2x2 matrix) of the input structure.
50     target_size: integer
51         Size of desired super cell in number of unit cells.
52     target_metric: 2D array of floats
53         Metric given as a (2x2 matrix) as desired shaped of the cell.
54     lower_limit: int
55         Lower limit of search range.
56     upper_limit: int
57         Upper limit of search range.
58     verbose: bool
59         Set to True to obtain additional information regarding
60         construction of transformation matrix.
61
62     """
63
64     if verbose:
65         parprint("input cell:")
66         parprint(cell)
67         parprint("target metric:")
68         parprint(target_metric)
69
70     # Normalize cell metric to reduce computation time during looping
71     norm = (
72         target_size * np.linalg.det(cell) / np.linalg.det(target_metric)
73     ) ** (-1.0 / 2)
74     norm_cell = norm * cell
75     if verbose:
76         parprint("normalization factor (Q): %g" % norm)
77
78     # Approximate initial P matrix
79     ideal_P = np.dot(target_metric, np.linalg.inv(norm_cell))
80     if verbose:
81         print("idealized transformation matrix:")
82         print(ideal_P)
83     starting_P = np.array(np.around(ideal_P, 0), dtype=int)
84     if verbose:
85         parprint("closest integer transformation matrix (P_0):")
86         parprint(starting_P)
87
88     # Prepare run.
89     from itertools import product
90
91     best_score = 1e6
92     optimal_P = None
93     for dP in product(range(lower_limit, upper_limit + 1), repeat=4):
94         dP = np.array(dP, dtype=int).reshape(2, 2)
95         P = np.array(starting_P + dP, dtype=int)
96         if int(np.around(np.linalg.det(P), 0)) != target_size:
97             continue
98         score = get_deviation_from_optimal_cell_shape2D(
99             np.dot(P, norm_cell), target_metric, norm=1.0
100         )
101         if score < best_score:
102             best_score = score
103             optimal_P = P
104
105     # Finalize.
106     if verbose:
107         if optimal_P is None:
108             parprint("Failed to find a transformation matrix.")
109         else:
110             parprint("smallest score (|Q P h_p - h_target|_2): %f" % best_score)
111             parprint("optimal transformation matrix (P_opt):")
112             parprint(optimal_P)
113             parprint("supercell metric:")

```

```

105         parprint(np.round(np.dot(optimal_P, cell), 4))
106         parprint(
107             "determinant of optimal transformation matrix: %g"
108             % np.linalg.det(optimal_P)
109         )
110     return optimal_P
111
112 def iterate_optimal_cell_shape2D(
113     cell,
114     max_target_size,
115     target_metric,
116     lower_limit = -2,
117     upper_limit = 2,
118     verbose = False,
119     stop_on_dev0 = True,
120     dev_decimals = 5
121 ):
122     dev_list = list() # empty list of tuples to save the tuples (N_uc/deviation)
123     P_arr = np.empty(shape=(max_target_size, 2, 2), dtype = int)
124     for i in list(range(1,max_target_size)):
125         P = None
126         P = find_optimal_cell_shape2D(cell, i, target_metric, verbose=verbose)
127         if P is not None:
128             dev = np.around(get_deviation_from_optimal_cell_shape2D(np.dot(P, cell),
129                 ↪ target_metric), decimals = dev_decimals)
130             if stop_on_dev0 and (dev == 0.):
131                 return P, 0, i ## exit loop, already found perfect condition
132             P_arr[i] = P.copy()
133             #set all elements that are nearly zero (less than eps) to zero
134             dev_list.append((i, dev))
135
136     # sort the list
137     dev_list.sort(key=lambda tup: tup[1])
138     if verbose:
139         # print the sorted list
140         parprint("List of target sizes with corresponding deviations, sorted by increasing
141             ↪ deviation:")
142         parprint(dev_list)
143         parprint("-----")
144         parprint("Transformation matrix for smallest deviation (%g) with target size of %i"
145             ↪ %(dev_list[0][1], dev_list[0][0]))
146         parprint(P_arr[dev_list[0][0]])
147
148     return P_arr[dev_list[0][0]], dev_list[0][1], dev_list[0][0]

```


E NMR-Spektren

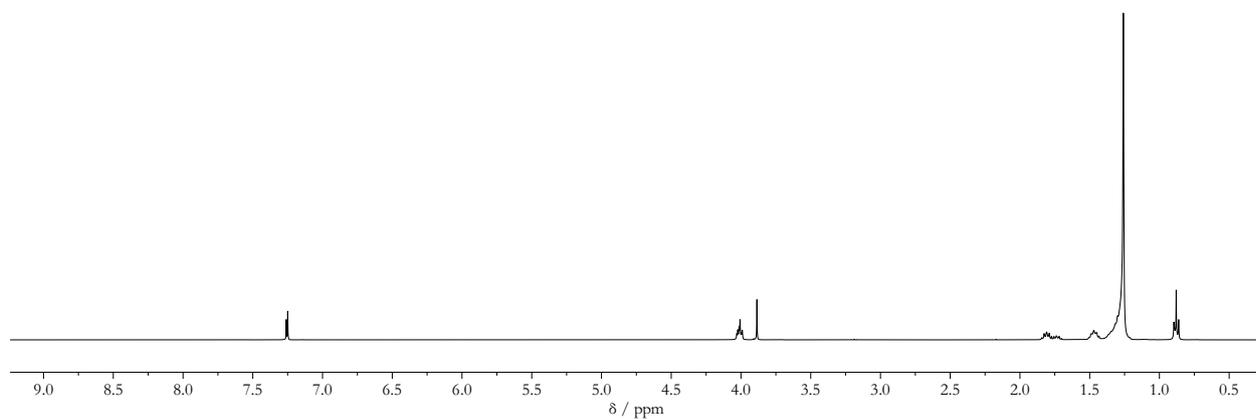


Abbildung E.1: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **2a**.

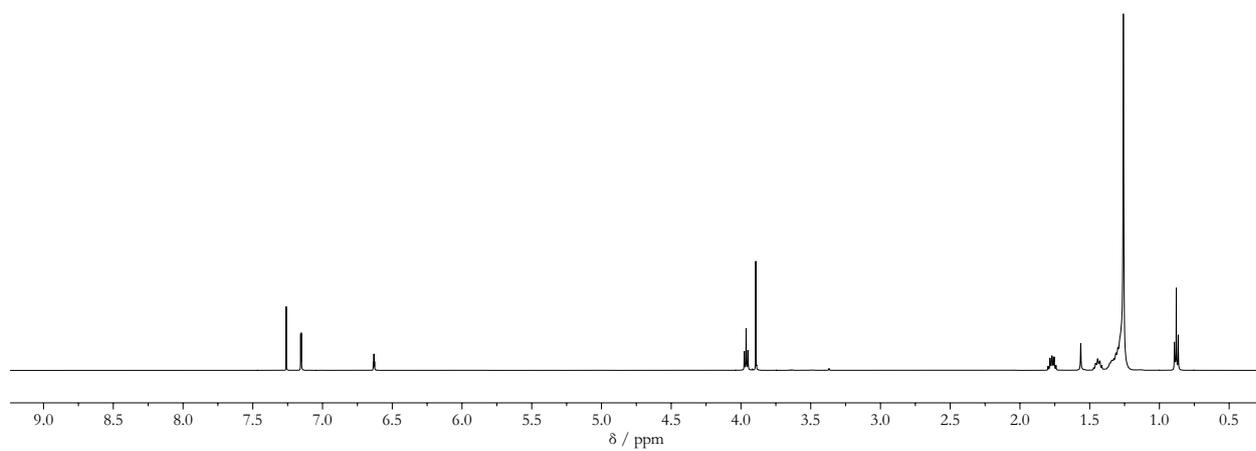


Abbildung E.2: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **2b**.

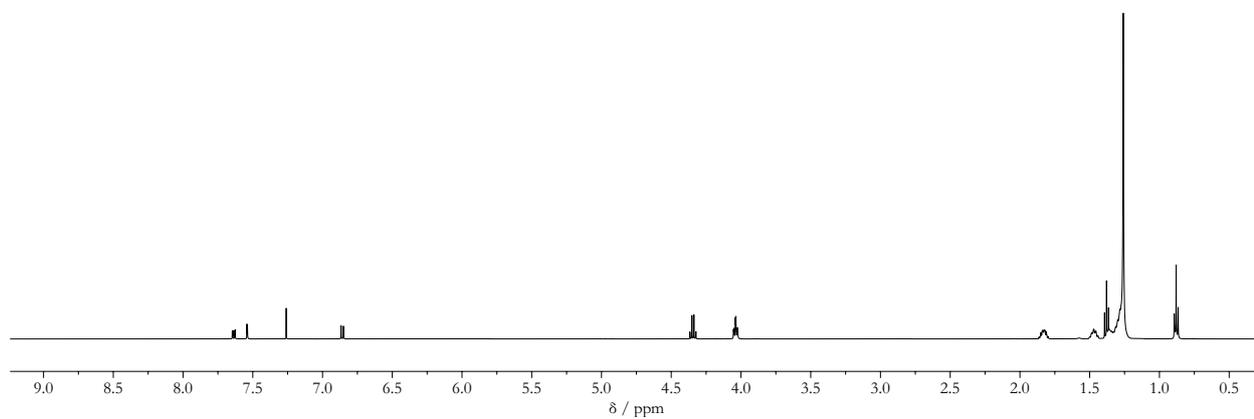


Abbildung E.3: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **2c**.

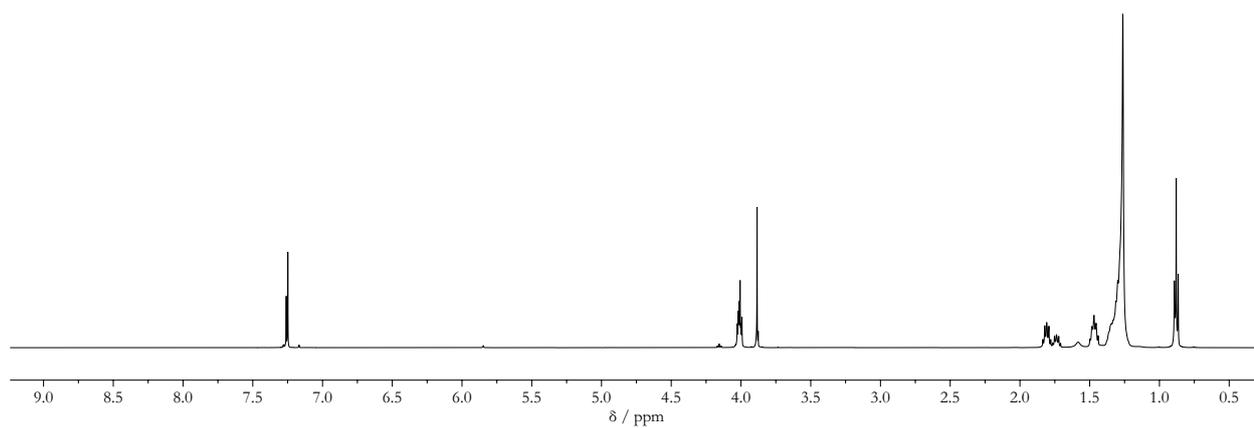


Abbildung E.4: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **2d**.

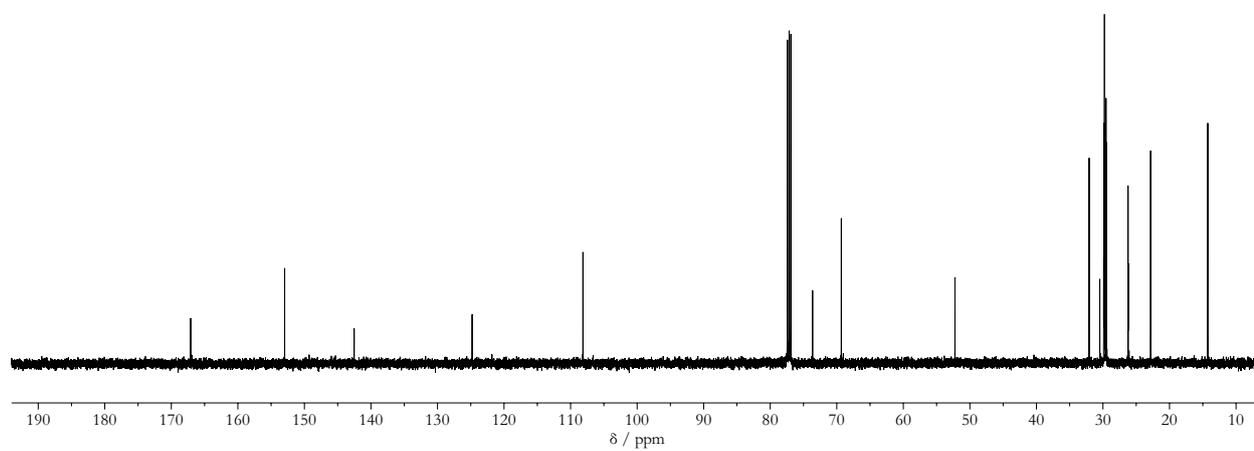


Abbildung E.5: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **2d**.

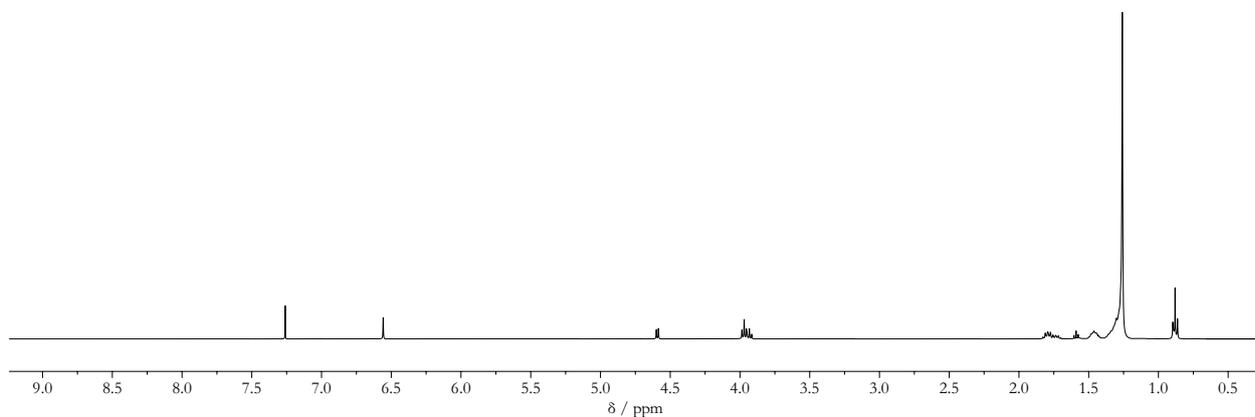


Abbildung E.6: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **3a**.

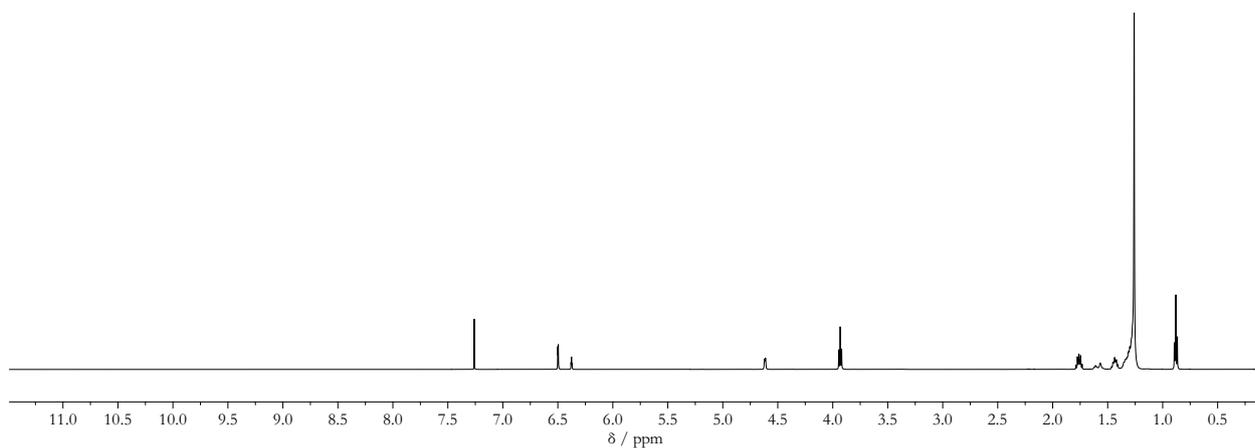


Abbildung E.7: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **3b**.

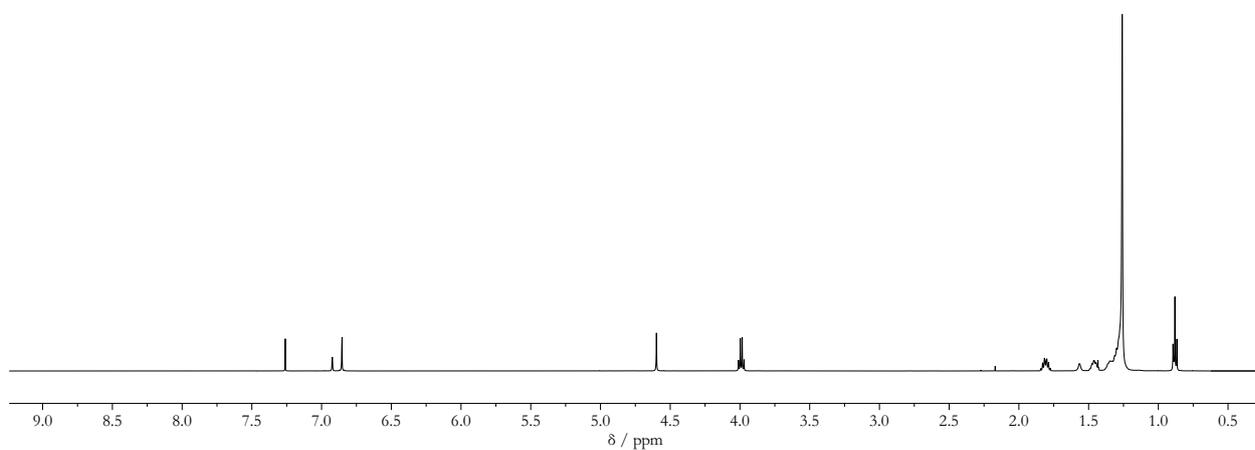


Abbildung E.8: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **3c**.

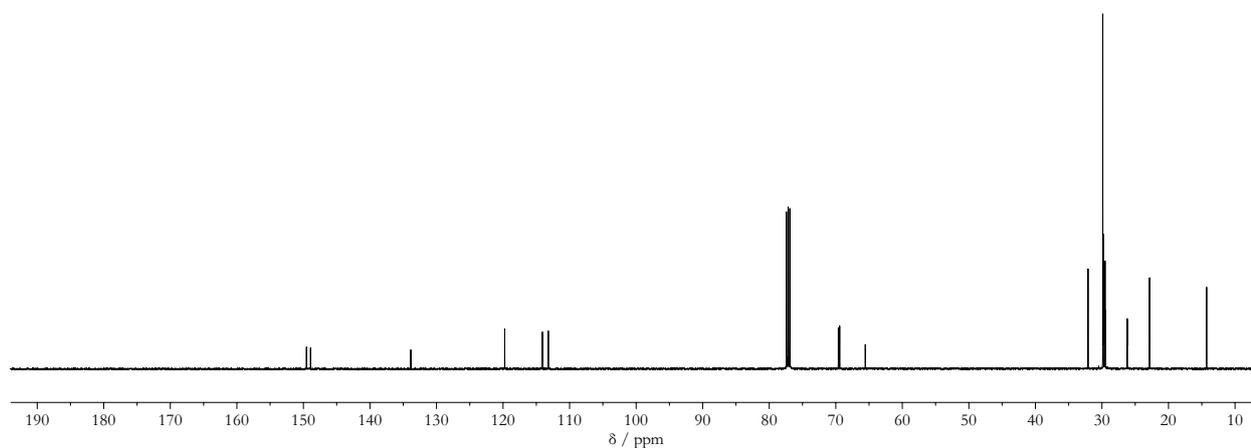


Abbildung E.9: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **3c**.

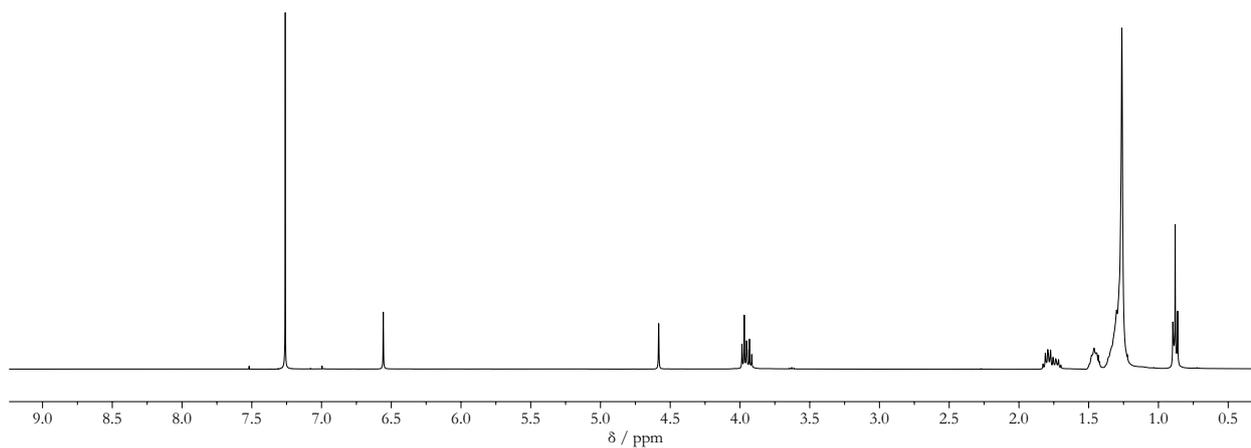


Abbildung E.10: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **3d**.

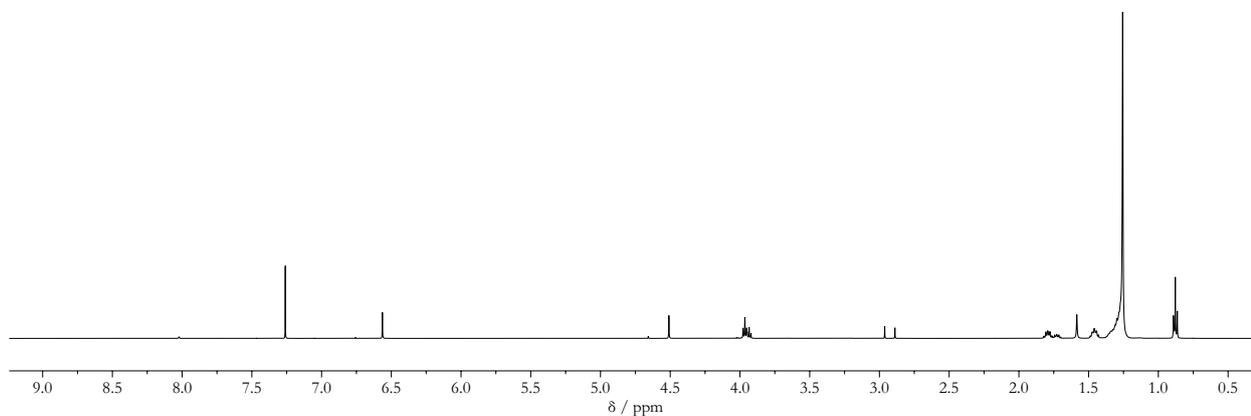


Abbildung E.11: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **4a**.

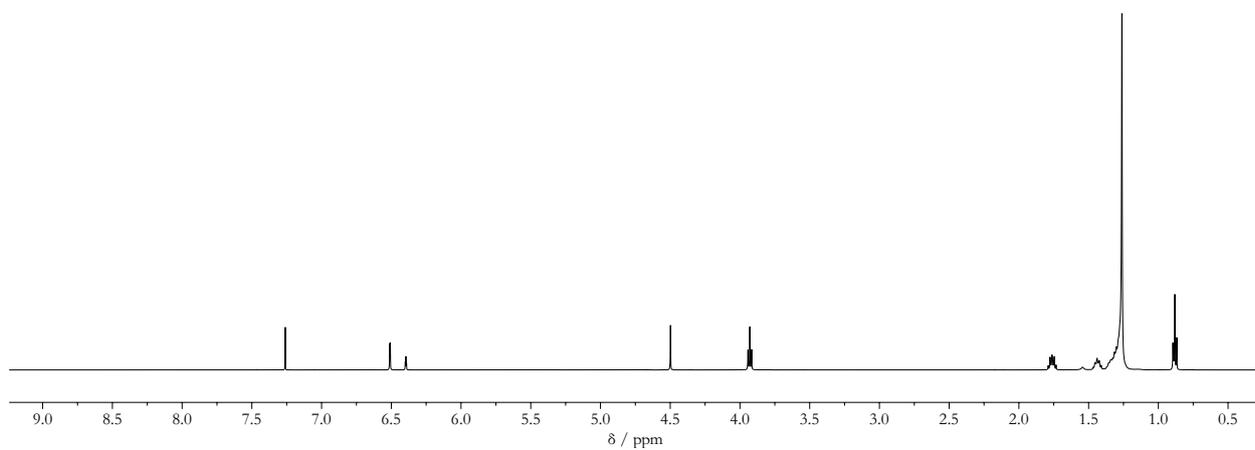


Abbildung E.12: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **4b**.

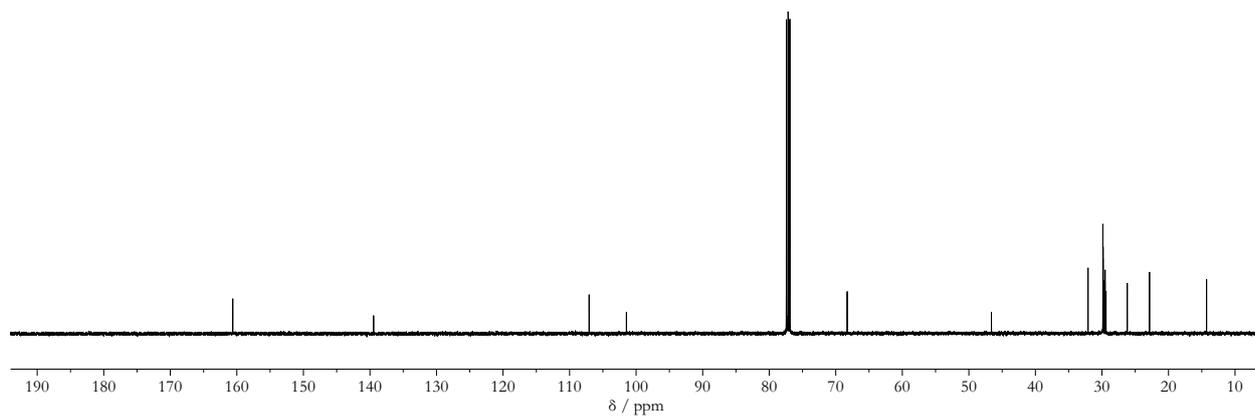


Abbildung E.13: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **4b**.

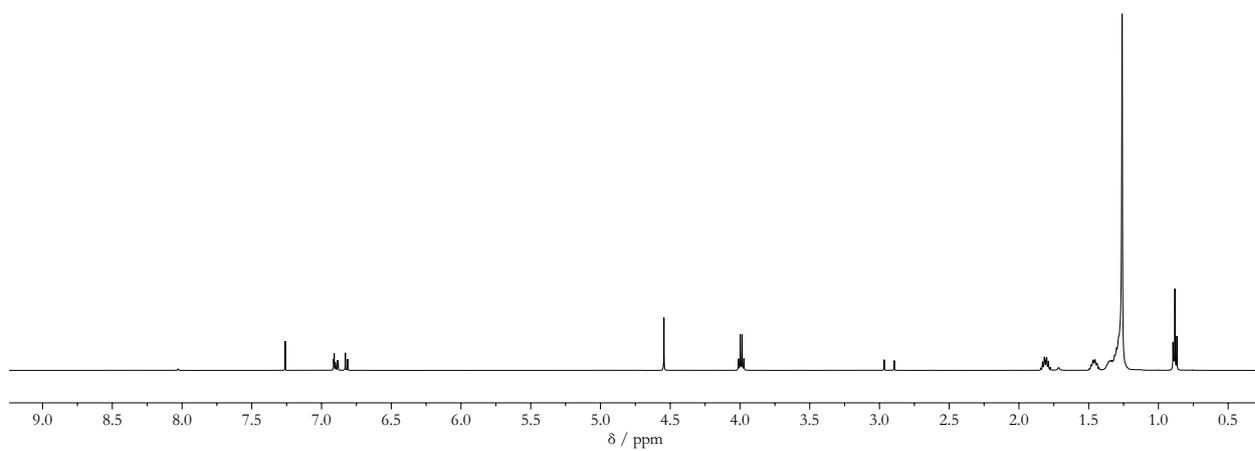


Abbildung E.14: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **4c**.

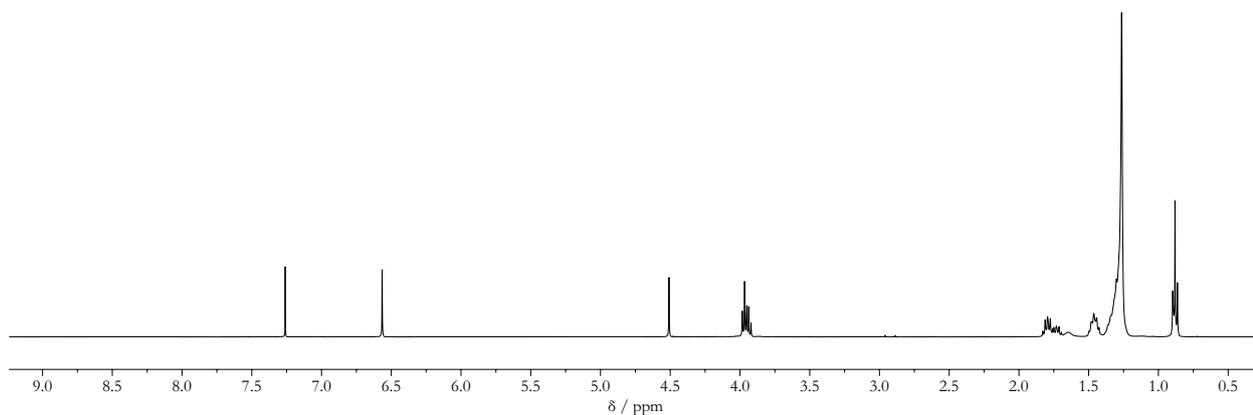


Abbildung E.15: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **4d**.

