

**Synthese neuer 2D- und 3D-Suprastrukturen zur Untersuchung
der Selbstassemblierung auf HOPG-Oberflächen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Nils Denzer

aus Haan

Bonn, 2025

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

Gutachter*in / Betreuer*in: *Prof. Dr. Sigurd Höger*

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

Tag der Promotion: 06.03.2026

Erscheinungsjahr: 2026

Die vorliegende Arbeit wurde am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* in der Zeit von Oktober 2019 bis September 2025 unter der Leitung von *Prof. Dr. Sigurd Höger* angefertigt.

Danksagung

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger herzlich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, das mir entgegengebrachte Vertrauen, die fachliche Unterstützung sowie für die Freiheit bei der Bearbeitung der Themen danken. Ebenso möchte ich mich für die Gelegenheit zur Teilnahme an internationalen und nationalen Konferenzen bedanken. Hierbei danke ich zudem der BIGS-Chemistry und der GDCh für die finanzielle Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Andreas Gansäuer danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und dem Interesse an meiner Forschung im Rahmen der BIGS-Chemistry. Außerdem haben mir die guten Gespräche über alle Neuigkeiten in Bezug auf die erste und zweite Mannschaft des Bonner SC im besonderen Maße gefallen.

Zudem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Bredow und Herrn PD Dr. Gregor Hagelüken für die Übernahme der weiteren Gutachten und der Teilnahme an der Prüfungskommission bedanken.

Vielen Dank an die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Zentralanalytik für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren. Ein weiterer Dank geht an Dr. Gregor Schnakenburg und Charlotte Rödde für das Vermessen der Kristalle sowie für die Bestimmung der Kristallstrukturen. Ebenso danke ich den Teams der zentralen Chemikalienversorgung sowie der Werkstätten für die kompetente und zügige Hilfe bei sämtlichen Anliegen. Dr. Gabriele Richardt möchte ich für alles organisatorische wie der Bearbeitung der Arbeitsverträge und von Bestellungen danken.

Ein besonderer Dank gilt der Arbeitsgruppe um Herrn Dr. Stefan-Sven Jester für die STM-Untersuchungen meiner Moleküle. Insbesondere möchte ich David und Jakob für die STM-Bilder und die erstellten Modelle danken. Außerdem möchte ich mich bei meinen beiden Bacheloranten My Ngoc und Lukas für ihren Beitrag zu meiner Arbeit bedanken.

Ohne Ulrike Blank und Dr. Jochen Möllmann mit ihrer tatkräftigen Unterstützung rund um organisatorische Fragen wäre ein beschwerdefreier Laboralltag undenkbar gewesen. Ich möchte mich außerdem ganz herzlich für die super Gespräche bedanken, sei es beim Mittagessen oder während des Medizinerpraktikums. Ein ganz besonderer Dank geht ebenfalls an Ute Müller, die zu einem großen Teil an der guten Arbeitsatmosphäre beteiligt ist und immer dafür sorgt, dass man sich im Arbeitskreis zu jeder Zeit willkommen fühlt.

Flipper und Max danke ich für das Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit sowie den hilfreichen Verbesserungsvorschlägen und Anmerkungen. Außerdem möchte ich mich bei

Jonas und Andreas für das Bereitstellen aller wichtigen Informationen nach meiner Laborzeit bedanken. Ein großer Dank geht ebenfalls an Dirk und Laura, die mir das eigenständige Arbeiten im Labor während meiner Bachelor- und Masterarbeit vermittelt haben. Laura danke ich besonders für die super Zeit im 4. Stock sowie unseren ausführlichen Diskussionen.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises Höger möchte ich mich für die unvergesslichen Jahre in dieser Arbeitsgruppe bedanken. Neben der super Arbeitsatmosphäre und der Hilfsbereitschaft bei Problemen jeglicher Art, werden mir natürlich besonders unsere gemeinsame Teilnahme an Konferenzen und diverser Feierlichkeiten in Erinnerung bleiben.

Ich bin super stolz und unendlich dankbar für jede einzelne Freundschaft, die in dieser Zeit entstanden ist und auch außerhalb des Uni-Alltags gelebt wird.

Meiner Familie und Lina, die mich zu jeder Zeit und in jeglicher Hinsicht unterstützt haben um mir die Promotion zu ermöglichen, gilt mein außerordentlicher Dank.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neue 2D- und 3D-Suprastrukturen zur Untersuchung der Selbstassemblierung auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (*engl. highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG) synthetisiert.

Der erste Teil der Arbeit befasste sich mit der Synthese von zweidimensionalen X-förmigen Molekülen, welche aus einem C_2 -symmetrischen Phenylen-basierten Mittelbaustein und linearen Phenylen-Ethinylen (PE)-Stäbchen bestehen, die ihrerseits mit Alkoxyketten versehen und terminal mit einer CPD/PS-Gruppe geschützt sind. Die PE-Stäbchen wurden in *Sonogashira*-Reaktionen mit dem Mittelbaustein verknüpft, wobei zwei verschiedene Mittelbausteine und zwei unterschiedliche PE-Stäbchen mit verschiedenen Alkoxyketten (OC_3H_7 und OC_6H_{13}) Anwendung fanden. Die erhaltenen X-förmigen Zielmoleküle konnten vollständig charakterisiert und auf ihre optischen Eigenschaften untersucht werden. Die rastertunnelmikroskopischen (*engl. scanning tunneling microscopy*, STM) Untersuchungen zeigten, dass sich keine selbstassemblierten Monolagen auf der HOPG-Oberfläche ausgebildet hatten. Daher konnten keine geordneten 2D-Strukturen erhalten werden, was potentiell mit einer nicht ausreichenden Länge der Alkoxyketten erklärbar ist. Bei einer der Zielstrukturen adsorbierten jedoch einzelne Moleküle, welche sich mittels STM abbilden ließen.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte ein makrozyklisches Plattformmolekül mit molekularem Ständer, welches als Grundlage für die zukünftige 3D-Funktionalisierung von HOPG-Oberflächen dienen kann, erfolgreich synthetisiert werden. Das molekulare Speichenrad (*engl. molecular spoked wheel*, MSW) wurde modular aus einem Tetraphenyladamantan-Mittelbaustein (Radnabe), drei Phenylen-basierten Ankerbausteinen (Radspeiche / -kranz Segmente), welche jeweils mit je einer Hexadecyloxykette versehen sind, und einem aromatischen Ständermolekül aufgebaut. Die Ankerbausteine und das Ständermolekül wurden hierzu in zwei aufeinanderfolgenden *Suzuki*-Reaktionen an den Mittelbaustein geknüpft und der entstandene offene Vorläufer in einer dreifachen Nickel-vermittelten *Yamamoto*-Kupplung geschlossen. Das erhaltene MSW konnte mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Es wurde ebenfalls auf seine optischen Eigenschaften untersucht. Hierbei zeigte sich die zu erwartende bathochrome Verschiebung im UV/Vis-Spektrum durch die Vergrößerung des π -Systems nach der Zyklisierung. Die STM-Experimente zeigten, dass keine

selbstassemblierten Monolagen auf der HOPG-Oberfläche ausgebildet wurden und daher keine geordneten 3D-Strukturen nachzuweisen waren. Die mangelnde Adsorption lässt sich im Hinblick auf weiterführende Untersuchungen mit der zu geringen Zahl von drei Alkoxyketten am gespannten MSW erklären, was in der Konsequenz bedeutet, dass sich eine definierte Adsorptionsgeometrie nicht ausbilden konnte. Nichtsdestotrotz ist dies das erste und bisher einzige nanoskalige rein Phenylen-basierte Plattformmolekül.

Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
Å	Ångström
abs.	absolut
Ac	Acetyl
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>engl. <u>a</u>tomic <u>f</u>orce <u>m</u>icroscopy</i>)
AIE	aggregations-induzierte Emission (<i>engl. <u>a</u>ggregation <u>i</u>nduced <u>e</u>mission</i>)
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (<i>engl. <u>a</u>tmospheric-<u>p</u>ressure <u>c</u>hemical <u>i</u>onization</i>)
Äq.	Äquivalente
BHT	Butylhydroxytoluol
Bpin	4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
CCM	STM-Messmethode mit konstantem Strom (<i>engl. <u>c</u>onstant <u>c</u>urrent <u>m</u>ethod</i>)
CH	Cyclohexan
CHCl ₃	Chloroform
CHM	STM-Messmethode mit konstanter Höhe (<i>engl. <u>c</u>onstant <u>h</u>eight <u>m</u>ethod</i>)
COD	1,5-Cyclooctadien
CPDiPS	Cyanopropyldiisopropylsilyl
δ	Chemische Verschiebung relativ zu TMS
d	Dublett (NMR)
d	Tage (<i>engl. <u>d</u>ays</i>)
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	Dichlorethan
DCM	Dichlormethan

DCTB	<i>Trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonnitril
DIPA	Diisopropylamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DTB	Di- <i>tert</i> -Butyl
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EE	Ethylacetat (Essigsäureethylester)
EI	Elektronenionisation (<i>engl. electron impact ionization</i>)
engl.	Englisch
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere (<i>lat. et alii, et aliae</i>)
ESI	Elektronensprayionisation (<i>engl. electrospray ionization</i>)
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
eV	Elektronenvolt
EWG	elektronenziehende Gruppe (<i>engl. electron withdrawing group</i>)
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunden (<i>engl. hours</i>)
HA	Heptansäure (<i>engl. heptanoic acid</i>)
H-grease	H-Fett
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>engl. highest occupied molecular orbital</i>)
HOPG	hochgeordnetes pyrolytisches Graphit (<i>engl. highly oriented pyrolytic graphite</i>)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>engl. high performance liquid chromatography</i>)
Hz	Hertz
H ₄ PTA	4,4',4'',4'''-(1,4-phenylenbis-(azantriy))tetrabenzolsäure
H ₄ QDA	5',5''-bis(4-carboxyphenyl)-[1,1':3',1'':3'',1''':3'''-quaterphenyl]-4,4'''-dicarbonsäure
<i>i</i>	<i>iso</i>

I-Effekt	induktiver Effekt
J	Kopplungskonstante (NMR)
λ	Wellenlänge
lat.	lateinisch
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LDOS	lokale Zustandsdichte (<i>engl. local density of states</i>)
LED	Licht emittierende Diode (<i>engl. light emitting diode</i>)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>engl. lowest unoccupied molecular orbital</i>)
m	<i>meta</i>
m	Multipllett (NMR)
M	Molekül (Massenspektrometrie)
M	Molar (mol L^{-1})
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (<i>engl. matrix assisted laser desorption / ionization</i>)
M-Effekt	mesomerer Effekt
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
min	Minute
M_p	Molmasse des Peakmaximums (GPC)
MS	Massenspektrometrie
MSW	molekulares Speichenrad (<i>engl. molecular spoked wheel</i>)
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis (MS)
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>engl. nuclear magnetic resonance</i>)
o	<i>ortho</i>
OA	Octansäure (<i>engl. octanoic acid</i>)

<i>p</i>	<i>para</i>
<i>p.a.</i>	<i>engl. pro analysis</i>
PE	Phenylen-Ethinylen
PEB	Phenylen-Ethinylen-Butadiinylen
PEPPSI	Pyridin-verstärkte Präkatalysatorpräparation Stabilisierung und Initiierung (<i>engl. pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation</i>)
Ph	Phenylen
PHO	1-Phenylloctan
PIFA	Phenylod(III)bis(trifluoracetat)
pos	positiv
ppm	Anteile pro Million (<i>engl. parts per million</i>)
Pr	Propyl
PS	Polystyrol
quant.	quantitativ
R	Rest
R_f	Retentionsfaktor
recGPC	rezyklisierende Gelpermeationschromatographie
RIR	Einschränkung der intramolekularen Rotation (<i>engl. restriction of intramolecular rotation</i>)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
s.	siehe
SA	Selbstassemblierung
SAM	selbstassemblierte Monolagen (<i>engl. self-assembled monolayers</i>)
s.o.	siehe oben
STM	Rastertunnelmikroskopie (<i>engl. scanning tunneling microscopy</i>)
s.u.	siehe unten
t	Triplett (NMR)
<i>t</i>	<i>tert</i>
TATA	Triazatriangulen

TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
THF	Tetrahydrofuran
TiPS	Triisopropylsilyl
TMS	Tetramethylsilan
TOF	Flugzeitmassenspektrometer (<i>engl. time of flight</i>)
TPE	Tetraphenylethylen
TTB	Tetra- <i>tert</i> -Butyl
UV	ultraviolette elektromagnetische Strahlung
Vis	sichtbares Licht (<i>engl. visible</i>)
vs.	gegen (bei GPC, vs. PS)
WW	Wechselwirkungen
XPhos	2-Dicyclohexylphosphin-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

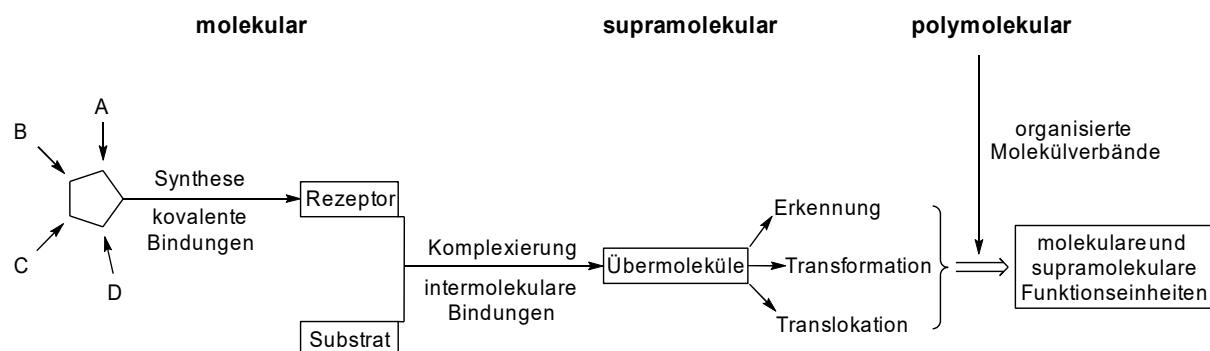
1 Einleitung.....	1
1.1 Supramolekulare Chemie.....	1
1.2 Oberflächenchemie.....	3
1.3 Selbstassemblierung.....	5
1.4 Rastertunnelmikroskopie (STM).....	7
1.5 2D-Strukturen auf leitenden Oberflächen.....	9
1.6 3D-Strukturen auf leitenden Oberflächen.....	13
2 Phenylen-Ethynylen-basierte X-förmige Strukturen.....	20
2.1 Vorarbeiten.....	27
2.2 Zielsetzung.....	30
2.3 Synthese der Mittelbausteine.....	32
2.3.1 Synthese von 3,3',5,5'-Tetraiodo-4,4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl 8.....	32
2.3.2 Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(p-iodophenyl)benzol 9.....	36
2.3.3 Synthese des Heptaphenylens 10.....	37
2.4 Synthese des Phenylen-Ethynylen-Stäbchens mit Propyloxyketten.....	43
2.5 Verknüpfung der Phenylen-Ethynylen-Stäbchen mit den Mittelbausteinen.....	47
2.5.1 X-förmige Strukturen mit Biphenylen 8 als Mittelbaustein.....	47
2.5.2 X-förmige Struktur mit Pentaphenylen 9 als Mittelbaustein.....	52
2.6 Zusammenfassung und Ausblick.....	57
3 Makrozyklisches Plattformmolekül mit molekularem Ständer.....	61
3.1 Vorarbeiten.....	61
3.2 Zielsetzung.....	65
3.3 Synthese des Ankerbausteins.....	67
3.4 Synthese des Adamantangerüsts (Mittelbaustein).....	72
3.5 Anbringen des molekularen Ständers und der Ankerbausteine am Adamantangerüst.....	75
3.6 Schließen des molekularen Speichenrads.....	77
3.7 Zusammenfassung und Ausblick.....	83

4	Experimenteller Teil.....	86
4.1	Materialien, Geräte und Methoden.....	86
4.2	Synthesen.....	91
4.2.1	Phenylen-Acetylen-basierte X-förmige Strukturen.....	91
4.2.2	Makrozyklisches Plattformmolekül mit molekularem Ständer.....	114
5	Literaturverzeichnis.....	131
6	Anhang.....	137
6.1	NMR-Spektren.....	137
6.2	Massenspektren.....	143
6.3	Analytische GPC-Molmassenverteilungen.....	146
6.4	UV/Vis- und Fluoreszenzspektren.....	148
6.5	Kristallographische Daten.....	149

1 Einleitung

1.1 Supramolekulare Chemie

Die supramolekulare Chemie wurde ursprünglich als die nicht-kovalente Interaktion zwischen einem Wirt- und einem Gast-Molekül beschrieben.^[1] Heute versteht man darunter allgemein die Chemie der intermolekularen Bindungen. Der Begriff wurde maßgeblich von *Lehn* geprägt, der 1987 zusammen mit *Cram* und *Pedersen* für seine Forschung auf diesem Gebiet mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde. Weitere synonym verwendete Begriffe sind die Chemie der nicht-kovalenten Bindung oder die Chemie jenseits des Moleküls. Bei der supramolekularen Chemie geht es um Strukturen, die durch die Zusammenlagerung von mindestens zwei Komponenten eine Einheit, auch als „Übermolekül“^[2] bezeichnet, bilden (Schema 1.1).^[3] Dabei können sich die Komponenten auch im gleichen Molekül befinden.



Schema 1.1: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen molekularer und supramolekularer Chemie.^[3]

Eines der bekanntesten Beispiele ist die DNA-Doppelhelix, aber auch viele Enzyme gehören zu den „Übermolekülen“. Die Größe dieser Systeme ist dabei nicht entscheidend. Auch Kronenether oder Kryptanden, die einzelne Ionen gebunden haben, zählen dazu (Abbildung 1.1).^[3]

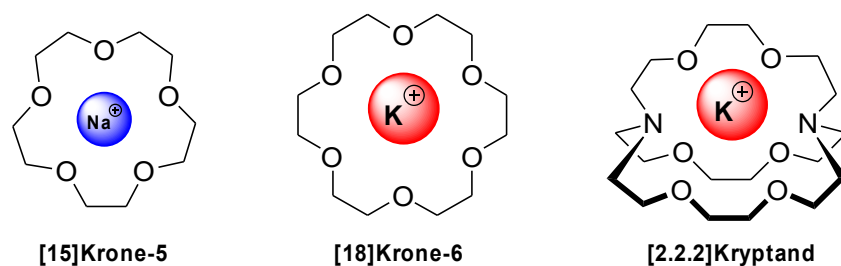


Abbildung 1.1: Beispiele für Kronenether und Kryptanden zur molekularen Erkennung von Alkalimetallkationen.^[4,3]

Zwischen den einzelnen Spezies können verschiedene Wechselwirkungen (WW) auftreten wie Ion-Ion-, Ion-Dipol-, Ion- π -, π - π -, *van der Waals*-WW sowie Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 1.1).^[1] Im Vergleich zur typischen kovalenten Einfachbindung, wie zum Beispiel einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (ca. 350 kJ mol^{-1}), sind diese reversiblen WW meist deutlich schwächer ($2\text{--}350 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[1]

Tabelle 1.1: Beispiele für supramolekulare Wechselwirkung absteigend nach ihren Bindungsenergien gelistet.^[1]

<i>Supramolekulare Wechselwirkungen</i>	<i>Bindungsenergien (kJ mol^{-1})</i>
Ion-Ion	100–350
Ion-Dipol	20–200
Wasserstoffbrückenbindungen	4–120
Ion- π	5–80
Dipol-Dipol	5–50
π - π	2–50
<i>van der Waals</i>	< 5

Ein für die vorliegende Arbeit besonders relevantes Themengebiet befasst sich mit der supramolekularen Chemie an festen Oberflächen.

1.2 Oberflächenchemie

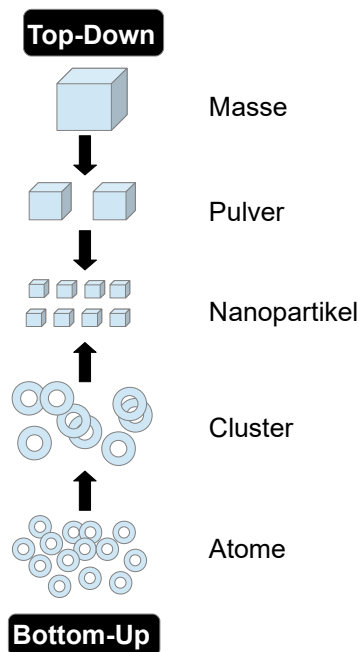
Chemische Prozesse, die an Grenzflächen stattfinden, meist fest/flüssig oder fest/gasförmig, gehören zum Gebiet der Oberflächenchemie. Die Atome einer Festkörperoberfläche haben weniger atomare Nachbarn als die Atome im Inneren. Daher sind sie bestrebt, weitere WW mit Molekülen des angrenzenden Mediums einzugehen. Wenn dabei kovalente Bindungen ausgebildet werden, so spricht man von Chemisorption. Handelt es sich hingegen um schwächere supramolekulare WW, nennt man den Vorgang Physisorption.^[5]

Die Erforschung der Oberflächenchemie begann bereits im frühen 19. Jahrhundert. Damals entdeckten verschiedene Chemiker, dass bestimmte Feststoffe bei Reaktionen nicht verbraucht werden. Diese Erkenntnis ist die Grundlage der heterogenen Katalyse. Ein bedeutendes Beispiel für die heterogene Katalyse war das *Haber-Bosch*-Verfahren, welches 1913 die großtechnische Herstellung von Ammoniak aus Wasserstoff und atmosphärischem Stickstoff ermöglichte. Für diese Innovation erhielten *Haber* 1919 und *Bosch* 1931 den Nobelpreis für Chemie.^[6] Auch andere Wissenschaftler wie *Langmuir* (Nobelpreis 1932) und *Ertl* (Nobelpreis 2007) wurden für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Oberflächenchemie ausgezeichnet, was die Bedeutung dieses Fachbereiches unterstreicht.^[5]

Neben chemischen Reaktionen an Oberflächen gewann zudem die supramolekulare Chemie an Oberflächen an Aufmerksamkeit. Seit einigen Jahren wird an der Herstellung molekularer Nanostrukturen wie molekularen Motoren^[7] oder Schaltern^[8] geforscht, welche in Bereichen wie der Informationsspeicherung, der Sensorik, in Transportsystemen oder als Nano-Energiekonverter eingesetzt werden könnten.^[9] Die Verwendung molekularer Maschinen in Lösung ist allerdings problematisch, da sich dort die einzelnen Moleküle nicht gezielt und getrennt voneinander adressieren lassen. Die Assemblierung an einer Oberfläche bietet daher die Möglichkeit, Moleküle in eine bestimmte Ordnung zu bringen und dann gezielt ansteuern zu können. Dieser Vorgang wird als Oberflächenfunktionalisierung bezeichnet.^[10]

Für die Herstellung von molekularen Nanostrukturen gibt es zwei verschiedene Herangehensweisen, den *Top-Down*- und den *Bottom-Up*-Ansatz (Schema 1.2).^[11] Bei der *Top-Down*-Methode werden bestehende Strukturen durch Materialabtragung verkleinert, beispielsweise mit Röntgenstrahl-Lithographie. Allerdings können so bisher nur