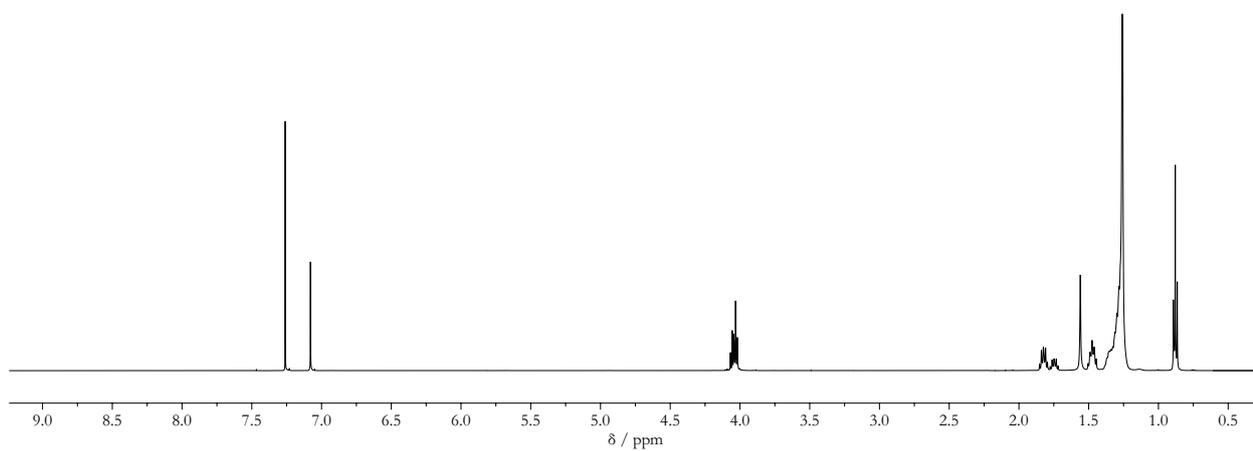


Abbildung E.16: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **17a**.

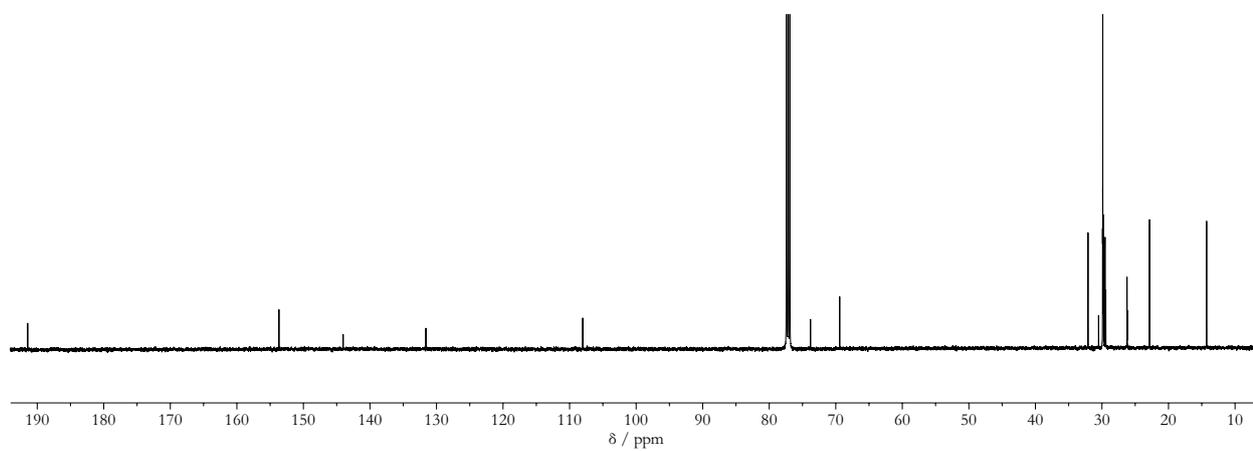


Abbildung E.17: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **17a**.

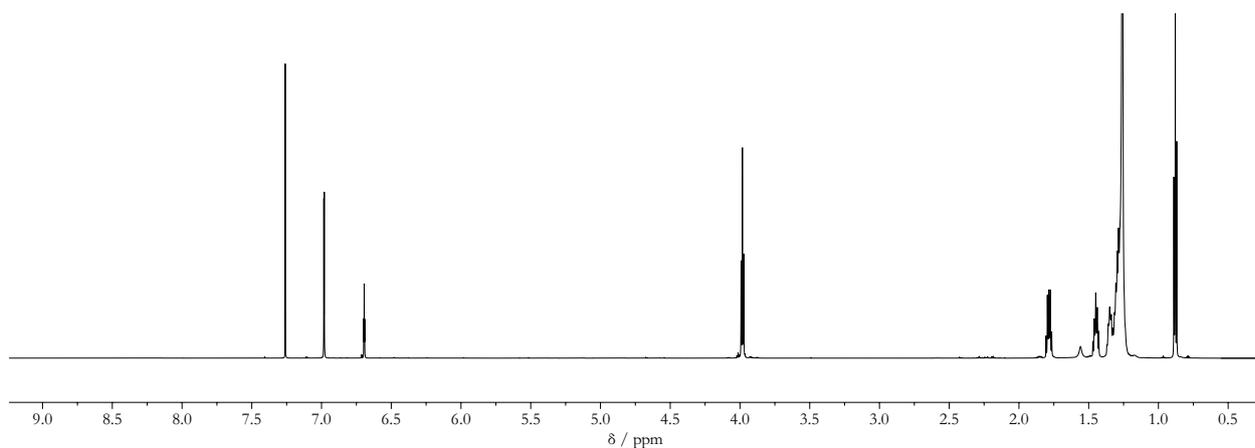


Abbildung E.18: ^1H NMR-Spektrum (700 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **17b**.

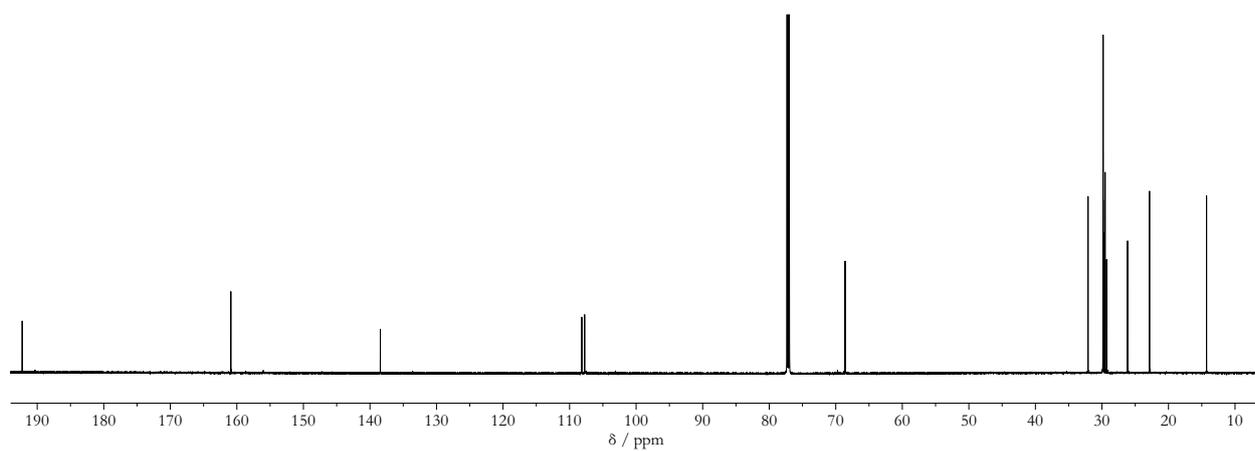


Abbildung E.19: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (176 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **17b**.

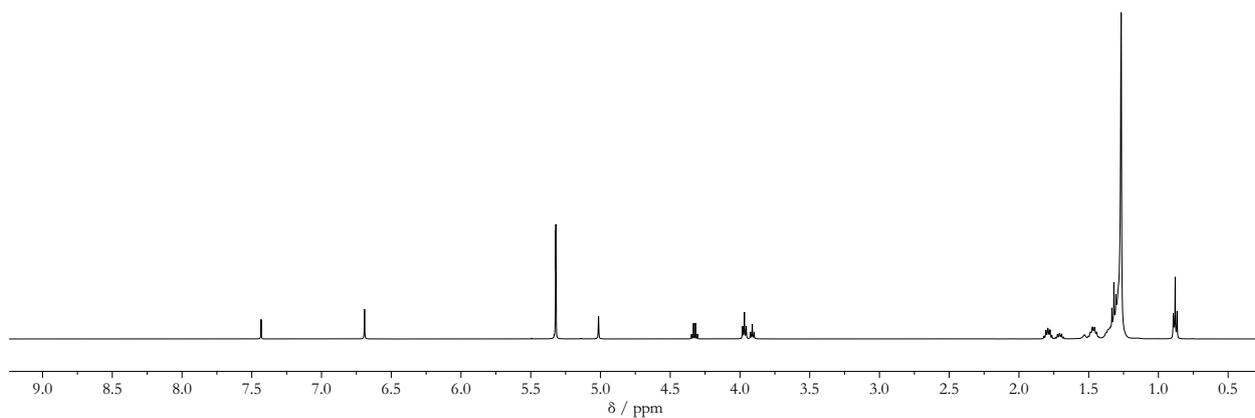


Abbildung E.20: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **8**.

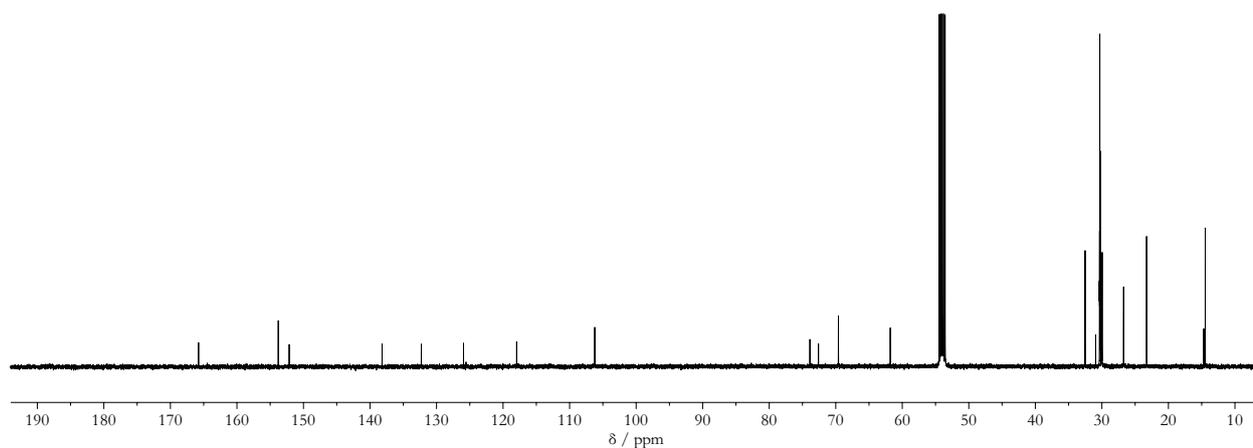


Abbildung E.21: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **8**.

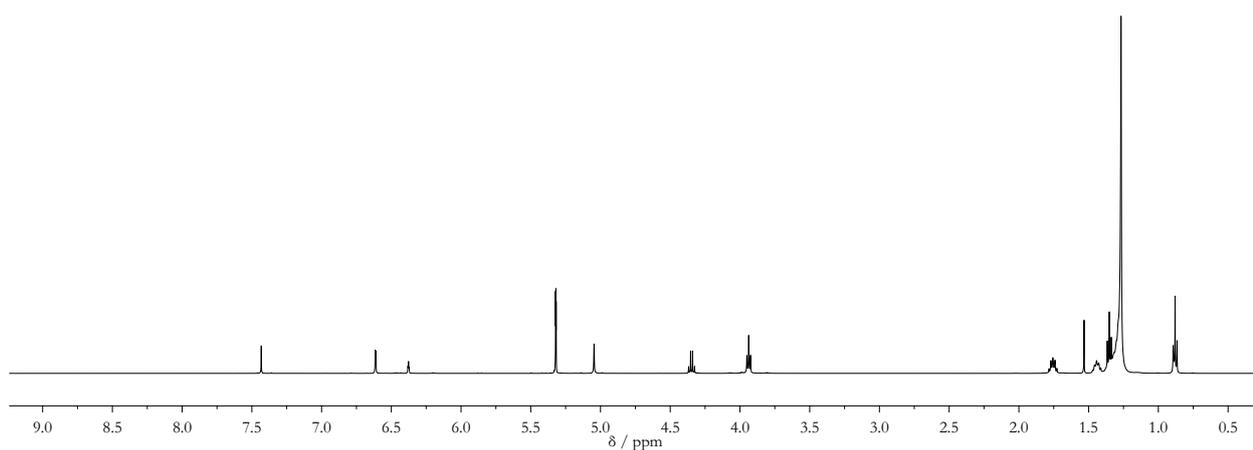


Abbildung E.22: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **9**.

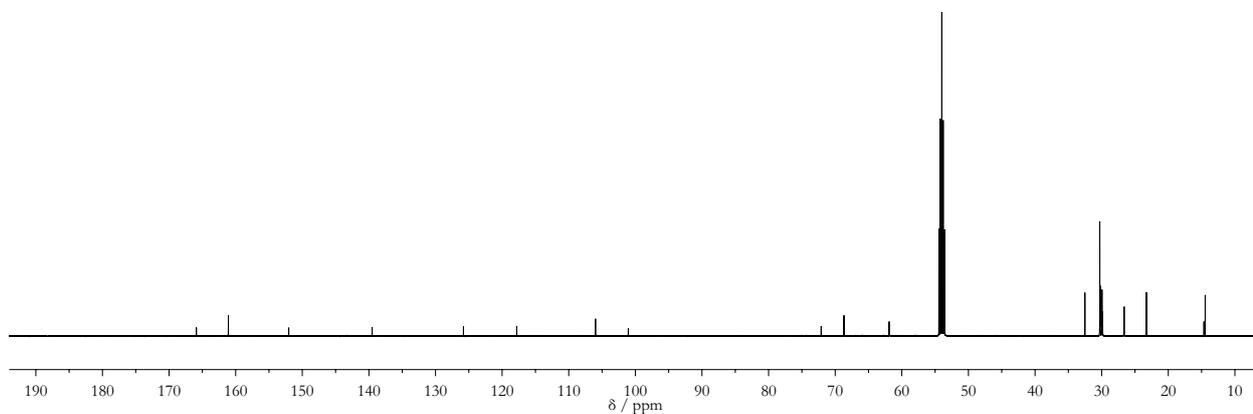


Abbildung E.23: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **9**.

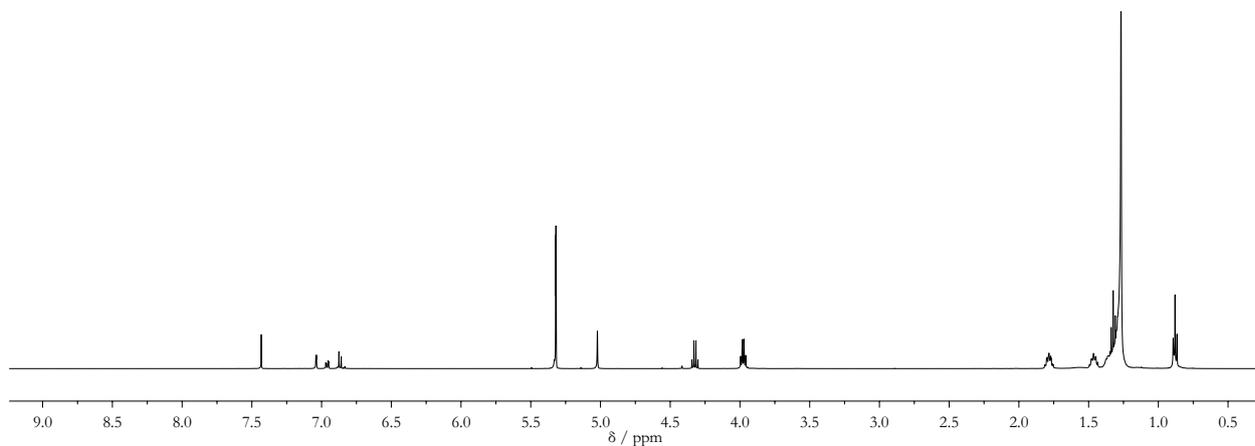


Abbildung E.24: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **10**.

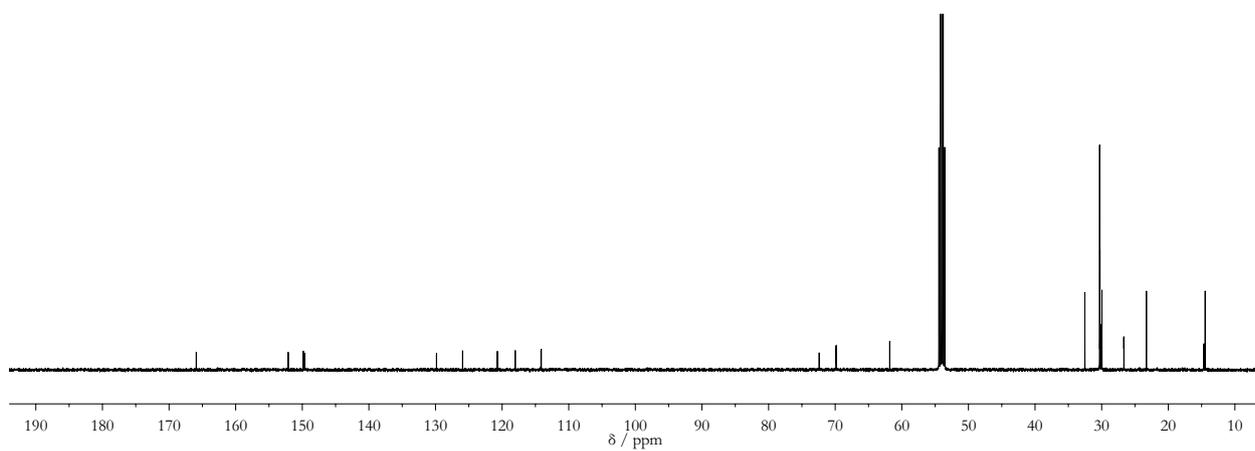


Abbildung E.25: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **10**.

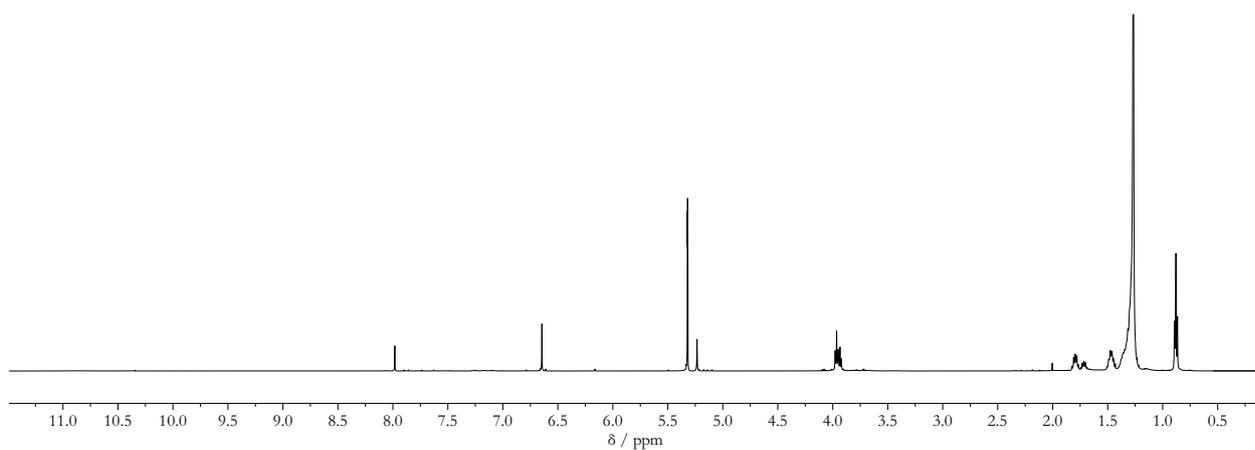


Abbildung E.26: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **5**.

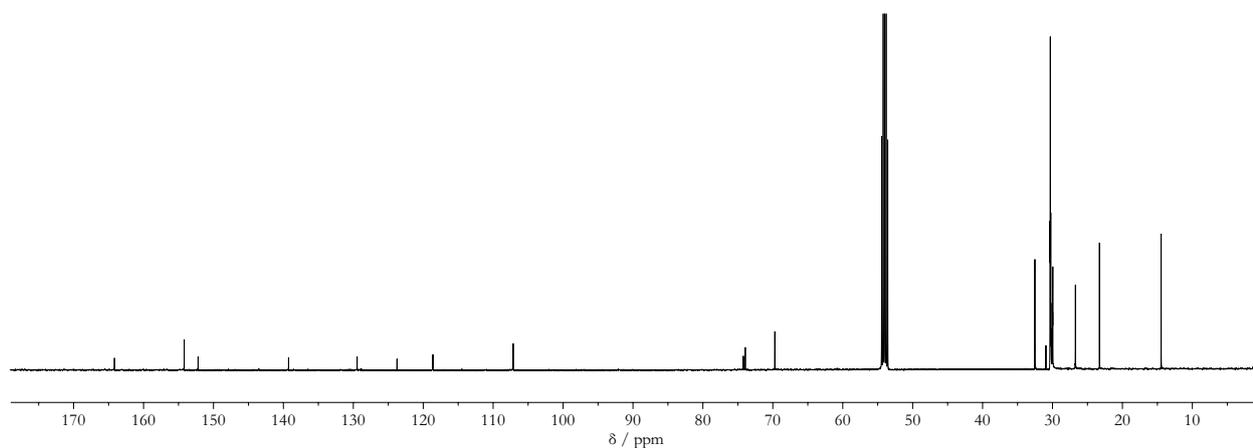


Abbildung E.27: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **5**.

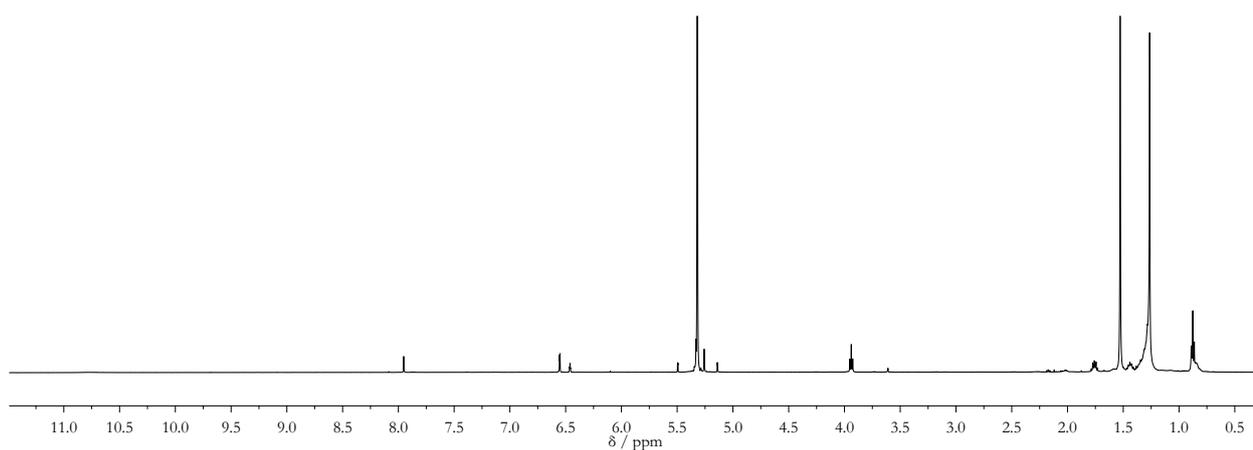


Abbildung E.28: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **6**.

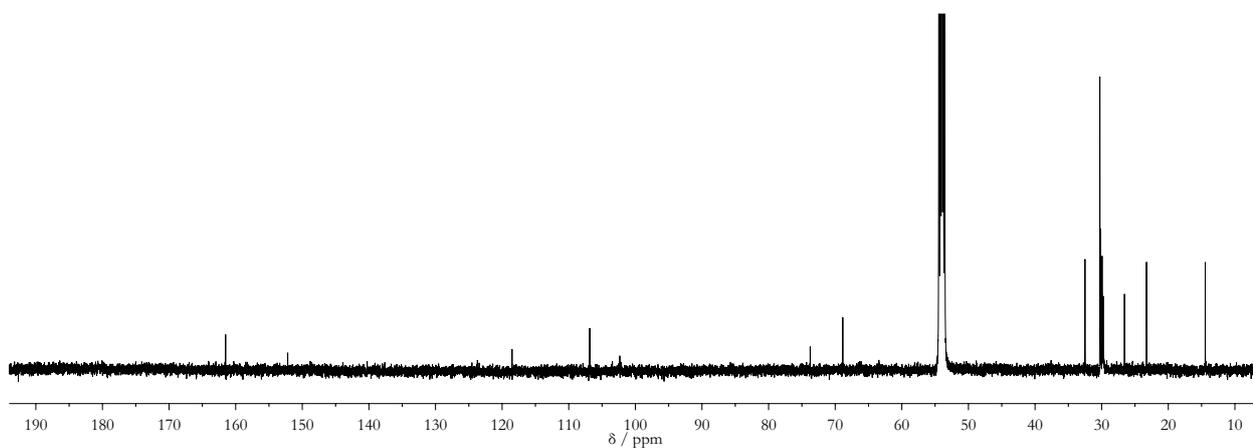


Abbildung E.29: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **6**.

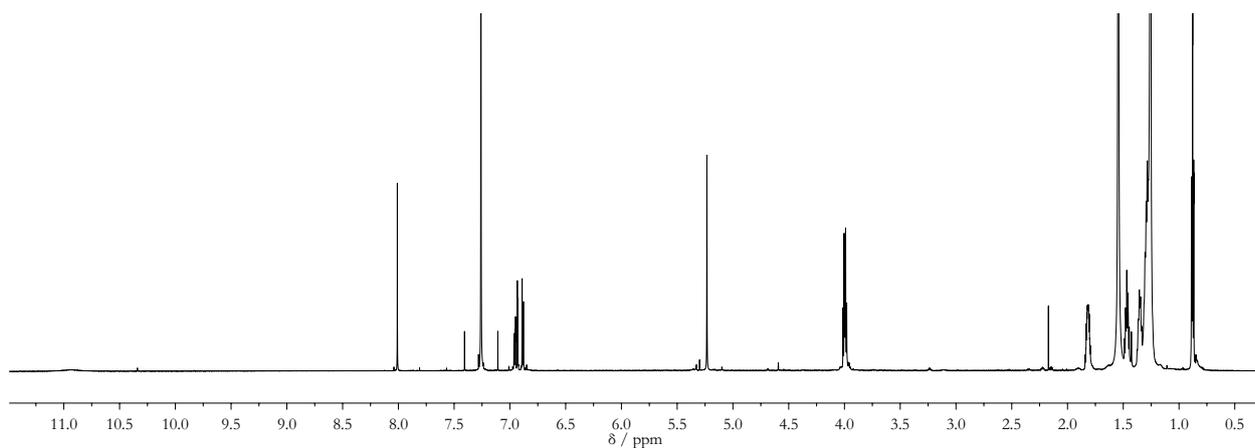


Abbildung E.30: ^1H NMR-Spektrum (700 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **7**.

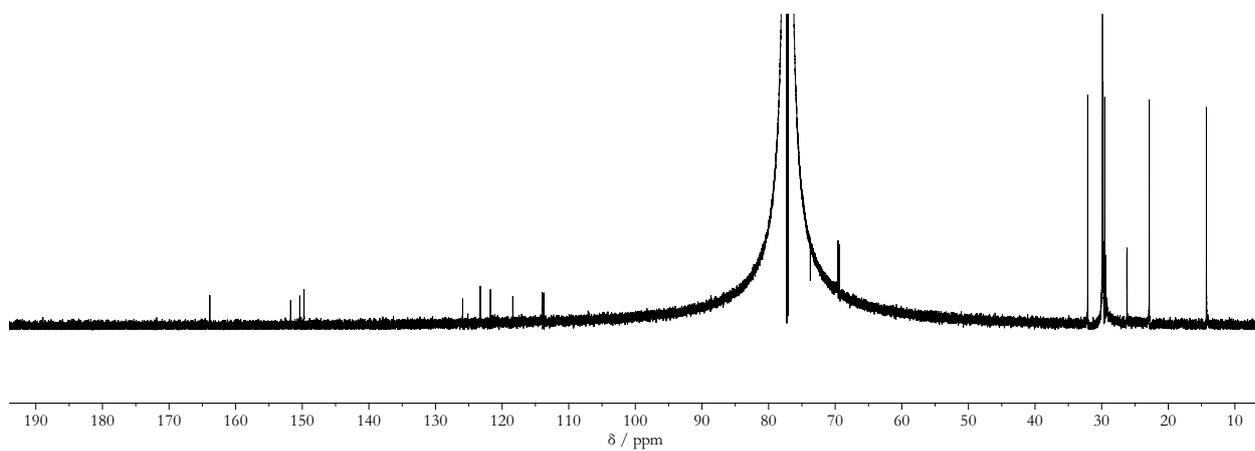


Abbildung E.31: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (176 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **7**.

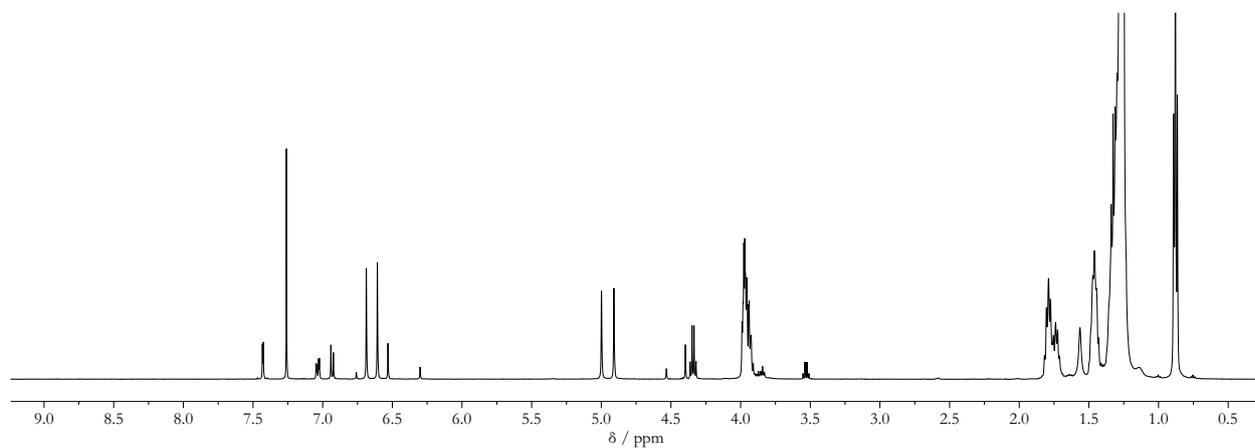


Abbildung E.32: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **14**.

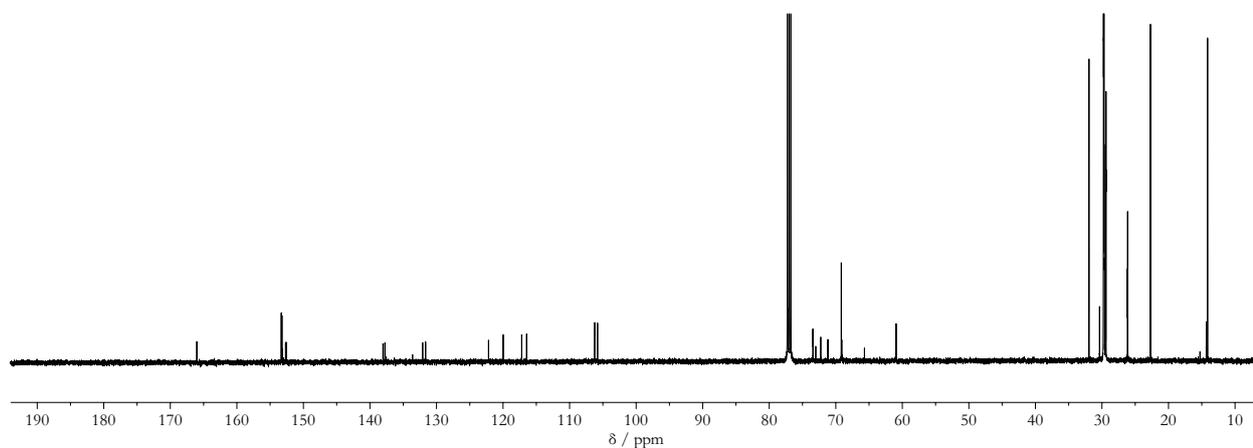


Abbildung E.33: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **14**.

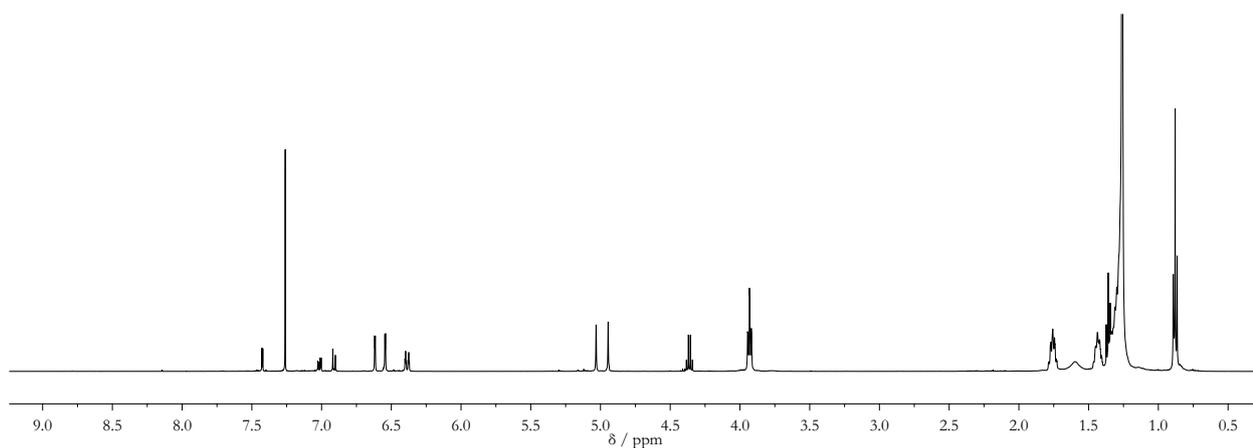


Abbildung E.34: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **15**.

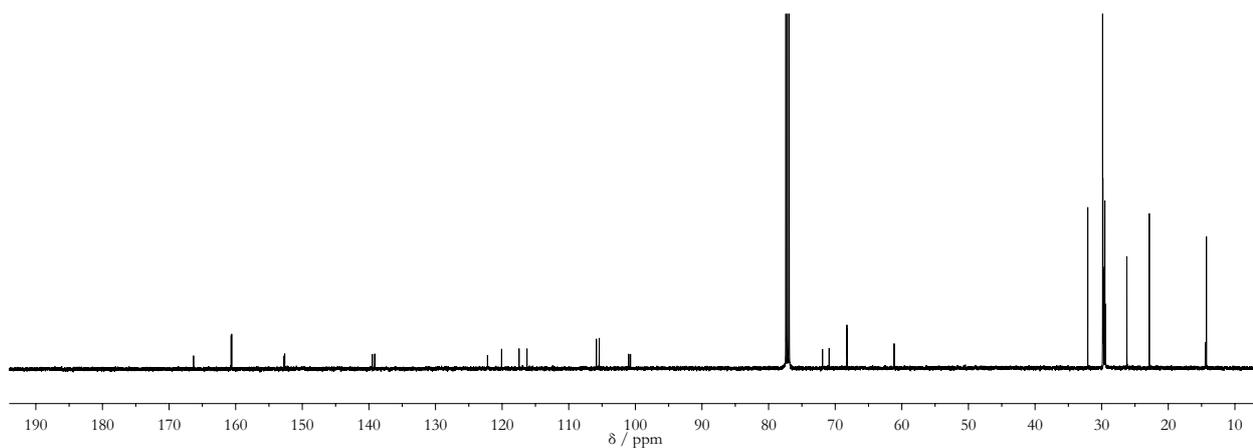


Abbildung E.35: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **15**.

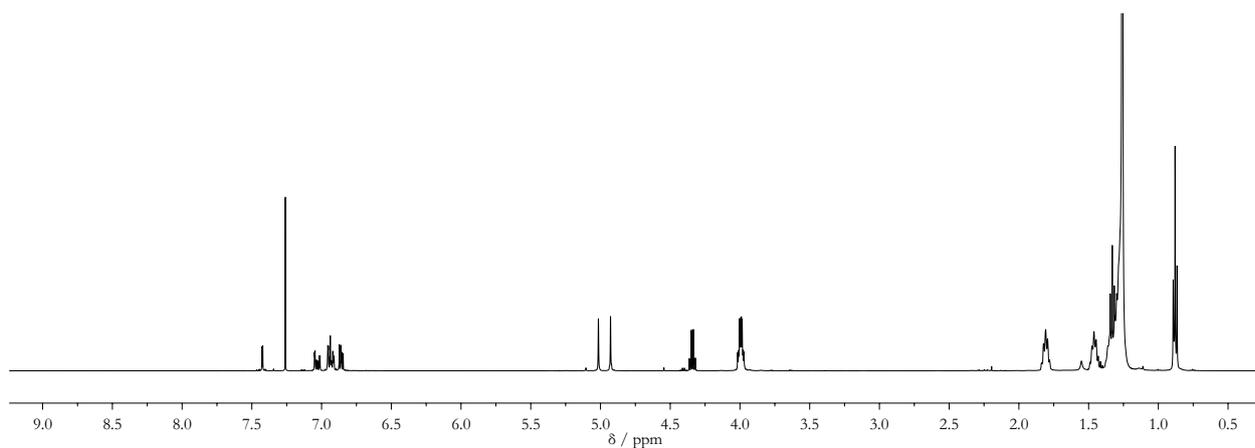


Abbildung E.36: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **16**.

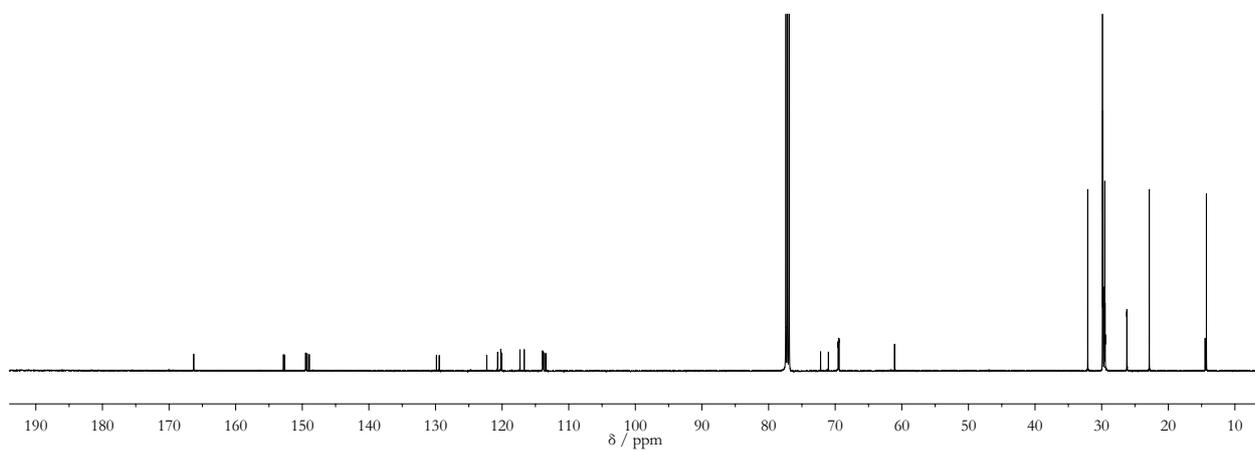


Abbildung E.37: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **16**.

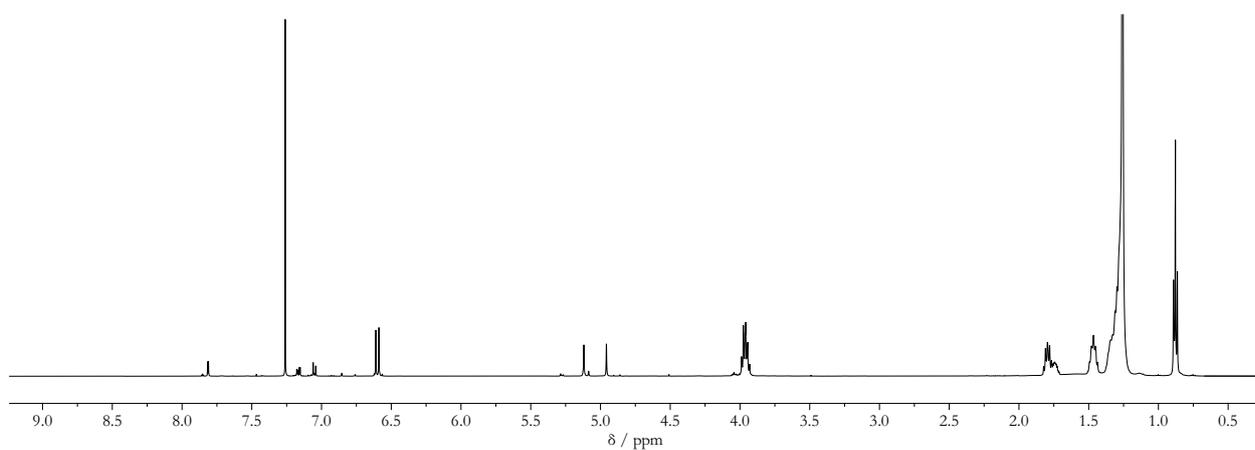


Abbildung E.38: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **11**.

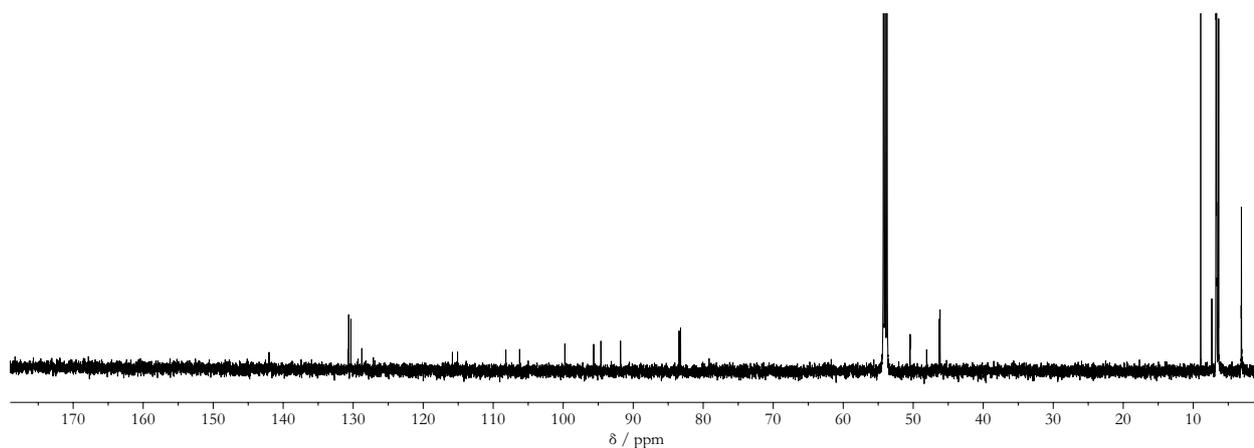


Abbildung E.39: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **11**.

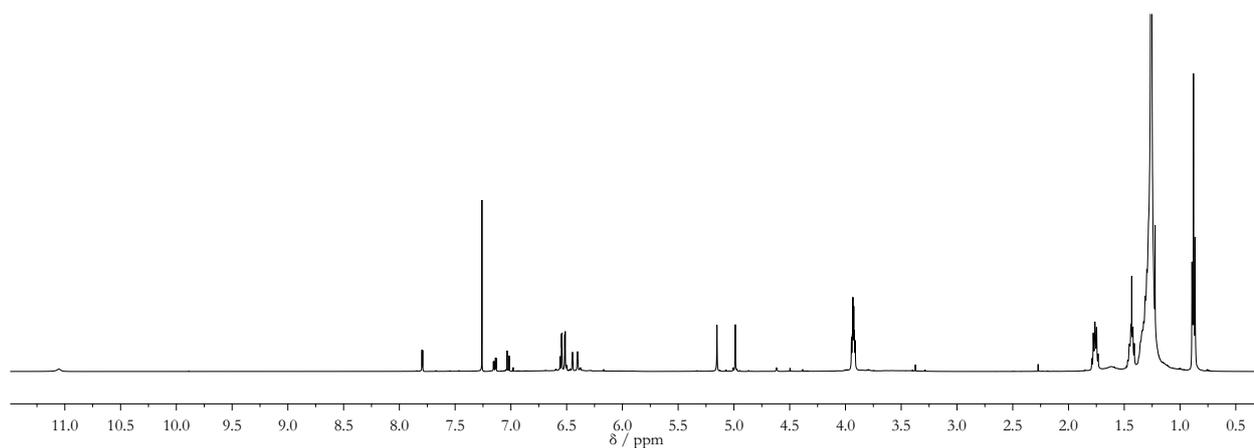


Abbildung E.40: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **12**.

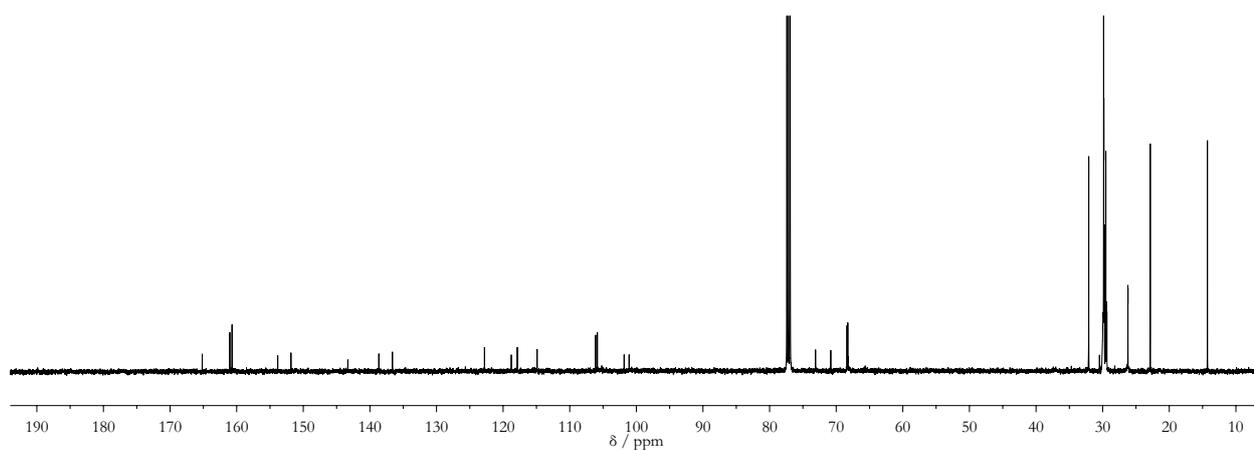


Abbildung E.41: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **12**.

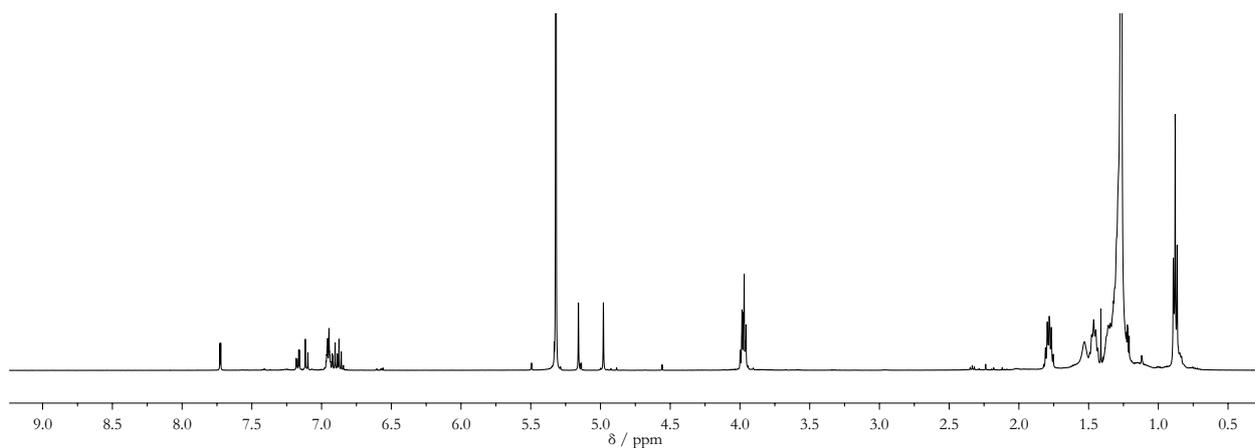


Abbildung E.42: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **13**.

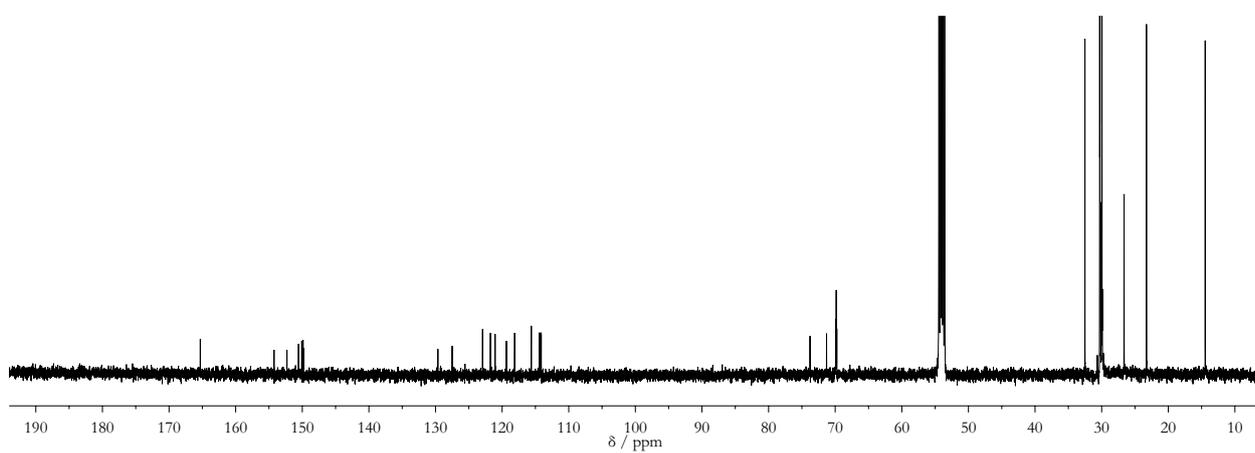


Abbildung E.43: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **13**.

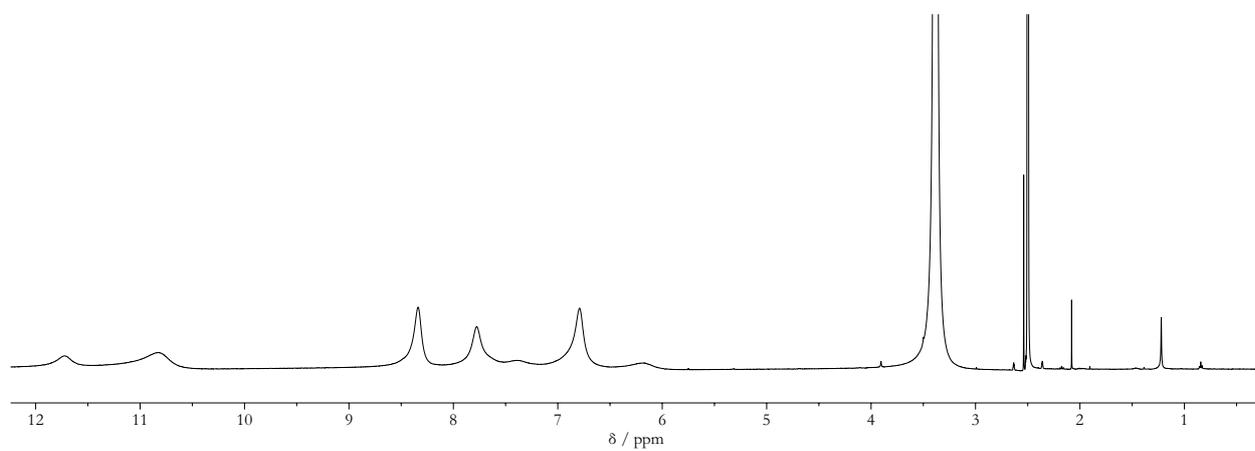


Abbildung E.44: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, DMSO-d_6 , 298 K) von **18**.

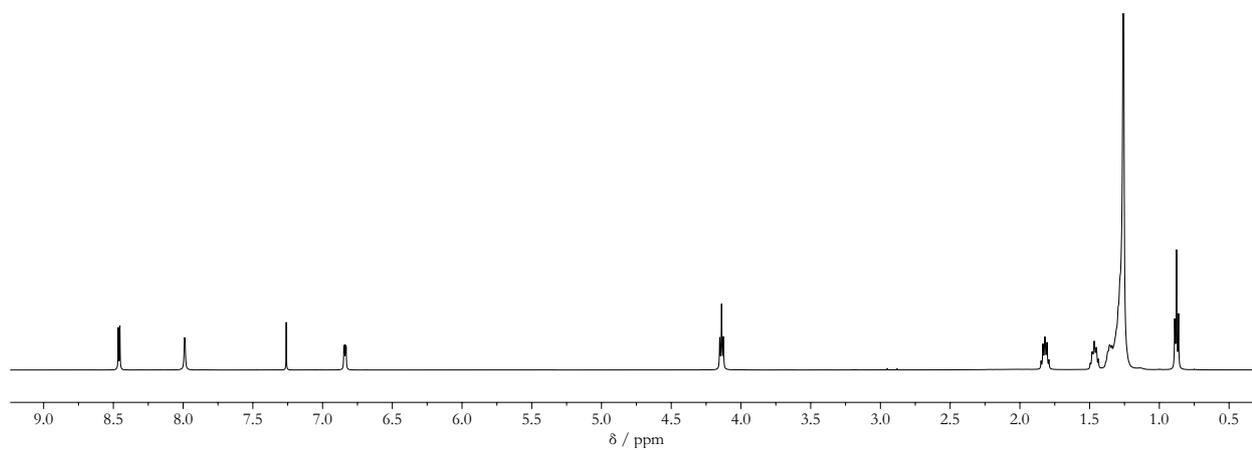


Abbildung E.45: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **19**.

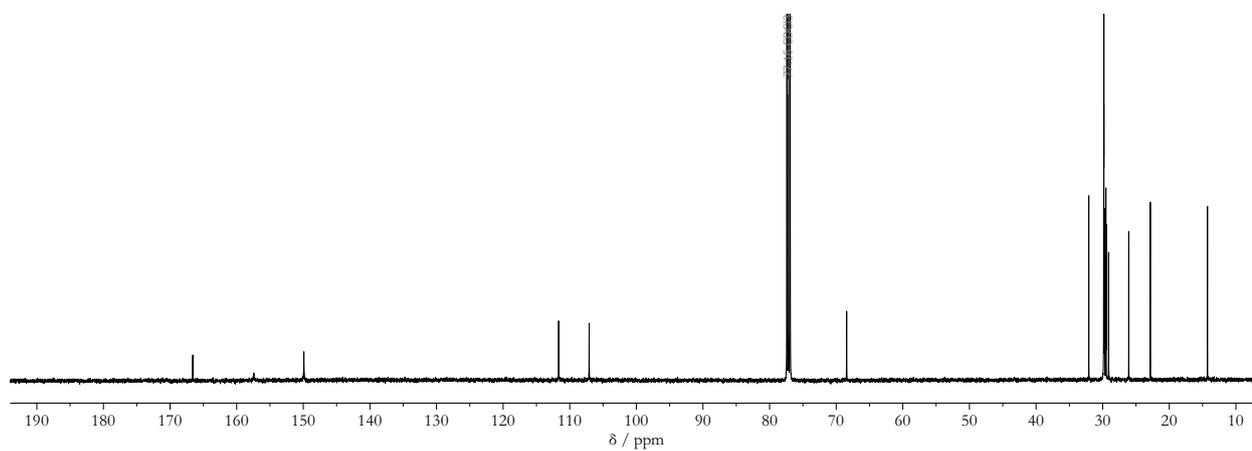


Abbildung E.46: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **19**.

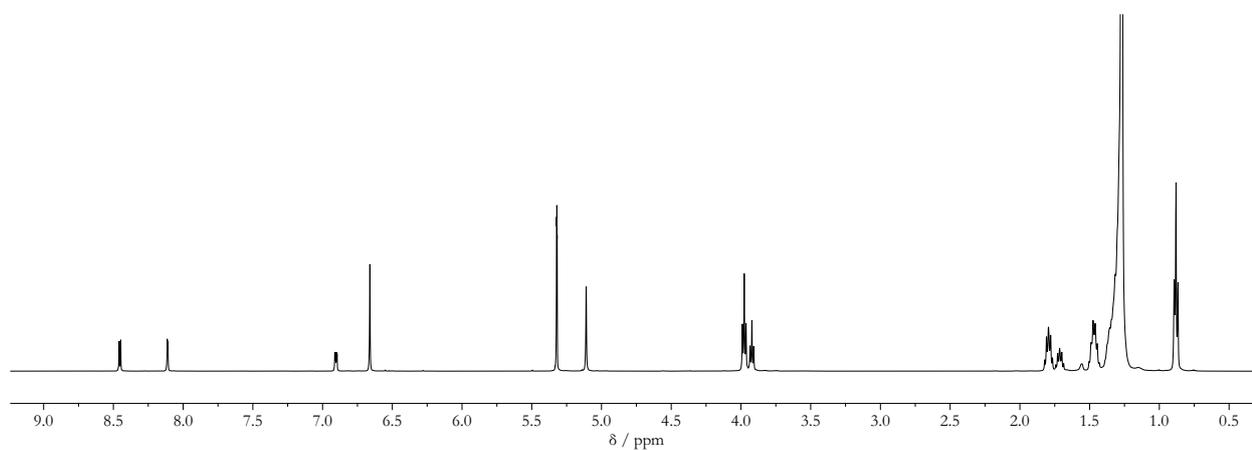


Abbildung E.47: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **23**.

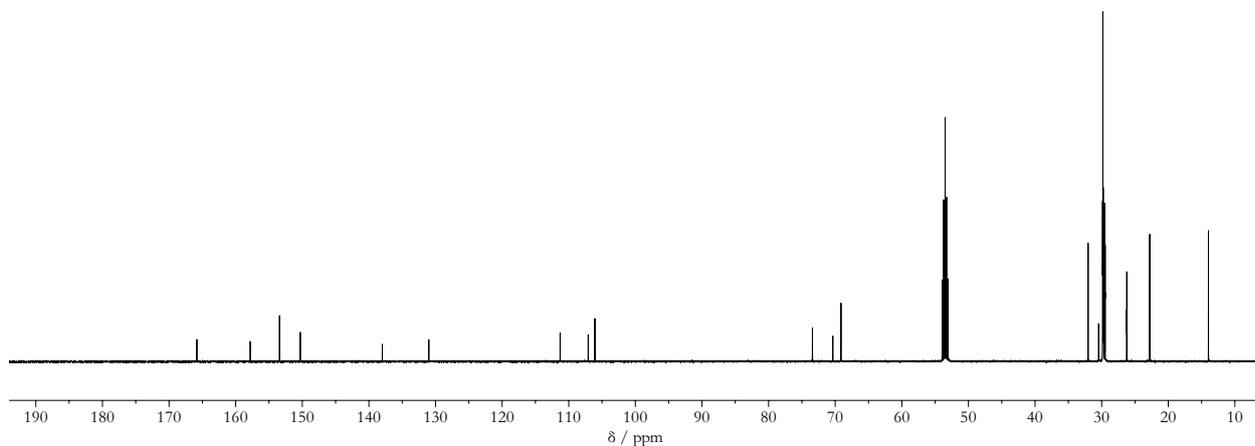


Abbildung E.48: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (125 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **23**.

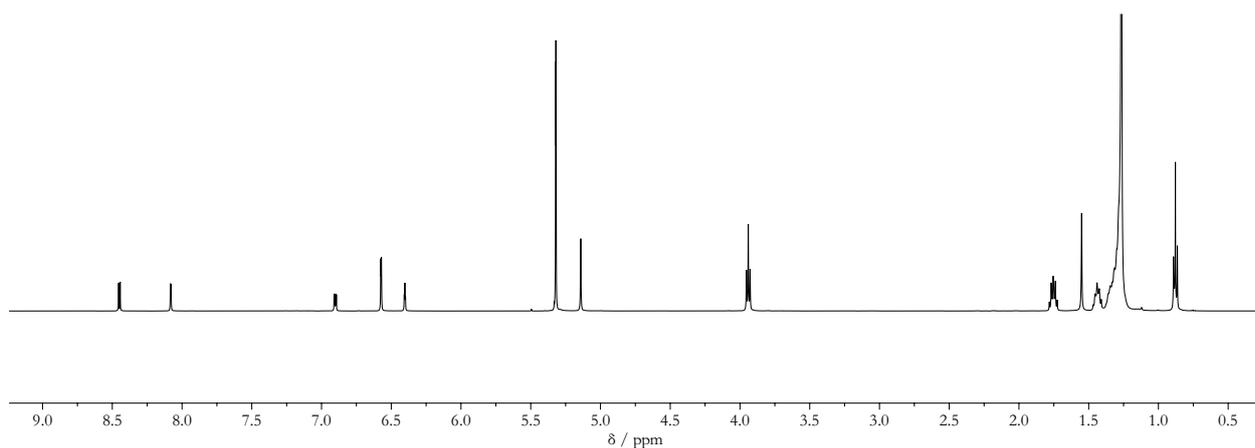


Abbildung E.49: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **24**.