Nanostrukturen bis zu einer Minimalgröße von ca. 10 nm erhalten werden. Bei der *Bottom-Up*-Methode werden größere Strukturen aus vielen kleinen Teilen, meist durch Selbstassemblierungsprozesse, aufgebaut. Dabei entstehen Supramoleküle, die in ihrer Größe die kleinsten lithografierten Strukturen übertreffen können. Allerdings stellt die Integration dieser Supramoleküle mitsamt ihren Eigenschaften in komplexere Strukturen auf Mikroebene derzeit noch eine Herausforderung dar. Es gibt also einen Größenbereich von 10–1000 nm, in dem die Kombination der beiden Methoden eine neue Klasse von Materialien auf der Basis von Supramolekülen hervorbringen könnte. Dazu ist es wichtig, das Verständnis für Selbstassemblierungsprozesse an Oberflächen weiter zu vertiefen und die Adressierung einzelner Moleküle sowie Vorhersagbarkeit dieser Prozesse zu verbessern.^[12]



Schema 1.2: Schematische Darstellung der *Top-Down*- und *Bottom-Up*-Methode.^[11]

1.3 Selbstassemblierung

Die Selbstassemblierung (SA) ist eine spontane und reversible Assoziation von vorgefertigten Bausteinen zu größeren und komplexeren Strukturen, welche durch die Eigenschaften der einzelnen Komponenten bestimmt wird (Abbildung 1.2). Hierzu zählen beispielsweise die Geometrie, die Ladung oder die Polarisierbarkeit. Es werden zwei Arten der SA unterschieden: die statische und die dynamische SA. Bei der statischen SA befindet sich das System in einem globalen oder lokalen Gleichgewicht und es wird keine Energie verbraucht. Das Erreichen dieses Gleichgewichts bzw. die Bildung der geordneten Strukturen kann allerdings durchaus unter Energieverbrauch erfolgen. Als Beispiele für die statische SA sind die Bildung von Molekulkristallen oder das Falten globulärer Proteine zu nennen. Bei der dynamischen SA hingegen treten die benötigten Interaktionen zur Bildung der geordneten Strukturen ausschließlich unter Energieverbrauch auf wie z.B. bei biologischen Zellen.^[13,14]

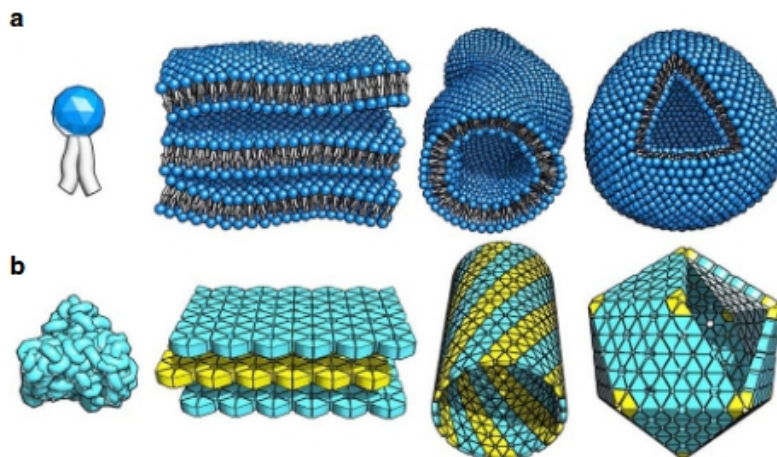
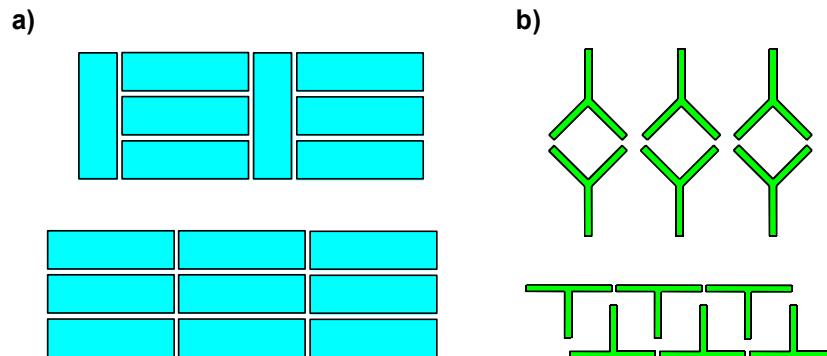


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung von Selbstassemblierungsprozessen. (a) Lipidmoleküle bilden lamellare, röhrenförmige und vesikuläre Strukturen, deren Flexibilität und Fluidität in der Abbildung hervorgehoben werden; (b) Proteine bilden lamellare, helikale röhrenförmige und regelmäßige ikosaedrische Strukturen. Diese liegen in kristalliner Form vor, hier als hexagonales Gitter.^[15]

Bei der SA an einer Oberfläche können sich durch Adsorption selbstassemblierte Monolagen (engl. *self-assembled monolayers*, SAMs) ausbilden. Das Zusammenspiel aus Molekül/Oberflächen-WW, Molekül/Molekül-WW und ausreichender Mobilität der Moleküle ist entscheidend für die Bildung einer geordneten SAM.^[16] Eine 2D-Kristallinität liegt vor, wenn sich die Moleküle periodisch anordnen und durch eine Einheitszelle beschrieben werden

können. Hierbei kann es wie bei allen Kristallen auch zu vereinzelt Defekten der Strukturen kommen. Es entstehen häufig mehrere bedeckte Teilbereiche mit einer Größe von 10^2 – 10^5 nm² auf der Oberfläche, sogenannte Domänen. Neben amorphen Domänen ist es zudem möglich, dass sich 2D-kristalline Einheitszellen voneinander unterscheiden, sodass verschiedene Polymorphe möglich sind (Schema 1.3).^[14,17]



Schema 1.3: Schematische Darstellung für 2D-Polymorphismus in Molekülkristallen: a) Beim Packungspolymorphismus liegen starre, unflexible Moleküle (blaue Rechtecke) in der gleichen Konformation vor und die Polymorphe unterscheiden sich in der Packung ihrer Kristallstruktur; b) Beim Konformationspolymorphismus sind die Moleküle (grüne dreiarmige Einheiten) flexibel und können verschiedene Konformationen annehmen, welche zu unterschiedlichen Kristallstrukturen führen.^[18]

Die Untersuchung von SAMs ist aufgrund ihrer verhältnismäßig einfachen Herstellungsweise wichtig, da SAMs die Möglichkeit bieten, die Oberflächeneigenschaften gezielt zu modifizieren oder selbst als Baustein für komplexere Strukturen genutzt werden können. Außerdem ermöglichen SAMs die laterale Strukturierung im Nanometerbereich.^[14,17]

Für die Visualisierung der SAMs haben sich zwei Mikroskopieverfahren etabliert. Zum einen die von *Binnig*, *Quate* und *Gerber* entwickelte Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM). Hierbei werden die atomaren Kräfte durch die Auslenkung einer Feder detektiert.^[19] Die zweite Möglichkeit für die Untersuchung von SAMs liegt in der von *Binnig* und *Rohrer* entwickelten Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM).^[20] Im folgenden Kapitel wird STM genauer beschrieben, da sie in der vorliegenden Arbeit Anwendung fand.

1.4 Rastertunnelmikroskopie (STM)

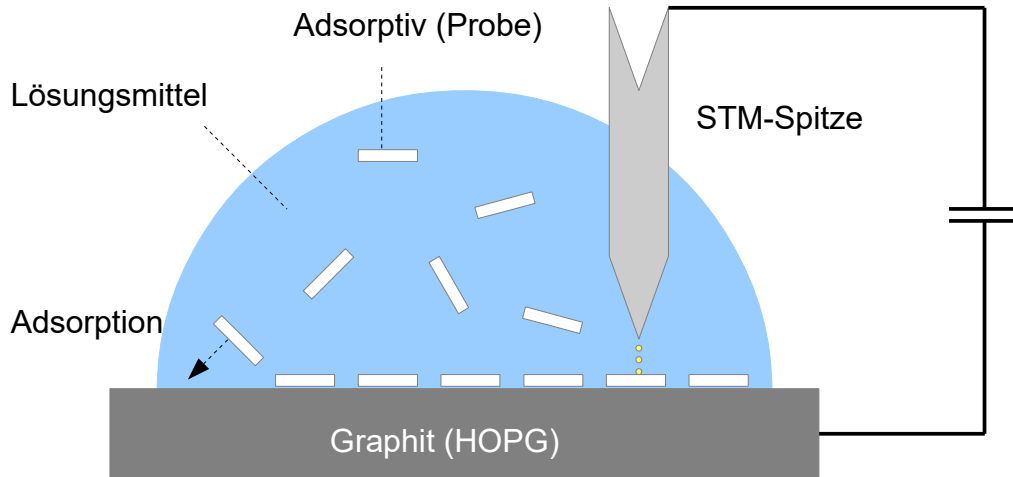
Die Rastertunnelmikroskopie wurde 1983 erstmals als neue Methode für die Untersuchung von Oberflächenstrukturen im Ultrahochvakuum von *Binnig* und *Rohrer* veröffentlicht, wofür sie 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden.^[21]

Bei der STM wird eine sehr feine, an einem Piezoelement befestigte Metallspitze einer leitfähigen Oberfläche bis auf wenige Ångström angenähert, sodass beim Anlegen einer Potentialdifferenz (Biasspannung) ein Tunnelstrom gemessen werden kann. Dieser Tunnelstrom ist abhängig vom Abstand der Spitze zur Probe, der angelegten Spannung und der lokalen Zustandsdichte (*engl. local density of states*, LDOS) der Probe. Wird die gesamte Oberfläche zweidimensional auf diese Weise abgerastert, so wird die Topographie der Oberfläche in Abhängigkeit der drei Faktoren wiedergegeben.^[22]

Es werden zwei verschiedene Messvarianten unterschieden. Bei der CHM (*engl. constant height method*) wird der Abstand zwischen Messspitze und Probe konstant gehalten und die Änderung des Tunnelstroms detektiert. Bei der CCM (*engl. constant current method*) hingegen wird der Tunnelstrom konstant gehalten und der Abstand zwischen Messspitze und Probe wird aufgezeichnet. Für gute Messergebnisse sollte das Rastertunnelmikroskop von äußeren Einflüssen wie Temperaturänderungen (thermisch), Schallwellen (akustisch) und mechanischen Schwingungen bestmöglich isoliert werden, da auch kleinste Einflüsse detektiert werden.^[20,21]

Die STM wurde mit den Jahren stetig weiterentwickelt und verbessert, sodass submolekulare Auflösungen möglich sind. Außerdem sind auch Strukturen auf der Oberfläche und nicht nur die Oberfläche selbst messbar. Zudem sind Messungen ohne Ultrahochvakuum möglich. Hierzu wird die Oberfläche mit einem Lösungsmittel überschichtet und die Messungen können an der fest/flüssig-Grenzfläche unter Normalbedingungen durchgeführt werden (Schema 1.4).^[16] Das verwendete Lösungsmittel muss einen niedrigen Dampfdruck aufweisen und darf weder in der Lage sein, selbst eine Monolage zu bilden, noch darf es elektrisch leitfähig sein. Diese Bedingungen werden beispielsweise von 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB), Octansäure (OA) oder 1-Phenyl-octan (PHO) erfüllt und diese finden daher häufig Anwendung. Als Festkörperoberfläche eignen sich elektrisch leitfähige, planare und an Luft nicht oxidierbare Substrate wie hoch orientiertes pyrolytisches

Graphit (*engl. highly oriented pyrolytic graphite, HOPG*), Au(111), MoS₂ und MoSe₂ für Messungen unter Normalbedingungen.^[23]



Schema 1.4: Schematische Darstellung einer STM-Messung an der fest/flüssig-Grenzfläche. HOPG steht für hoch orientiertes pyrolytisches Graphit (*engl. highly oriented pyrolytic graphite*).^[24,25]

1.5 2D-Strukturen auf leitenden Oberflächen

Das Ziel von Oberflächenparkettierungen ist es, eine zweidimensionale Fläche vollständig und ohne Lücken mit zueinander passenden Figuren bzw. Strukturmustern überlappungsfrei zu bedecken. Die Natur (A-C) und künstlerische Darstellungen (D) demonstrieren solche Parkettierungen in eindrucksvoller Art und Weise (Abbildung 1.3). Neben dem wohl bekanntesten Beispiel der Bienenwabe (A), welche auf sich periodisch wiederholenden identischen Sechsecken basiert, können auch weniger gleichmäßige Strukturen wie die Basaltsäulen des *Giant's Causeway* in Nordirland (B) oder der Schlamm in einem ausgetrockneten See (C) Oberflächen parkettieren.^[26,27]

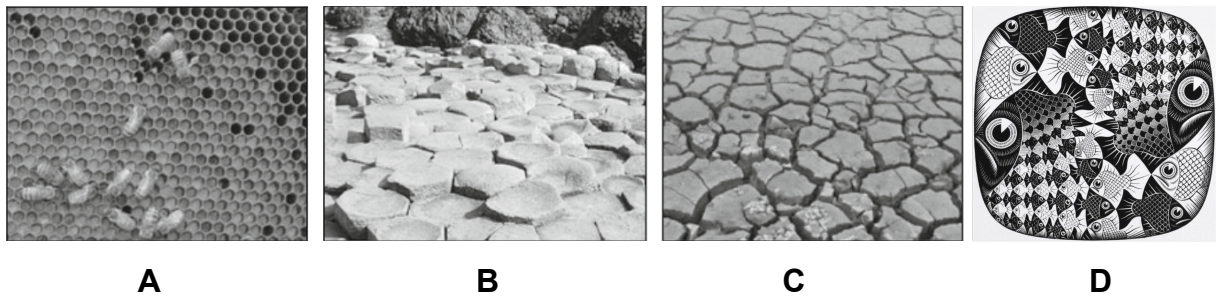
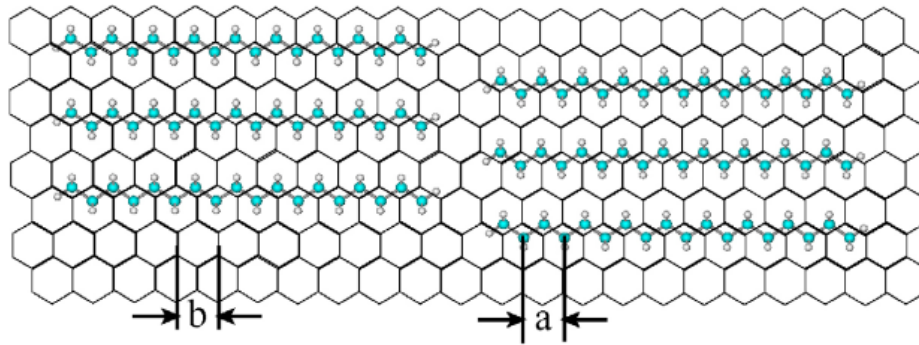


Abbildung 1.3: Beispiele für die Parkettierung von Oberflächen in der Natur: **A:** Bienenwabe; **B:** Basaltsäulen des *Giant's Causeway* in Nordirland; **C:** Schlamm in einem ausgetrockneten See;^[26] **D:** M.C. Escher, Fische und Schuppen (Holzschnitt, 1959).^[27]

Eine Möglichkeit, ähnlich gute Parkettierungen bzw. robuste supramolekulare Strukturen auf einer HOPG-Festkörperfläche zu erhalten, besteht im Anbringen von Alkyl- und/oder Alkoxyketten am molekularen Rückgrat der verwendeten Moleküle. Diese verbessern einerseits die Löslichkeit, und erhöhen andererseits die Physisorption an der Oberfläche durch *van der Waals*-WW. Aufgrund der hohen Affinität der Ketten zum HOPG-Substrat orientieren sich die Ketten an dessen Hauptachsen (Schema 1.5).^[28,29]



Schema 1.5: Schematische Darstellung von adsorbierten Octadecanmolekülen auf HOPG. Die Alkane liegen in all-*trans*-Konfiguration vor, wobei die Molekülhauptketten koplunar zur Substratoberfläche orientiert sind. Die Länge des C-C-C-zigzag beträgt $a = 0.251$ nm und der Hohlraumabstand des Graphitgitters liegt bei $b = 0.246$ nm.^[29]

Zudem können Alkyl- und/oder Alkoxyketten intermolekular miteinander interdigitieren (verzahnen), sodass robuste supramolekulare Strukturen gebildet werden und es auf der Oberfläche zu spontaner 2D-Kristallinität kommt.^[30]

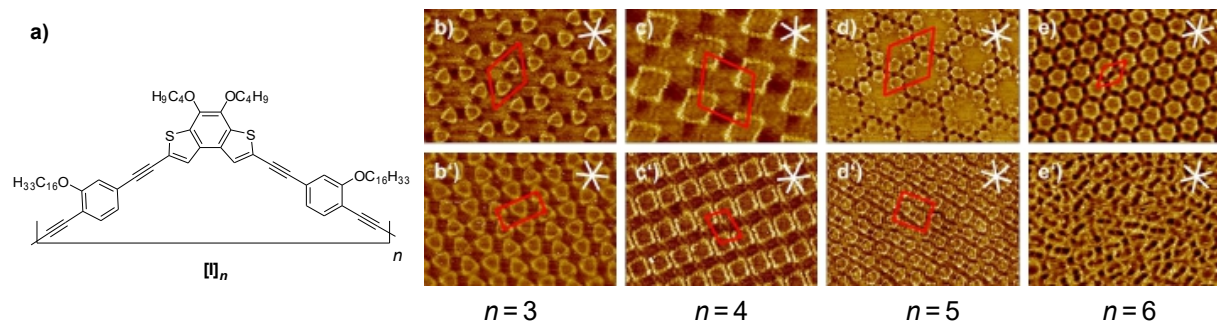


Abbildung 1.4: Strukturformel der untersuchten molekularen Polygone mit $n = 3-6$ (a) und STM-Bilder an der HOPG/TCB-Grenzfläche (b-e). Die Elementarzellen sind in rot und die HOPG-Hauptachsen in weiß eingezeichnet. b) $n = 3$, Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_s = -1.0$ V, $I_t = 4$ pA, Bildgröße 40.0×28.0 nm²; b') Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_s = -1.0$ V, $I_t = 4$ pA, Bildgröße 35.5×24.9 nm²; c) $n = 4$, Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_s = -0.8$ V, $I_t = 30$ pA, Bildgröße 29.5×20.7 nm²; c') Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_s = -1.2$ V, $I_t = 10$ pA, Bildgröße 34.9×24.4 nm²; d) $n = 5$, Bildparameter: $c = 4 \times 10^{-7}$ M, $V_s = -1.0$ V, $I_t = 5$ pA, Bildgröße 73.2×51.2 nm²; d') Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_s = -0.6$ V, $I_t = 5$ pA, Bildgröße 73.2×51.2 nm²; e) $n = 6$, Bildparameter: $c = 2 \times 10^{-6}$ M, $V_s = -1.0$ V, $I_t = 6$ pA, Bildgröße 62.8×44.0 nm²; e') Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_s = -1.2$ V, $I_t = 7$ pA, Bildgröße 56.8×39.8 nm².^[31]

Die in Abbildung 1.4 dargestellten molekularen Polygone mit an den Kanten angehängten Alkoxyketten $[I]_n$ wurden von Höger *et al.* synthetisiert und von Jester *et al.* mittels STM abgebildet. Es werden jeweils zwei konzentrationsabhängige Polymorphe gezeigt, wobei die

hellen Bereiche aufgrund der höheren Elektronendichte dem Rückgrat bzw. den Kanten und die dunklen Bereiche den Hexadecyloxyketten zuzuordnen sind. Auf den STM-Bildern sind die regelmäßigen Packungen der 2D-kristallinen Strukturen und die intermolekulare Interdigitation der Hexadecyloxyketten erkennbar. Nur bei einer Erhöhung der Konzentration des Sechsecks ($n = 6$) kann sich keine kristalline Oberfläche ausbilden, da das molekulare Rückgrat kollabiert und die hexagonale Form verloren geht (Abbildung 1.4, e').^[31]

Neben weiteren verschiedenen Polygonen^[32] konnten mit der strukturgebenden Interdigitation von Alkyl- und/oder Alkoxyketten zudem auch makromolekulare Speichenräder^[33] und Mehrkomponentensysteme, bei denen eine Mischung von symmetrie- und substituentenkomplementären Molekülen auf die Oberfläche gegeben werden,^[34] erfolgreich mittels STM abgebildet und auf ihr Kristallisationsverhalten untersucht werden. Die dabei erhaltenen Erkenntnisse ermöglichten die gezielte Herstellung von nanoporösen SAMs auf der Oberfläche, welche eine Möglichkeit in Richtung funktioneller Nanomaterialien darstellen.^[16,12] In den Poren mit definiertem Durchmesser können gezielt komplementärgestaltete Moleküle physisorbieren. Sofern diese Adsorption durch die Wechselwirkung mit den porenbildenden Molekülen (Wirt) gesteuert werden kann und daher bestimmte Moleküle (Gast) gegenüber anderen bevorzugt werden, handelt es sich um Wirt-Gast-Erkennung (Abbildung 1.5).^[35]

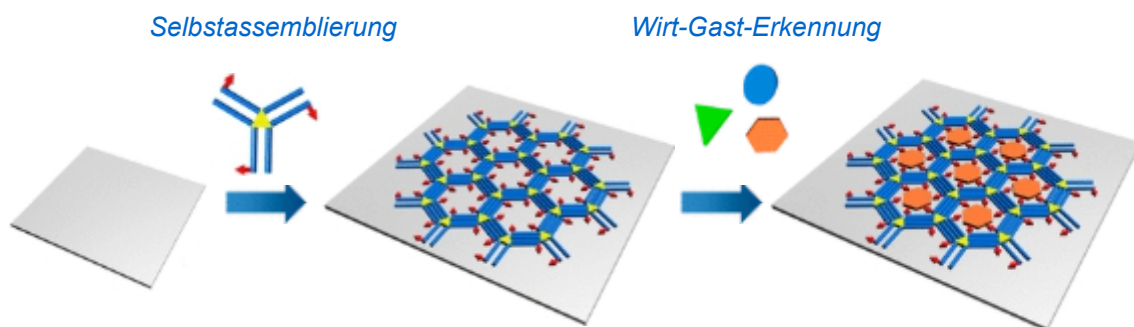


Abbildung 1.5: Bildung der SAM mit Nanoporen auf der Oberfläche und anschließender selektiver Wirt-Gast-Erkennung.^[35,36]

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass alle Moleküle in direkter Wechselwirkung mit der Oberfläche stehen, da sie direkt an ihr adsorbieren und folglich nicht von ihr entkoppelt sind. Die fehlende Entkopplung von der Oberfläche führt zur Änderung der elektronischen und optischen Eigenschaften der Moleküle.^[37] Beispielsweise wird die Fluoreszenz eines

UV-aktiven Farbstoffs nach der Adsorption an einer HOPG-Oberfläche gequenchet. Es zeigt sich, dass die Fluoreszenz mit größer werdendem Abstand zwischen Molekül und Oberfläche zunimmt.^[38] Neben den elektronischen und optischen Einflüssen führt die fehlende Entkopplung von der Oberfläche auch zu sterischen Problemen für die Verwendung von molekularen Motoren oder Schaltern. So ist Azobenzol in Lösung oder in der Gasphase leicht mit UV-Licht zu isomerisieren, doch auf einer Goldoberfläche findet keine Photoisomerisierung statt. *Comstock et al.* erhöhten durch die Verwendung von zwei (DTB) und vier (TTB) *tert*-Butylsubstituenten den Abstand zwischen der funktionellen Azogruppe und der Oberfläche (Abbildung 1.6). Hierbei zeigte sich, dass lediglich TTB-Azobenzol auf der Goldoberfläche mittels UV-Licht ($\lambda = 375 \text{ nm}$) isomerisierbar war.^[39]

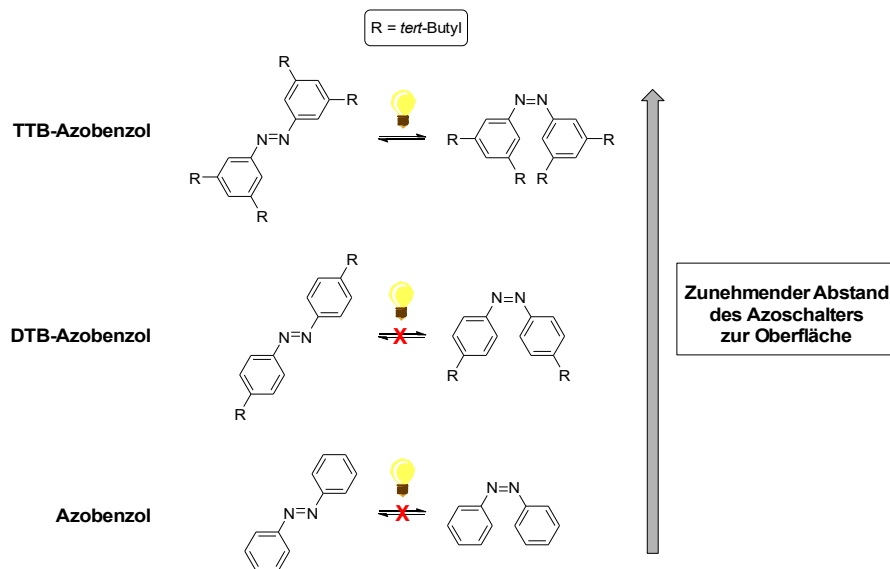


Abbildung 1.6: *Trans-cis*-Isomerisierungsversuche auf einer Goldoberfläche von *Comstock et al.* mit di-*tert*-butyl (DTB)- und tetra-*tert*-butyl (TTB)-.^[39]

Aus den beiden aufgeführten Beispielen lässt sich schließen, dass es für die Entwicklung von funktionellen Nanomaterialien von großer Bedeutung ist, einen geeigneten Abstand und daraus resultierend eine Entkopplung der funktionellen Einheiten von der Oberfläche herzustellen.