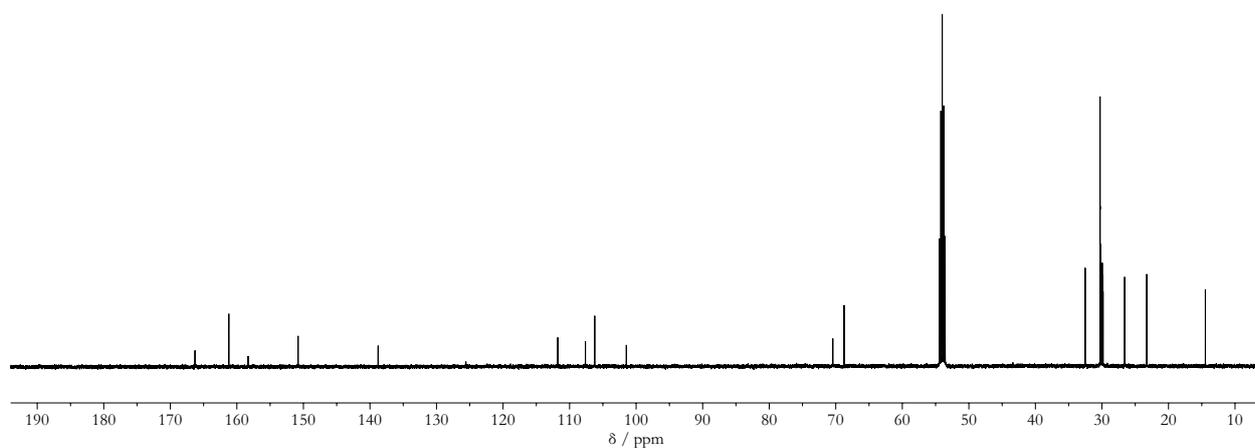


Abbildung E.50: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **24**.

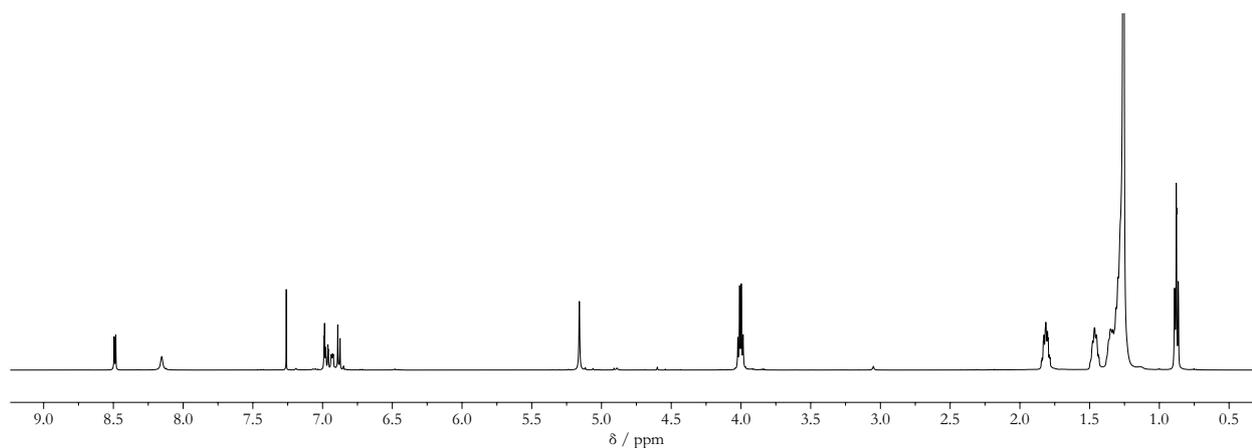


Abbildung E.51: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **25**.

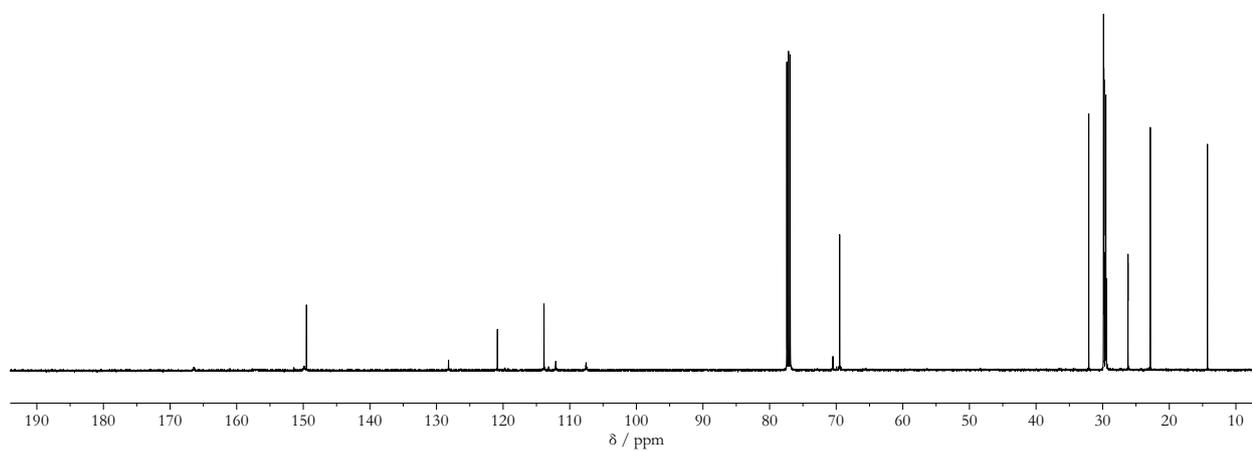


Abbildung E.52: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **25**.

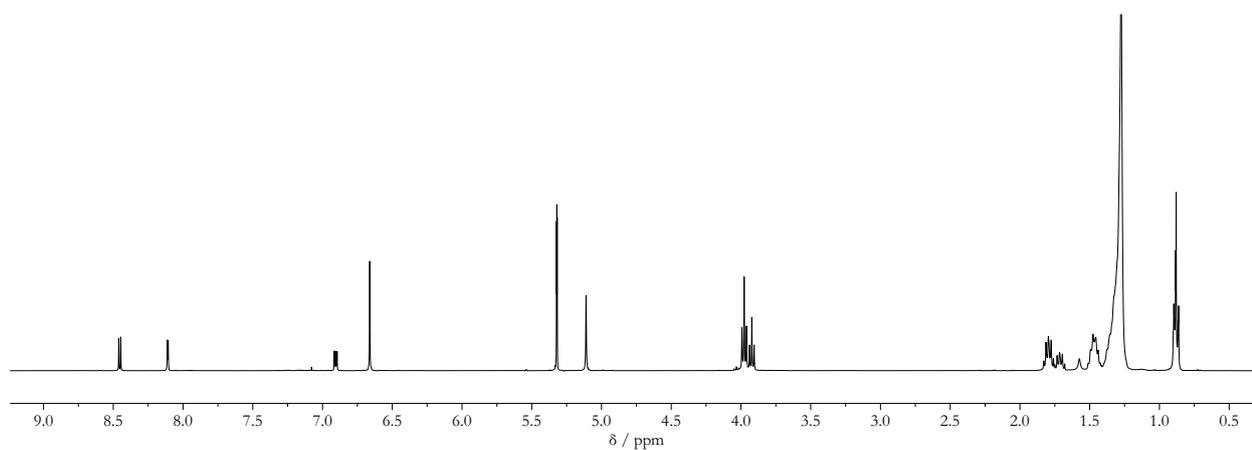


Abbildung E.53: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **26**.

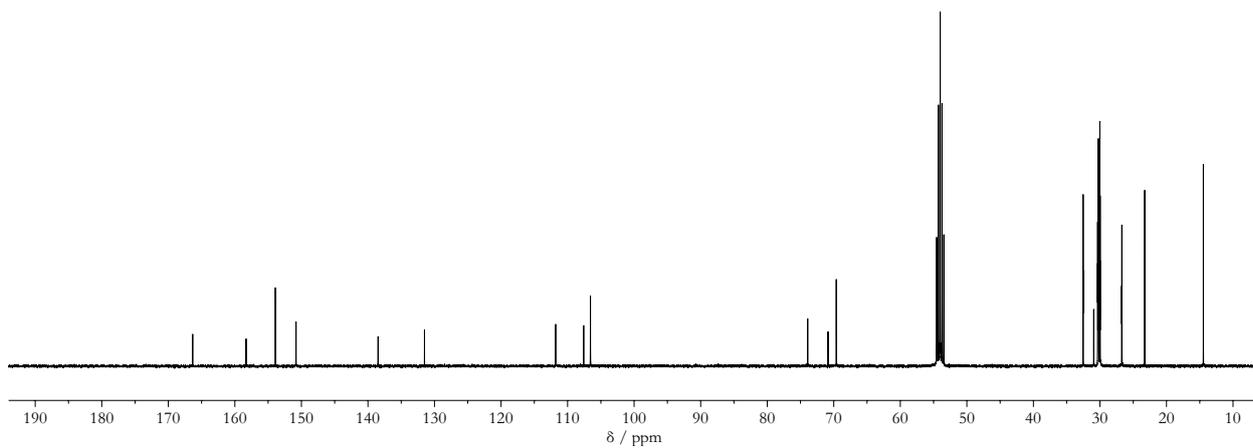


Abbildung E.54: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (101 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **26**.

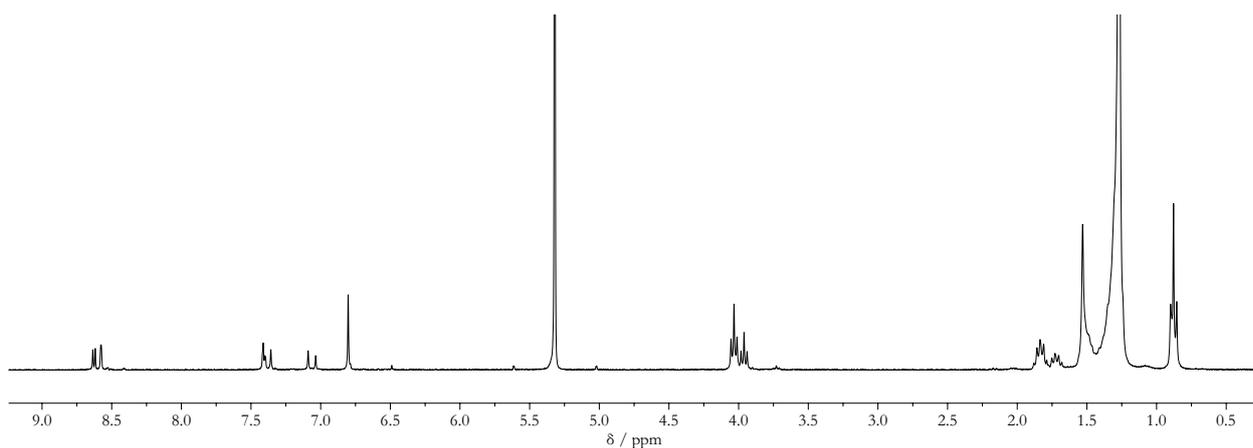


Abbildung E.55: ^1H NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **35**.

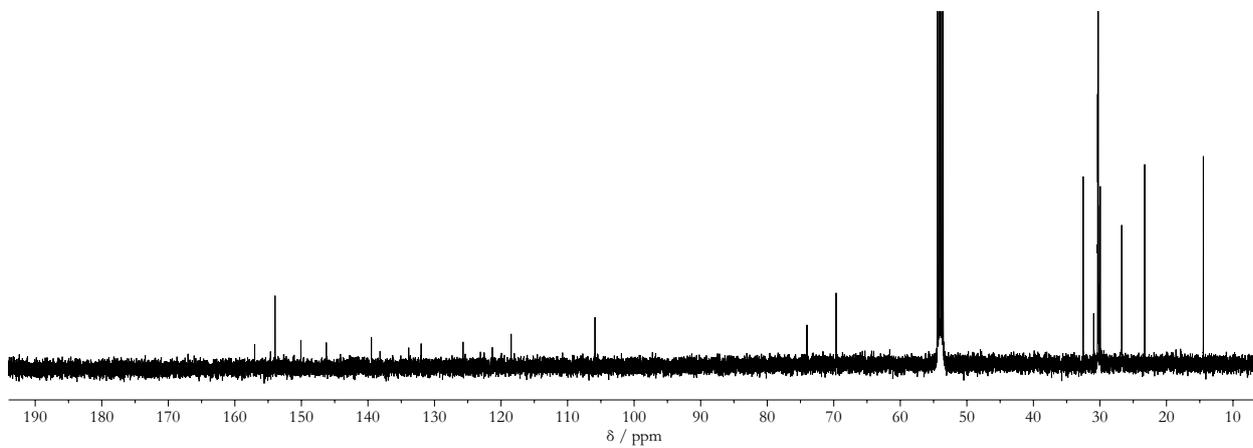


Abbildung E.56: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **35**.

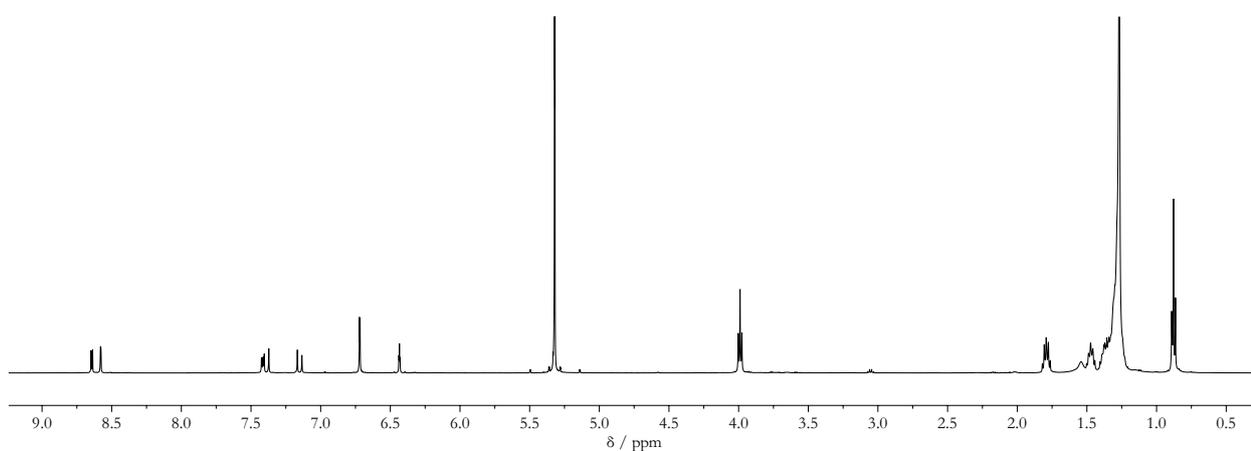


Abbildung E.57: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **36**.

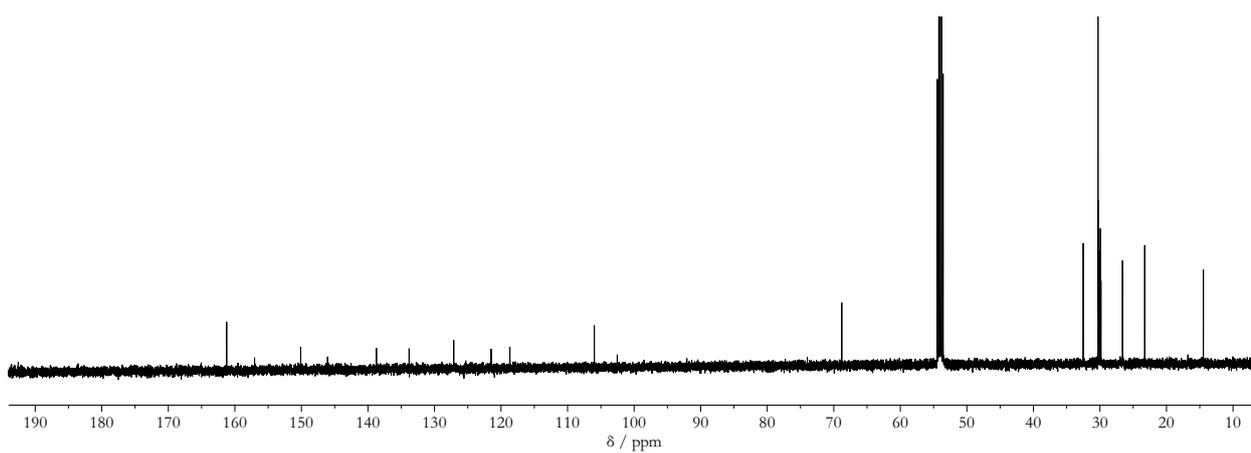


Abbildung E.58: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **36**.

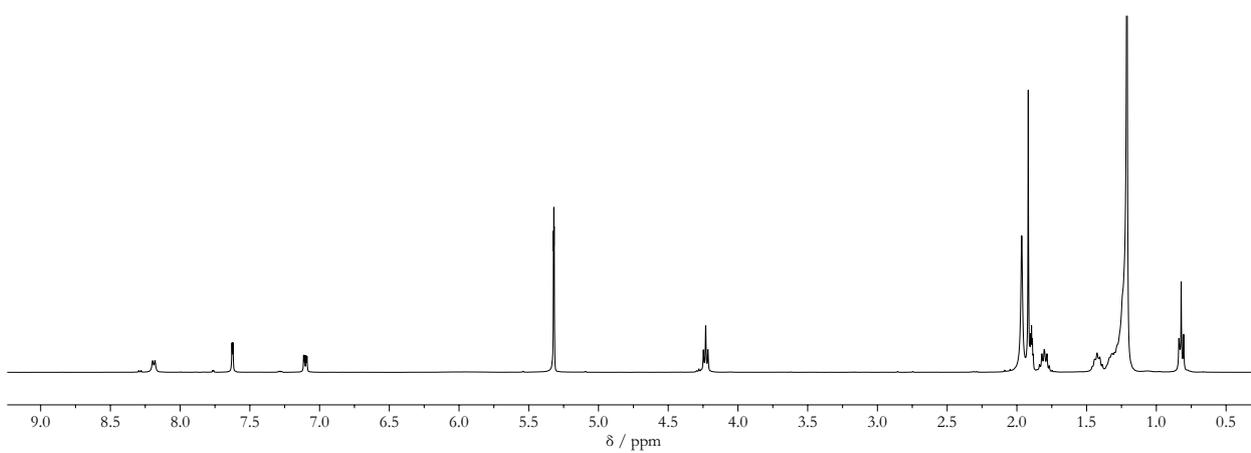


Abbildung E.59: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K) von **20**.

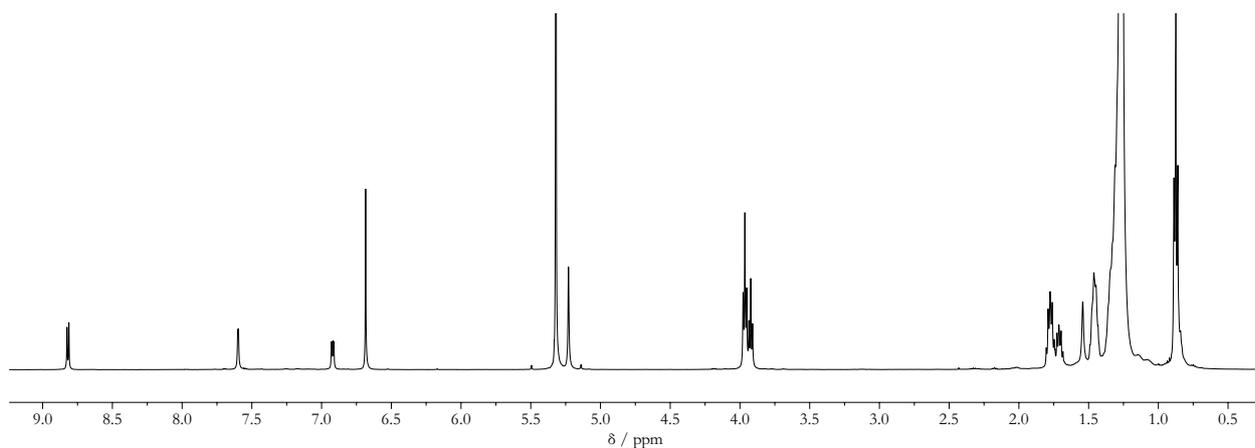


Abbildung E.60: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **27**.

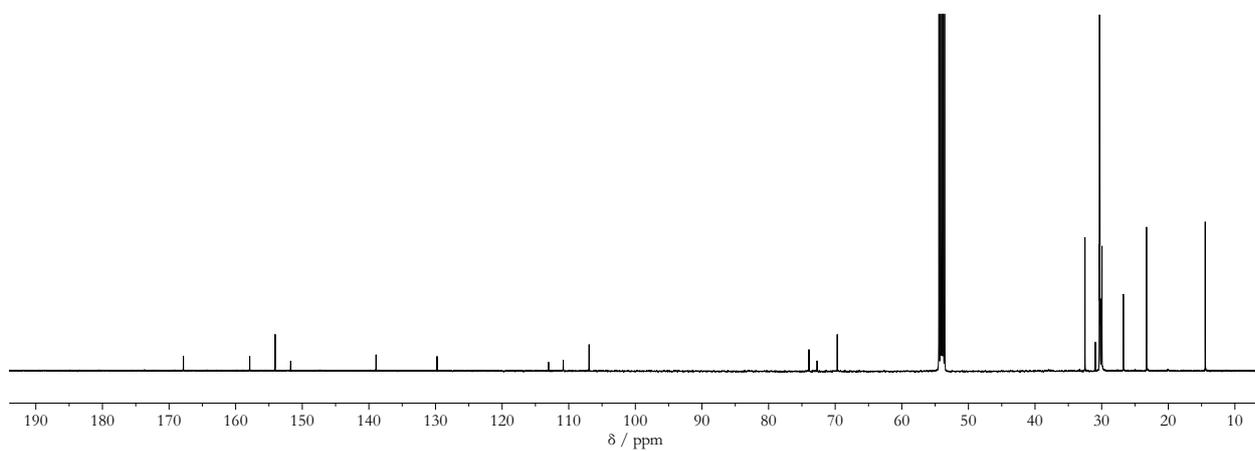


Abbildung E.61: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **27**.

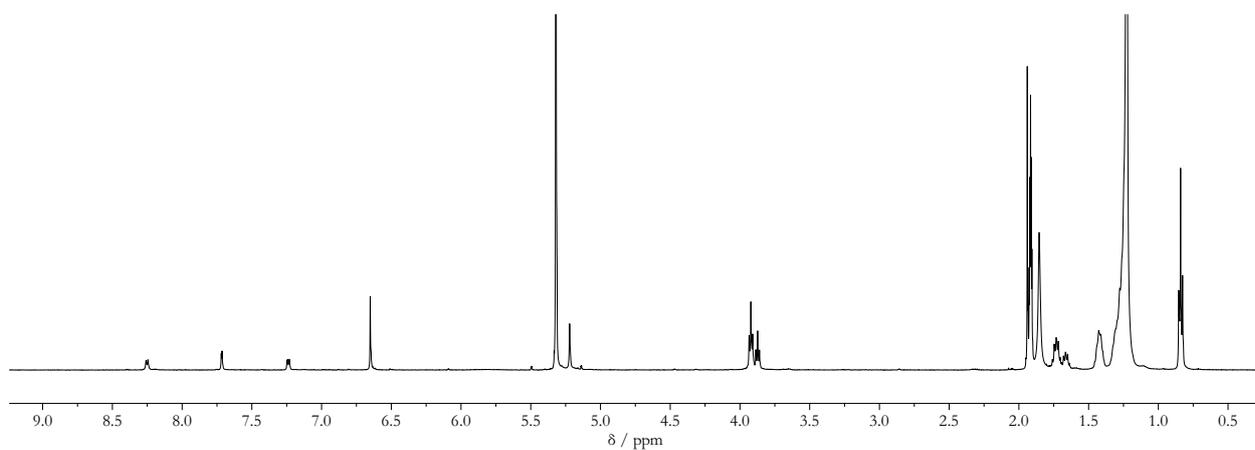


Abbildung E.62: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **28**.

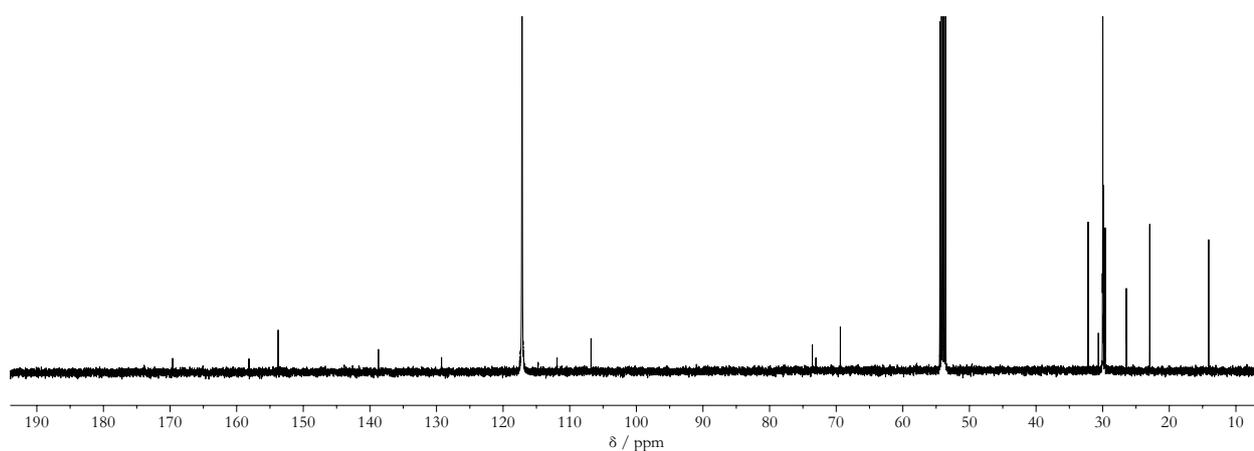


Abbildung E.63: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **28**.

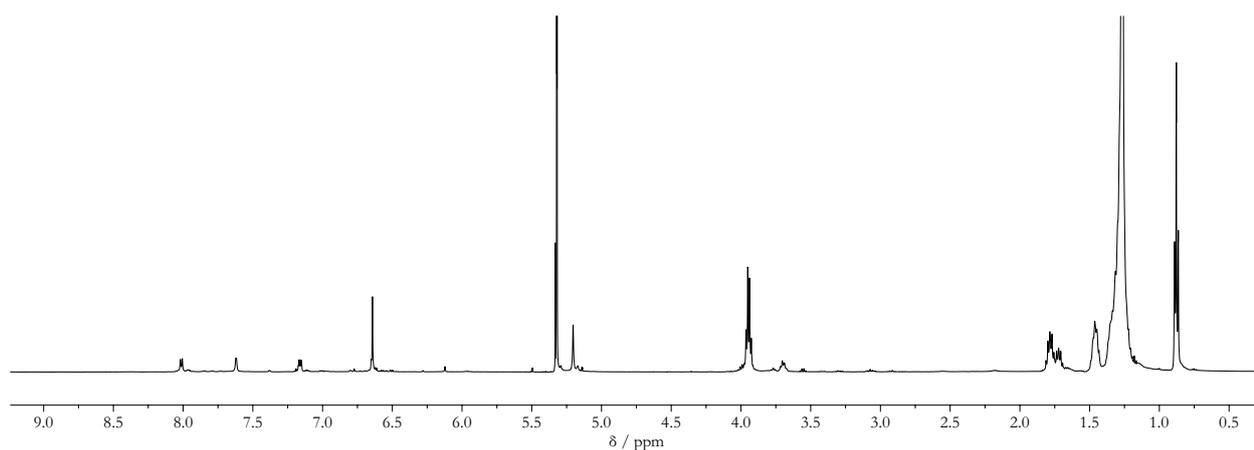


Abbildung E.64: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **33**.

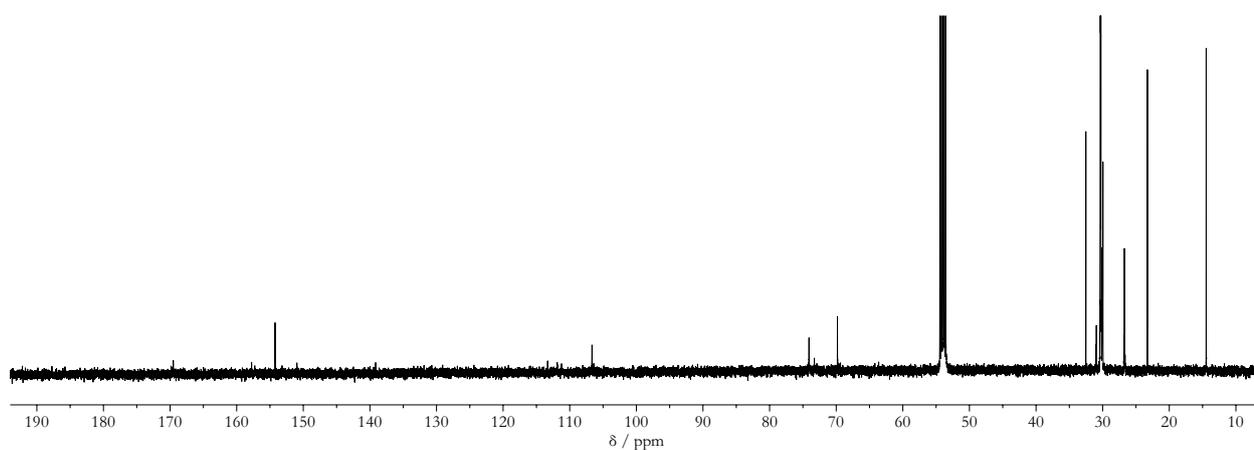


Abbildung E.65: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **33**.

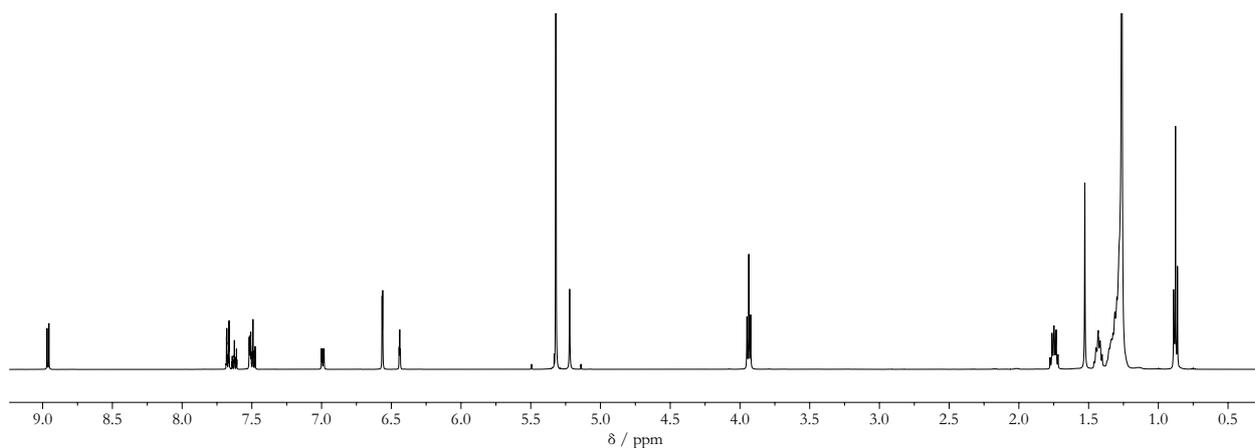


Abbildung E.66: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **29**.