1.6 3D-Strukturen auf leitenden Oberflächen

Comstock et al. verwendeten *tert*-Butylgruppen zur Vergrößerung des Abstands zwischen der Oberfläche und der Azogruppe (Abbildung 1.6).^[39] Um den Abstand weiter zu vergrößern und um damit für eine bessere Entkopplung der funktionellen Einheiten von der Oberfläche zu sorgen, nutzten *Schmidt et al.* Azobenzole, die mit einem Alkylthiol verknüpft sind (Abbildung 1.7, a). Die Thiolgruppen dienten durch Chemisorption als Bindungsstelle zur Goldoberfläche, und die Alkylketten sollten die Entkopplung der Azogruppe von der Oberfläche gewährleisten. Es bildete sich zwar eine hochgeordnete und dicht gepackte SAM, doch die angestrebte Photoschaltbarkeit war nur in geringem Maße vorhanden. Als möglichen Grund für diese geringe Funktionalität benannten *Schmidt et al.* die starken intermolekularen Wechselwirkungen.^[40]

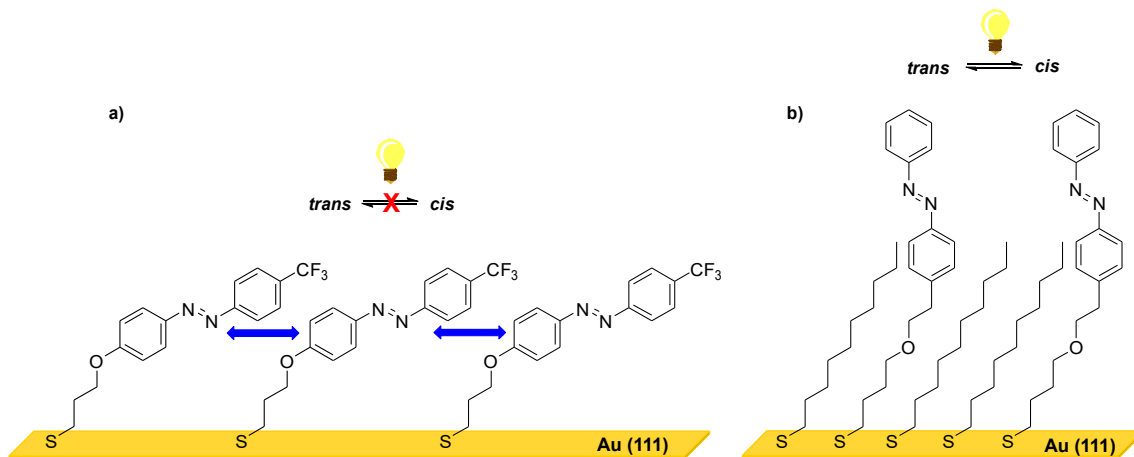
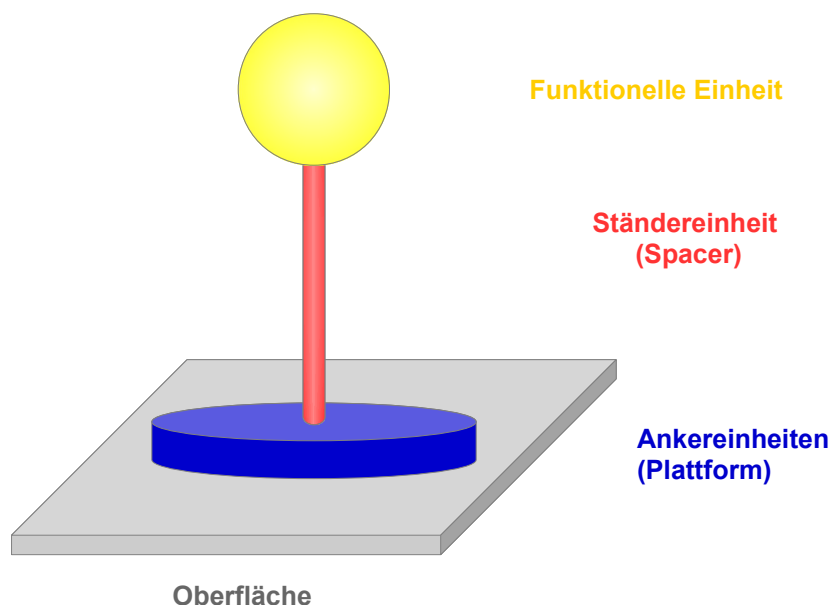


Abbildung 1.7: *Trans-cis*-Isomerisierungsversuche auf einer Goldoberfläche von *Schmidt et al.* (a)^[40] und *Kumar et al.* (b)^[41]: a) Aufgrund des zu geringen Abstands der Azogruppen liegen intermolekulare WW (blaue Pfeile) vor und verhindern die Photoschaltung. b) Die unfunktionalierten Alkylthiole sorgen für einen größeren Abstand der Azogruppen und verhindern die Ausbildung von intermolekularen WW, was eine reversible Photoschaltung ermöglicht.

Diese Hypothese konnte durch die Experimente von *Kumar et al.* belegt werden. Hierzu brachten sie eine Mischung von Alkylthiolen mit Azobenzolfunktion und Alkylthiolen ohne Azobenzolfunktion auf eine Goldoberfläche und konnten so den Abstand zwischen den funktionellen Einheiten erhöhen. Dadurch war eine reversible Photoschaltbarkeit zu realisieren (Abbildung 1.7, b).^[41]

Aus den Ergebnissen der beiden Arbeiten lässt sich für die Anforderungen von Molekülen zur Oberflächenfunktionalisierung folgern, dass neben der Entkopplung der funktionellen Gruppen von der Oberfläche keine zu stark ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen funktionellen Gruppen vorliegen dürfen. Vielmehr sollte das Ziel darin bestehen, definierte und einstellbare Abstände dieser voneinander zu gewährleisten. Die Verwendung einer Mischung aus funktionalisierten und unfunktionalisierten Thiolen ist folglich ungeeignet, da sich die Moleküle zufällig auf der Oberfläche anordnen, sodass keine Vorhersagen zur entstehenden Packung bzw. der Abstände der funktionellen Gruppen zueinander gemacht werden können.

Um den beiden Anforderungen gerecht zu werden, wurden 3D-Molekülstrukturen mit lateralen Abstandshaltern entwickelt, welche zugleich gezielt eine von der Oberfläche entkoppelte, funktionelle Gruppe tragen. Diese Strukturen, werden abgeleitet vom griechischen Wort für Erbauer (*griech. tekton*), als 3D-Tektone bezeichnet (Schema 1.6).^[1]



Schema 1.6: Schematischer Aufbau eines 3D-Tektons bestehend aus Ankereinheiten (blau), Ständereinheit (rot) und funktioneller Einheit (gelb).^[16,36]

3D-Tektone bestehen aus mehreren Einheiten. Die Ankereinheiten, welche für die Adsorption an der Oberfläche sorgen und zugleich den lateralen Abstand zwischen den Molekülen wahren. Hierbei finden häufig ausgedehnte π -Systeme sowie Alkyl- und/oder Alkoxyketten Anwendung.^[42] Eine rigide Ständereinheit, wie z.B. ein Ethinylen, steht senkrecht zur

Oberfläche in die dritte Dimension und entkoppelt die funktionelle Einheit elektronisch und sterisch von der Oberfläche. Als funktionelle Einheit können beispielsweise Motoren, Schalter oder Farbstoffe verwendet werden.^[16] Es sind bereits verschiedene Struktur motive von 3D-Tektonen etabliert. Hierzu gehören *Molecular Lander*,^[43] mehrstöckige Tektone wie z.B. Cyclophane,^[44] Tripods^[45] sowie Plattformmoleküle.^[46] Im Folgenden werden die Tripods und die Plattformmoleküle anhand von Beispielen näher beleuchtet.

Ihren Namen erhielten die Tripods aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu Stativen (*engl. Tripod*). Als Basis wird meist Tetraphenylmethan, Tetraphenylsilan oder Adamantan verwendet, da ihre tetraedrische Geometrie vorgibt, dass die funktionelle Einheit senkrecht zur Oberfläche lokalisiert ist und drei Ankereinheiten zur Adsorption an der Oberfläche und zur Einstellung lateraler Abstände angebracht werden können. Außerdem ermöglicht das Moleküldesign eine hohe Diversität verschiedener funktioneller Gruppen bzw. intraannularer Einheiten.

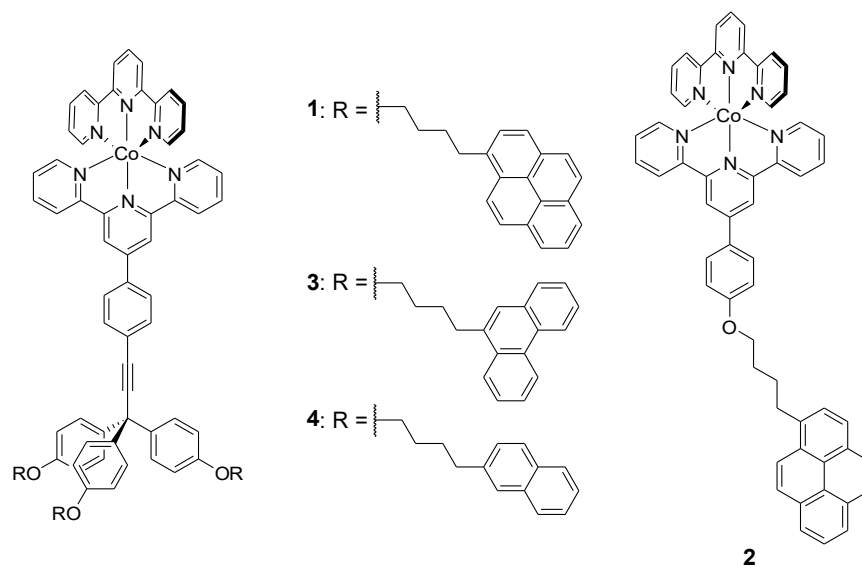


Abbildung 1.8: Strukturformeln des Triphenylmethan-basierten Tripods **1** und des Monopods **2** als Referenzverbindung von *Dichtel et al.*^[47] sowie die Strukturformeln der Tripods mit verkleinerten Ankereinheiten **3** und **4** von *Mann und Dichtel*.^[48]

Dichtel et al. synthetisierten 2011 einen Triphenylmethan-basierten Tripod **1** mit redoxaktivem Cobalt-Terpyridin-Komplex als funktioneller Einheit und drei Pyrenen als Ankereinheiten zur reversiblen Funktionalisierung von Graphen (Abbildung 1.8). Die Adsorption der Pyrene wurde indirekt über cyclovoltammetrische Messungen gezeigt. Beim Vergleich des Tripods **1** mit dem Monopod **2** wurde festgestellt, dass der Tripod 1000-fach

langsamer desorbiert als der Monopod. Dies belegt, dass die Anzahl der Ankereinheiten und damit verbunden die Anzahl der Wechselwirkungsstellen einen großen Einfluss auf die Stabilität von Monolagen haben.^[47] Zudem konnten *Mann und Dichtel* in weiterführenden Untersuchungen zeigen, dass auch die Größe der verwendeten Ankereinheiten das Desorptionsverhalten und die Dichte der Monolagen beeinflusst (Abbildung 1.8). Während die Dichte der Monolage von Tripod **3** mit drei Phenanthrenggruppen und Tripod **4** mit drei Naphthalengruppen mit abnehmender Größe der Ankereinheiten linear zunimmt, wächst die Geschwindigkeitskonstante der Desorption logarithmisch im Vergleich zu Tripod **1**.^[48]

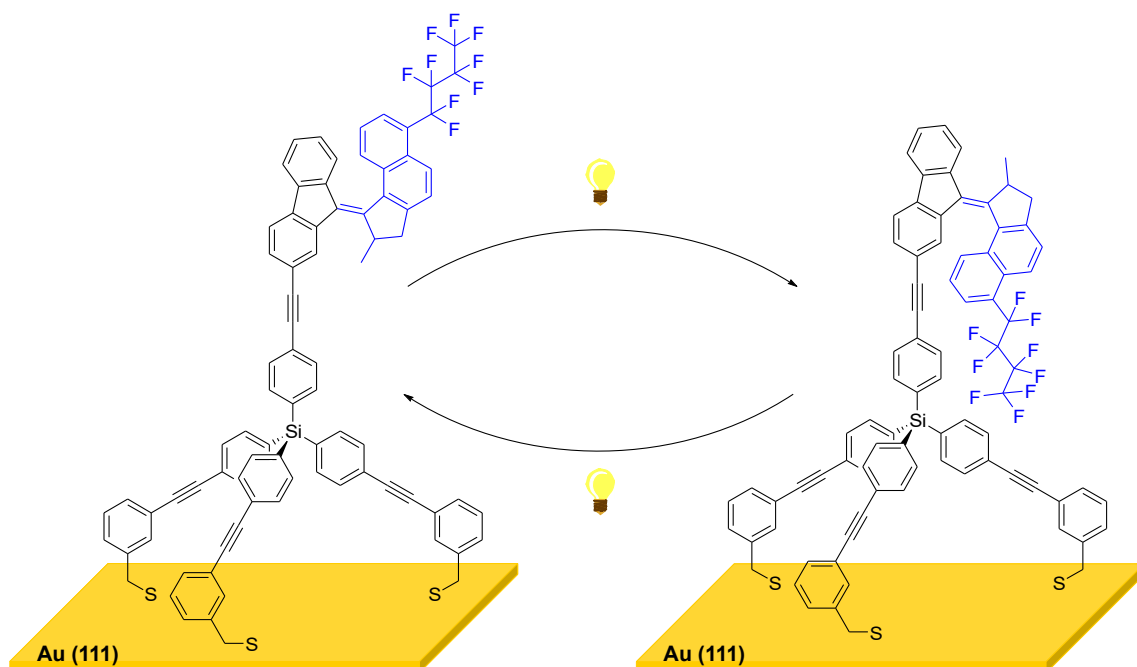


Abbildung 1.9: Molekularer Motor von *Feringa et al.*. Die Rotation ist erst nach erneuter UV-Bestrahlung reversibel.^[49,50]

Im Jahr 2014, zwei Jahre bevor er gemeinsam mit *Sauvage* und *Stoddard* den Nobelpreis für Chemie erhielt, gelang es *Feringa et al.* einen molekularen Motor zu synthetisieren (Abbildung 1.9). Der Tripod bildet stabile SAMs aus, indem die drei Thiole an der Goldoberfläche chemisorbieren. Unter Verwendung von UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) wird eine 360°-Rotation über zwei *cis*- und zwei *trans*-Zustände induziert, sodass die hydrophobe Perfluorbutylgruppe zur Oberfläche (*cis*) oder von ihr weg (*trans*) zeigt. Aufgrund dieser reversiblen Photoisomerisierung des Alkens konnte erstmals die Benetzbarkeit einer Oberfläche mithilfe einer Monolage bestehend aus einem molekularen Motor gesteuert bzw.

variiert werden. So war es möglich, den Wasser-Kontaktwinkel, welcher ein Maß für die Hydrophilie einer Oberfläche darstellt, an der Motor/Wasser-Grenzfläche um 16° zu verändern.^[49]

Das Konzept der Plattformmoleküle wurde erstmals 2009 von *Herges et al.* vorgestellt. Diese Moleküle, meist auf Basis einer funktionalisierbaren Triazatriangulen (TATA)-Plattform, weisen strukturelle Ähnlichkeiten zu den Tripods auf. Die funktionelle Einheit ist ebenfalls aufgrund der Geometrie der Plattform senkrecht zur Oberfläche lokalisiert, und die variable Substitution der Stickstoffatome erlaubt das Einstellen der lateralen Abstände zu benachbarten Molekülen. Die Substitution am positiv geladenen reaktiven Zentrum der TATA-Plattform ermöglicht die Synthese einer Vielzahl verschiedener funktionalisierter 3D-Tektone.^[46]

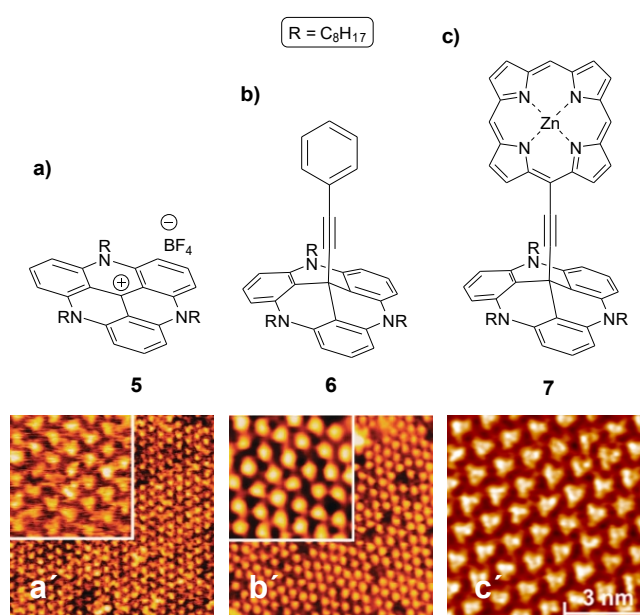


Abbildung 1.10: Beispiele für TATA-Plattformen von *Herges et al.*: Strukturformeln (a-c) und die entsprechenden STM-Aufnahmen selbstassemblierter Monolagen auf einer Goldoberfläche (a'-c').^[46,51]

In Abbildung 1.10 (a-c) sind neben der unfunktionalisierten TATA-Plattform **5** eine mit einer Phenylen-Ethynyl-Einheit substituierte **6** und eine mit einem frei-rotierbaren Zinkporphyrinkomplex substituierte TATA-Plattform **7** gezeigt. Die Moleküle konnten erfolgreich von *Herges et al.* hergestellt und auf einer Goldoberfläche mittels STM abgebildet werden, wobei hexagonale 2D-kristalline Strukturen erhalten wurden (Abbildung 1.10, a'-c').^[46,51] In weiterführenden Arbeiten konnten *Herges et al.*

zeigen, dass die Dichte der gebildeten hexagonalen Packung der unfunctionalisierten TATA-Plattform **5** höher ist als es für eine komplett planare Anordnung mit Alkylketten möglich ist. Aus dieser Beobachtung wurde geschlossen, dass neben den *van der Waals*-WW und den π -WW auch die freien Elektronenpaare der drei Stickstoffatome zur Adsorption an der Goldoberfläche beitragen. Die Alkylketten adsorbieren daher teilweise nicht an der Oberfläche und zeigen von ihr weg. Außerdem wurde bei ihren Untersuchungen festgestellt, dass die erhaltenen zweidimensionalen Strukturen auf der Goldoberfläche ausschließlich von den Stickstoffsubstituenten an der TATA-Plattform bestimmt werden und unabhängig von der funktionellen Einheit sind. Hierbei konnten unter Verwendung verschieden langer Alkylketten unterschiedlich große intermolekulare Molekülabstände erhalten werden.^[52]

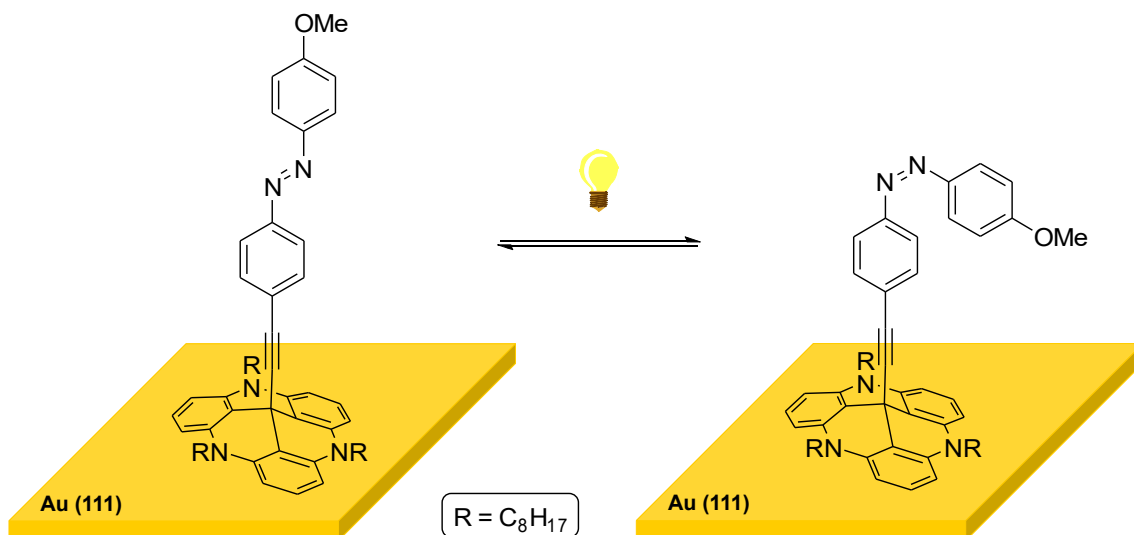


Abbildung 1.11: Molekularer Schalter von Herges et al..^[53]

Zudem ist es *Herges et al.* gelungen, einen in *para*-Position methoxysubstituierten Azoschalter an einer TATA-Plattform anzubringen, welcher durch UV-Bestrahlung ($\lambda = 365$ nm) reversibel von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration geschaltet werden kann (Abbildung 1.11). Es stellte sich jedoch heraus, dass die Lebensdauer der *cis*-Konfiguration des immobilisierten Moleküls um einen Faktor von ca. 10^3 kürzer ist als in einer entsprechenden homogenen Lösung, was auf eine unvollständige Entkopplung der funktionellen Gruppe von der Oberfläche hindeutet.^[53]

Die vorgestellten Beispiele verdeutlichen das große Potential der 3D-Tektone für die Funktionalisierung von Oberflächen. Zugleich zeigt sich auch, dass noch umfangreiche