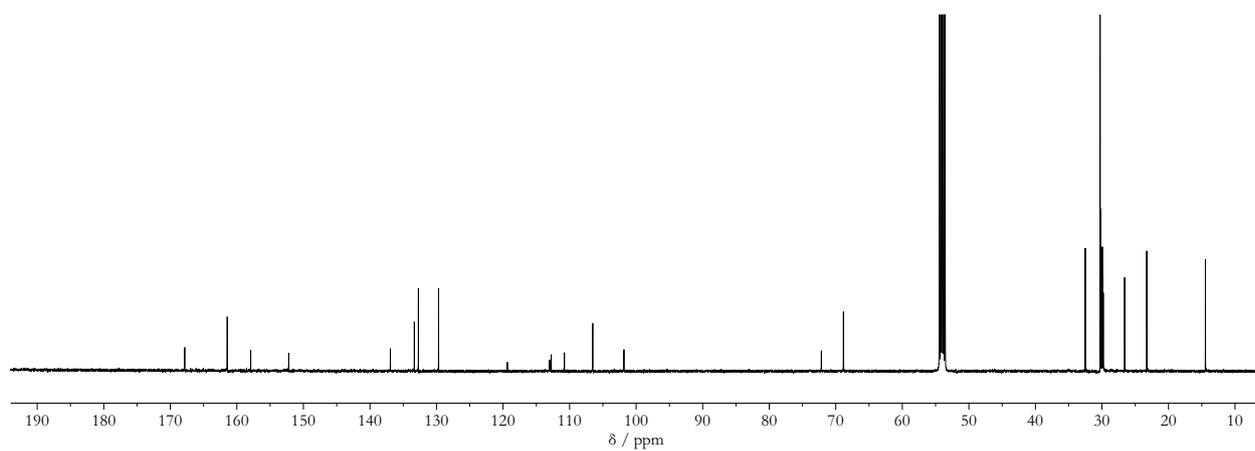


Abbildung E.67: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **29**.

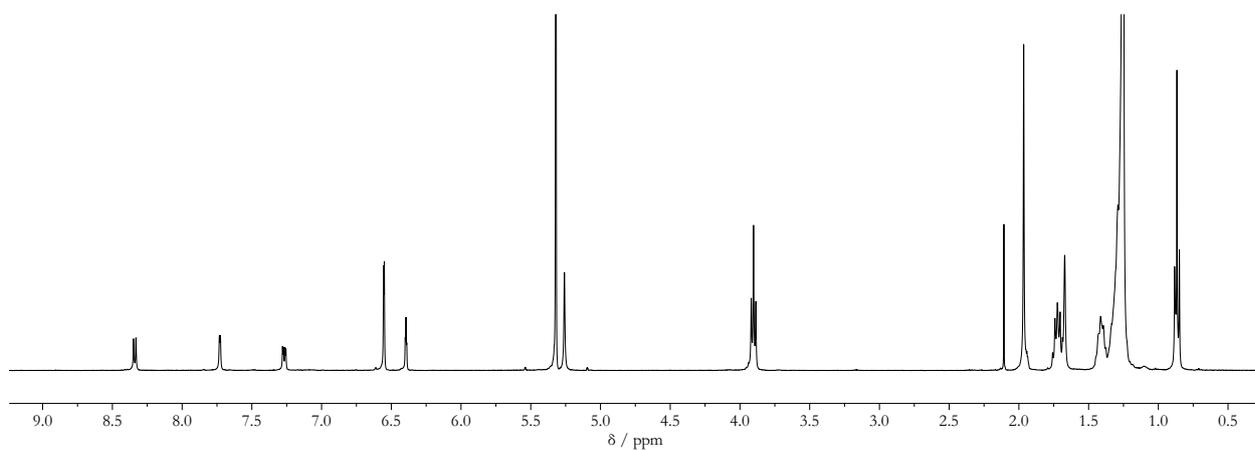


Abbildung E.68: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K) von **30**.

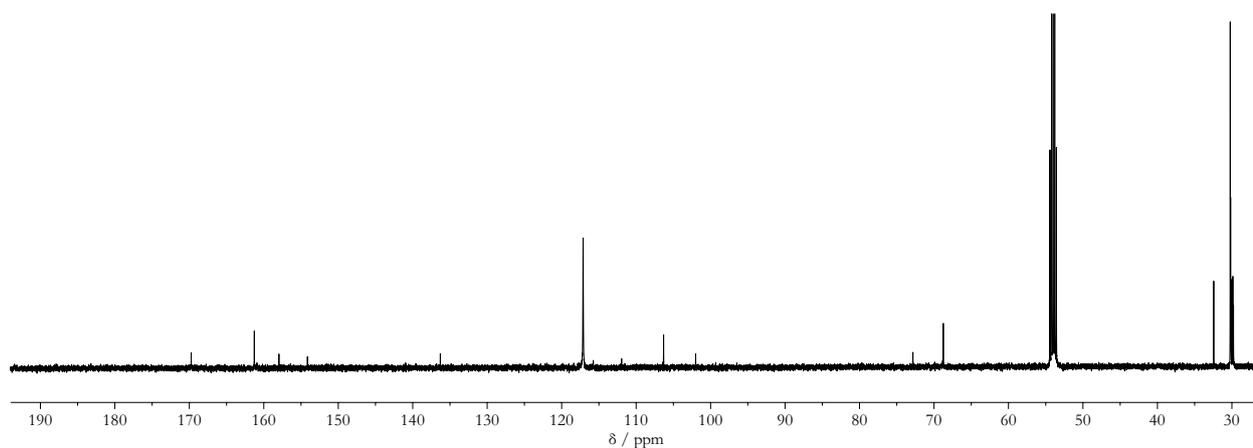


Abbildung E.69: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K) von **30**.

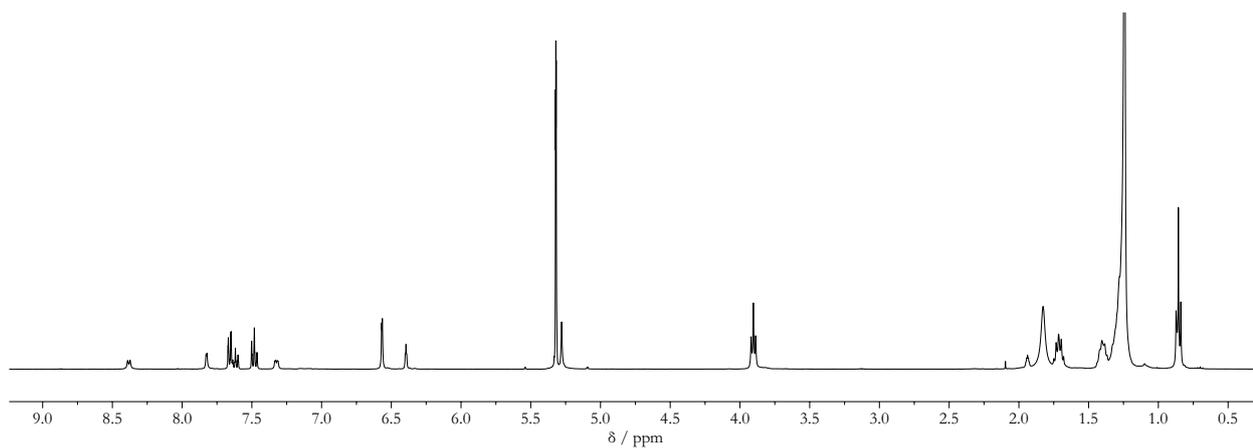


Abbildung E.70: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **34**.

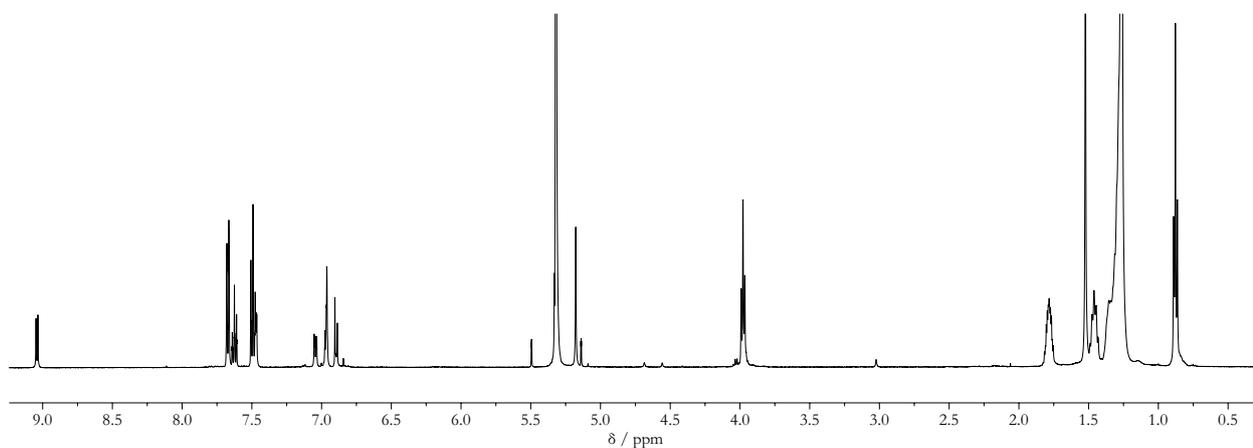


Abbildung E.71: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **31**.

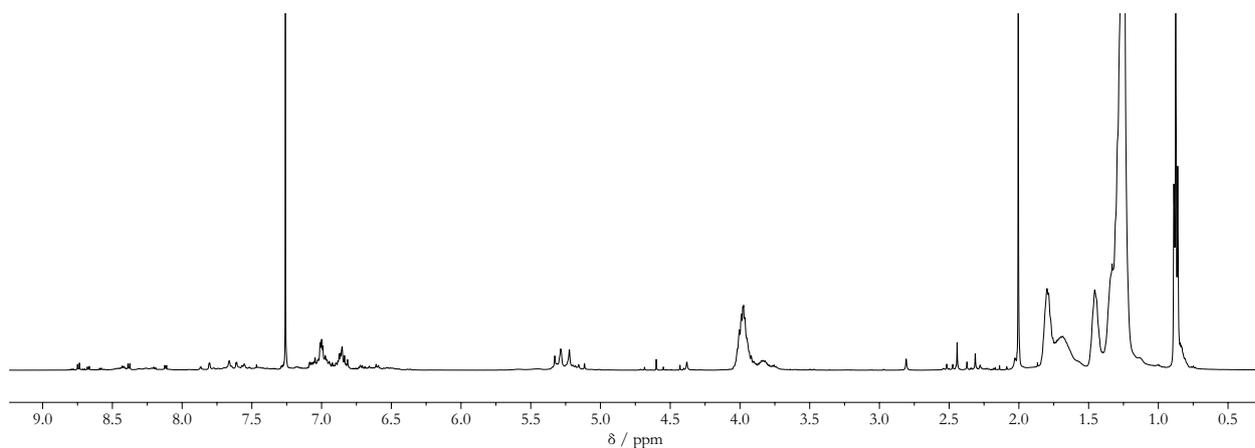


Abbildung E.72: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **32**.

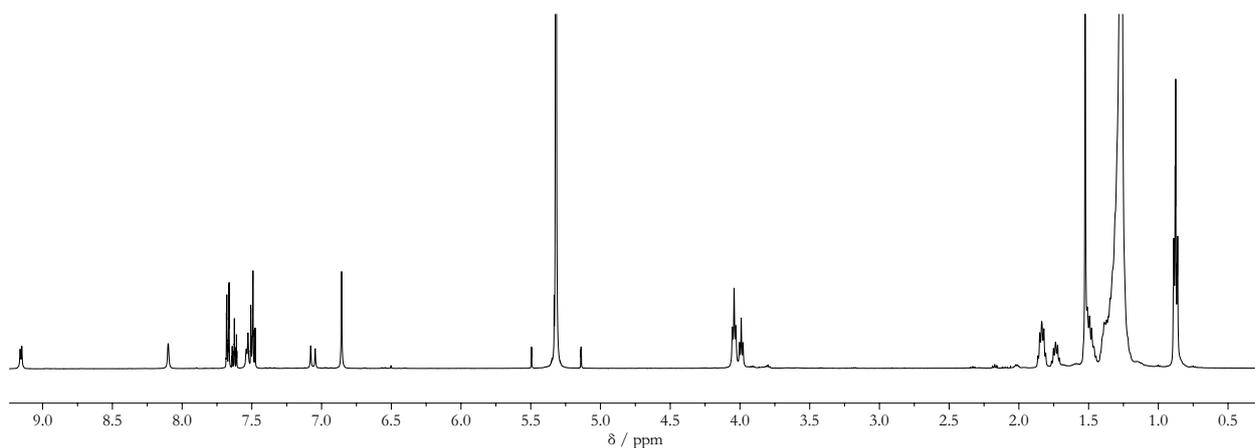


Abbildung E.73: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **39**.

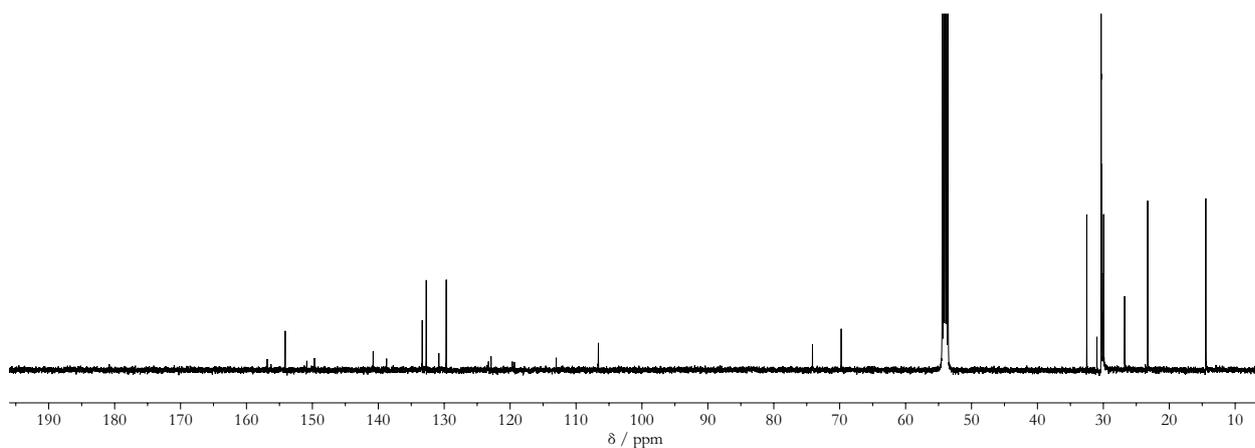


Abbildung E.74: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **39**.

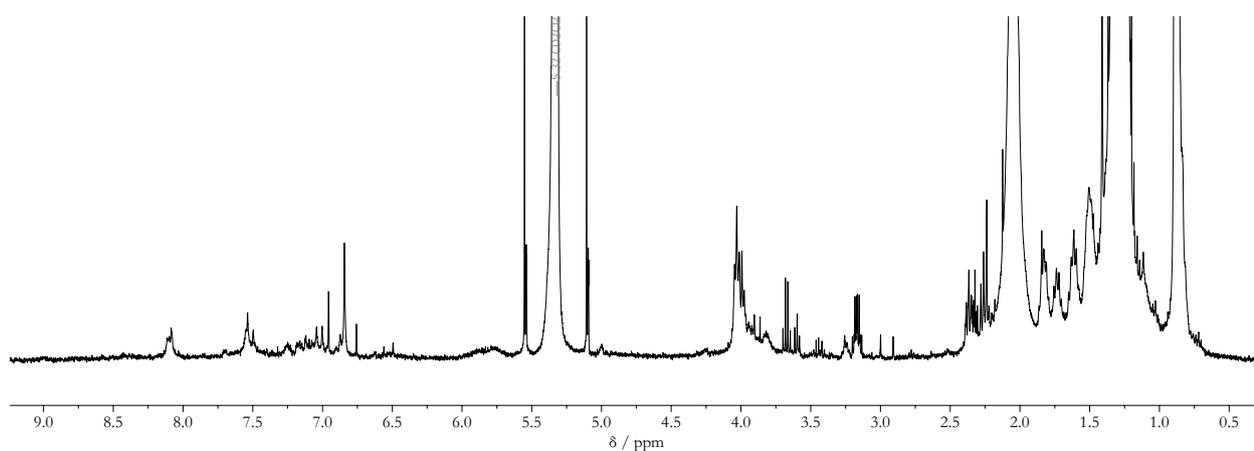


Abbildung E.75: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **40**.

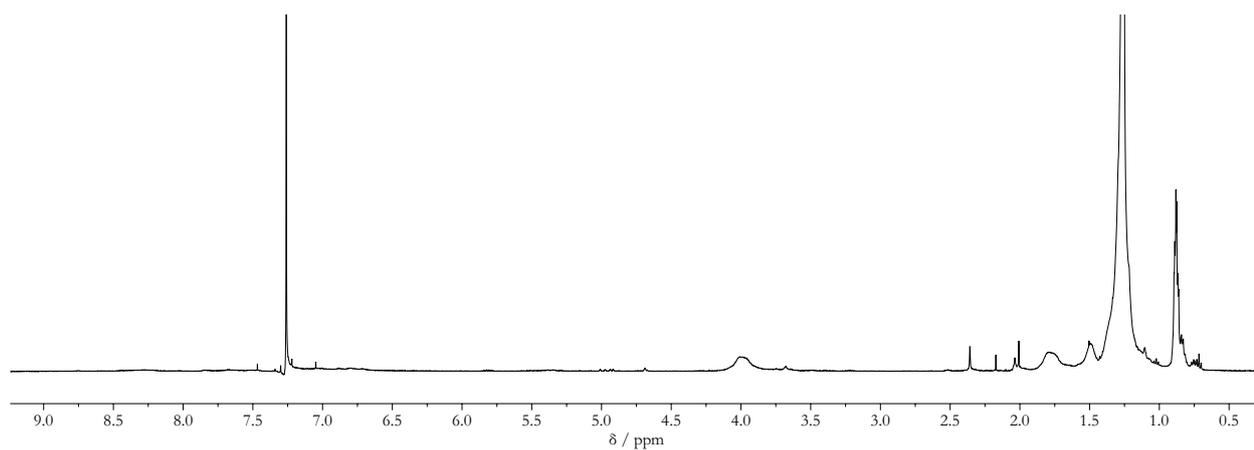


Abbildung E.76: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **40**.

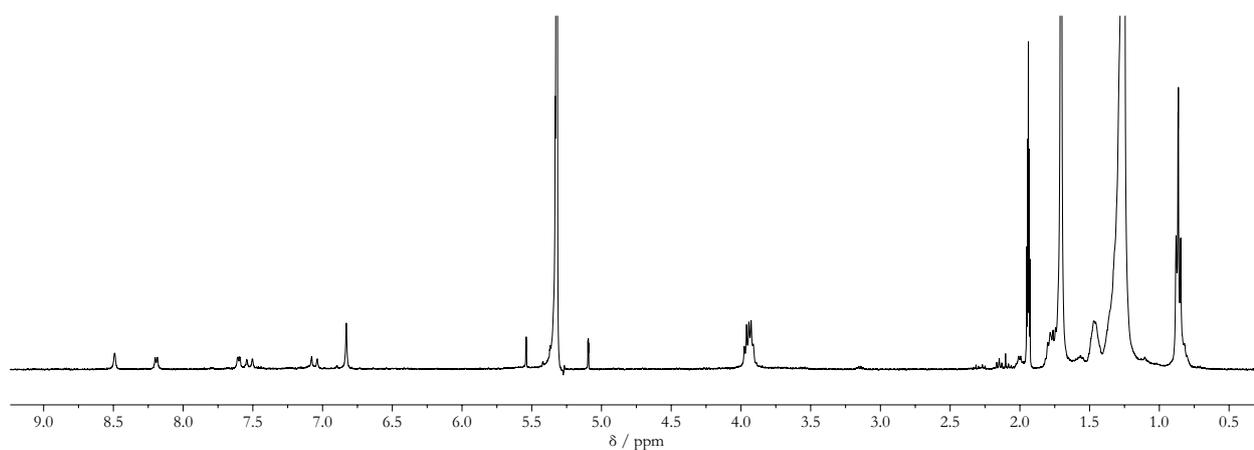


Abbildung E.77: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **41**.

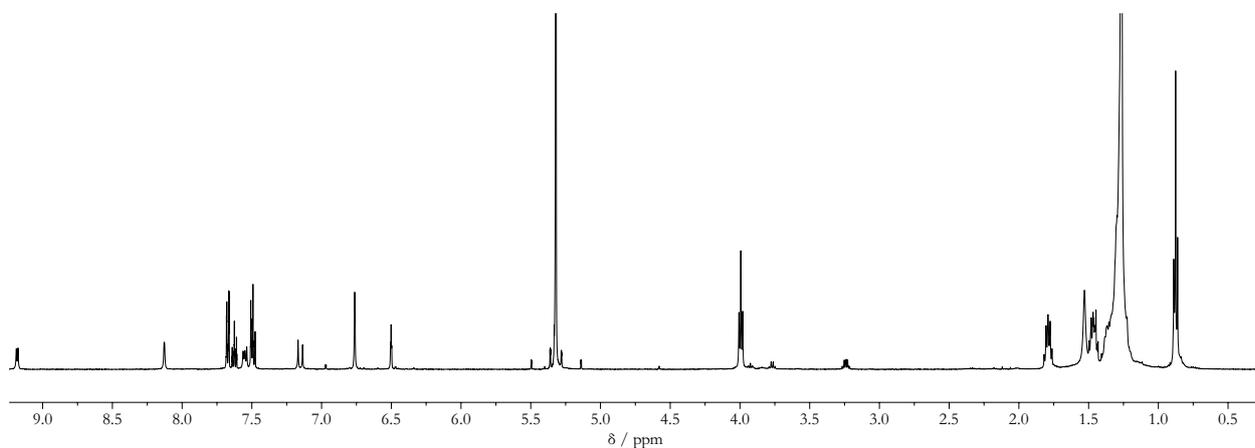


Abbildung E.78: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **42**.

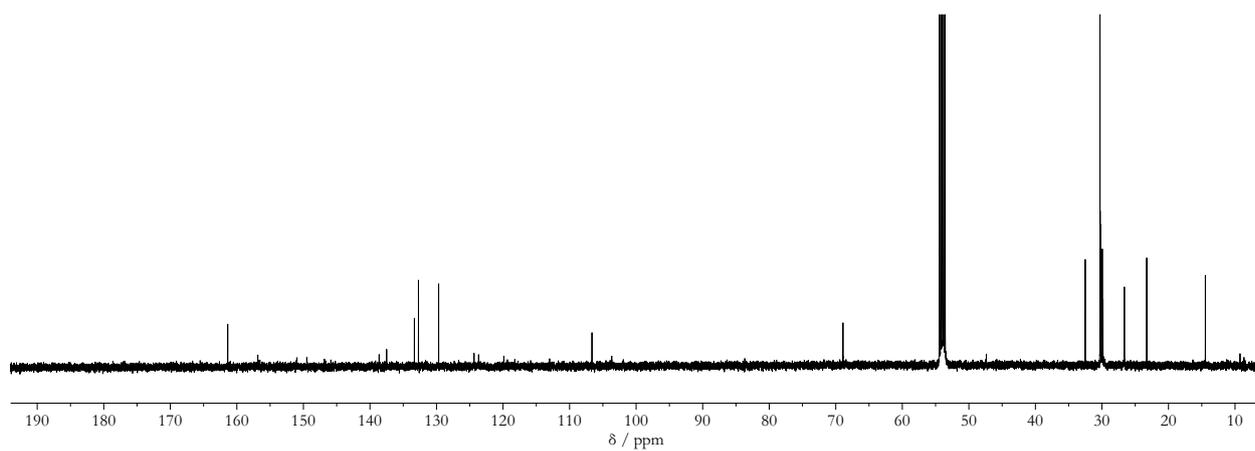


Abbildung E.79: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **42**.

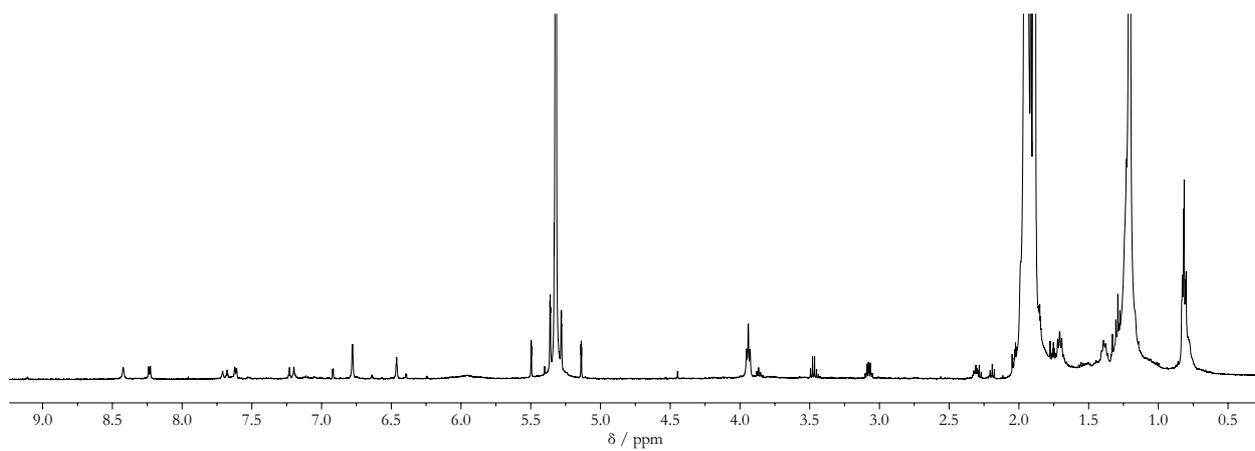


Abbildung E.80: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **43**.

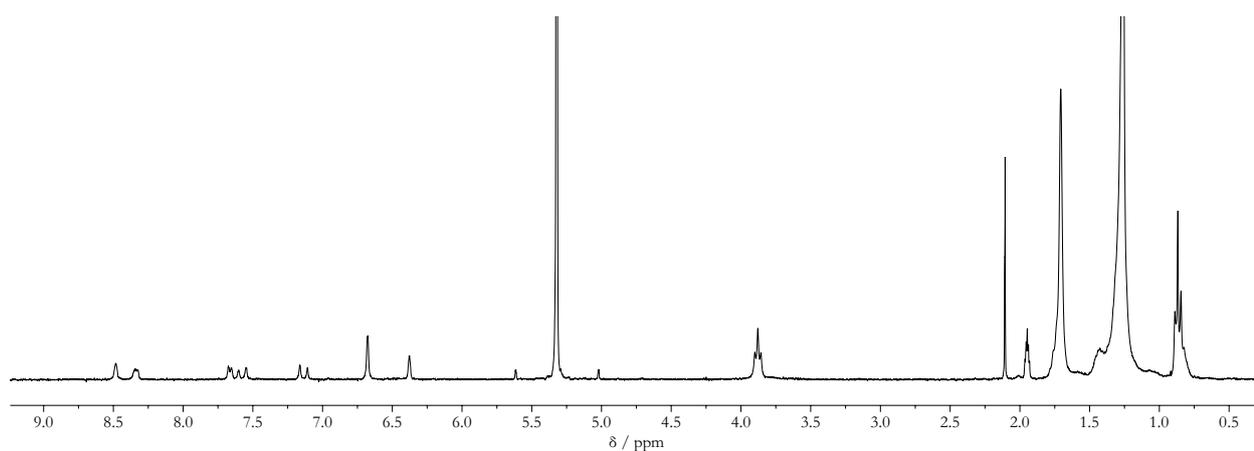


Abbildung E.81: ¹H NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von **44**.

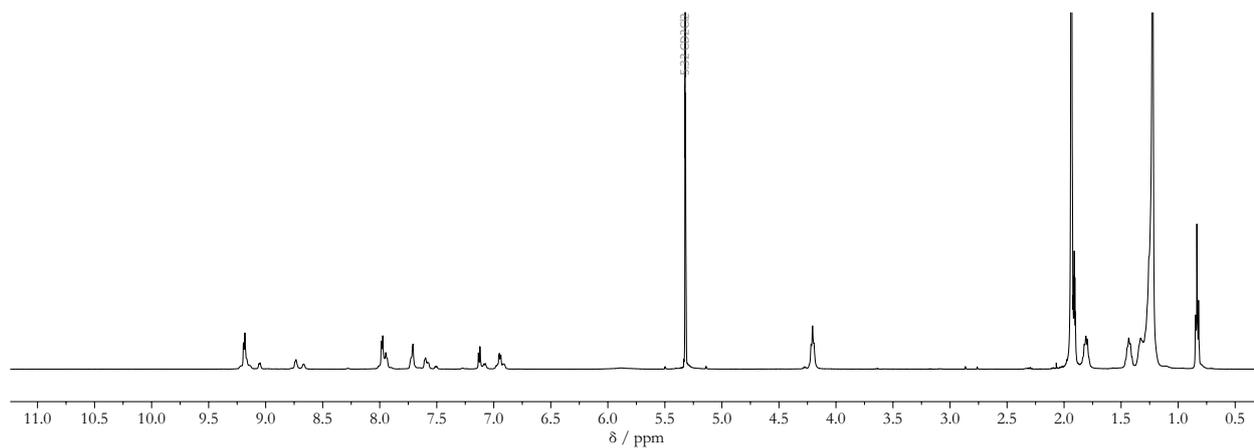


Abbildung E.82: ¹H NMR-Spektrum (499 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von **22**.

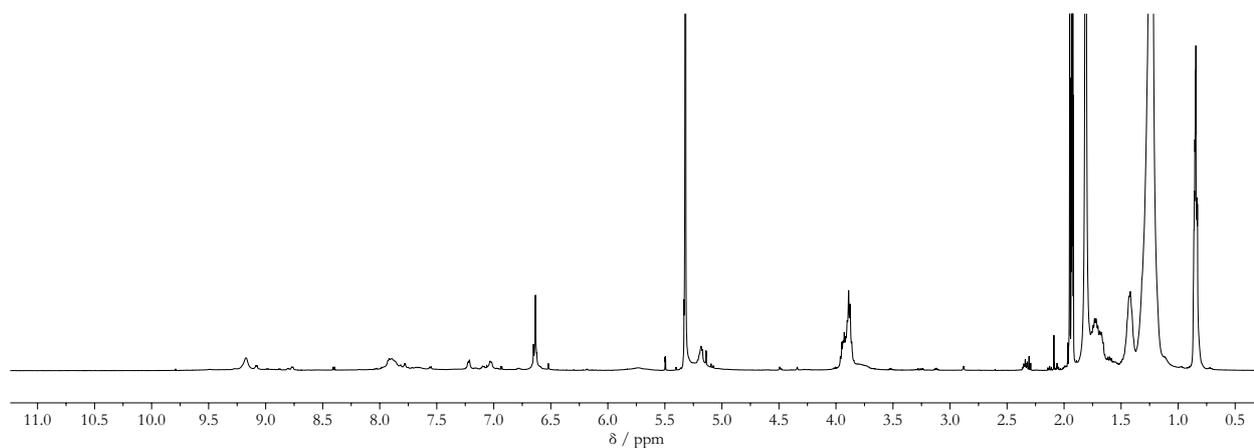


Abbildung E.83: ¹H NMR-Spektrum (499 MHz, CD₂Cl₂/CD₃CN, 298 K) von **45**.