Optimierungsarbeit geleistet werden muss, um ein „ideales“ 3D-Tekton zu erhalten. Hierzu zählen die kontrollierte Vergrößerung defektfreier Monolagen und eine vollständige Separation der funktionellen Gruppen. Folglich sollten die funktionellen Gruppen sowohl effektiv von der Oberfläche entkoppelt werden, als auch ein geeigneter lateraler Abstand zu benachbarten funktionellen Gruppen hergestellt werden, um intermolekulare WW zu verhindern. Auch die Erweiterung der Funktionalitäten und Anwendungsmöglichkeiten ist anzustreben. So könnten beispielsweise funktionalisierte 3D-Tektone in ein nanoporöses Netzwerk als Gastmoleküle integriert oder zwei verschiedene funktionelle Gruppen mit komplementären Eigenschaften wie Donor und Akzeptor auf eine Oberfläche gebracht werden.^[50,16]

2 Phenylen-Ethynylen-basierte X-förmige Strukturen

X-förmige Strukturen sind aufgrund ihrer hohen Symmetrie und ihrer großen Anzahl gleichwertiger Bindungsstellen sehr gut zur Bildung regelmäßiger poröser Strukturen auf HOPG-Oberflächen geeignet. *Deng et al.* untersuchten und verglichen die Selbstassemblierung von zwei C_2 -symmetrischen aromatischen *tetra*-Carbonsäuren an der HOPG/Heptansäure (HA)-Grenzfläche und deren Coadsorption mit Coronen (COR) bei verschiedenen Konzentrationen. In Abbildung 2.1 sind die chemischen Strukturen sowie optimierte Modelle einer Ansicht von oben und einer Seitenansicht der beiden Carbonsäuren gezeigt.^[54]

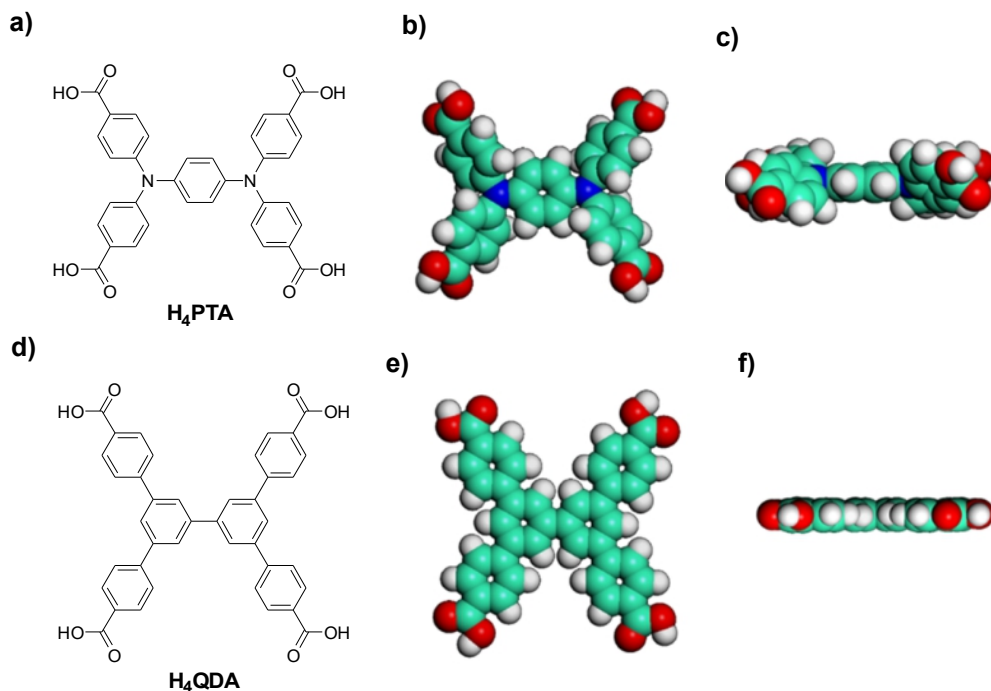


Abbildung 2.1: Chemische Strukturen sowie optimierte Modelle einer Ansicht von oben und einer Seitenansicht der beiden untersuchten *tetra*-Carbonsäuren **H₄PTA** (a-c) und **H₄QDA** (d-f). Die Kohlenstoffatome sind in türkis, die Stickstoffatome in blau, die Sauerstoffatome in rot und die Wasserstoffatome in grau gefärbt.^[54]

Es ist zu erkennen, dass ihre chemischen Strukturen zwar sehr ähnlich sind, aber sie sich in ihrer Molekülgeometrie deutlich voneinander unterscheiden. Während es sich bei **H₄QDA** um ein planares Molekül handelt, weist **H₄PTA** eine nicht-planare Konformation auf, welche zu einem größeren sterischen Anspruch des Moleküls führt. Der Konformationsunterschied

spiegelt sich in ihrem jeweiligen Selbstassemblierungsverhalten wider. Bei der SAM von **H₄PTA** sind die X-förmigen Moleküle alle linear angeordnet, sodass sich eine dicht gepackte rhombische Packung mit tetragonalen Poren ergibt. Aufgrund der nicht-planaren Triphenylamino-Gruppen sind die Carboxylgruppen zwischen zwei benachbarten **H₄PTA**-Molekülen verschoben und nicht parallel zur Oberfläche lokalisiert. Daraus resultiert, dass zwischen den Carboxylgruppen lediglich eine Wasserstoffbrücke ausgebildet werden kann (Abbildung 2.2, a, b).^[54]

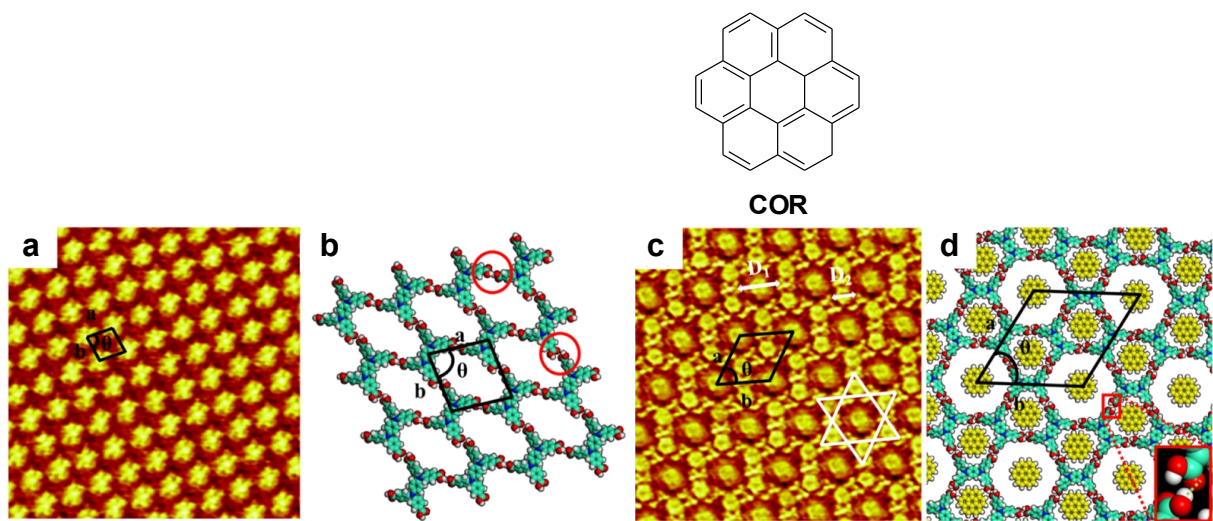


Abbildung 2.2: STM-Untersuchungen von **H₄PTA** (a) sowie der Coadsorption mit **COR** (c) an der HOPG/HA-Grenzfläche und die dazugehörigen Modelle (b, d). Die Elementarzelle ist schwarz, die Wasserstoffbrücke rot umrandet, und die Kagome-Struktur mit ihren Bezeichnungen D_1 und D_2 ist in weiß eingezeichnet. Bildparameter: a) $c = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_s = 0.699$ V, $I_t = 281$ pA, Bildgröße 24×24 nm², Elementarzelle: $a = b = (1.9 \pm 0.1)$ nm, $\theta(a,b) = (78 \pm 1)^\circ$; c) c (**COR**) = c (**H₄PTA**) = 1×10^{-4} M, $V_s = 0.699$ V, $I_t = 281$ pA, Bildgröße 20×20 nm², Elementarzelle: $a = b = (3.8 \pm 0.1)$ nm, $\theta(a,b) = (60 \pm 1)^\circ$.^[54]

Die anschließende Abscheidung einer **COR**-Lösung auf der mit **H₄PTA** bedeckten Oberfläche induziert eine Änderung der Packung von der rhombischen in die Kagome-Struktur (Abbildung 2.2, c, d). Kagome bezeichnet ein Lochmuster in einem traditionellen japanischen Korbgeflecht. Die Kagome-Struktur besteht aus zwei verschiedenen Poren, wobei die größere hexagonale Pore D_1 aus sechs **H₄PTA**-Molekülen und die kleinere trigonale Pore D_2 aus drei **H₄PTA**-Molekülen gebildet wird. Außerdem existieren zwei Schwellenkonzentrationen. Bei geringer **COR**-Konzentration wird kein Wirt-Gast-Komplex gebildet, bei mittlerer Konzentration liegen rhombische und Kagome-Struktur nebeneinander

vor, und bei hohen **COR**-Konzentrationen liegt ausschließlich die Kagome-Struktur vor. Die **COR**-Moleküle lagern sich ausschließlich in die Poren der Kagome-Struktur ein, wobei die trigonale und die hexagonale Pore gleichermaßen besetzt werden. Es ist anzumerken, dass sich die Kagome-Struktur in Abwesenheit von **COR** nicht ausbildet und daher darauf geschlossen werden kann, dass **COR** eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der Kagome-Struktur einnimmt.^[54]

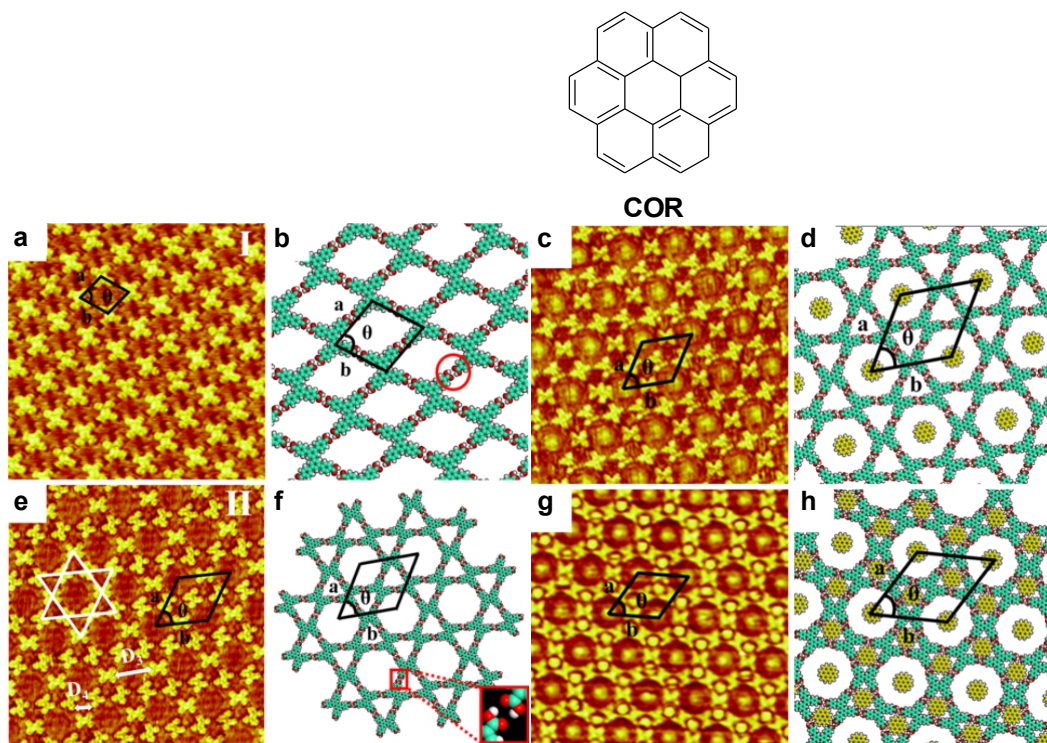
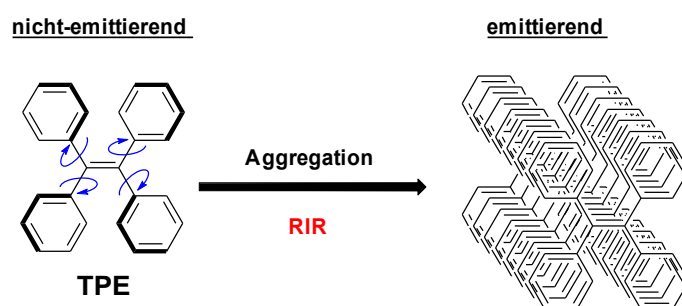


Abbildung 2.3: STM-Untersuchungen von **H₄QDA** (a, e) sowie der Coadsorption mit **COR** (c, g) an der HOPG/HA-Grenzfläche und die dazugehörigen Modelle (b, f, d, h). Die Elementarzelle ist schwarz, die Wasserstoffbrücke rot umrandet, und die Kagome-Struktur mit ihren Bezeichnungen D_3 und D_4 ist in weiß eingezeichnet. Bildparameter: a) $c = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_s = 0.847$ V, $I_t = 116$ pA, Bildgröße 16×16 nm², Elementarzelle: $a = b = (2.1 \pm 0.1)$ nm, $\theta(a,b) = (79 \pm 1)^\circ$; c) $c(\text{COR}) = c(\text{H}_4\text{QDA}) = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_s = 0.693$ V, $I_t = 180$ pA, Bildgröße 20×20 nm², Elementarzelle: $a = b = (4.2 \pm 0.1)$ nm, $\theta(a,b) = (60 \pm 1)^\circ$; e) $c(\text{COR}) = c(\text{H}_4\text{QDA}) = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_s = 0.847$ V, $I_t = 116$ pA, Bildgröße 16×16 nm², Elementarzelle: $a = b = (4.2 \pm 0.1)$ nm, $\theta(a,b) = (60 \pm 1)^\circ$; g) $c(\text{COR}) = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_s = 0.980$ V, $I_t = 120$ pA, Bildgröße 20×20 nm², Elementarzelle: $a = b = (4.2 \pm 0.1)$ nm, $\theta(a,b) = (60 \pm 1)^\circ$.^[54]

Bei der Selbstassemblierung von **H₄QDA** werden aufgrund der planaren Struktur und des damit einhergehenden geringeren sterischen Anspruchs des Moleküls zwei verschiedene

coexistierende Polymorphe erhalten: In Domäne *I* liegt eine dicht gepackte rhombische und in Domäne *II* eine weniger dicht gepackte Kagome-Struktur vor (Abbildung 2.3, a, b, e, f). Entsprechend werden bei höheren **H₄QDA**-Konzentrationen größere rhombische und bei geringeren Konzentrationen größere Domänen mit Kagome-Strukturen erhalten. Im Unterschied zur SAM von **H₄PTA** werden die Kristallstrukturen von **H₄QDA** durch jeweils zwei Wasserstoffbrücken zweier benachbarter X-Moleküle aufgebaut, was zu einer höheren thermodynamischen Stabilität führt. Die rhombische Kristallstruktur von **H₄QDA** ist energetisch bevorzugt gegenüber der Kagome-Struktur ohne Gastmolekül und der entsprechenden Wirt-Gast-Komplexe. Daher werden bei der Zugabe einer **COR**-Lösung mit geringer Konzentration zunächst alle hexagonalen Poren der Kagome-Struktur besetzt, da diese aufgrund ihres Durchmessers und der stärkeren *van der Waals*-WW im Vergleich zu den tetragonalen und trigonalen Poren bevorzugt werden. Dabei coexistiert die rhombische Kristallstruktur unverändert (Abbildung 2.3, c, d). Erst bei erhöhter **COR**-Konzentration wird die rhombische in die Kagome-Struktur transformiert, und die trigonalen Poren werden erst dann besetzt (Abbildung 2.3, g, h).^[54]

Die Versuche von *Deng et al.* zeigen den Einfluss unterschiedlicher Molekülkonformationen auf die intermolekularen Bindungsstellen und die Adsorption im Assemblierungsprozess. Außerdem ist es den Autoren gelungen, die Parkettierung der Oberfläche gezielt zu steuern und das Motiv zu verändern, was bei der Optimierung organischer elektronischer Bauelemente und Sensoren von Nutzen sein kann.^[54]



Schema 2.1: Schematische Darstellung des AIE-Effekts (engl. *aggregation induced emission*, AIE) von TPE. In Lösung ist eine freie intramolekulare Rotation der Einfachbindungen (blaue Pfeile) möglich. Nach der Aggregation wird diese eingeschränkt (engl. *restriction of intramolecular rotation*, RIR (rot)), und es resultiert nach entsprechender Anregung eine starke Lumineszenzemission.^[92]

Aufgrund ihrer optischen Eigenschaften stehen zudem X-förmige Moleküle in Form von

Tetraphenylethylen (TPE)-Derivaten und Phenylen-Ethinylen (PE)-basierte Strukturen im Fokus aktueller Forschungsarbeiten. TPE ist ein aggregationsinduzierter Emitter (*engl. aggregation induced emission, AIE*). Dieser Effekt beruht auf der freien intramolekularen Rotierbarkeit der Einfachbindungen in Lösung im Unterschied zur eingeschränkten Drehbarkeit nach der Aggregation (*engl. restriction of intramolecular rotation, RIR*). Während die Moleküle also in Lösung kein Licht emittieren können, sorgt die RIR nach entsprechender Anregung für eine starke Lumineszenzemission (Schema 2.1).^[92] Funktionelle Gruppen zur Modifikation der Lumineszenzeigenschaften sowie der physikalischen und chemischen Eigenschaften können an den vier *para*-Positionen des TPE angebracht werden (Abbildung 2.4).

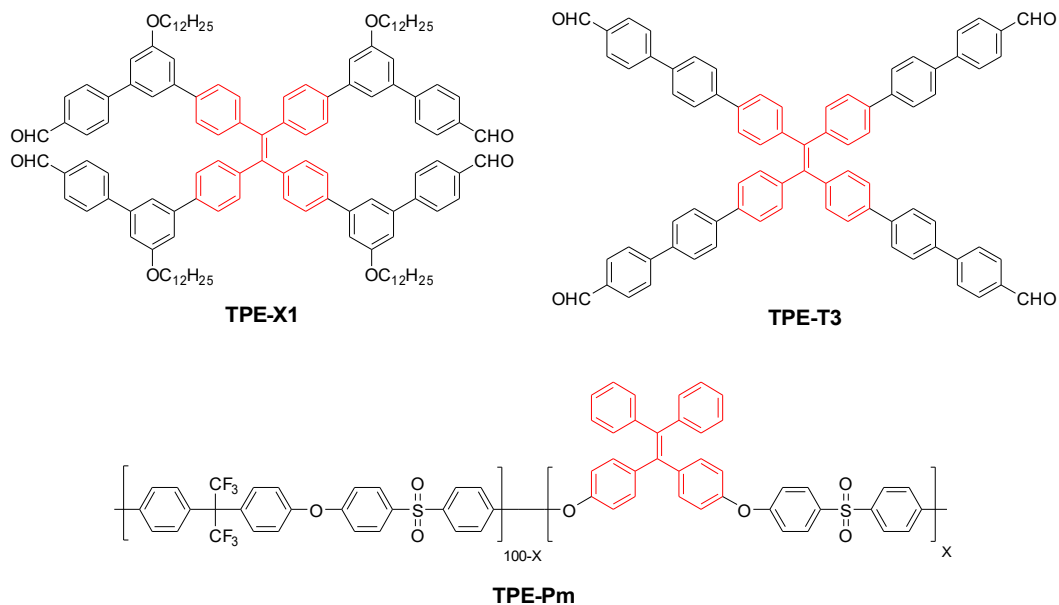


Abbildung 2.4: Beispiele für TPE-Derivate: TPE-X1^[95] dient zur Untersuchung der SAMs auf HOPG. TPE-T3^[93] und TPE-Pm^[94] finden Anwendung in Biosensoren. Das TPE-Grundgerüst ist rot eingezeichnet.

TPE-Derivate wie TPE-T3^[93] und TPE-Pm^[94] finden häufig Anwendung in Biosensoren und können beispielsweise Melatonin oder Krebszellen indizieren. Zudem untersuchten Zeng *et al.* den Einfluss der funktionellen Gruppen sowie der Position der Alkoxy-Seitenketten auf das Selbstassemblierungsverhalten von TPE-X1 und strukturähnlichen Molekülen an einer HOPG/PHO-Grenzfläche. Es konnte gezeigt werden, dass zwei konzentrationsabhängige Polymorphe gebildet werden. Diese 2D-nanostrukturen werden derzeit intensiv untersucht, um in Zukunft dünne funktionale Filme herstellen zu

können oder dass sie in nanoelektronischen Geräten Anwendung finden.^[95]

PE-basierte X-förmige Moleküle besitzen einen hohen Konjugationsgrad, sodass sie sich sehr gut für die Verwendung in organischen LEDs, Solarzellen oder optischen Speichersensoren eignen. Der hohe Konjugationsgrad lässt sich auf verschiedene Pfade zurückführen, welche einen Beitrag zu den optischen und elektronischen Eigenschaften der Moleküle leisten (Abbildung 2.5). Während Pfad a und c an der Gesamtkonjugation der π -Elektronen beteiligt sind, ist dies beim *meta*-konjugierten Pfad b nicht der Fall. Die Konjugation ist aufgrund der sich in *meta*-Position zueinander befindlichen Substituenten an dieser Stelle unterbrochen. Durch das Verbrücken der beiden Substituenten, z.B. mittels einer Butadiinylen-Einheit, werden die äußeren Phenylenheiten planarisiert und es kommt zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligen Absorption.^[96]

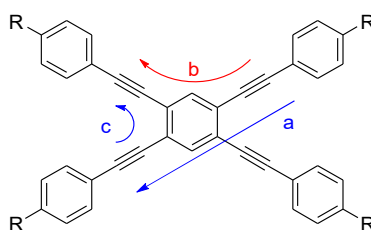


Abbildung 2.5: Die Konjugationspfade in PE-basierten X-förmigen Molekülen: Pfad a und c (blaue Pfeile) sind an der Gesamtkonjugation der π -Elektronen beteiligt. Der *meta*-konjugierte Pfad b (roter Pfeil) trägt aufgrund der nicht mehr gegebenen planaren Struktur des Moleküls nicht zur Gesamtkonjugation bei.^[96]

Die optischen und elektronischen Eigenschaften des Moleküls lassen sich durch das Anbringen verschiedener Reste modifizieren. Die Verwendung von π -Elektronen-Donoren und -Akzeptoren im selben Molekül steht besonders im Fokus, da ein intramolekularer Ladungstransfer ermöglicht und der energetische Abstand des am höchsten mit Elektronen besetzten Molekülorbitals (*engl. highest occupied molecular orbital*, HOMO) und des am niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (*engl. lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) variiert werden kann. *Okada et al.* haben ein PE-basiertes X-förmiges Molekül mit zwei elektronenreichen Diphenylamino-Gruppen als Donoren und zwei elektronenarmen Dimesitylboryl-Gruppen als Akzeptoren erfolgreich synthetisiert, wobei sich die beiden Donoren und Akzeptoren jeweils gegenüberliegen (Abbildung 2.6, **PE-1**). Die optischen Untersuchungen zeigten, dass **PE-1** Elektrolumineszenzverhalten aufweist und sogar im festen Zustand sehr hohe Quantenausbeuten zeigt. Außerdem ermöglichen die

beiden Boryl-Gruppen die Komplexierung von Fluorid-Ionen, sodass konzentrationsabhängige $[1+1]$ - und $[1+2]^{2-}$ -Komplexe mittels ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten. Hierbei zeigte sich ein negativer kooperativer Effekt für die Bildung des $[1+2]^{2-}$ -Komplexes, da die negative Ladung im $[1+1]$ -Komplex delokalisiert ist, die Elektronendichte am zweiten Bor-Atom erhöht und somit die Komplexierung des zweiten Fluorid-Ions erschwert wird. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Fluorid-Komplexierung einen messbaren Einfluss auf die Absorption und Emission hat und sich **PE-1** daher als Fluorid-Ionen-Sensor eignen könnte.^[97]