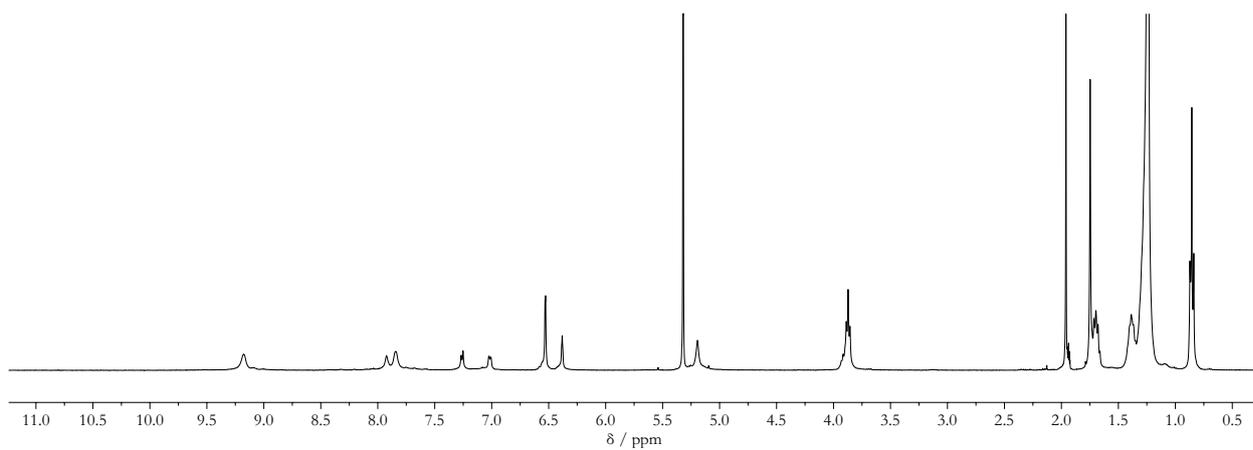


Abbildung E.84: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **46**.

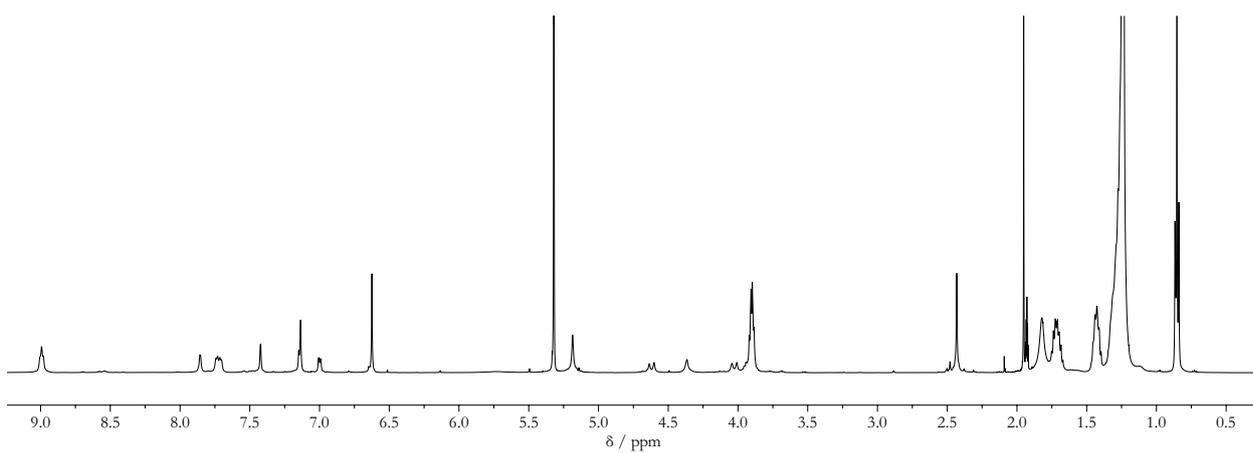


Abbildung E.85: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K) von **47**.

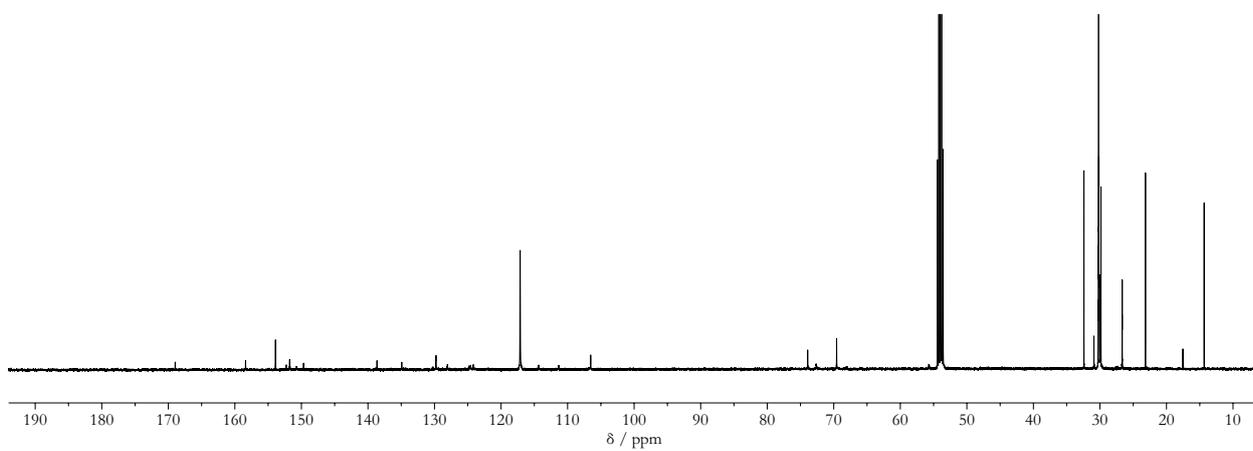


Abbildung E.86: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K) von **47**.

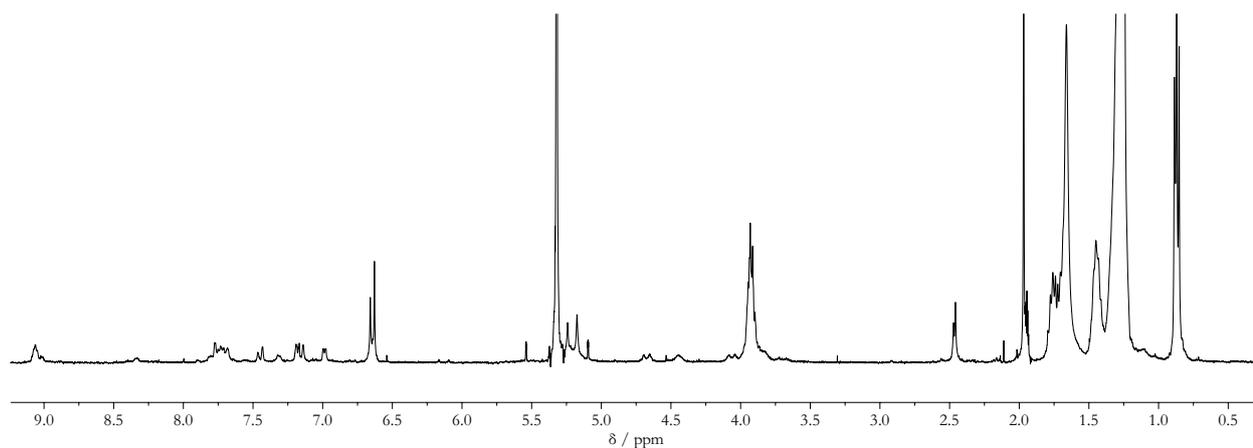


Abbildung E.87: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K) von **48**.

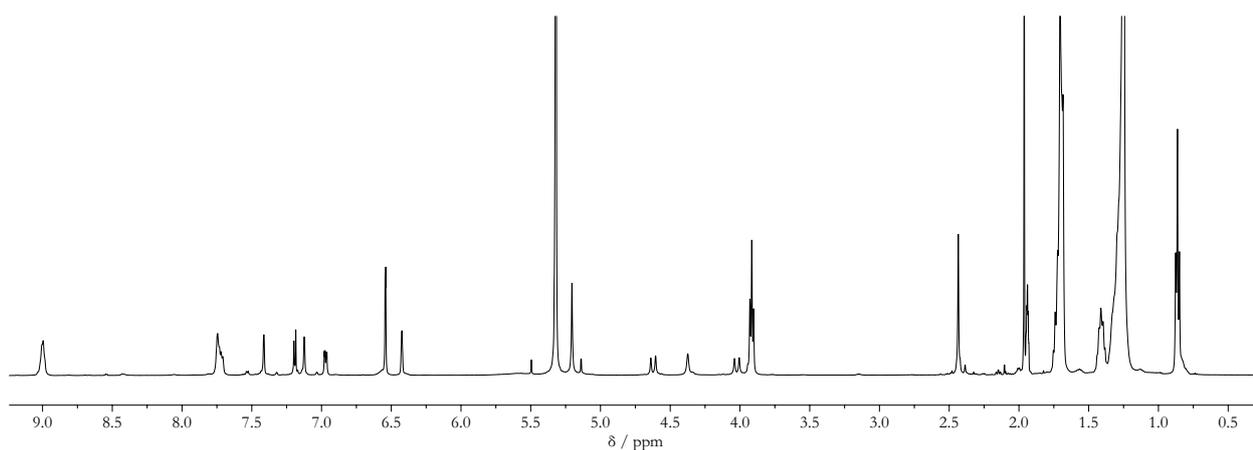


Abbildung E.88: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K) von **49**.

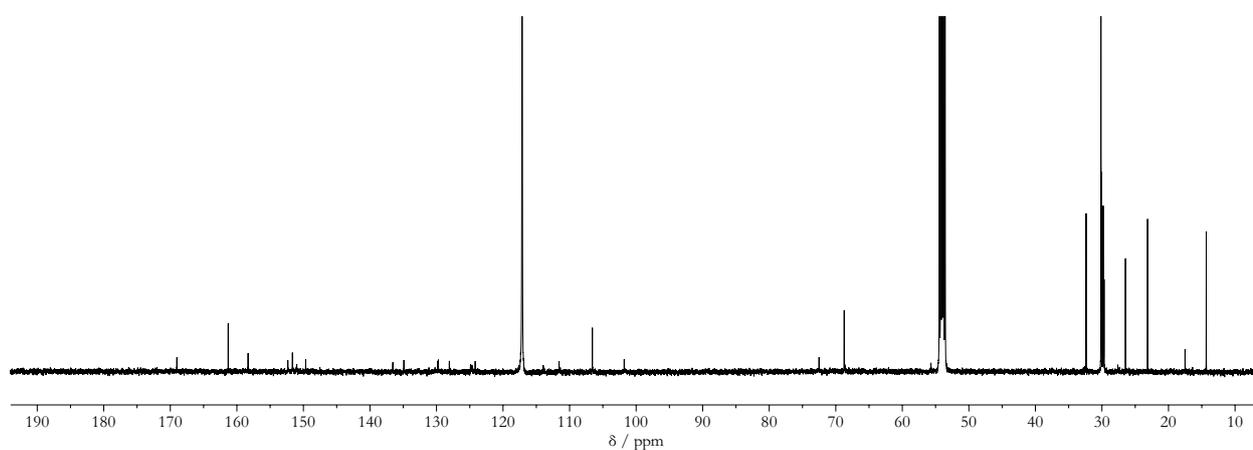


Abbildung E.89: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K) von **49**.

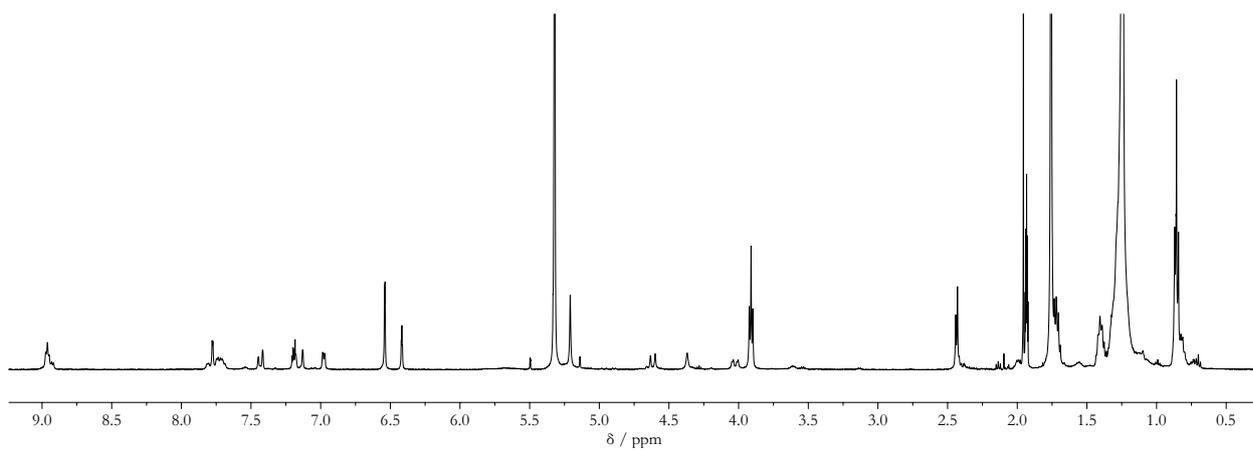


Abbildung E.90: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$, 298 K) von **50**.

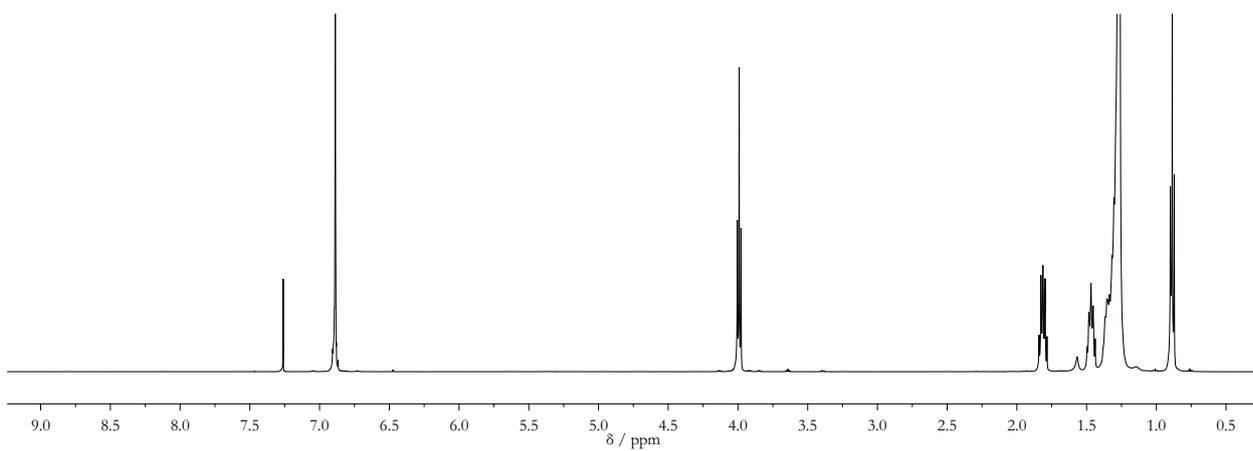


Abbildung E.91: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **51**.

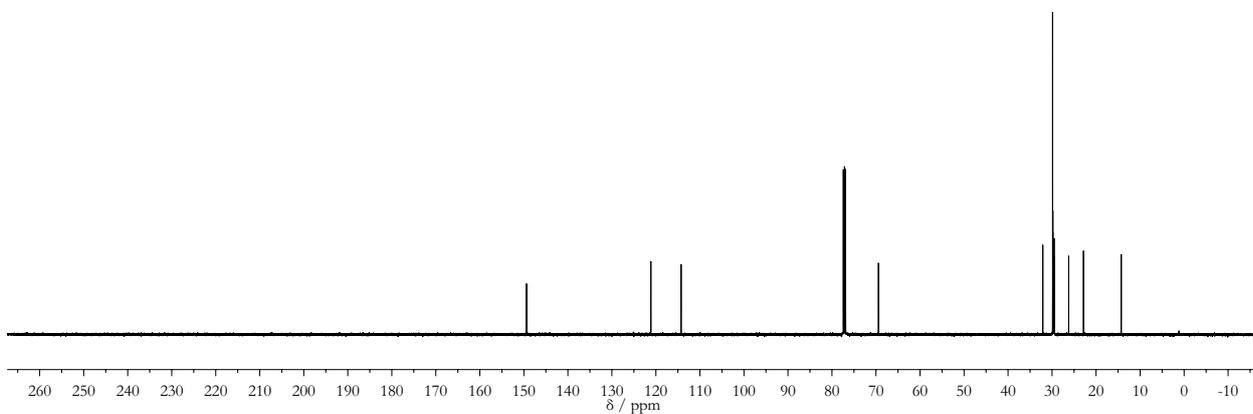


Abbildung E.92: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **51**.

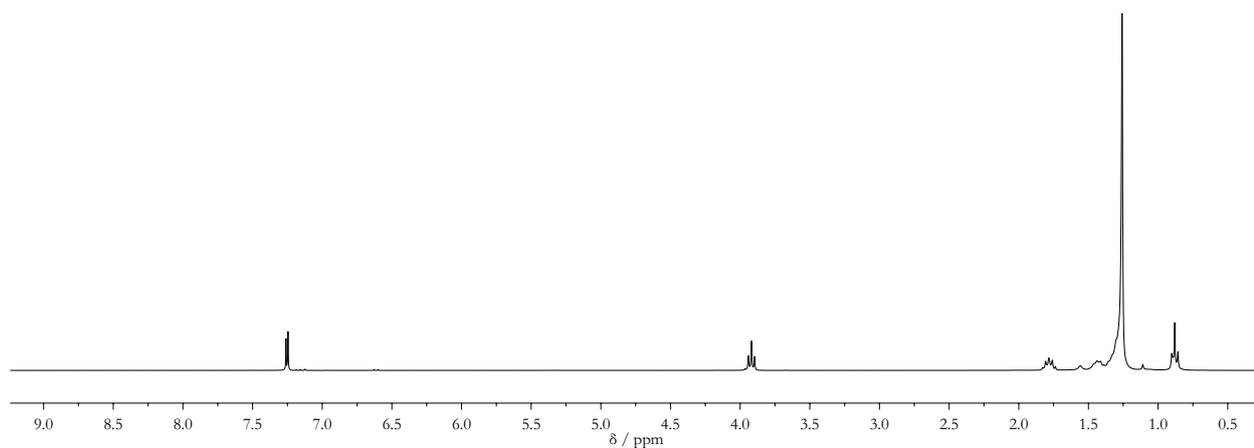


Abbildung E.93: ^1H NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **52**.

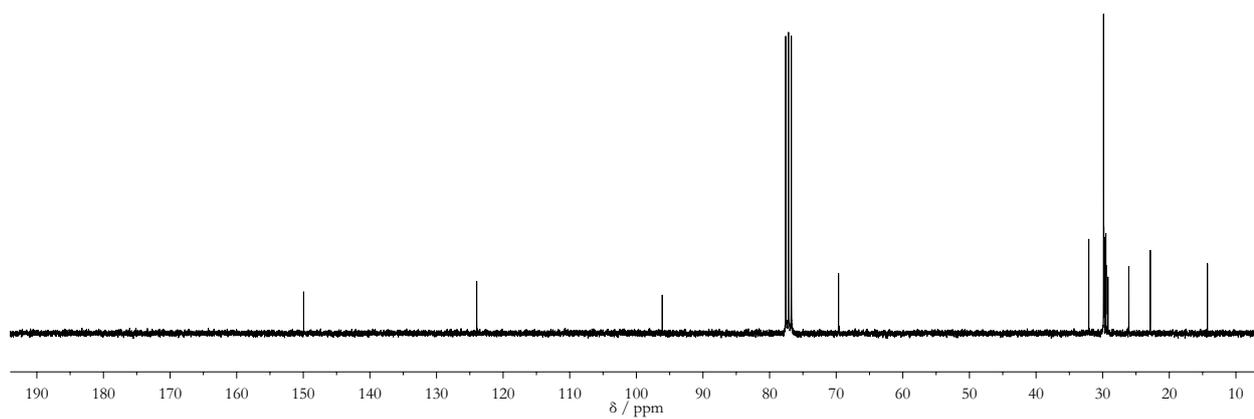


Abbildung E.94: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **52**.

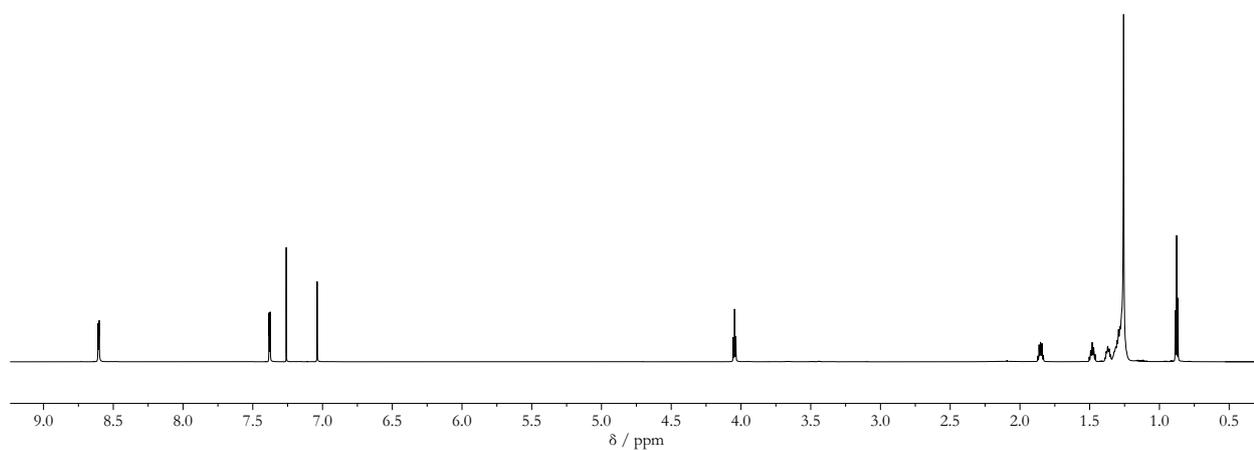


Abbildung E.95: ^1H NMR-Spektrum (700 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **53**.

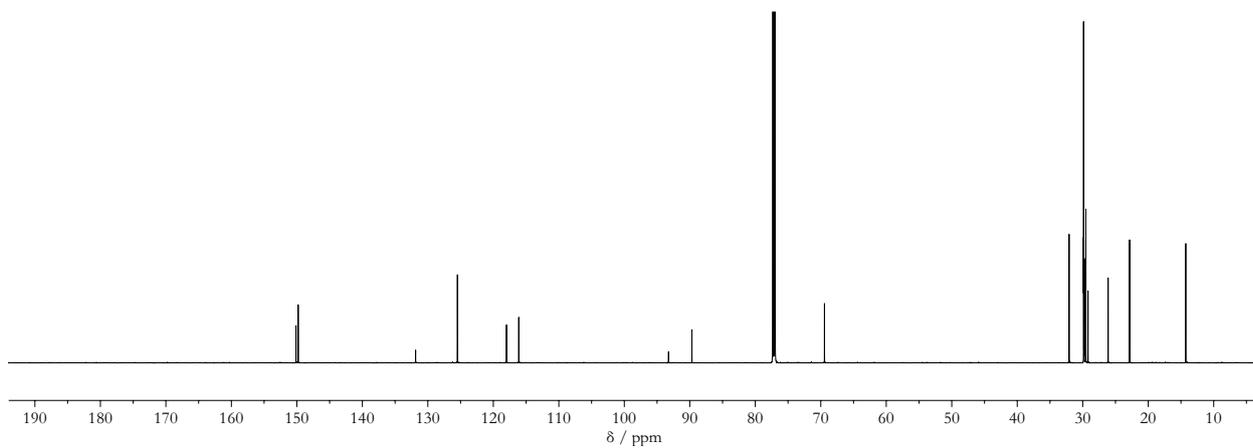


Abbildung E.96: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (176 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **53**.

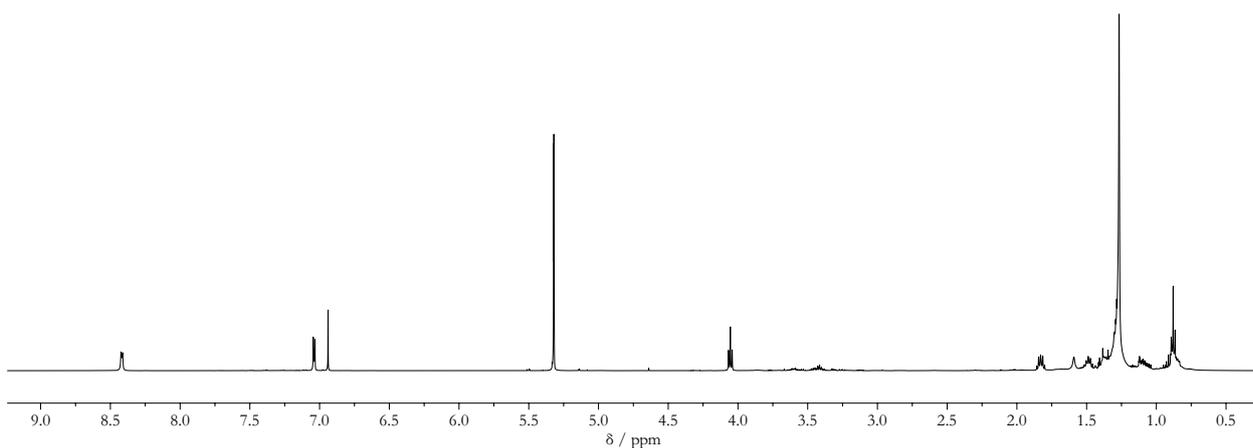


Abbildung E.97: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **57**.

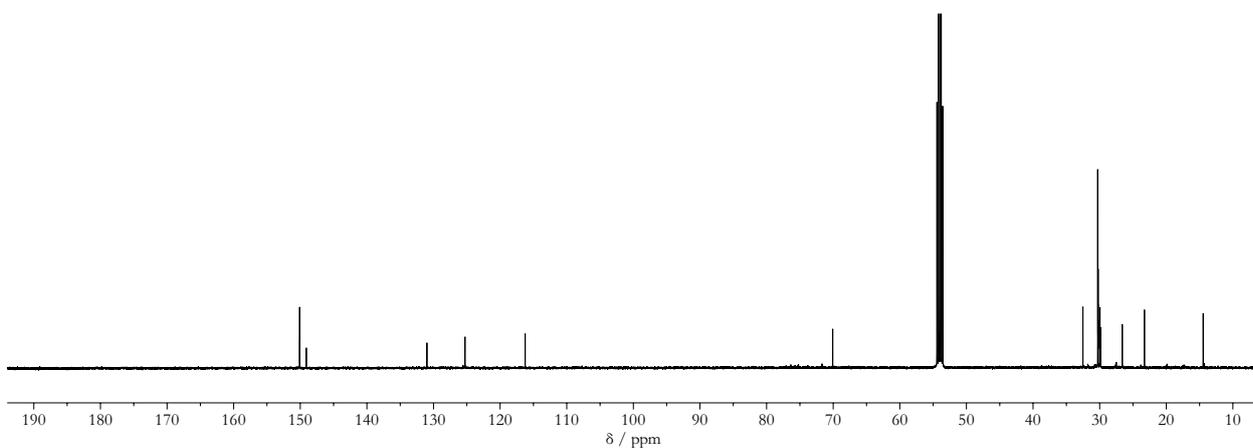


Abbildung E.98: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (124 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **57**.

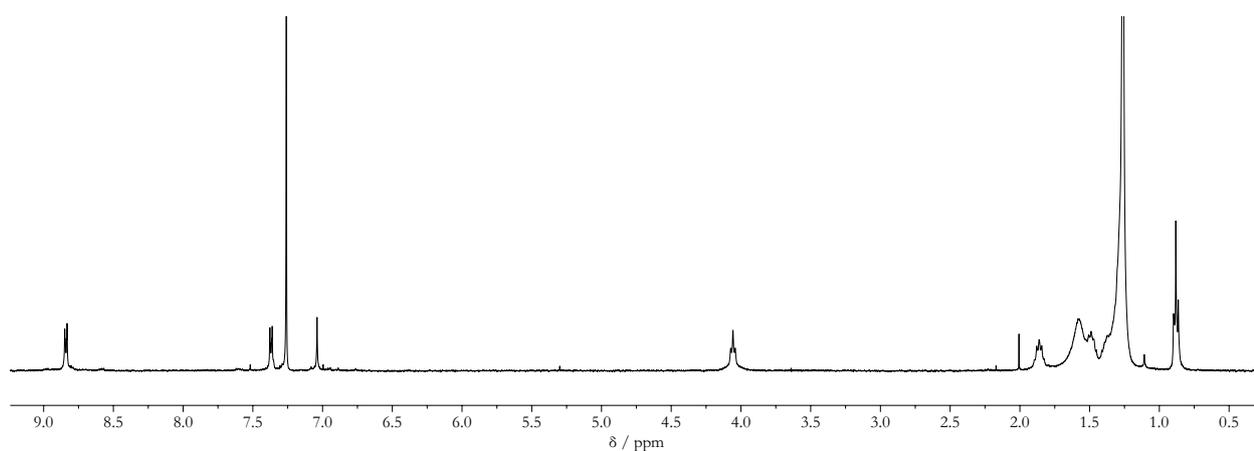


Abbildung E.99: ¹H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, 298 K) von **56**.