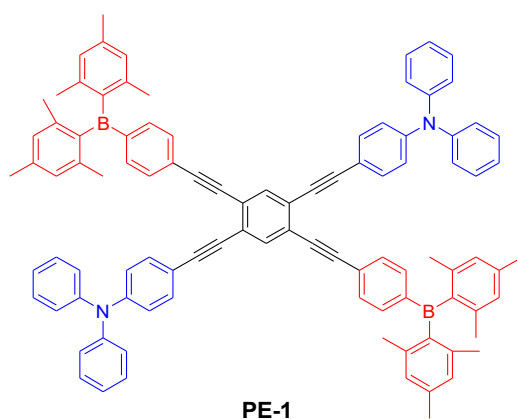


Abbildung 2.6: PE-basiertes X-förmiges Molekül **PE-1** mit jeweils zwei sich gegenüberliegenden Diphenylamino-Gruppen als Donoren (blau) und zwei Dimesitylboryl-Gruppen als Akzeptoren (rot).^[97]

2.1 Vorarbeiten

Im Rahmen ihrer Dissertation hat sich *Schönfelder* mit der Synthese und dem Selbstassemblierungsverhalten von sternförmigen Molekülen auf HOPG-Oberflächen auseinandergesetzt. Sternförmige Moleküle zeichnen sich durch n ($n \geq 3$) gleich lange Arme aus, welche gleichmäßig an einem Mittelbaustein angebracht sind. Im Fokus ihrer Arbeit standen synthetisch gut zugängliche dreiarmlige Sternmoleküle ($n = 3$), welche folglich aus einem C_3 -symmetrischen Mittelbaustein bestehen, an welchem drei lineare Seitenarme (Stäbchen) geknüpft sind. Die Seitenarme tragen löslichkeitsfördernde und strukturbildende Alkoxyketten und sind terminal mit einer CPD*i*PS-Gruppe geschützt. Es wurden zwei verschiedene sternförmige Moleküle hergestellt, die sich jeweils im Aufbau ihrer Seitenarme unterscheiden.^[55]

1.) Dreiarmliges Sternmolekül mit Phenylen-Ethinylen-Butadiinylen-Stäbchen

Das in Abbildung 2.7 gezeigte dreiarmlige Sternmolekül **NS-1** konnte erfolgreich von *Schönfelder* synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Das Molekül besteht aus einem Phenylen-basierten Mittelbaustein und drei Phenylen-Ethinylen-Butadiinylen (PEB)-Stäbchen, an welchen sich zwei Hexadecyloxyketten befinden und die terminal mit CPD*i*PS-Gruppen geschützt sind.^[55]

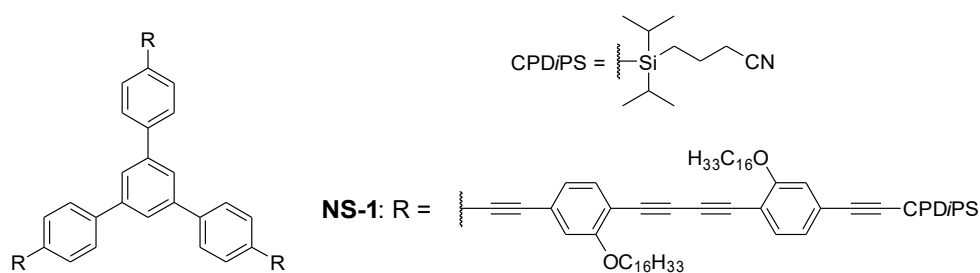


Abbildung 2.7: Dreiarmliges Sternmolekül **NS-1** mit PEB-Stäbchen von *Schönfelder*.^[55]

Die STM-Untersuchungen der Verbindung an der HOPG/TCB-Grenzfläche zeigten, dass sich konzentrationsabhängig verschiedene Polymorphe, die sich in Packungsmuster, -dichte und der Anzahl der auf der HOPG-Oberfläche adsorbierten Alkoxyketten unterscheiden, ausbilden (Abbildung 2.8).^[55]

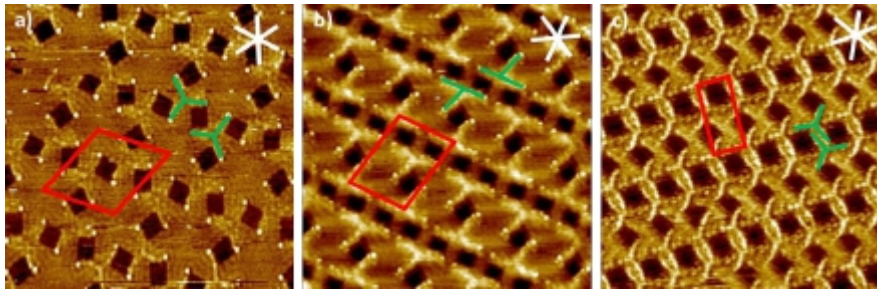


Abbildung 2.8: STM-Untersuchungen des dreiarmligen Sternmoleküls **NS-1** an der HOPG/TCB-Grenzfläche mit zunehmender Konzentration von links nach rechts. Die Elementarzellen sind in rot, die Molekülrückgrate in grün und die HOPG-Hauptachsen in weiß eingezeichnet. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert.

a) Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_s = -0.1$ V, $I_t = 5$ pA, Bildgröße 33.1×33.1 nm², Elementarzelle: $a = b = (9.3 \pm 0.3)$ nm, $\gamma(a,b) = (65 \pm 3)^\circ$; b) Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_s = -1.5$ V, $I_t = 20$ pA, Bildgröße 30.2×30.2 nm², Elementarzelle: $a = (8.6 \pm 0.2)$ nm, $b = (6.6 \pm 0.2)$ nm, $\gamma(a,b) = (79 \pm 2)^\circ$;
c) Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_s = -1.0$ V, $I_t = 15$ pA, Bildgröße 30.8×30.8 nm², Elementarzelle: $a = (7.8 \pm 0.2)$ nm, $b = (3.8 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a,b) = (88 \pm 2)^\circ$.^[55]

In Polymorph A adsorbieren alle sechs Alkoxyketten eines sternförmigen Moleküls und verzahnen mit den Alkoxyketten benachbarter Moleküle. Die C_3 -symmetrische Geometrie der Rückgrate bleibt dabei erhalten, und es resultieren intermolekulare Poren. Die CPDiPS-Gruppen sind als weiße Punkte erkennbar (Abbildung 2.8, a). Bei Erhöhung der Molekülkonzentration um eine Größenordnung adsorbieren weiterhin alle Alkoxyketten eines sternförmigen Moleküls, wobei es zu einer Verformung des Rückgrates kommt und sich nun gegeneinander stehende Reihen T-förmiger Moleküle bilden (Abbildung 2.8, b). Wird die Molekülkonzentration um eine weitere Größenordnung erhöht, so können zwei Alkoxyketten eines Seitenarmes nicht mehr auf der HOPG-Oberfläche adsorbieren und zeigen daher in die Lösungsmittelphase. Daraus resultiert die dichteste Packung, wobei die C_3 -Geometrie des Rückgrates erhalten bleibt und sich Molekülreihen bilden, welche über die Verzahnung der vier adsorbierten Alkoxyketten miteinander verbunden sind (Abbildung 2.8, c).^[55]

2.) Dreiarmliges Sternmolekül mit Phenylen-Ethinylen-Stäbchen

Neben dem zuvor beschriebenen dreiarmligen Sternmolekül **NS-1** mit PEB-Stäbchen gelang es *Schönfelder* zudem auch, ein Sternmolekül **NS-2** mit PE-Stäbchen zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren (Abbildung 2.9). Das Molekül besteht aus einem PE-basierten Mittelbaustein und drei PE-Stäbchen, welche jeweils an den Phenyleneinheiten 1+4 zwei Hexyloxy- und an den Phenyleneinheiten 2+3 zwei Hexadecyloxyketten tragen. Außerdem

sind die PE-Stäbchen terminal mit CPDiPS-Gruppen geschützt.^[55]

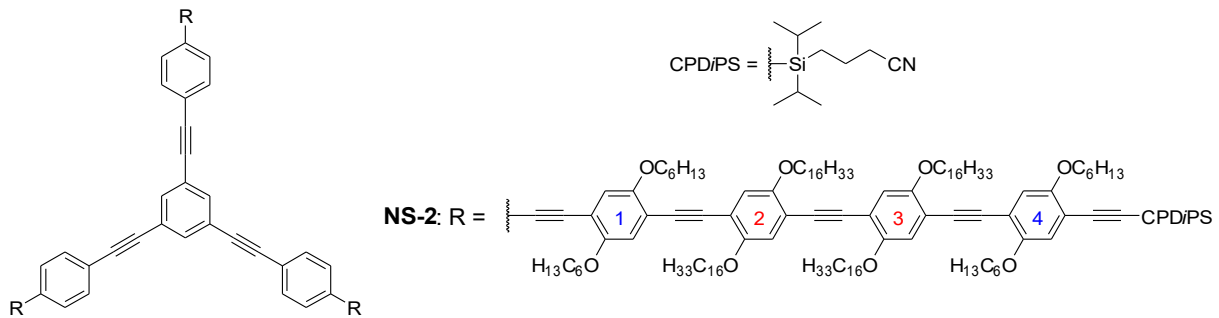


Abbildung 2.9: Dreiarmiges Sternmolekül NS-2 mit PE-Stäbchen von Schönfelder.^[55]

NS-2 konnte erfolgreich in STM-Mischungsexperimenten mit dem symmetrie- und substituentenkomplementären Polygon P6 (a), welches bereits in Abbildung 1.4 gezeigt wurde, eingesetzt werden. Abbildung 2.10 b) zeigt eine STM-Aufnahme einer 1:1-Mischung beider Moleküle an der HOPG/TCB-Grenzfläche. Die Rückgrate der Moleküle sind deutlich als helle Bereiche zu erkennen und liegen unverformt vor. Während die dunkleren Bereiche die Verzahnung der Hexadecyloxyketten beider Verbindungen zeigen, sind die Butyloxyketten von P6 und die Hexyloxyketten von NS-2 nicht zu sehen.^[55]

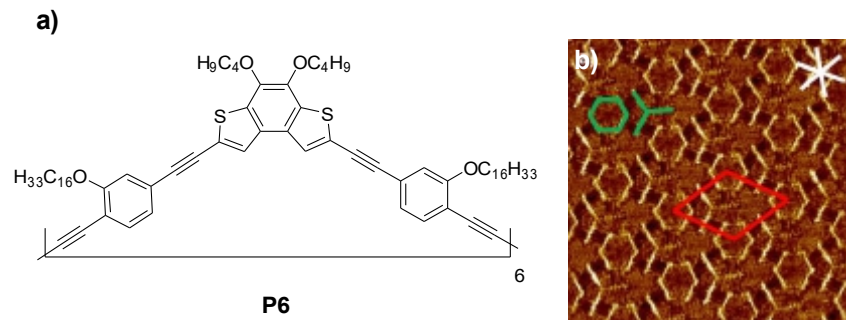
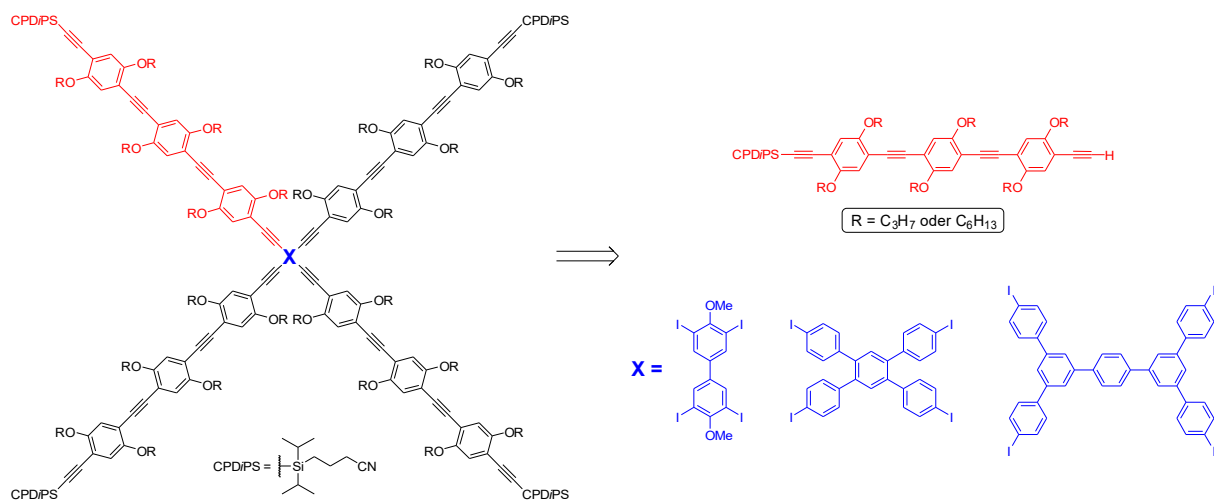


Abbildung 2.10: a): Polygon P6; b): STM-Aufnahme des 2D-Mischkristalls von P6 und NS-2 an der HOPG/TCB-Grenzfläche. Die Elementarzelle ist in rot, ein Molekülrückgrat ist in grün und die HOPG-Hauptachsen sind in weiß eingezeichnet. Die Probe wurde für 20 s bei 80 °C getempert. Bildparameter: $c(\text{P6}) = c(\text{NS-2}) = 3 \times 10^{-7} \text{ M}$, $V_s = -0.8 \text{ V}$, $I_t = 5 \text{ pA}$, Bildgröße $43.0 \times 43.0 \text{ nm}^2$, Elementarzelle: $a = b = (10.1 \pm 0.1) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = (60 \pm 1)^\circ$.^[55]

In dieser Arbeit sollen nun C_2 -symmetrische, vierarmige Sternmoleküle ($n = 4$, X-förmig) synthetisiert und auf ihr Selbstassemblierungsverhalten auf HOPG-Oberflächen untersucht werden. Hierbei sollen ebenfalls PE-Stäbchen Anwendung finden.

2.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese verschiedener PE-basierter X-förmiger Moleküle (Schema 2.2). Ihre X-förmige Geometrie erhalten die Strukturen durch Verwendung von C_2 -symmetrischen Mittelbausteinen, an denen vier gleichlange lineare Arme gleichmäßig angebracht sind.



Schema 2.2: Struktur der Zielmoleküle und deren Bausteine: vier identische einseitig CPDiPS-geschützte PE-Stäbchen (eins ist in rot hervorgehoben), Phenylen-basierte Mittelbausteine unterschiedlicher Größe (blau).

Die Zielstrukturen lassen sich modular aus zwei Bausteinen aufbauen: Zum einen ein C_2 -symmetrischer Phenylen-basierter Mittelbaustein, zum anderen ein lineares PE-Stäbchen, welches sechs Alkoxyketten trägt und einseitig mit einer CPDiPS-Gruppe geschützt ist. Die PE-Stäbchen sollen in einer vierfachen *Sonogashira*-Reaktion^[56] an den Mittelbaustein geknüpft werden. Hierbei sollen im Rahmen dieser Arbeit zwei PE-Stäbchen mit unterschiedlichen Kettenlängen und drei Mittelbausteine verschiedener Größe Anwendung finden und auf ihre Zugänglichkeit überprüft werden.

Alle synthetisierten X-förmigen Zielmoleküle sollen hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht werden. Außerdem soll mittels STM überprüft werden, ob Selbstassemblierung auf einer HOPG-Oberfläche an der fest/flüssig-Grenzfläche zu geordneten 2D-Strukturen führt. Aufgrund des Moleküldesigns sind unter der Annahme, dass die CPDiPS-Gruppen durch ihre Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Packung beitragen, zwei mögliche Packungen zu vermuten. Zum einen kann sich eine dichte Packung bilden, bei der

sich die CPDiPS-Gruppen zweier Moleküle gegenüber liegen (Abbildung 2.11, **A**). Es ist aber auch eine poröse Packung möglich, bei der die CPDiPS-Gruppen eines Moleküls mit jeweils einer CPDiPS-Gruppe von zwei weiteren Molekülen interagieren (Abbildung 2.11, **B**). Die entstehenden großen Nanoporen könnten durch das Anbringen von funktionellen Gruppen an den Mittelbaustein dann in Mischungsexperimenten mit Gastmolekülen ausgefüllt werden. Daher ist im Rahmen dieser Arbeit **B** die angestrebte Packung, um zukünftig Wirt-Gast-Chemie auf der HOPG-Oberfläche zu ermöglichen.

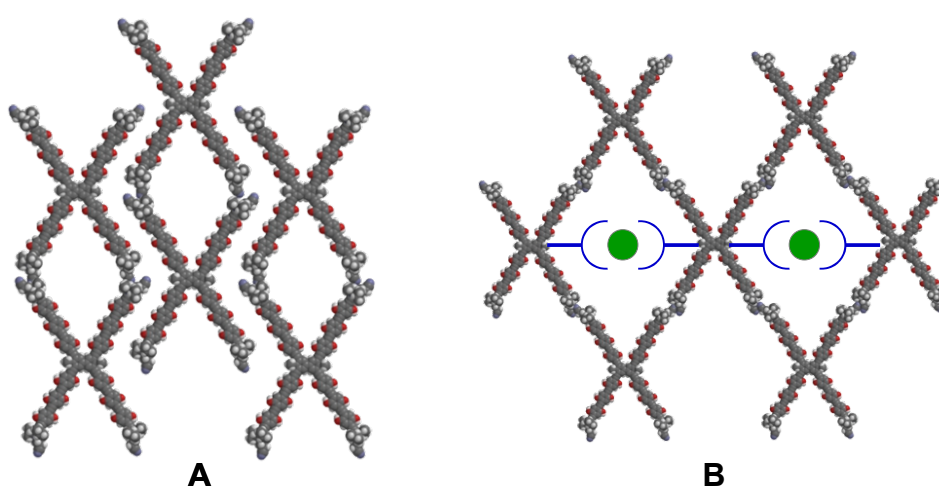


Abbildung 2.11: Theoretische Kalottenmodelle (erstellt von *Hofmeister*) für mögliche Packungsbildungen am Beispiel einer X-förmigen Struktur mit einem Biphenylen-Mittelbaustein und einem PE-Stäbchen. Zur besseren Übersichtlichkeit tragen die PE-Stäbchen Alkoholgruppen anstelle der Alkoxyketten. **A:** Die CPDiPS-Gruppen von zwei Molekülen bilden eine dichte Packung. **B:** Die CPDiPS-Gruppen eines Moleküls bilden eine poröse Packung mit jeweils einer CPDiPS-Gruppe von zwei weiteren Molekülen; schematische Darstellung für mögliche zukünftige Wirt-Gast-Chemie durch das Anbringen von funktionellen Gruppen (blau) an den Mittelbaustein. Die Gastmoleküle sind in grün eingezeichnet.

2.3 Synthese der Mittelbausteine

Die folgenden drei Phenylen-basierten Mittelbausteine sollten synthetisiert werden (Abbildung 2.12), um verschiedene Molekülgrößen und -geometrien zu erhalten.

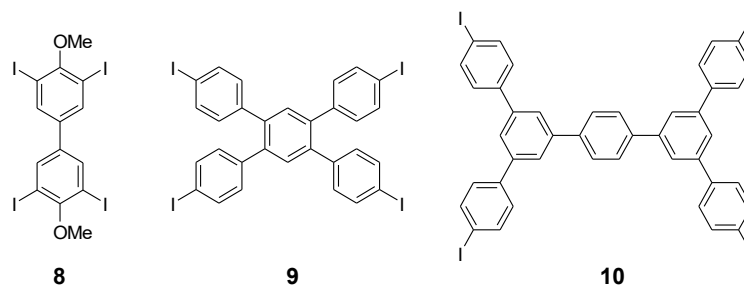


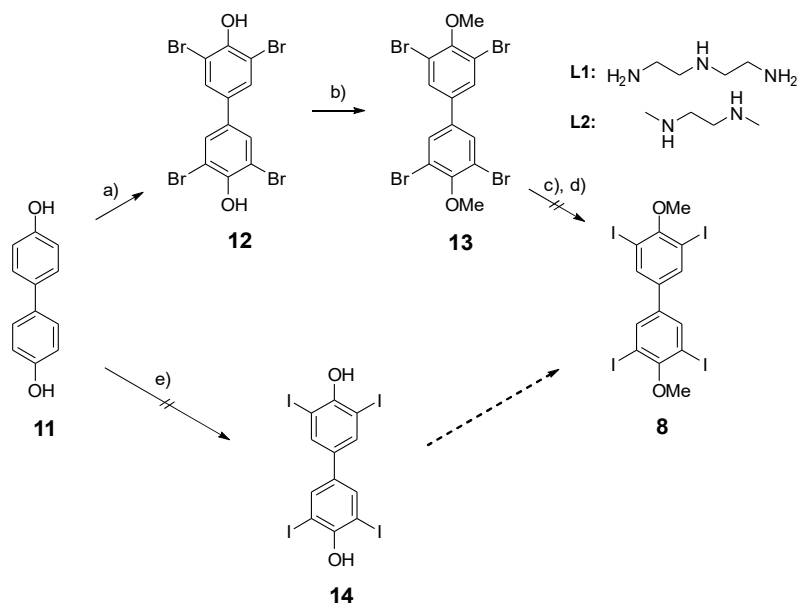
Abbildung 2.12: Geplante Phenylen-basierte Strukturen zur Verwendung als möglicher Mittelbaustein.

Die geplanten Strukturen unterscheiden sich in der Anzahl der miteinander verknüpften Phenyleneneinheiten und somit auch in ihrem Moleküldurchmesser. Während das Biphenylen **8** aus lediglich zwei verknüpften Benzolringen besteht, sind es bei **9** drei in *para*-Position und bei **10** drei in *para*- und zusätzlich zwei in *meta*-Position verknüpfte Phenylenringe. Biphenylen **8** besitzt außerdem zwei Methoxygruppen als funktionelle Einheiten.

2.3.1 Synthese von 3,3',5,5'-Tetraiodo-4,4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl **8**

Das *tetra*-iodierte Biphenylen **8** ist noch nicht literaturbekannt, die *tetra*-bromierte Variante **12** hingegen schon (Schema 2.3). Daher wurde zunächst **12** nach der Vorschrift von Zhou *et al.* hergestellt.^[57] Im ersten Schritt wurden das kommerziell erhältliche [1,1'-biphenyl]-4,4'-diol **11** und Br₂ bei RT für 4.5 h in Methanol gerührt (Schema 2.3, a). Nach dem Auswaschen des überschüssigen Br₂ mit Na₂SO₃-Lösung und Umkristallisation aus Aceton konnte das *tetra*-bromierte Biphenol **12** in einer Ausbeute von 27 % als weißer Feststoff erhalten werden. Im nächsten Schritt wurden die beiden Alkohole in einer nukleophilen Substitution methyliert (Schema 2.3, b). Dazu wurde das Biphenol **12** mit einem Überschuss der Base Cs₂CO₃ und des elektrophilen Iodmethans in Acetonitril unter Rückfluss umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 42 h und säulenchromatographischer Aufreinigung des Rohprodukts konnte das gewünschte Produkt **13** in einer Ausbeute von 88 % als weißer

Feststoff erhalten werden. Im letzten Schritt sollten die vier Bromreste in einer kupferkatalysierten aromatischen *Finkelstein-Reaktion*^[58] durch Iod substituiert werden (Schema 2.3, c, d). Hierbei reagiert das entsprechende Bromid mit NaI in Anwesenheit eines Katalysatorsystems bestehend aus CuI und einem Diamin- oder Triaminliganden.^[59] In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Liganden getestet (Schema 2.3, **L1**, **L2**). Beide Reaktionen wurden unter *Schlenk*-Bedingungen in 1,4-Dioxan für 22 h unter Rückfluss gerührt. Während bei der Verwendung von **L1** keine Reaktion zu beobachten war, konnte bei **L2** gezeigt werden, dass das Massenspektrum des Rohprodukts neben dem Edukt auch, einfach-, zweifach- und dreifach-iodiertes sowie das gewünschte vierfach-iodierte Produkt **8** enthielt. Dieses konnte jedoch aufgrund der zu ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu den Nebenprodukten weder durch Umkristallisation noch durch säulenchromatographische Aufreinigung isoliert werden. Daher wurde der Weg über einen vierfachen Brom-Iod-Austausch an dieser Stelle nicht weiterverfolgt.