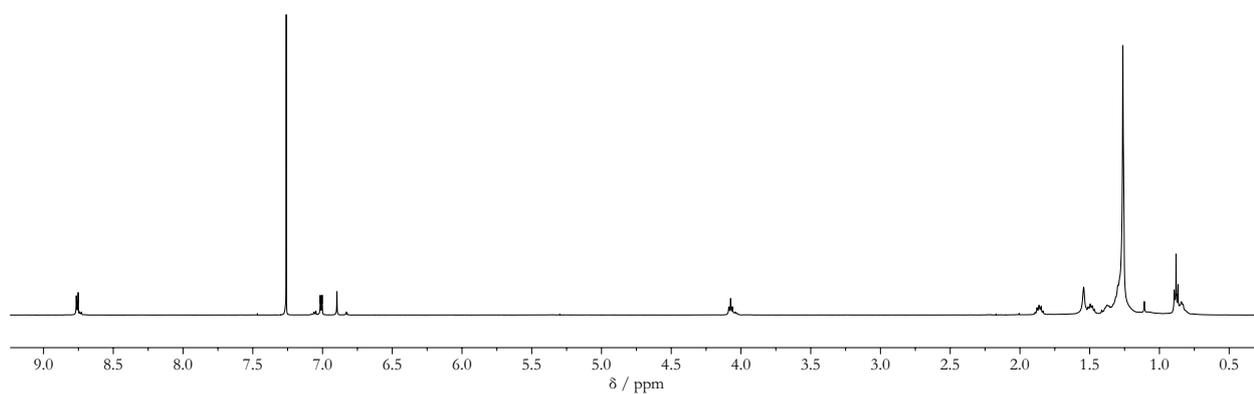


Abbildung E.100: ¹H NMR-Spektrum (499 MHz, CDCl₃, 298 K) von **58**.

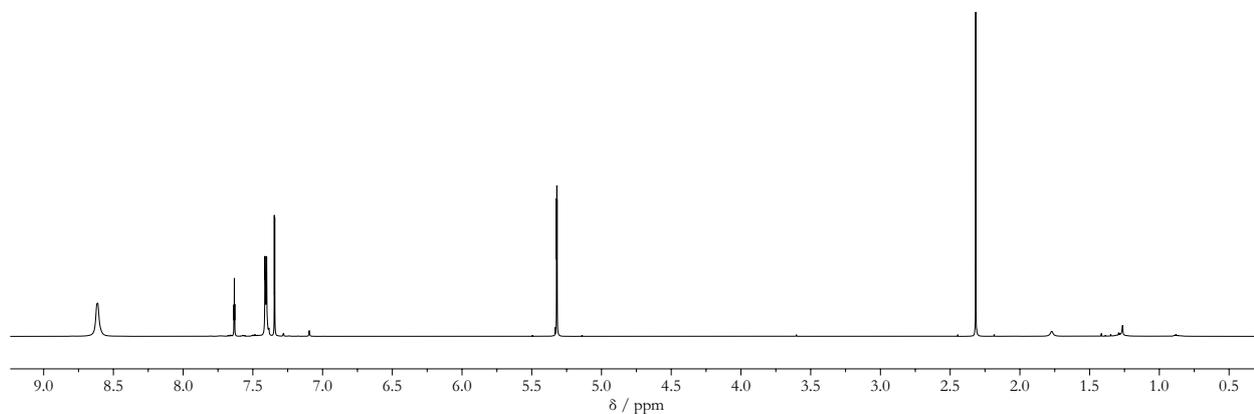


Abbildung E.101: ¹H NMR-Spektrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) von **62**.

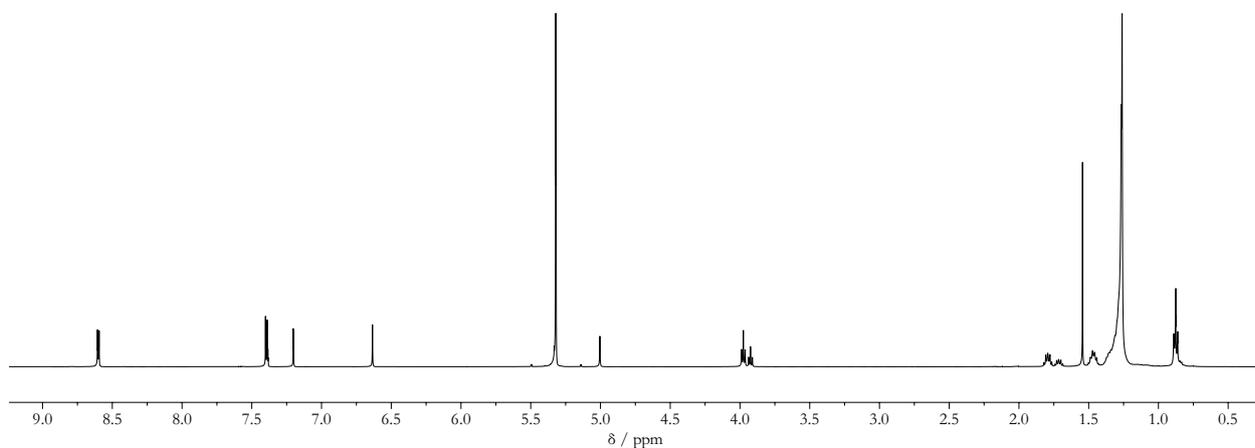


Abbildung E.102: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **59**.

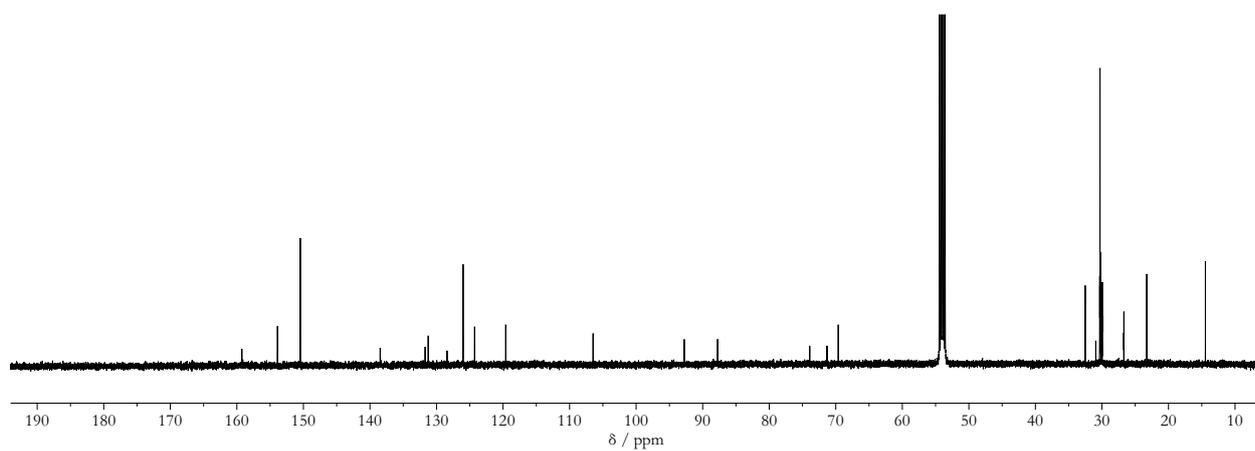


Abbildung E.103: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **59**.

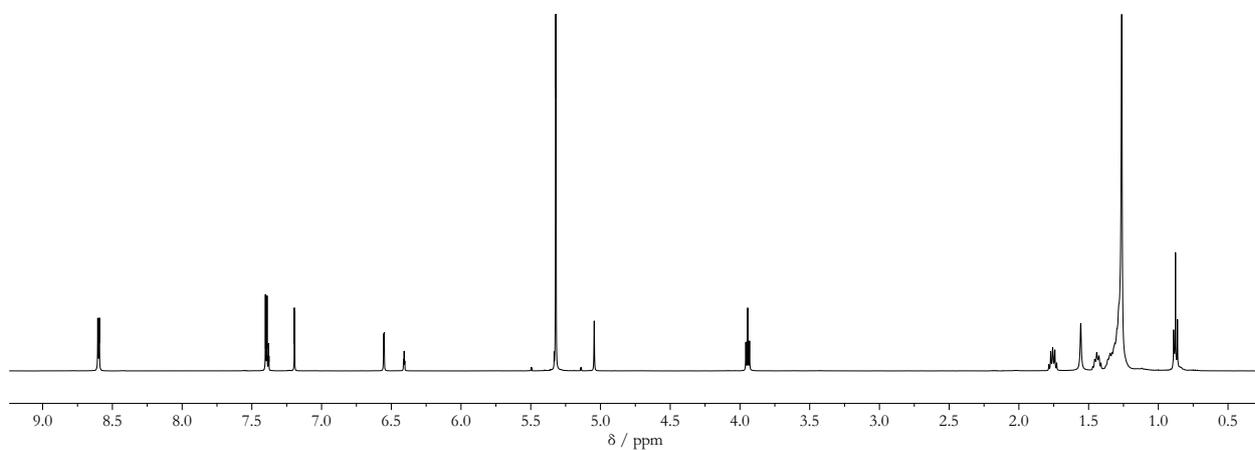


Abbildung E.104: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **60**.

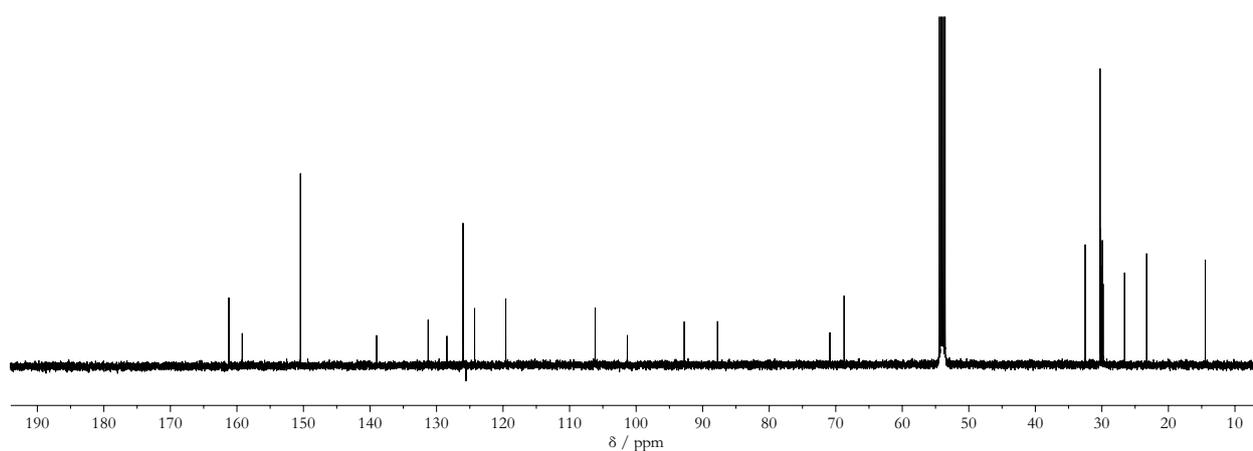


Abbildung E.105: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **60**.

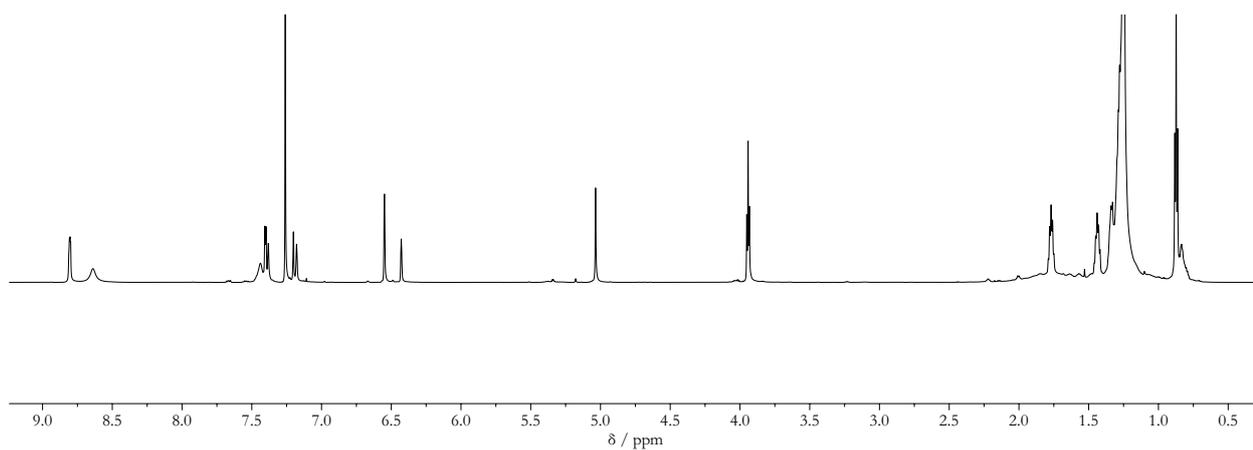


Abbildung E.106: ^1H NMR-Spektrum (700 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **64**.

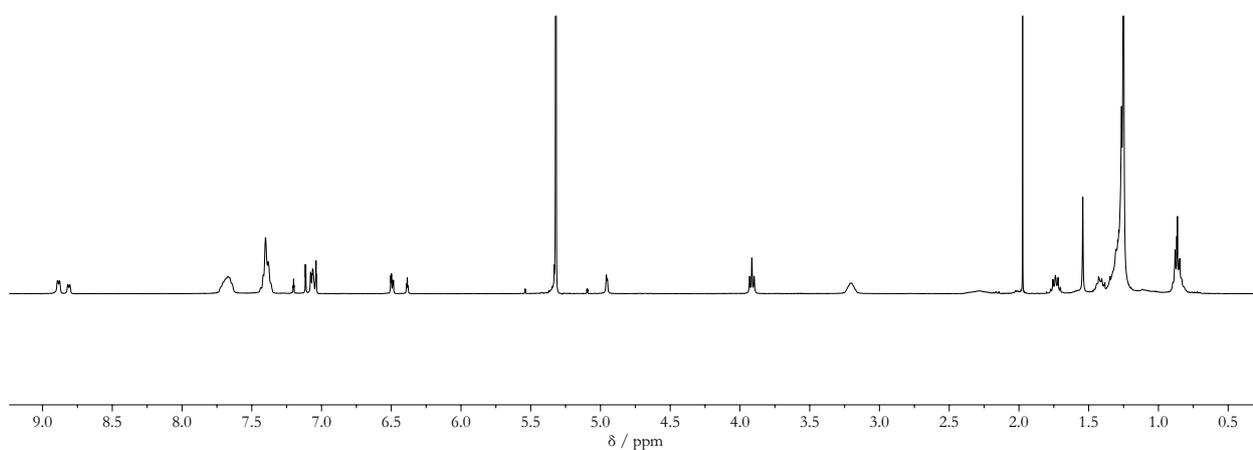


Abbildung E.107: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **65**.

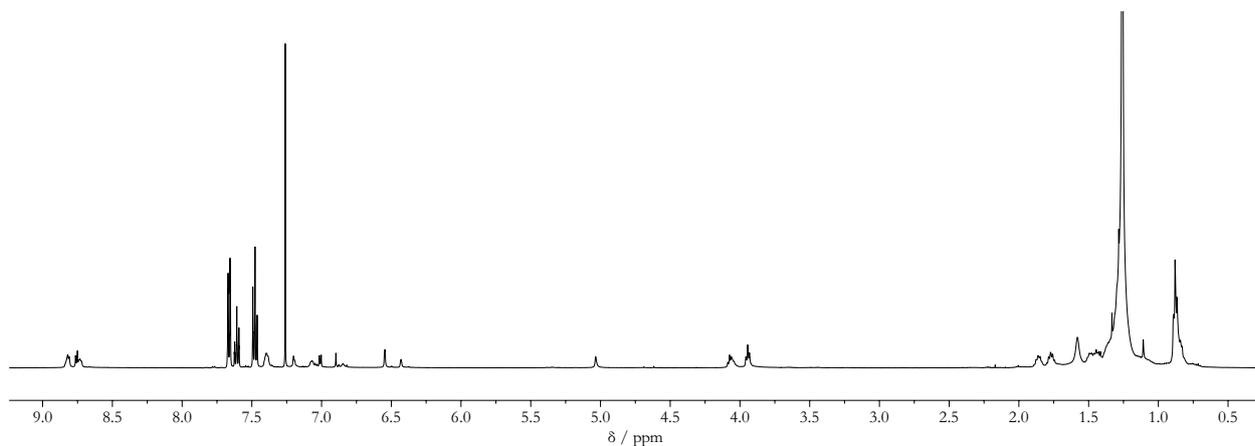


Abbildung E.108: ¹H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) von **66**.

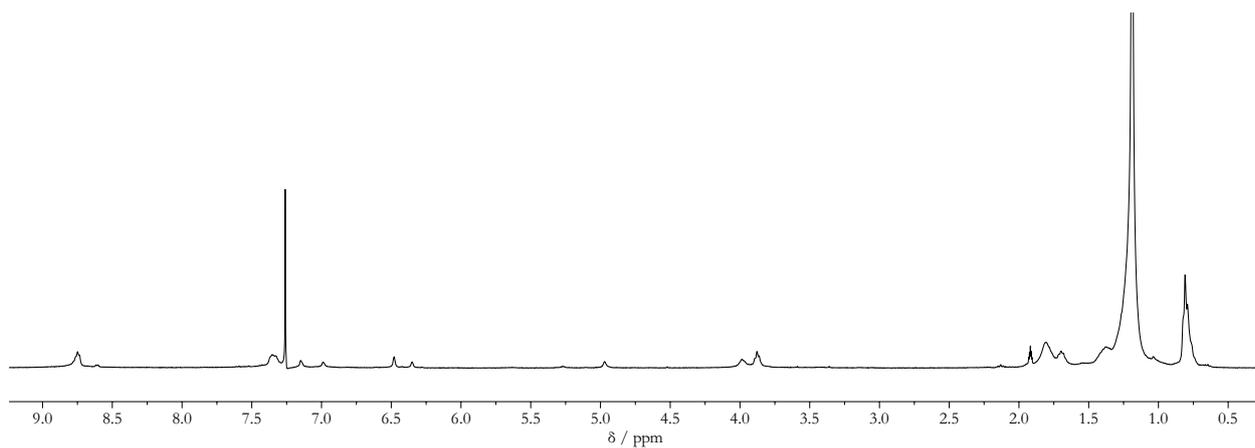


Abbildung E.109: ¹H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, 298 K) von **67**.

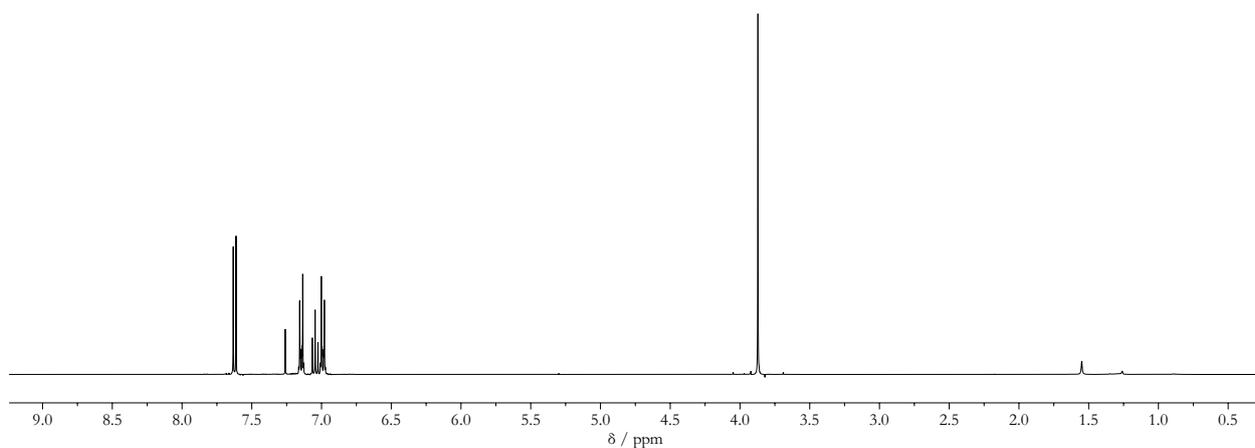


Abbildung E.110: ¹H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, 298 K) von **69**.

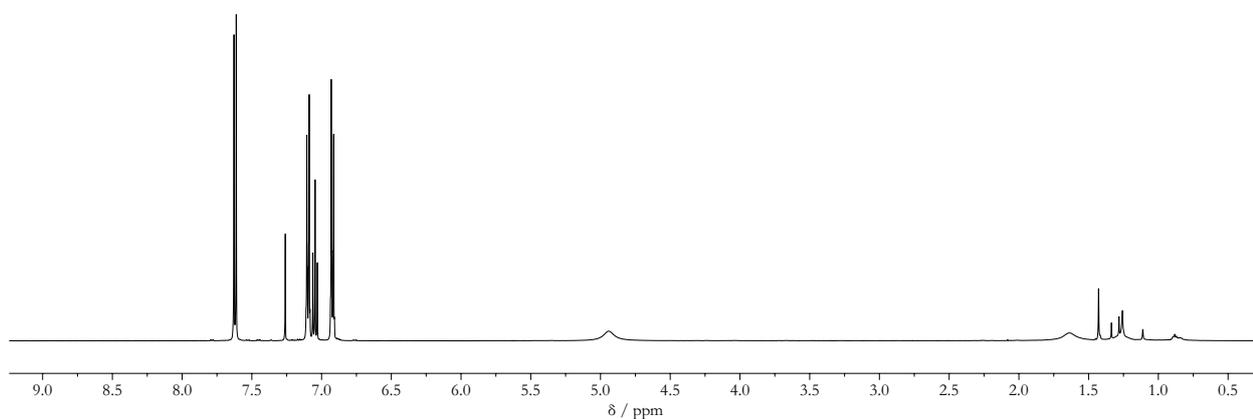


Abbildung E.111: ^1H NMR-Spektrum (499 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **70**.

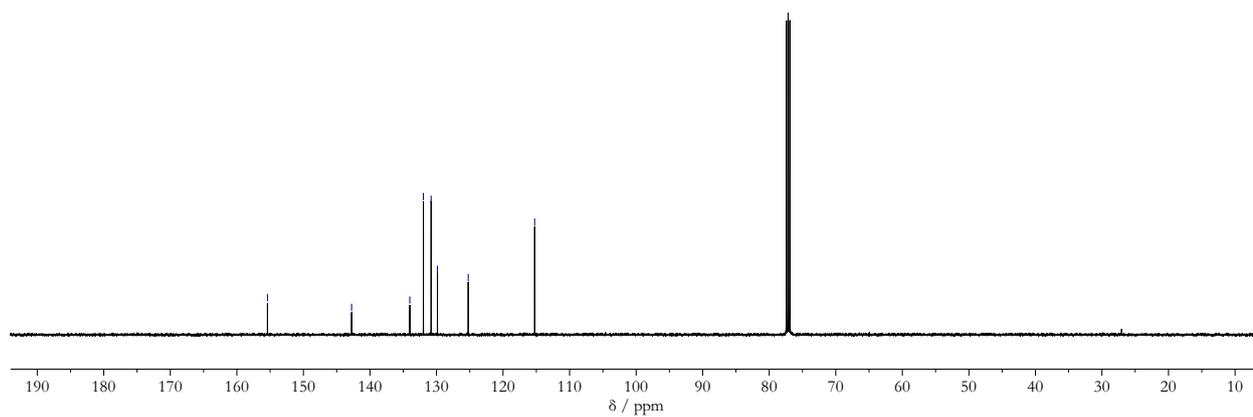


Abbildung E.112: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **70**.

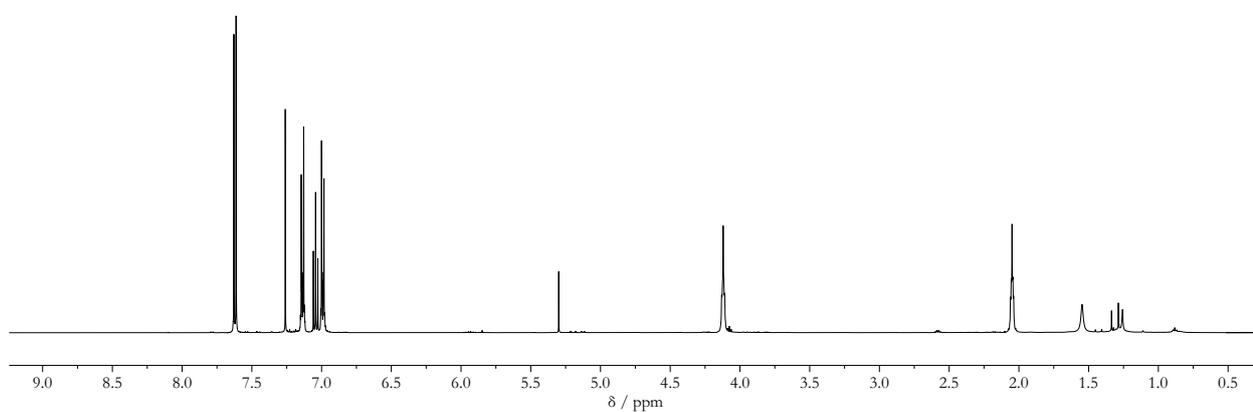


Abbildung E.113: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **71**.

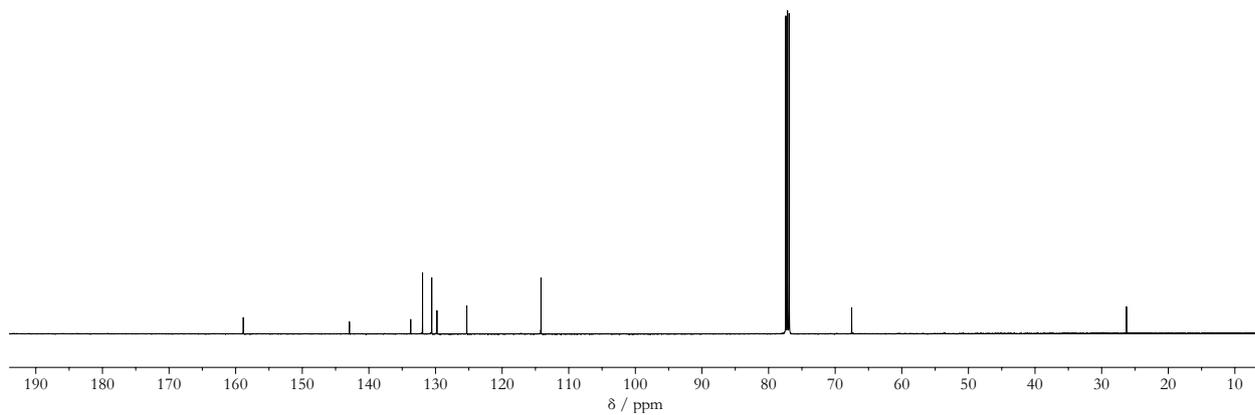


Abbildung E.114: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **71**.

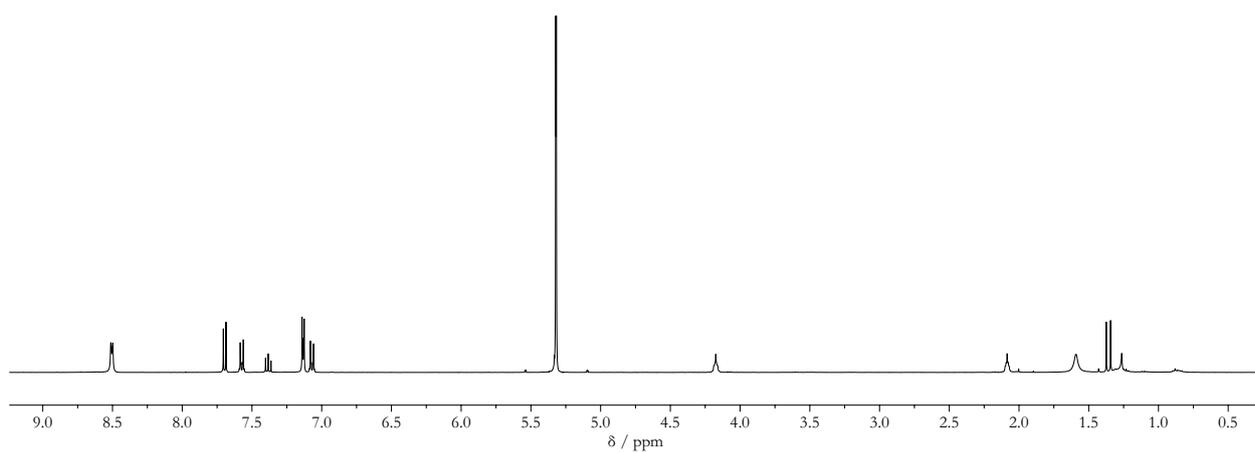


Abbildung E.115: ^1H NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **72**.

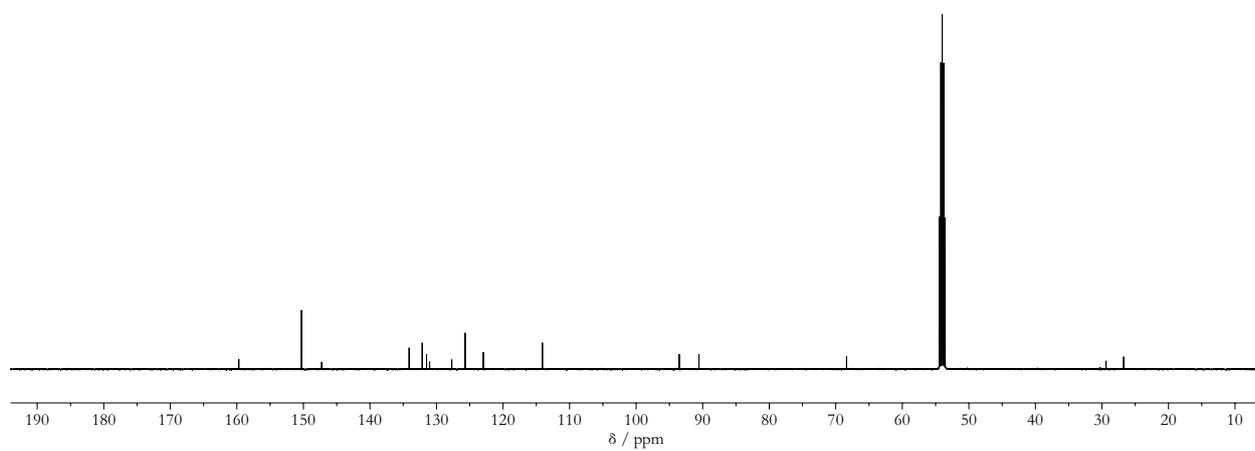


Abbildung E.116: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **72**.

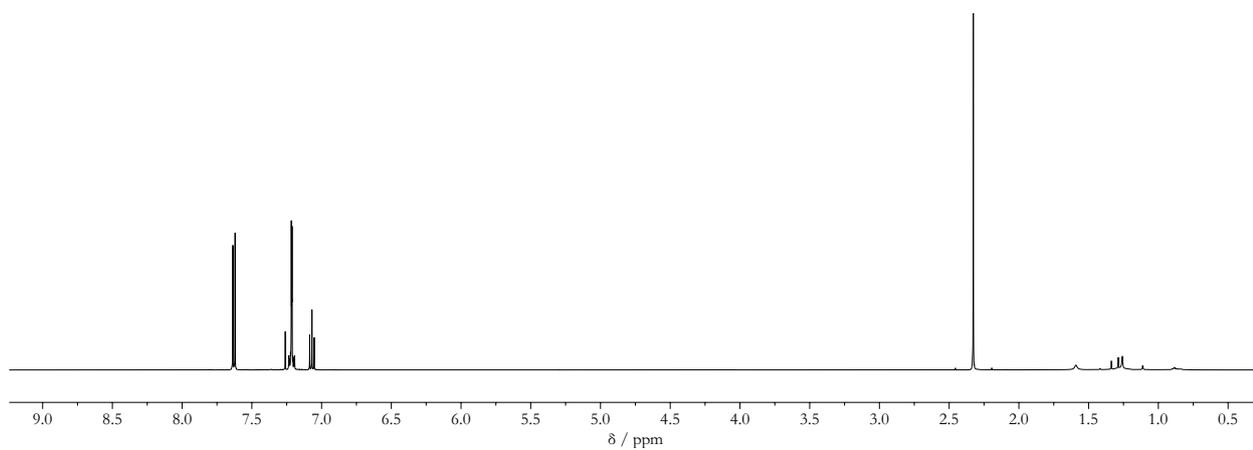


Abbildung E.117: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **73**.