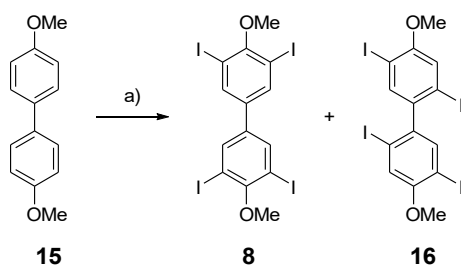


Schema 2.3: a) Br₂, MeOH, RT, 4.5 h, 27 %; b) H₃Cl, Cs₂CO₃, H₃CCN, Reflux, 42 h, 88 %; c) NaI, CuI, **L1**, 1,4-Dioxan, Reflux, 22 h, 0 %; d) NaI, CuI, **L2**, 1,4-Dioxan, Reflux, 22 h, 0 %; e) I₂, KIO₃, HOAc, CHCl₃, H₂SO₄, H₂O, Reflux, 47 h, 0 %.

[1,1'-biphenyl]-4,4'-diol **11** ist aufgrund der beiden OH-Gruppen, welche einen +*M*-Effekt ausüben, sehr elektronenreich und deshalb stark aktivierend für eine elektrophile aromatische Substitution. Dennoch war eine direkte Iodierung unter Verwendung eines Überschusses von

elementarem Iod und KIO_3 in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Essigsäure, Schwefelsäure, Wasser und Chloroform nicht erfolgreich (Schema 2.3, e). Im Massenspektrum des Rohprodukts war keine iodierter Spezies zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass **11** unter den oxidierenden Reaktionsbedingungen nicht stabil ist.

Zur Überprüfung der Eignung der gewählten Iodierungsbedingungen wurde daher die Iodierung mit kommerziell erhältlichem 4,4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl **15** durchgeführt (Schema 2.4, a). Neben der starken Aktivierung des Moleküls für eine elektrophile aromatische Substitution durch die +*M*-Effekte, sorgen die beiden Methoxygruppen auch für eine bessere Löslichkeit des Edukts und der entstehenden Reaktionsprodukte.



Schema 2.4: a) I_2 , KIO_3 , HOAc, CHCl_3 , H_2SO_4 , H_2O , Reflux, 89 h, 1 % (**8**), 1 % (**16**).

Nach zweimaliger säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das gewünschte Produkt **8** in einer Ausbeute von 1 % als weiße Nadeln erhalten werden. Somit konnte hier erstmalig die erfolgreiche Synthese von 3,3',5,5'-tetraiodo-4,4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl **8** beschrieben werden. Neben der vollständigen Charakterisierung des Moleküls mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie war es zudem möglich, einen Einkristall zu gewinnen und eine Kristallstruktur zu erhalten (Abbildung 2.13).

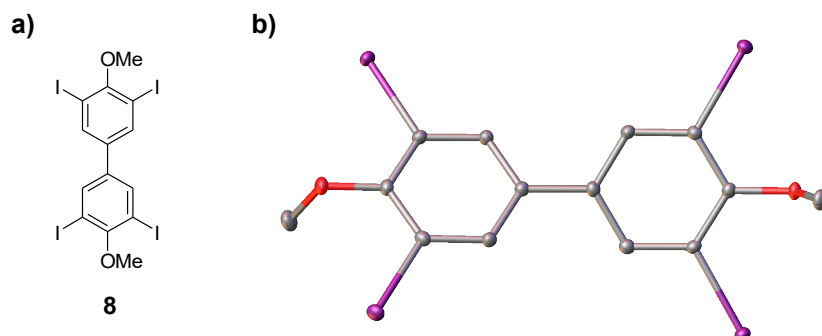


Abbildung 2.13: Strukturformel des Zielmoleküls **8** (a) und dessen OLEX-Darstellung der Molekülstruktur im Einkristall bei 100 K (b). Die Kohlenstoffatome sind in grau, die Iodatome in lila und die Sauerstoffatome in rot gefärbt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

Außerdem konnte eine weitere vierfach-iodierte Spezies **16** ebenfalls mit 1 % Ausbeute erfolgreich isoliert und eine Kristallstruktur erhalten werden (Abbildung 2.14). Bei diesem Konstitutionsisomer befindet sich jeweils ein Iodrest in *ortho*-Position und die beiden anderen Iodreste in *meta*-Position zu den Methoxygruppen.

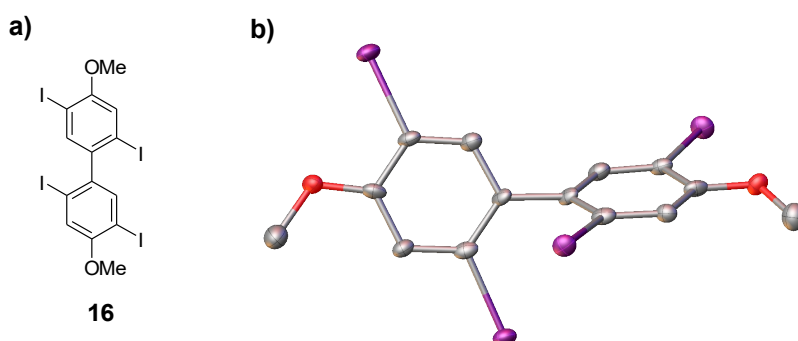


Abbildung 2.14: Strukturformel des Konstitutionsisomers **16** (a) und dessen OLEX-Darstellung der Molekülstruktur im Einkristall bei 100 K (b). Die Kohlenstoffatome sind in grau, die Iodatome in lila und die Sauerstoffatome in rot gefärbt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

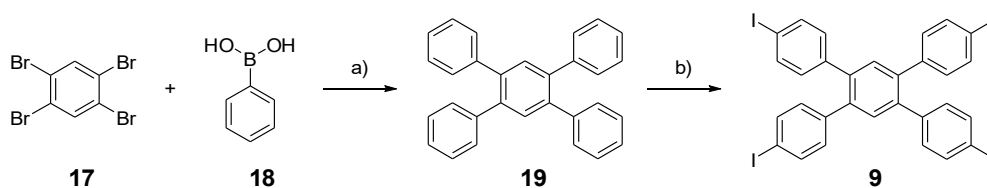
Dies zeigt, dass sich der elektronische *+M*-Effekt der Methoxygruppe, welcher den Iodsubstituenten in *ortho*-Position dirigiert und sich die sterische Hinderung der zweiten *ortho*-Position nach der Erstsitution gegenseitig ausgleichen. Dies erklärt auch die geringe Ausbeute der Reaktion. Während die ersten beiden Iodsubstituenten in die *ortho*-Positionen der beiden Methoxygruppen dirigiert werden und noch keine sterische Hinderung erfahren, so werden die Dritt- und vor allem die Viertsubstitution sehr unwahrscheinlich.

Ein Konstitutionsisomer, bei dem sich nur ein Iodrest in *meta*-Position und sich die drei

anderen in *ortho*-Position zur Methoxygruppe befinden, konnte in diesem Versuch nicht beobachtet werden.

2.3.2 Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(*p*-iodophenyl)benzol **9**

1,2,4,5-Tetrakis(*p*-iodophenyl)benzol **9** ist bereits literaturbekannt und wurde nach der Vorschrift von *Li et al.* über zwei Stufen hergestellt.^[60] Im ersten Schritt wurden kommerziell erhältliches 1,2,4,5-Tetrabrombenzol **17** und Phenylboronsäure **18** in einer Pd(0)-katalysierten *Suzuki*-Reaktion^[61] umgesetzt (Schema 2.5, a). Die Reaktion wurde unter einer Argonatmosphäre mit K₂CO₃ als Base und Tri(*o*-tolyl)phosphin als Ligand in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Methanol und Wasser für 66 h unter Rückfluss gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das gewünschte Produkt **19** in einer Ausbeute von 95 % als weißer Feststoff erhalten werden. Die anschließende Iodierung von **19** unter Verwendung von Iod und HIO₃ sollte eigentlich in sehr guten Ausbeuten funktionieren, da die Iodsubstituenten durch den sterisch anspruchsvollen Arylrest, welcher einen schwachen +*M*- und einen starken +*I*-Effekt ausübt, selektiv in *para*-Position dirigiert werden (Schema 2.5, b). Eine Herausforderung bei dieser Reaktion stellte die schlechte Löslichkeit des Produkts **9** dar, welche zu Ausbeuteverlusten führte. Die Ausbeute von 37 % sollte in Zukunft durch die Wahl eines anderen Lösungsmittels zu verbessern sein.

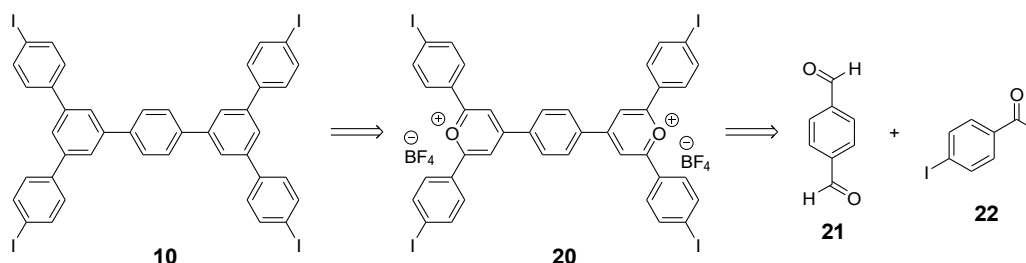


Schema 2.5: a) Pd(OAc)₂, P(*o*-tolyl)₃, K₂CO₃, Toluol:MeOH:H₂O (4:1:1), Reflux, 66 h, 95 %; b) I₂, HIO₃, HOAc, CHCl₃, H₂SO₄, H₂O, Reflux, 4 h, 37 %.

Der Mittelbaustein **9** konnte über zwei Stufen in einer Gesamtausbeute von 35 % aus kommerziell erhältlichem 1,2,4,5-Tetrabrombenzol **17** und Benzolboronsäure **18** dargestellt werden.

2.3.3 Synthese des Heptaphenylens 10

In Schema 2.6 ist die Retrosynthese des Heptaphenylens **10** dargestellt.

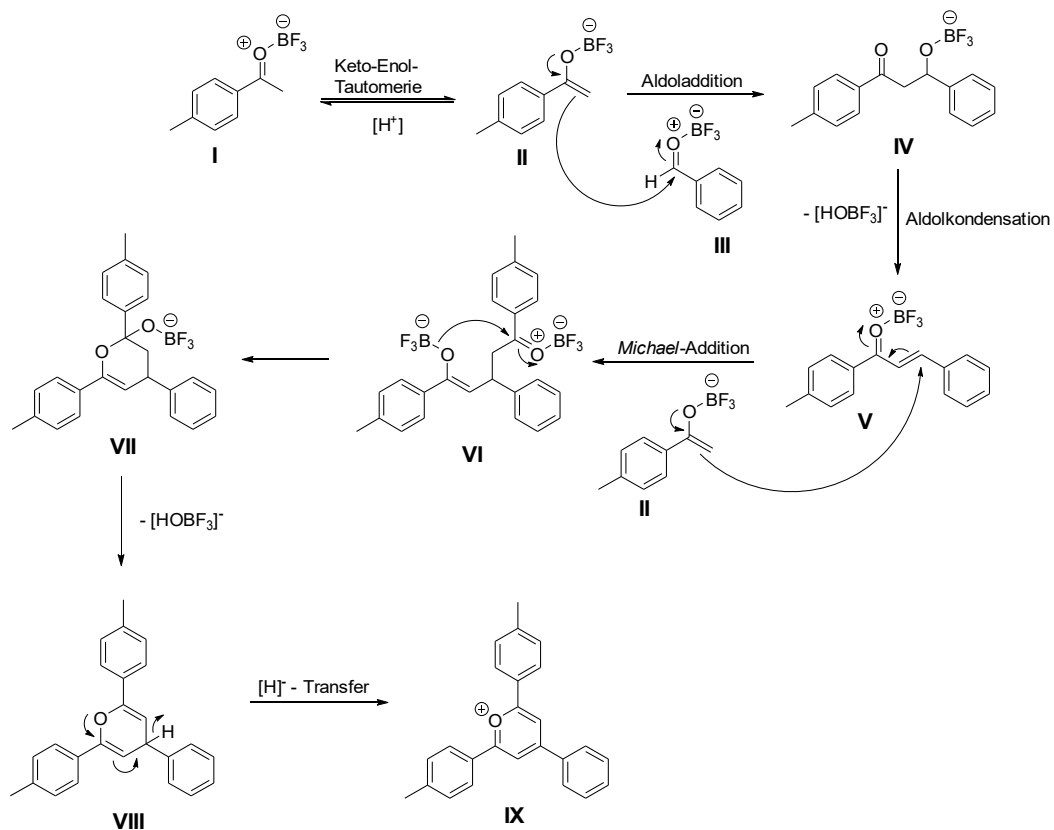


Schema 2.6: Retrosynthese des Heptaphenylens **10**.

Das Pyryliumsalz **20** soll in einer *Zimmermann-Fischer-Kondensation*^[62] mit Natriumacetat in Essigsäureanhydrid zum fertigen Mittelbaustein **10** umgesetzt werden. Das benötigte Pyryliumsalz **20** soll aus kommerziell erhältlichem Terephthalaldehyd **21** und 4-Iodacetophenon **22** synthetisiert werden.

Exkurs: Synthese von Pyryliumsalzen

Die Synthese von Pyryliumsalzen ist sehr nützlich für den Aufbau großer Phenylen-basierter Strukturen in wenigen Reaktionsschritten. Der Mechanismus für die Eintopfsynthese von Pyryliumsalzen unter Verwendung von einem Phenylenester oder einer Phenylensäure, 4-Bromacetophenon und der *Lewis-Säure* BF₃•OEt₂ wurde von *Bello* und *Kotra* vorgeschlagen.^[64] Dieser Mechanismus muss angepasst werden, da in dieser Arbeit Aldehyde anstelle von Estern oder Säuren verwendet werden. *Becker* stellte einen solchen Mechanismus am Beispiel der Reaktion von zwei Äquivalenten 4-Methylacetophenon mit einem Äquivalent Benzaldehyd vor (Schema 2.7).^[63]

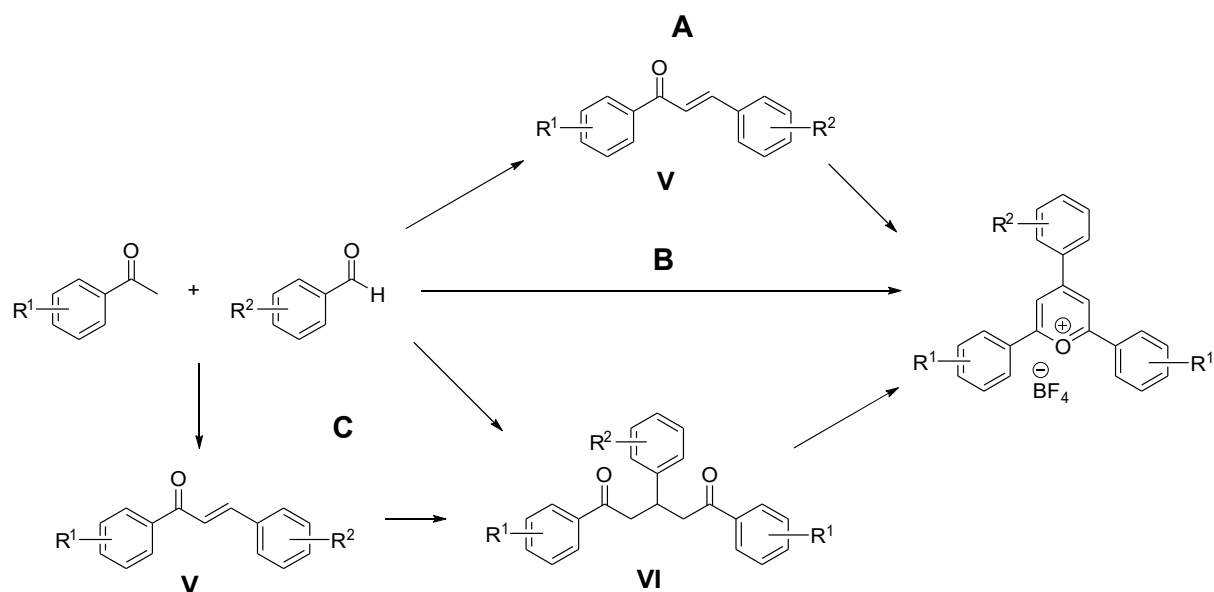


Schema 2.7: Mechanismus der Bildung von Pyryliumsalzen in einer Eintopfsynthese unter Verwendung von zwei Äquivalenten 4-Methylacetophenon und einem Äquivalent Benzaldehyd.^[63]

Die Lewis-Säure BF_3 ist für den Mechanismus dieser Reaktion wichtig, da sie die Carbonylkohlenstoffe in jedem Schritt aktiviert und daher die Acidität der Protonen in α -Position erhöht. Aufgrund der erhöhten Acidität steht das Keton **I** im Gleichgewicht mit dem Enolat **II**, welches im ersten Schritt eine Aldoladdition mit dem aktivierten Aldehyd **III** eingehen kann. Im nächsten Schritt findet eine Aldolkondensation des 1,3-Diketons **IV** statt. Hierbei wird $[\text{HOBF}_3]^-$ eliminiert. Das gebildete α - β -ungesättigte Keton **V**, ein *Michael*-Akzeptor, kann nukleophil durch ein weiteres Äquivalent Enolat **II** angegriffen werden, wobei das 1,5-Diketon **VI** gebildet wird. Nach der *Michael*-Addition wird ein intramolekularer Ringschluss durch einen intramolekularen nukleophilen Angriff des Enolats am Carbonylkohlenstoff eingeleitet und das Halbacetal **VII** erhalten. Eine weitere Eliminierung von $[\text{HOBF}_3]^-$ führt zum 4H-Pyranderivat **VIII**. Schließlich wird das Pyryliumsalz durch einen $[\text{H}]$ -Transfer auf den *Michael*-Akzeptor **V** unter Bildung des aromatischen Systems erhalten. Folglich beträgt die maximale Ausbeute der Eintopfsynthese unter der Annahme keiner weiteren Nebenreaktionen 50 %, da 50 % des *Michael*-Akzeptors **V**

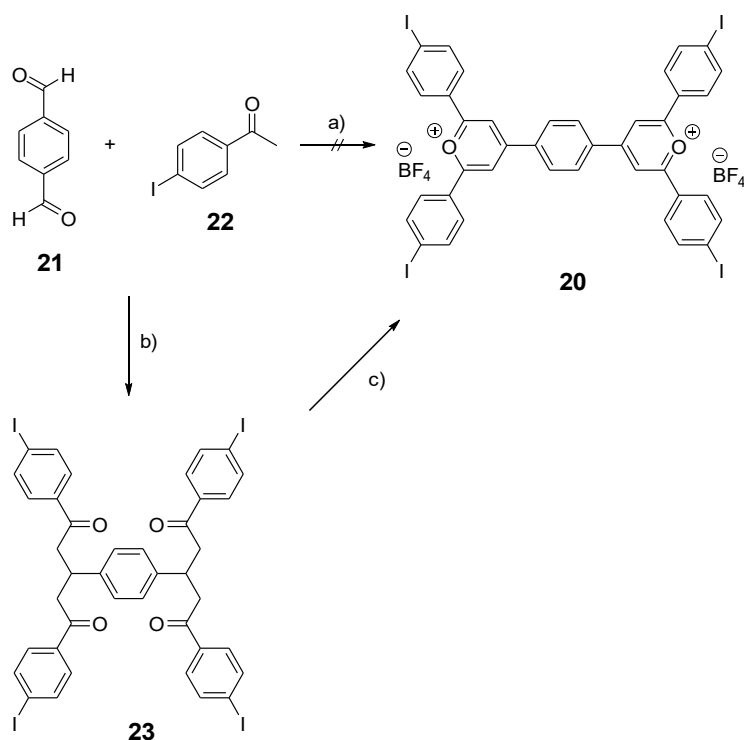
für den $[H]^-$ -Transfer benötigt werden und nicht in das gewünschte Produkt umgewandelt werden können.^[63]

Es gibt zwei Möglichkeiten das Problem der Maximalausbeute von 50 % bei der Eintopfsynthese zu umgehen. Erstens können Säuren oder Ester anstelle von Aldehyden verwendet werden, um im letzten Schritt $[OR]^-$ und nicht $[H]^-$ als Abgangsgruppe zu erhalten.^[64] Zweitens kann die Synthese schrittweise über den *Michael*-Akzeptor **V** und/oder das 1,5-Diketon **VI** in aufeinanderfolgenden Reaktionen durchgeführt werden (Schema 2.8, **A**, **C**). Diese Methoden sind zwar zeitaufwändiger und benötigen mehr Ressourcen als die Eintopfsynthese (Schema 2.8, **B**), doch auf diese Weise können unerwünschte Nebenreaktionen minimiert, die Reinheit des geplanten Pyryliumsalzes erhöht und gegebenenfalls die Gesamtausbeute gesteigert werden. Der *Michael*-Akzeptor **V** wird unter basischen Bedingungen durch Zugabe von einem Äquivalent des Ketons zum Aldehyd in einer Aldolkondensation hergestellt. Dieser kann dann entweder direkt durch Zugabe eines weiteren Äquivalents des Ketons und des Gegenions (z.B. $BF_3 \cdot OEt_2$) zum fertigen Pyryliumsalz umgesetzt werden (Schema 2.8, **A**) oder aber durch Zugabe eines weiteren Äquivalents des Ketons und einer Base in einer *Michael*-Addition zum 1,5-Diketon **VI** (Schema 2.8, **C**). So ist es möglich, unsymmetrische Pyryliumsalze zu erhalten, indem das zweite hinzugefügte Keton einen anderen Rest trägt als das erste. Das 1,5-Diketon **VI** kann auch in einer Reaktionssequenz bestehend aus einer Aldolkondensation mit anschließender *Michael*-Addition in einem Schritt unter basischen Bedingungen und Verwendung des Aldehyds und zwei Äquivalenten des Ketons dargestellt werden (Schema 2.8, **C**). Zur Bildung des Pyryliumsalzes wird dann Chalkon oder Triphenylmethanol als Hydridakzeptor eingesetzt, und das Gegenion (z.B. HBf_4) wird hinzugefügt.



Schema 2.8: Drei Wege zur Darstellung von Pyryliumsalzen mit BF₄⁻ als Gegenion. Weg A: Bildung des *Michael*-Akzeptors **V** und anschließender Umsetzung zum Pyryliumsalz; Weg B: Direkte Synthese des Pyryliumsalzes in einer Eintopfsynthese; Weg C: Entweder wird das 1,5-Diketon **VI** in einem Schritt hergestellt oder über den *Michael*-Akzeptor **V** als Zwischenstufe. Anschließend erfolgt die Synthese des Pyryliumsalzes.

Für die Synthese des Mittelbausteins wurde in dieser Arbeit das Dipyryliumsalz **20** benötigt. Dementsprechend müssen im Gegensatz zum oben beschriebenen Mechanismus hier ein Dialdehyd und vier Äquivalente des Ketons eingesetzt werden. In einem ersten Versuch wurde die Direktsynthese getestet (Schema 2.9, a). Hierzu wurden der kommerziell erhältliche Terephthalaldehyd **21** und 4-Iodacetophenon **22** mit BF₃•OEt₂ und 1,2-DCE als Lösungsmittel für 4 h bei 80 °C gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in wenig DCM gelöst und aus Diethylether ausgefällt. In diesem Feststoff lag das gewünschte doppelte Pyryliumsalz **20** neben einer Vielzahl von Nebenprodukten vor. Die Isolation von **20** ist trotz mehrerer Umkristallisationsversuche aus EtOH, HOAc und Ac₂O nicht gelungen.

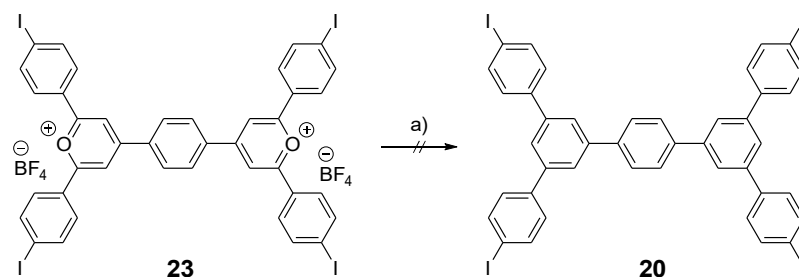


Schema 2.9: a) BF₃•OEt₂, 1,2-DCE, 80 °C, 4 h, 0 %; b) DIPA, *n*-BuLi, THF, -78 °C → RT, 23 h, 21 %; c) Triphenylmethanol, HBF₄, Ac₂O, 100 °C, 18 h.

Da die Direktsynthese nicht erfolgreich war, sollte zunächst das beidseitige 1,5-Diketon **23** unter basischen Bedingungen hergestellt werden (Schema 2.9, b). Als Base wurde die starke Base LDA gewählt, welche aufgrund der sterisch anspruchsvollen Isopropylliganden einen geringen nukleophilen Charakter besitzt und somit sehr gut für die Deprotonierung von Carbonylverbindungen in α -Position geeignet ist und keine Nebenreaktionen eingeht. Das LDA wurde *in-situ* aus DIPA und *n*-BuLi unter *Schlenk*-Bedingungen bei -78 °C generiert. Danach wurden erst das Keton **22** zur Enolatbildung und 30 min später der Dialdehyd **21** hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 23 h bei RT gerührt und das Rohprodukt aus DCM umkristallisiert. So konnte das beidseitige 1,5-Diketon **23** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 21 % erhalten werden. Zur Darstellung des Pyryliumsalzes **20** wurde **23** mit Tetrafluoroborsäure und Triphenylmethanol als Hydridakzeptor in Ac₂O umgesetzt (Schema 2.9, c).^[65] Der entstandene Feststoff wurde zunächst abfiltriert und mit Ac₂O und EE gewaschen, anschließend für 30 min in Aceton unter Rückfluss gerührt und heiß abfiltriert. Das Pyryliumsalz **20** konnte nicht sauber isoliert werden, weshalb eine genaue Zuordnung der NMR-Signale nicht möglich war.

Das verunreinigte Pyryliumsalz **20** wurde im letzten Schritt mit Benzoesäureanhydrid und

Natriumacetat in einer *Zimmermann-Fischer-Kondensation* umgesetzt (Schema 2.10, a).

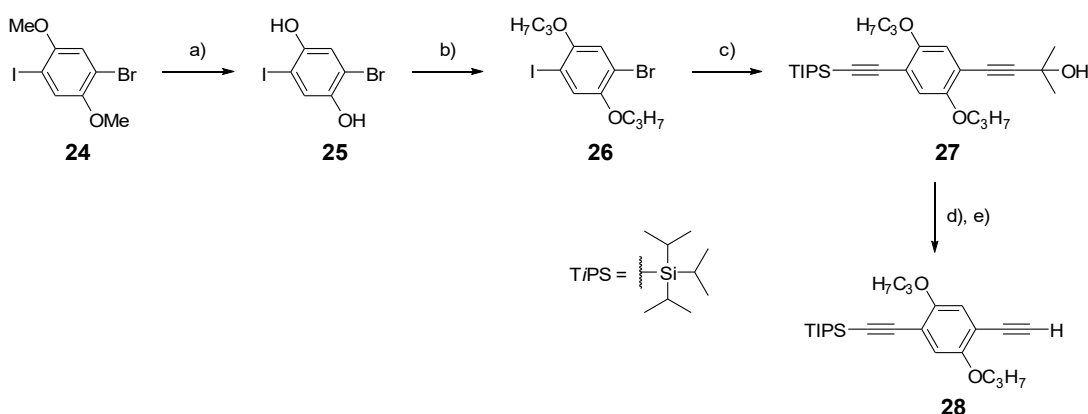


Schema 2.10: a) Benzoessäureanhydrid, NaOAc, 150 °C, 4 h, 0 %.

Das gewünschte Produkt **20** konnte nach der säulenchromatographischen Aufreinigung nicht sauber erhalten werden, und die Synthese des Mittelbausteins wurde daher an dieser Stelle nicht weiter verfolgt.

2.4 Synthese des Phenylen-Ethinylen-Stäbchens mit Propyloxyketten

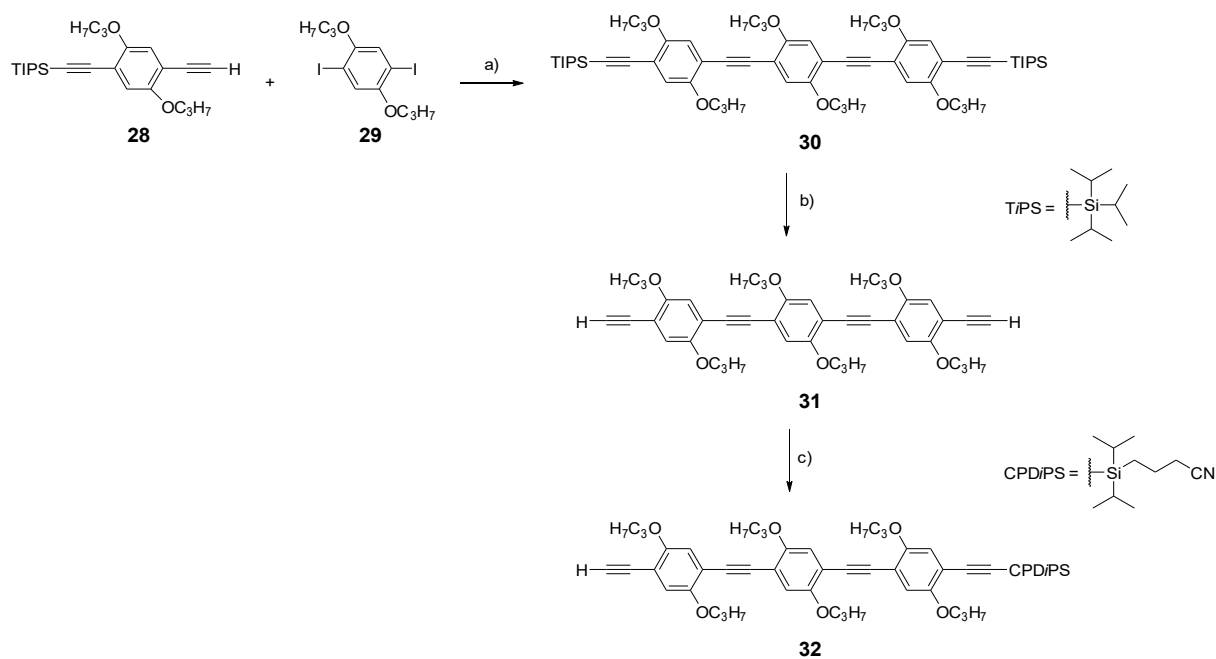
Die Synthese des PE-Stäbchens mit Propyloxyketten **32** wurde von *Nguyen Thi* in ihrer von mir betreuten Bachelorarbeit begonnen und anschließend im Rahmen dieser Arbeit vervollständigt.^[66] Hierbei wurde sich an der bereits im Arbeitskreis *Höger* etablierten Syntheseroute nach der Vorschrift von *Jester et al.* orientiert.^[67]



Schema 2.11: a) BBr_3 , abs. DCM, $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 19 h, quant.; b) Cs_2CO_3 , $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$, Aceton, Reflux, 67 h, 46 %; c) 1) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PPh_3 , CuI , TiPS-Acetylen, RT, 22 h, 2) 2-Methyl-3-butin-2-ol, Reflux, 23 h, 75 %; d) NaOH , Toluol, Reflux, 4 h, 4 %; e) K_3PO_4 , KOH , Toluol, Reflux, 2 h, 60 %.

Im ersten Schritt wurden die beiden Methoxygruppen von **24**, welches noch im Arbeitskreis vorrätig war, unter Verwendung von BBr_3 abgespalten. Die Reaktion wurde unter *Schlenk*-Bedingungen durchgeführt und lieferte **25** in quantitativer Ausbeute (Schema 2.11, a). Anschließend wurden die beiden Propylketten in einer *Williamson*-Ethersynthese^[68] mit Cs_2CO_3 als Base und Aceton als Lösungsmittel angebracht (Schema 2.11, b). Die Ausbeute von **26** betrug nach einer Reaktionszeit von 67 h und Rühren unter Rückfluss 46 %. Durch Verwendung von DMF als Lösungsmittel könnte die Ausbeute an dieser Stelle vermutlich erhöht werden, da dieses einen deutlich höheren Siedepunkt als Aceton aufweist. Die Propyloxyketten dienen einerseits einer besseren Löslichkeit und andererseits sollen sie aufgrund ihrer Affinität für Graphit für die Selbstassemblierung auf der HOPG-Oberfläche sorgen. In einer Eintopfsynthese wurden ein TiPS-geschütztes und ein Propargylalkohol-geschütztes Acetylen in einer doppelten Pd(0)-katalysierten *Sonogashira*-Reaktion selektiv eingeführt (Schema 2.11, c). Hierbei wurde sich die temperaturabhängige, höhere Reaktivität von Iod- gegenüber Bromarylen

zunutze gemacht. Zunächst wurde das *TiPS*-Acetylen mit **26** bei RT in THF gerührt. Bei dieser Temperatur reagiert lediglich die Iodposition, und das einfach-verknüpfte Zwischenprodukt wird erhalten. Der Reaktionsfortschritt ließ sich mittels Dünnschichtchromatographie verfolgen. Sobald sämtliches Edukt reagiert war, wurde 2-Methyl-3-buten-2-ol im Überschuss hinzugegeben und die Reaktion für weitere 23 h unter Rückfluss gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte **27** in einer Ausbeute von 75 % erhalten werden. Im nächsten Schritt wurde der Propargylalkohol unter *Schlenk*-Bedingungen im basischen Milieu abgespalten. In einem ersten Versuch wurde hierzu NaOH mit Hilfe eines Heißluftföhns für 30 min unter Vakuum aufgeschmolzen, um sämtliches Wasser zu entfernen. Nach Abkühlen auf RT wurde das in Toluol gelöste Diacetylen **27** hinzugegeben und die Reaktionslösung für 4 h unter Rückfluss gerührt. Nach zweimaliger säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das einseitig-entschützte Acetylen **28** in einer Ausbeute von lediglich 4 % erhalten werden (Schema 2.11, d). Als Hauptprodukt der Reaktion wurde das *Glaser*-Produkt (dimerisiertes Stäbchen) erhalten. Daher wurde in einem zweiten Ansatz ein Gemisch bestehend aus K_3PO_4 und KOH als Base verwendet und die Reaktionszeit verkürzt (Schema 2.11, e).^[69] So konnte die Ausbeute auf 60 % gesteigert werden.



Schema 2.12: a) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, PPh_3 , CuI, THF:Piperidin (3:1), RT, 71 h, 88 %; b) TBAF, RT, 3 h, quant.; c) 1.) EtMgBr, THF, RT, 2 h, 2) CPDiPS-Cl, RT, 19 h, 3 %.

Das einseitig-entschützte Acetylen **28** wurde in einer zweifachen *Sonogashira*-Reaktion mit dem Diiodid **29** verknüpft (Schema 2.12, a), wobei **30** in einer Ausbeute von 88 % erhalten werden konnte. Die Entschützung der beiden *TiPS*-Gruppen unter Verwendung von TBAF lieferte das Diacetylen **31** in quantitativer Ausbeute (Schema 2.12, b). Im letzten Schritt wurde das Diacetylen **31** in einer statistischen Reaktion mit CPDiPS-Cl einseitig geschützt, um das fertige PE-Stäbchen **32** zu erhalten. Hierbei wird **31** zunächst durch die starke Base EtMgBr deprotoniert, und anschließend die Silylschutzgruppe eingeführt (Schema 2.12, c).

Die stark polare CPDiPS-Gruppe führt zu einem großen Polaritätsunterschied zwischen dem Edukt, dem einfach-geschützten und dem doppelt-geschützten Produkt, sodass eine gute Trennung bei der säulenchromatographischen Aufreinigung dieser drei Komponenten zu erwarten gewesen wäre. Während jedoch das ungeschützte Edukt nach einer ersten säulenchromatographischen Aufreinigung einfach abgetrennt werden konnte, war eine Trennung des einfach- und des zweifach-geschützten Acetylen zunächst nicht möglich. Als Grund lässt sich hier die π - π -Wechselwirkung zwischen den Benzolringen der PE-Stäbchen heranziehen (Abbildung 2.15). Während die Polarität des ungeschützten Acetylen so gering ist, dass es auf der Säule schneller eluiert, sorgt die π - π -Wechselwirkung bei den geschützten Acetylen dafür, dass diese trotz ihres vorhandenen Polaritätsunterschieds gleichschnell eluieren und somit nicht trennbar sind.

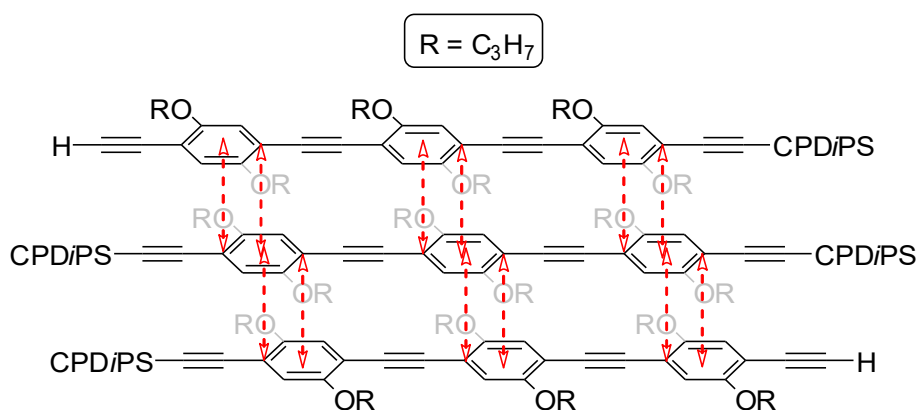


Abbildung 2.15: π - π -Wechselwirkung (rote Pfeile) zwischen den Benzolringen der PE-Stäbchen.

Die Trennung der beiden gelang erst in einer zweiten säulenchromatographischen Reinigung unter Verwendung einer sehr langen Säule und Wechseln des verwendeten Eluenten. Auf diese Weise konnten 3 % (25.6 mg) des einfach-geschützten Acetylen **32** aus dem Produktgemisch isoliert werden. Es ist anzumerken, dass dieses Trennproblem bei PE-Stäbchen mit längeren

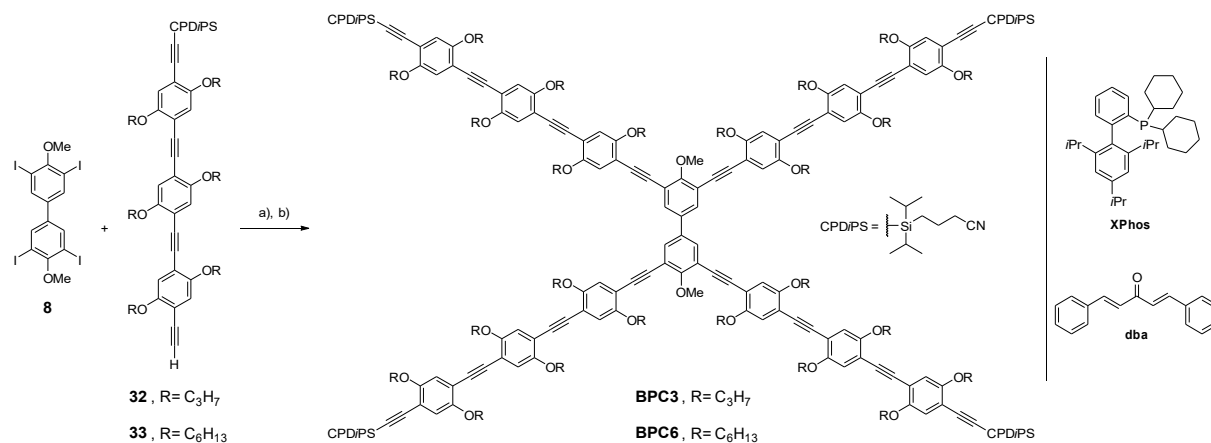
Alkoxyketten nicht auftritt. Dies zeigt, dass die Verwendung längerer Ketten mit größerem sterischen Anspruch die Ausbildung der π - π -Wechselwirkung verhindert und daher deutlich höhere Ausbeuten bei der einseitigen CPDiPS-Schätzung erhalten werden.^[70,32]

2.5 Verknüpfung der Phenylen-Ethinylen-Stäbchen mit den Mittelbausteinen

2.5.1 X-förmige Strukturen mit Biphenylen **8** als Mittelbaustein

Synthese und Charakterisierung

Die PE-Stäbchen sollten in einer vierfachen *Sonogashira*-Reaktion an das Biphenylen **8** geknüpft werden (Schema 2.13).



Schema 2.13: a) R = C₃H₇, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, THF:Piperidin (3:1), RT, 3 d → 40 °C, 3 d, 0 %; b) R = C₆H₁₃, Pd₂(dba)₃, XPhos, CuI, THF:Piperidin (1:1), RT, 1 d → 40 °C, 3 d, 1 %.

Im Folgenden wird zunächst die Reaktion des Stäbchens mit Propyloxyketten **32** und dem Biphenylen **8** betrachtet (Schema 2.13, a). Die Reaktion wurde in einem entgastem Lösungsmittelgemisch aus THF und Piperidin (3:1) unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Das Katalysatorsystem bestand aus Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃ und CuI. Außerdem wurde das Stäbchen im leichten Überschuss von 4.4 Äquivalenten eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde zunächst für 3 d bei RT und anschließend für weitere 3 d bei 40 °C gerührt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung zeigte sich, dass lediglich einfach-verknüpftes Produkt entstanden war und der restliche Anteil des Stäbchens dimerisiert (*Glaser*-Produkt) war. Weitere Versuche zur Synthese der X-förmigen Struktur **BPC3** konnten nicht durchgeführt werden, da sämtliche vorhandene Substanz des Stäbchens **32** (25.6 mg) verbraucht wurde.

Aufgrund der fehlgeschlagenen Synthese von **BPC3** wurden für die *Sonogashira*-Reaktion

des Biphenyls **8** mit dem PE-Stäbchen mit Hexyloxyketten **33** andere Reaktionsbedingungen gewählt (Schema 2.13, b). Das benötigte PE-Stäbchen **33** wurde von *Terveer* in seiner von mir betreuten Bachelorarbeit analog zum Stäbchen mit Propyloxyketten **32** hergestellt.^[71] Das hier verwendete Katalysatorsystem bestand aus Pd₂(dba)₃, XPhos und CuI. Außerdem wurde das Lösungsmittelverhältnis von THF zu Piperidin auf 1:1 geändert. Die Reaktionslösung wurde für 1 d bei RT unter Verwendung eines leichten Überschusses von 4.4 Äquivalenten des PE-Stäbchens **33** gerührt. Dann wurden zusätzlich noch 1.1 Äquivalente des PE-Stäbchens hinzugegeben und für weitere 3 d bei 40 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde zunächst säulenchromatographisch vorgereinigt und anschließend mittels rezyklisierender GPC gereinigt (Abbildung 2.16).

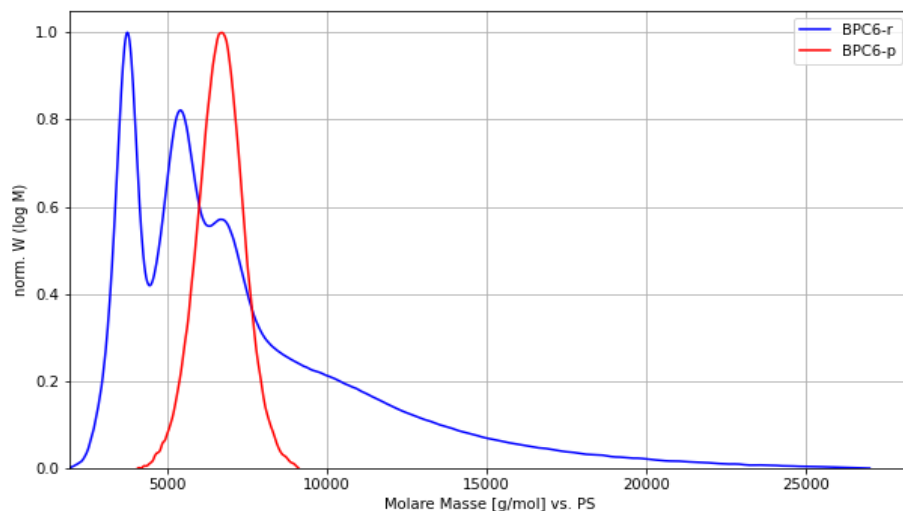


Abbildung 2.16: Molmassenverteilungen der GPC-Analysen des Rohprodukts (r, blau) und der aufgereinigten X-förmigen Zielstruktur **BPC6** (p, rot). Das Maximum der Verteilung liegt bei $M_p(\mathbf{BPC6}) = 6694 \text{ g mol}^{-1}$. Die molare Masse von **BPC6** wird um den Faktor ca. 1.4 überschätzt.

Neben der gewünschten vierfach-verknüpften Zielstruktur ($M = 6677 \text{ g mol}^{-1}$) sind in der Molmassenverteilung der GPC-Analyse des Rohprodukts auch das dreifach- ($M = 5392 \text{ g mol}^{-1}$) und das zweifach-verknüpfte ($M = 3722 \text{ g mol}^{-1}$) Nebenprodukt zu erkennen. Aus der abnehmenden Signalintensität lässt sich schließen, dass jede weitere Knüpfung eines PE-Stäbchens unwahrscheinlicher wird, was auf die zunehmende sterische Hinderung zurückzuführen ist. Die gewünschte X-förmige Zielstruktur **BPC6** konnte nach erfolgreicher Trennung in einer Ausbeute von 1 % erhalten werden.

Einen Beleg für die erfolgreiche Synthese von **BPC6** liefert das MALDI-TOF Massenspektrum (Abbildung 2.17). Neben dem Molekülpeak $[M]^+$ bei 4640.1 (berechnet: 4640.1) gibt es noch zwei weitere Peaks. Der Peak bei 4890.3 entspricht dem $[M+DCTB]^+$ -Addukt und der Peak bei 5140.4 entspricht dem $[M+2DCTB]^+$ -Addukt. Peaks für Nebenprodukte liegen hingegen nicht vor, sodass auf eine erfolgreiche Synthese geschlossen werden kann.