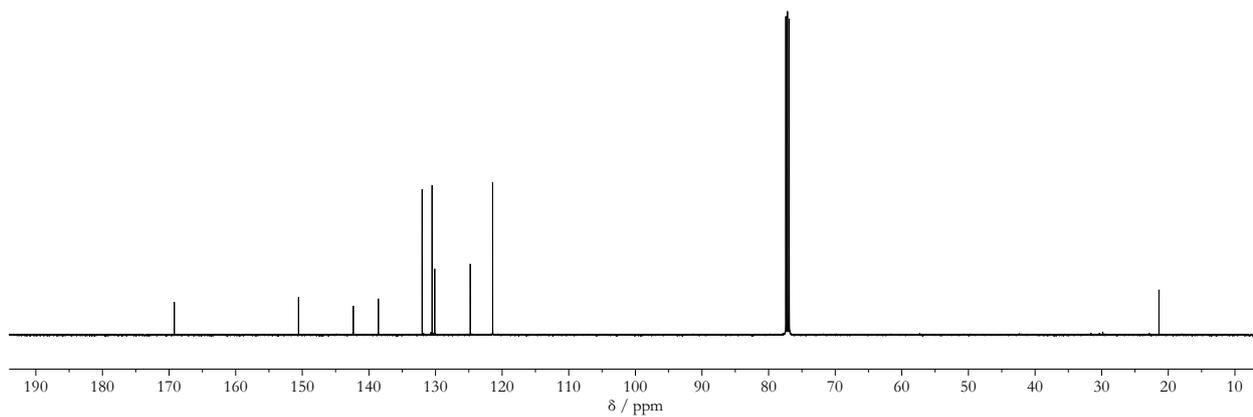


Abbildung E.118: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **73**.

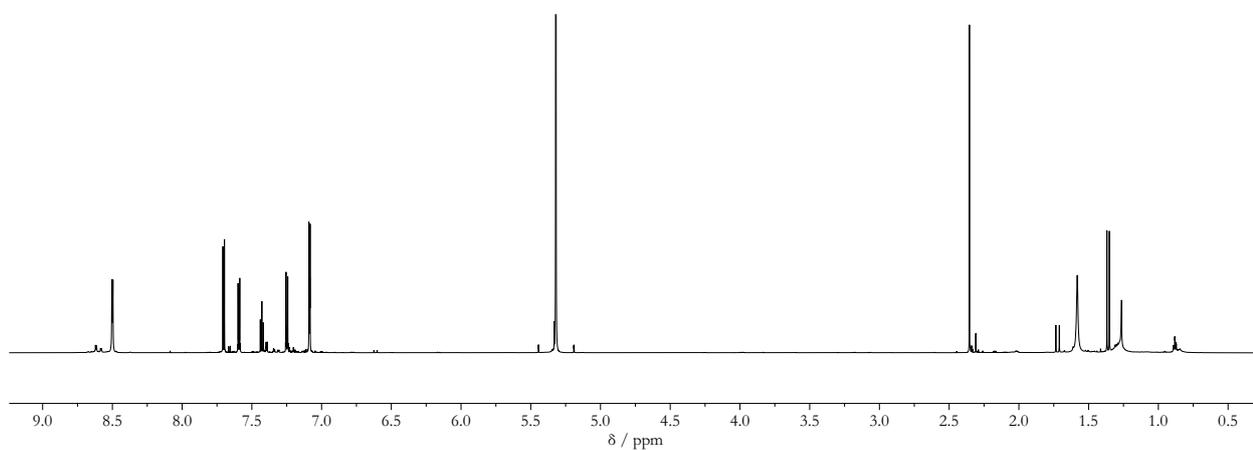


Abbildung E.119: ^1H NMR-Spektrum (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **74**.

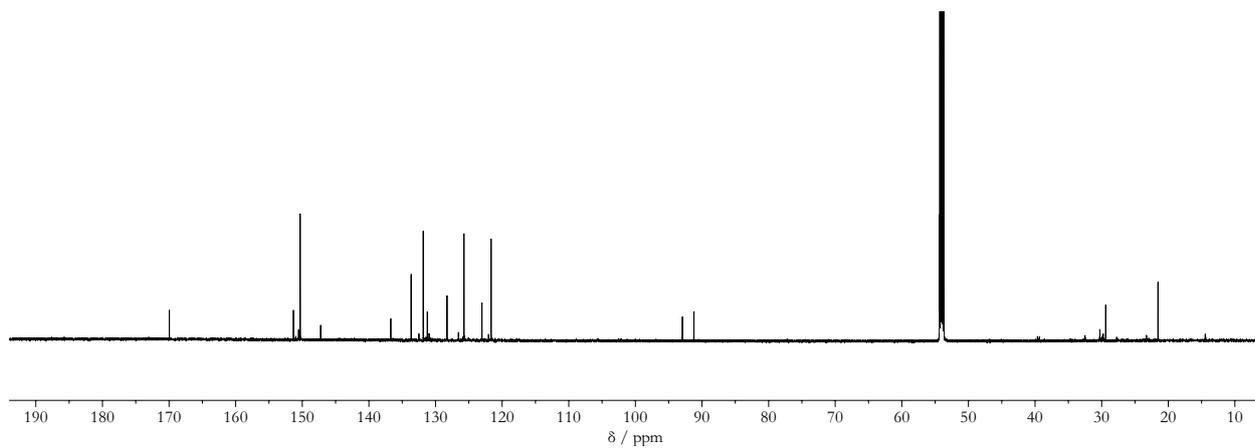


Abbildung E.120: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **74**.

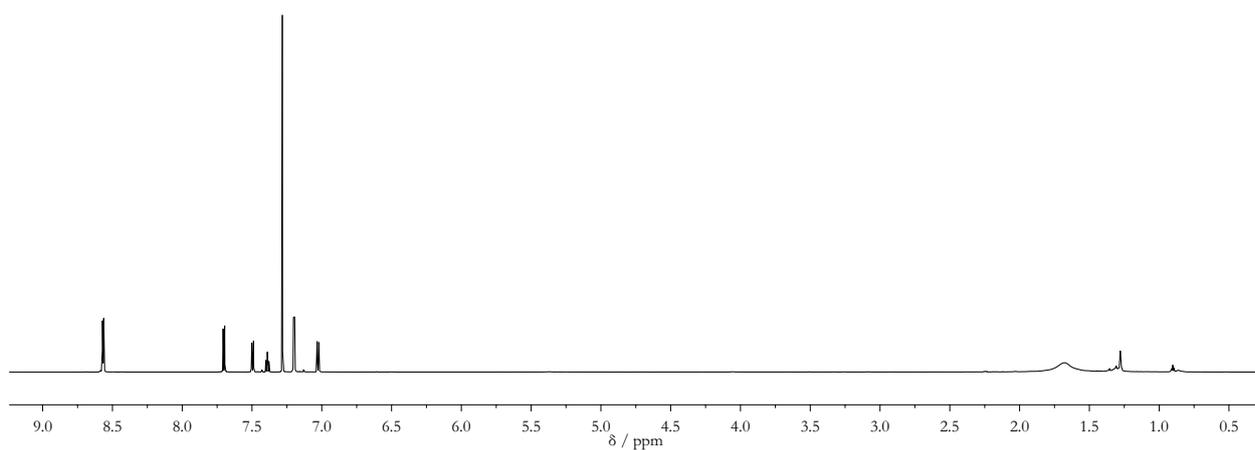


Abbildung E.121: ^1H NMR-Spektrum (700 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **75**.

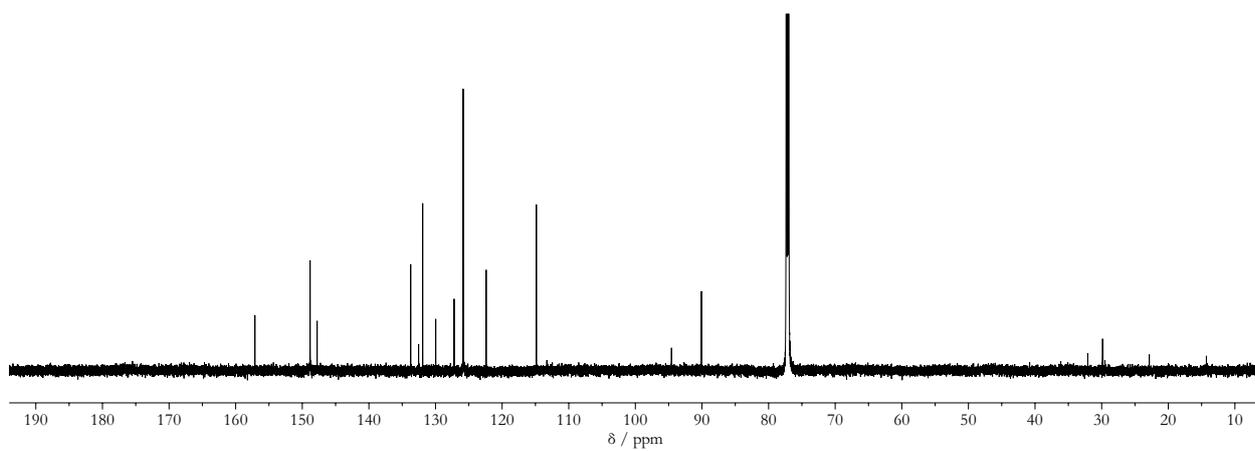


Abbildung E.122: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (176 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **75**.

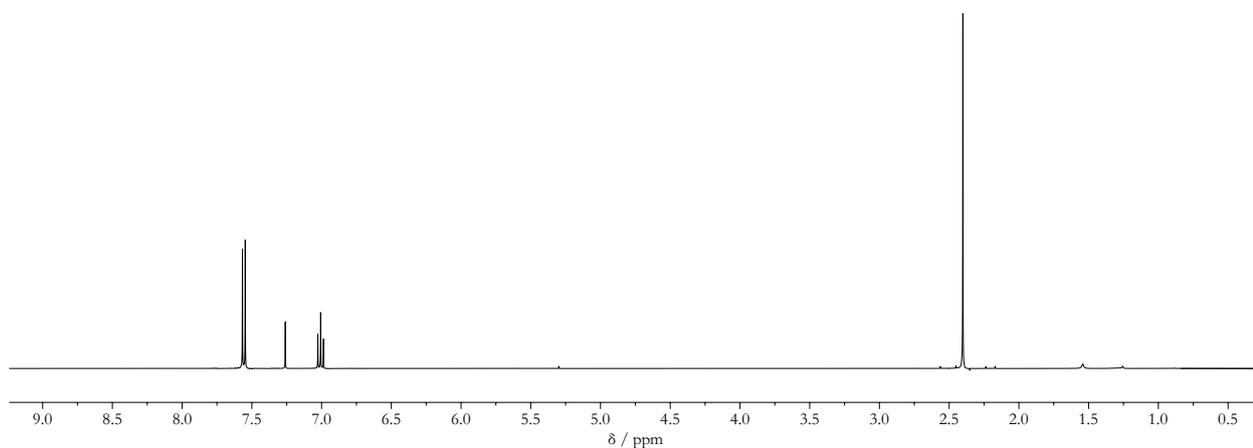


Abbildung E.123: ¹H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, 298 K) von **76**.

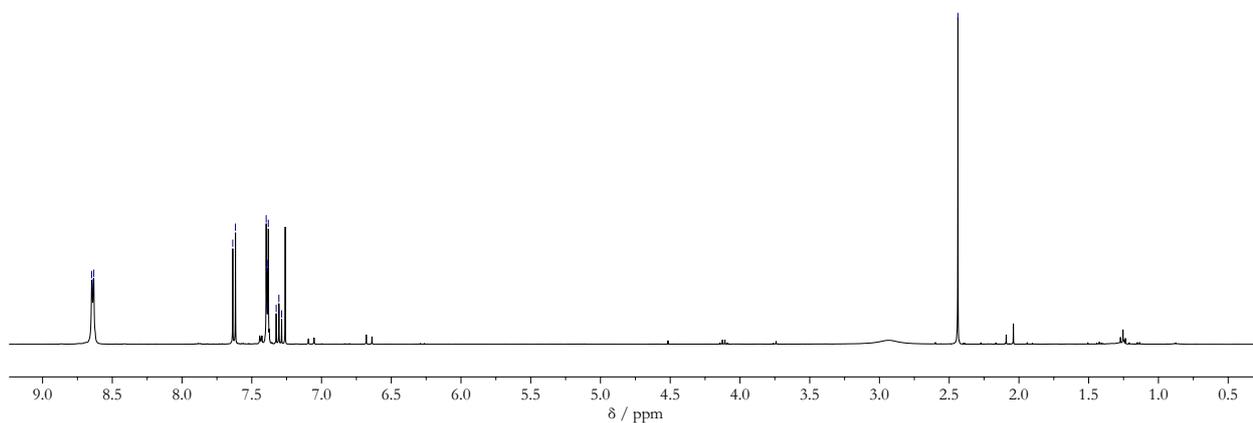


Abbildung E.124: ¹H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, 298 K) von **77** (gewünschtes Produkt).

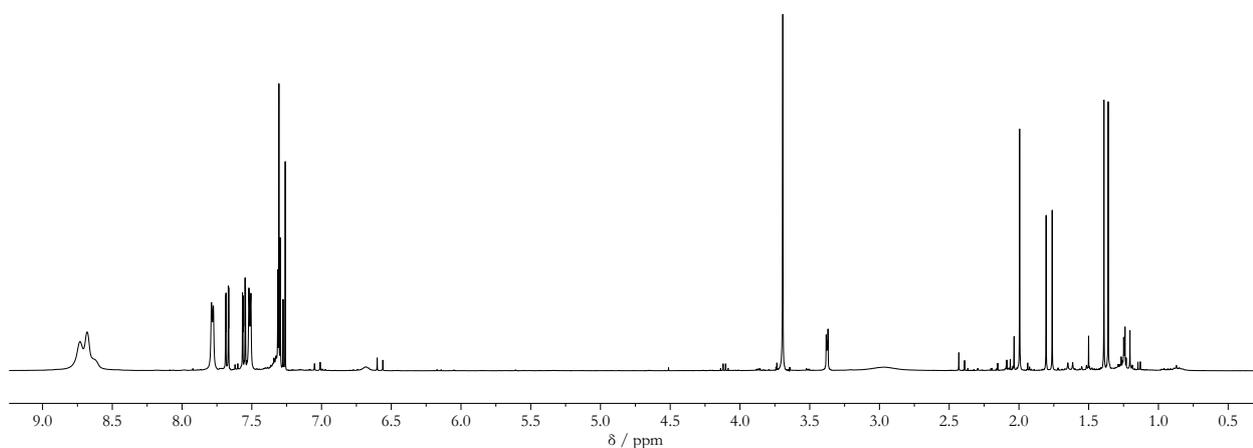


Abbildung E.125: ¹H NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, 298 K) von **77** (Zyklisierungsprodukt; aliphatischer Bereich nicht gereinigt).

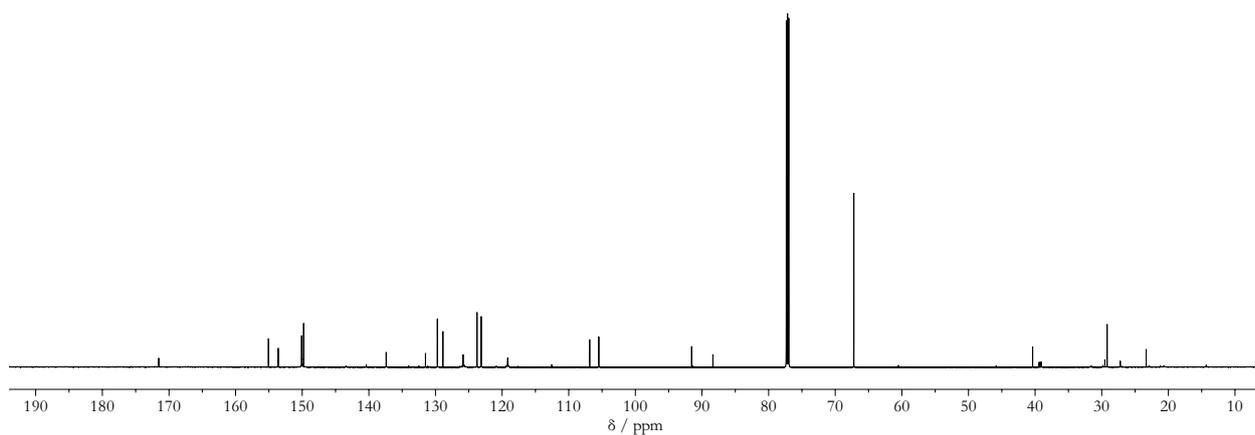


Abbildung E.126: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (176 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **77** (Zyklisierungsprodukt; aliphatischer Bereich nicht gereinigt).

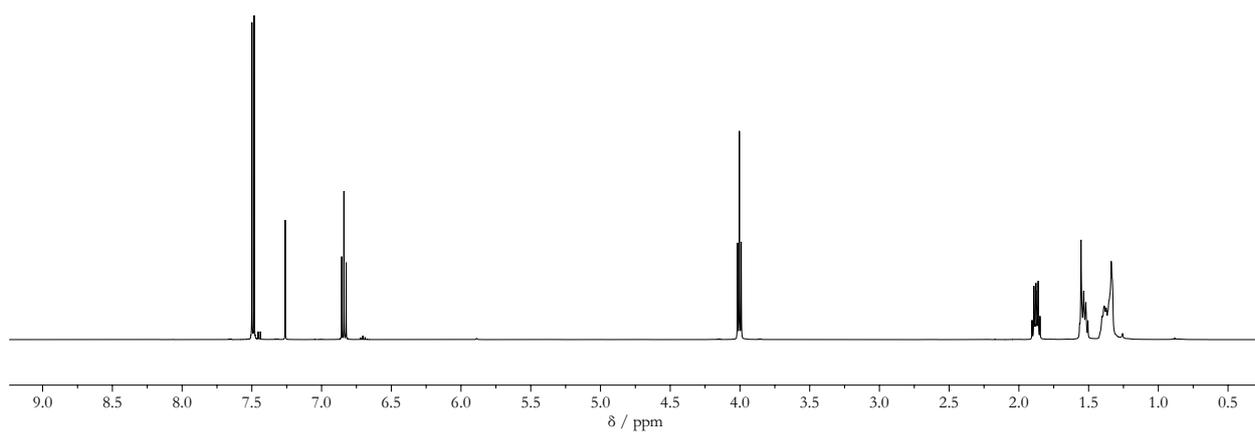


Abbildung E.127: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **79**.

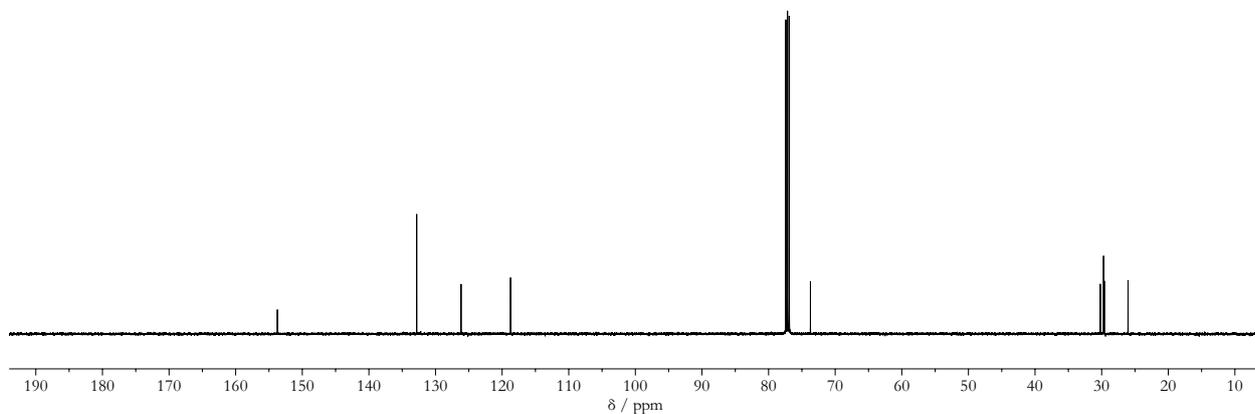


Abbildung E.128: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **79**.

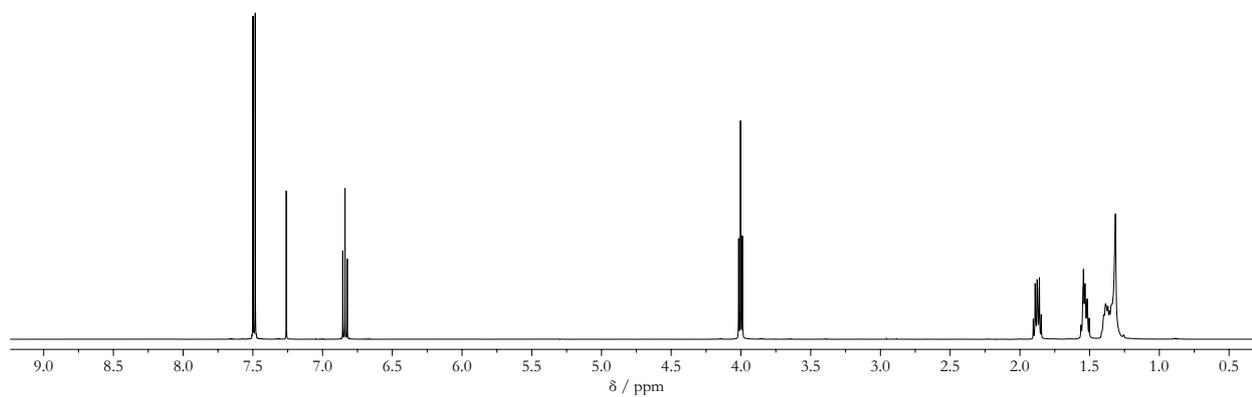


Abbildung E.129: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **80**.

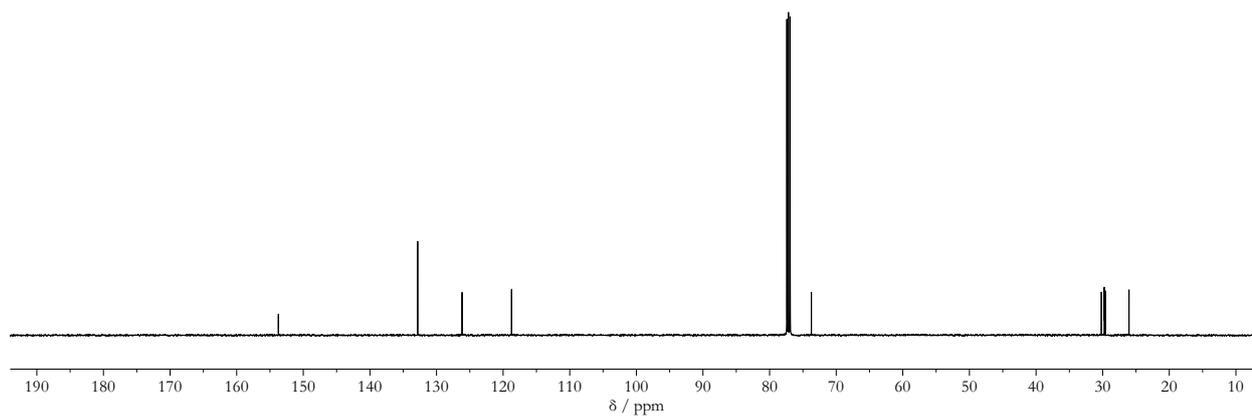


Abbildung E.130: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) von **80**.

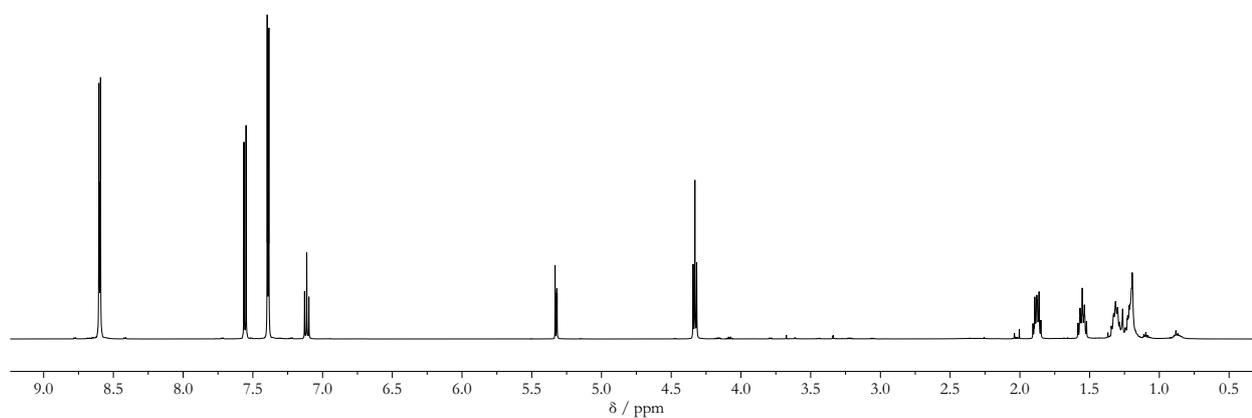


Abbildung E.131: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **81**.

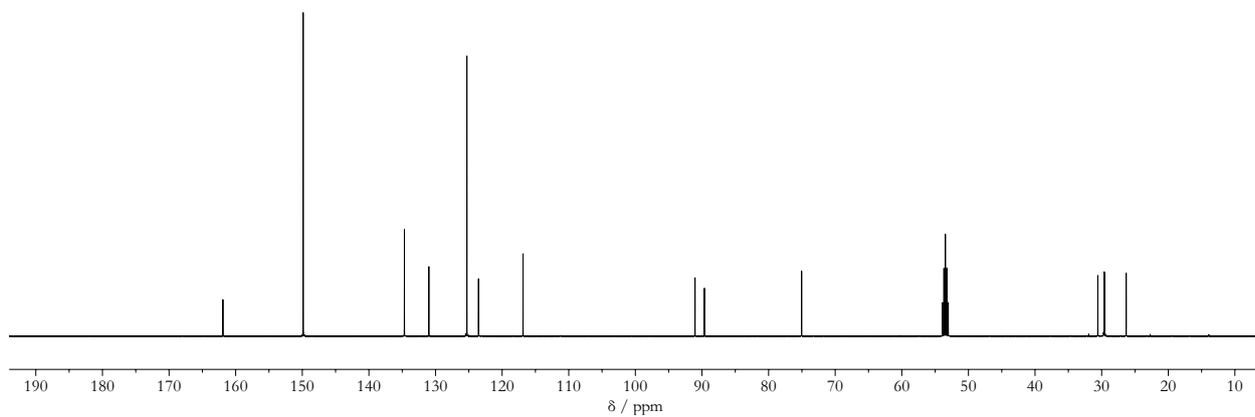


Abbildung E.132: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (125 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **81**.

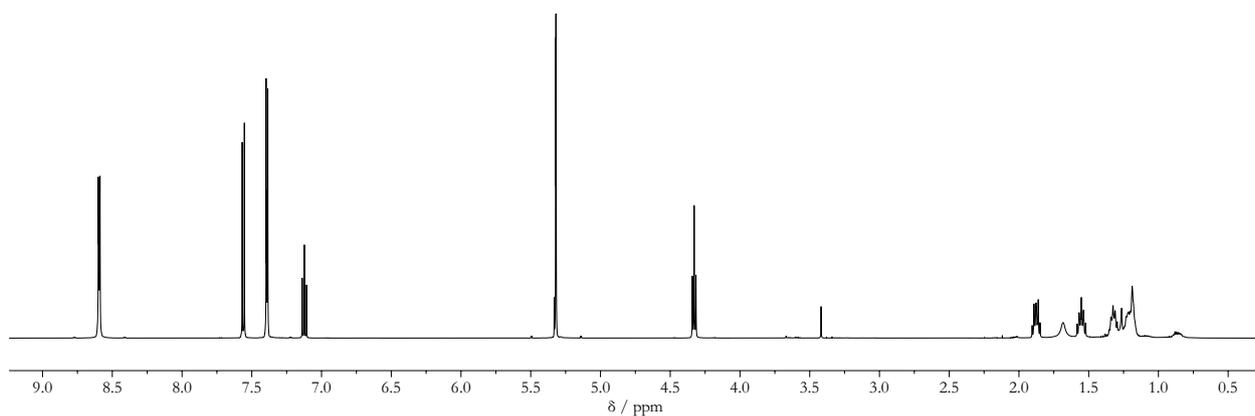


Abbildung E.133: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **82**.

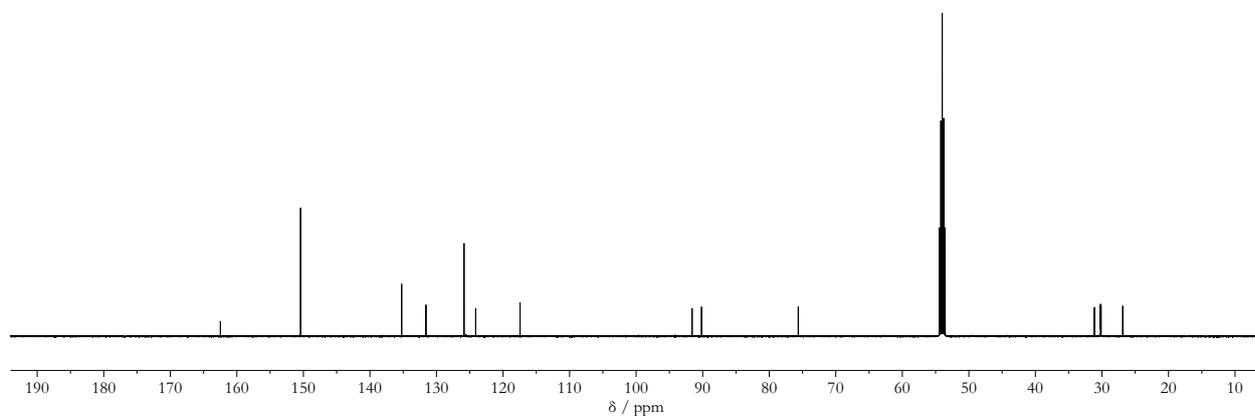


Abbildung E.134: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (125 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) von **82**.