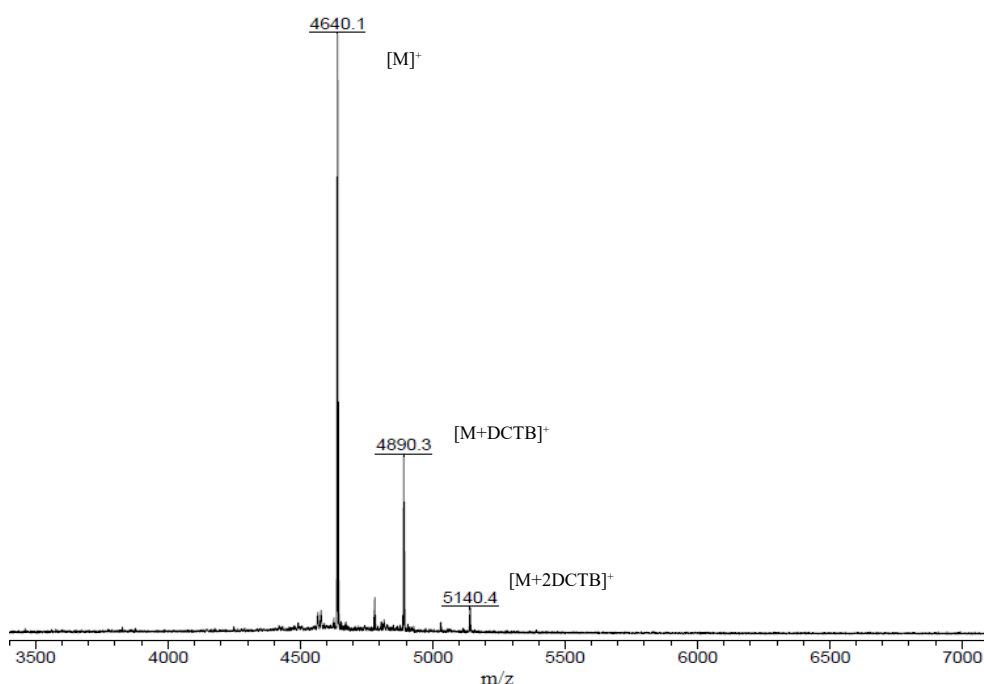


Abbildung 2.17: MALDI-TOF Massenspektrum (DCTB-Matrix) der X-förmigen Zielstruktur **BPC6**.

Außerdem konnte **BPC6** auch mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (Abbildung 2.18).

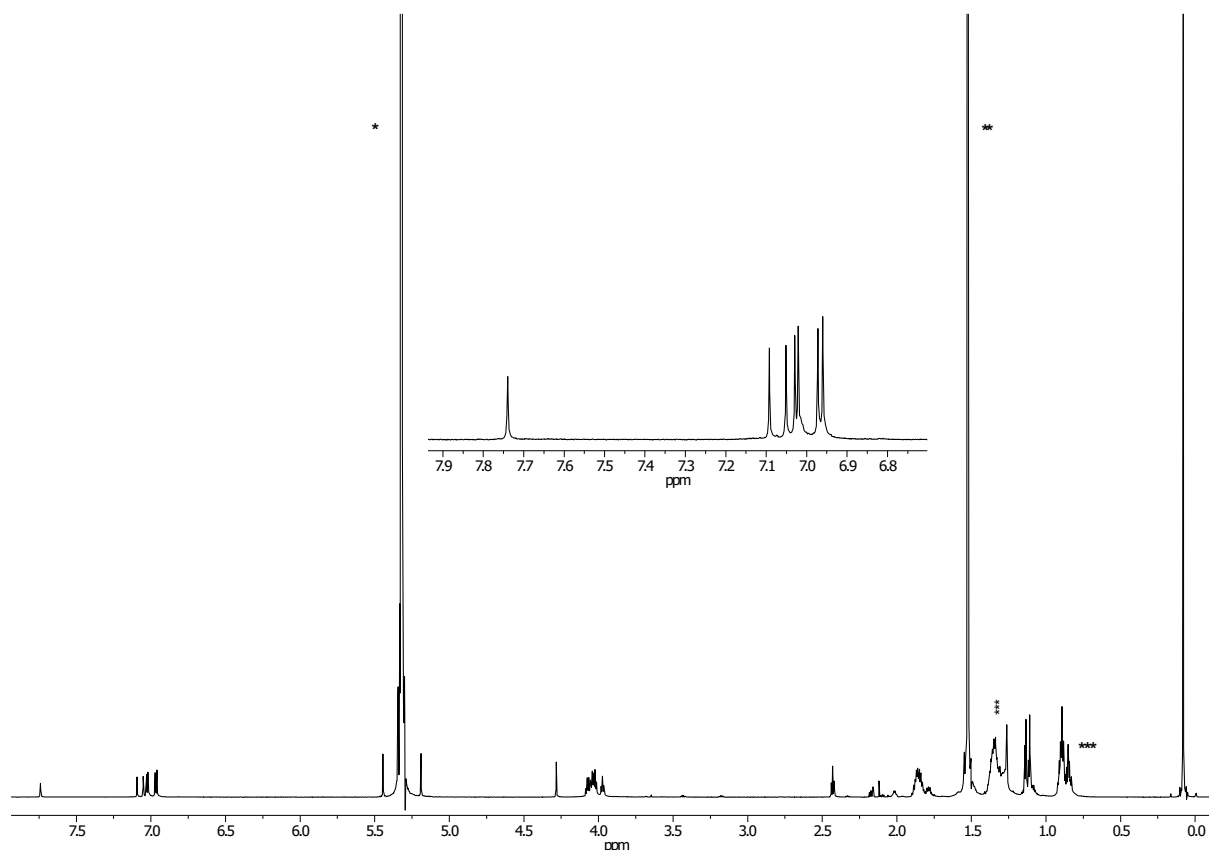


Abbildung 2.18: ^1H -NMR-Spektrum mit vergrößertem aromatischem Bereich der X-förmigen Zielstruktur **BPC6** (700 MHz, RT) in $^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$; $**\text{H}_2\text{O}$; $***\text{H}$ -Fett.

Optische Eigenschaften

Die X-förmige Struktur **BPC6** wurde auch auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Die Spektren wurden dazu in DCM bei Raumtemperatur gemessen. In Abbildung 2.19 ist sowohl das UV/Vis-Absorptionsspektrum als auch das Fluoreszenzspektrum der Verbindung gezeigt. Das Absorptionsmaximum liegt bei $\lambda = 408$ nm. Das Fluoreszenzspektrum der Verbindung **BPC6** weist ein Maximum bei $\lambda = 456$ nm und ein weiteres mit geringerer Intensität bei $\lambda = 476$ nm auf. Außerdem gibt es eine Schulter bei $\lambda \approx 445$ nm und eine leichte Schulter bei $\lambda \approx 505$ nm. Die *Stokes*-Verschiebung liegt demnach bei 48 nm.

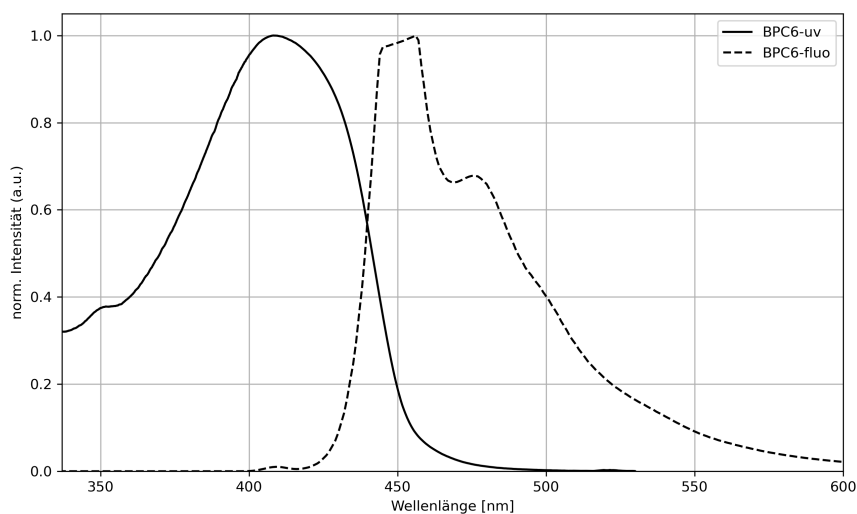


Abbildung 2.19: Optische Untersuchungen der X-förmigen Zielstruktur **BPC6** in DCM bei RT. Das Maximum des UV/Vis-Absorptionsspektrums (uv, durchgezogene Linie) liegt bei $\lambda = 408$ nm. Die Maxima des Fluoreszenzspektrums (fluo, gestrichelte Linie) liegen bei $\lambda = 456$ nm und $\lambda = 476$ nm.

Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen

Die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen wurden von *Hofmeister* aus der Arbeitsgruppe *Jester* durchgeführt. Seine Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens von **BPC6** an der fest/flüssig-Grenzfläche zeigten, dass keine selbstassemblierten Monolagen auf der HOPG-Oberfläche ausgebildet und somit keine geordneten 2D-Strukturen erhalten werden konnten. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sich einzelne Moleküle ablegen (Abbildung 2.20). Die geringe Adsorption an der HOPG-Oberfläche lässt sich potentiell mit den kurzen Hexyloxyketten begründen. Deren Länge reicht mutmaßlich nicht aus, dass sich das Molekül wie geplant geordnet auf der HOPG-Oberfläche ablegen kann. Nach den derzeitigen Befunden erscheint die Länge der Alkoxyketten eine kritische Größe für die Selbstassemblierung auf der Grundlage einer definierten Adsorptionsgeometrie zu sein.

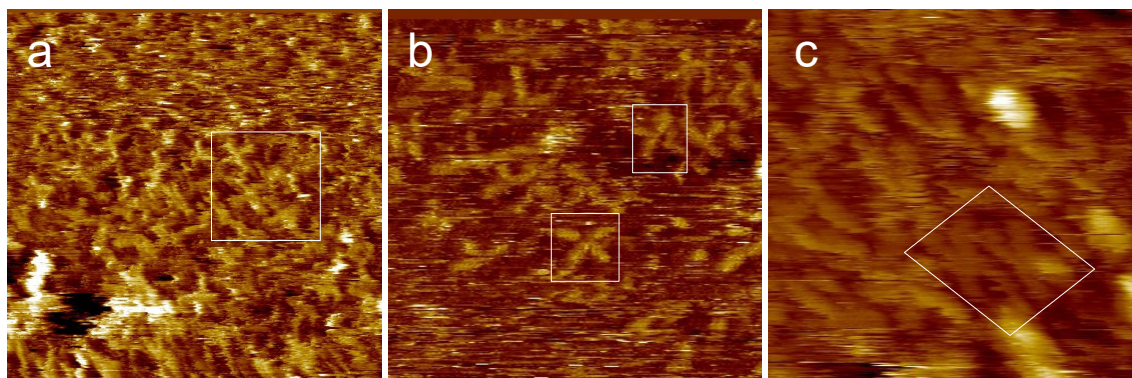
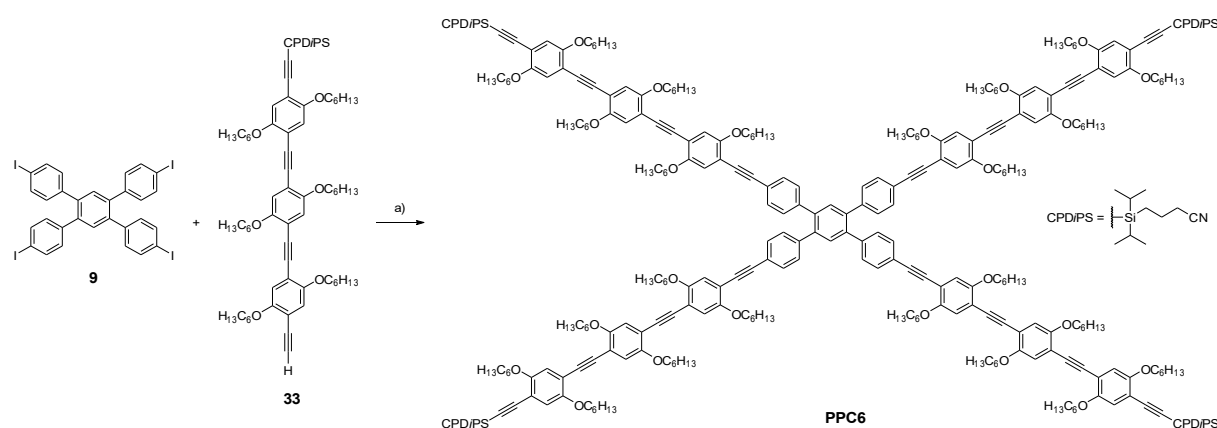


Abbildung 2.20: STM-Aufnahmen der X-förmigen Zielstruktur **BPC6** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung der Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln. In den markierten Bereichen sind einzelne Zielmoleküle deutlich erkennbar. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild von **BPC6** in OA, Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_s = -2.3$ V, $I_t = 8$ pA, Bildgröße 60×60 nm²; b) Detailbild von **BPC6** in TCB, Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_s = -1.7$ V, $I_t = 10$ pA, Bildgröße 22×22 nm²; c) Detailbild von **BPC6** in PHO, Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_s = -2.2$ V, $I_t = 10$ pA, Bildgröße 50×50 nm².

2.5.2 X-förmige Struktur mit Pentaphenylen **9** als Mittelbaustein

Synthese und Charakterisierung

Das PE-Stäbchen mit Hexyloxyketten **33** sollte in einer vierfachen *Sonogashira*-Reaktion an das Pentaphenylen **9** geknüpft werden (Schema 2.14).



Schema 2.14: a) Pd₂(dba)₃, XPhos, CuI, THF:Piperidin (1:1), RT, 4 d → 40 °C, 1 d, 3 %

Das verwendete Katalysatorsystem und das Lösungsmittelverhältnis von THF zu Piperidin wurden analog zur erfolgreichen Synthese der X-förmigen Struktur **BPC6**

gewählt (s. Kapitel 2.5.2). Hier wurde jedoch die Reaktion mit einem doppelten Überschuss des PE-Stäbchens mit Hexyloxyketten **33** (8 Äq.) von Beginn an durchgeführt und keine weiteren Äquivalente zugegeben. Das Rohprodukt wurde zunächst säulenchromatographisch vorgereinigt und anschließend mittels rezyklisierender GPC gereinigt (Abbildung 2.21). Neben der gewünschten vierfach-verknüpften Zielstruktur ($M = 7313 \text{ g mol}^{-1}$) sind in der Molmassenverteilung der GPC-Analyse des Rohprodukts auch die dreifach- ($M = 6008 \text{ g mol}^{-1}$), die zweifach- ($M = 2775 \text{ g mol}^{-1}$) und die einfach-verknüpften ($M = 1454 \text{ g mol}^{-1}$) Nebenprodukte zu erkennen. Die gewünschte X-förmige Zielstruktur **PPC6** konnte nach erfolgreicher Trennung in einer Ausbeute von 3 % erhalten werden.

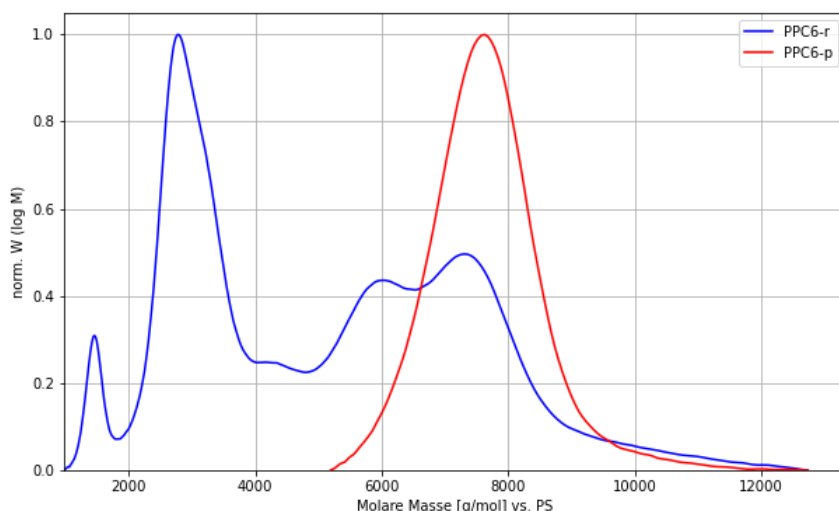


Abbildung 2.21: Molmassenverteilungen der GPC-Analysen des Rohprodukts (r, blau) und der aufgereinigten X-förmigen Zielstruktur **PPC6** (p, rot). Das Maximum der Verteilung liegt bei $M_p(\text{PPC6}) = 7313 \text{ g mol}^{-1}$. Die molare Masse von **PPC6** wird um den Faktor ca. 1.6 überschätzt.

Einen Beleg für die erfolgreiche Synthese von **PPC6** liefert das MALDI-TOF Massenspektrum (Abbildung 2.22). Neben dem Molekülpeak $[M]^+$ bei 4808.2 (berechnet: 4808.2) gibt es noch zwei weitere Peaks. Der Peak bei 5058.3 entspricht dem $[M+\text{DCTB}]^+$ -Addukt und der Peak bei 5308.5 entspricht dem $[M+2\text{DCTB}]^+$ -Addukt. Peaks für Nebenprodukte liegen hingegen nicht vor, sodass auf eine erfolgreiche Synthese geschlossen werden kann. Außerdem konnte **PPC6** auch mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (Abbildung 2.23).

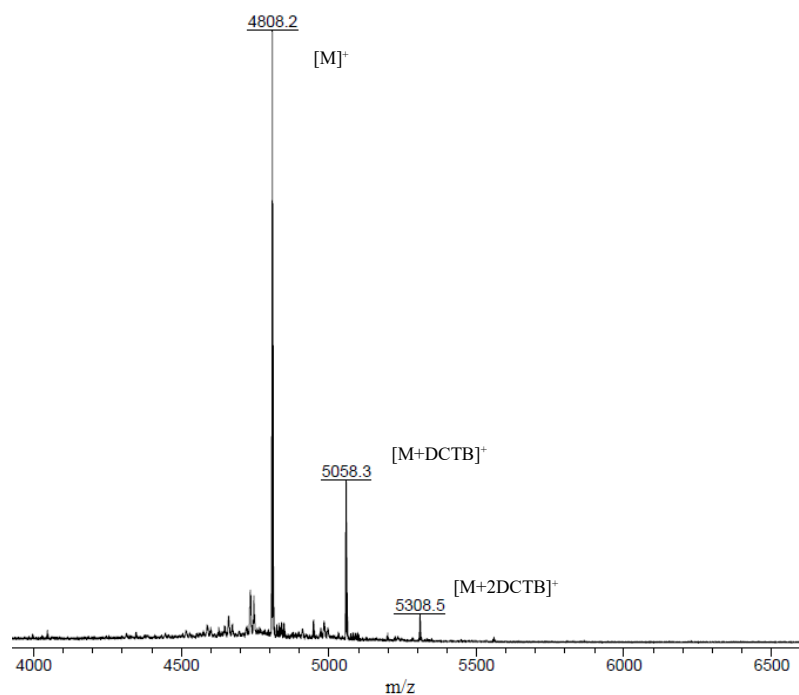


Abbildung 2.22: MALDI-TOF Massenspektrum (DCTB-Matrix) der X-förmigen Zielstruktur **PPC6**.

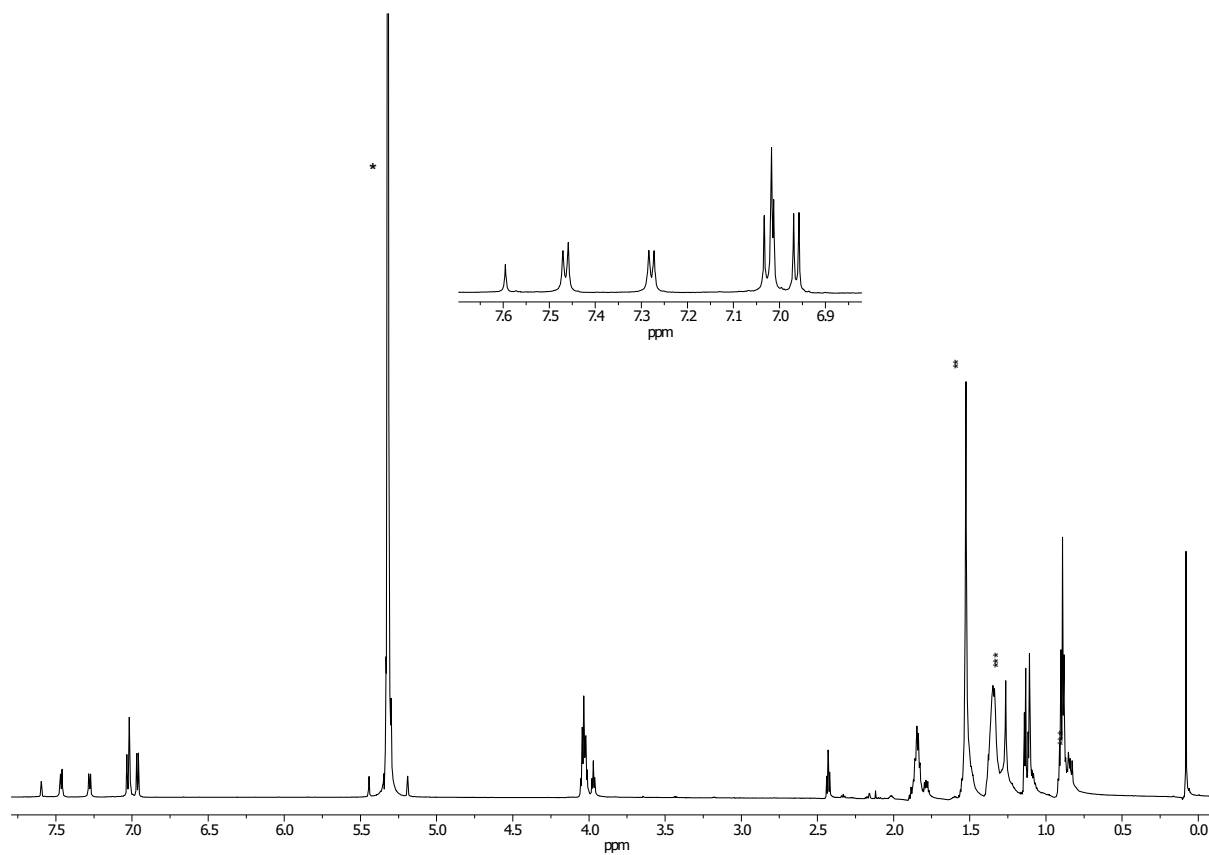


Abbildung 2.23: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit vergrößertem aromatischem Bereich der X-förmigen Zielstruktur **PPC6** (700 MHz, RT) in $^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$; ** H_2O ; *** H-Fett.

Optische Eigenschaften

Die X-förmige Struktur **PPC6** wurde auch auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Die Spektren wurden dazu in DCM bei Raumtemperatur gemessen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind in Abbildung 2.18 das UV/Vis-Absorptionsspektrum und das Fluoreszenzspektrum der Zielverbindungen **PPC6** und **BPC6** gezeigt (Abbildung 2.24). Es ist zu erkennen, dass sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren innerhalb des Messfehlers deckungsgleich sind. Daher sind auch die *Stokes*-Verschiebungen von **PPC6** (50 nm) und **BPC6** (48 nm) im Rahmen der Messgenauigkeit identisch.

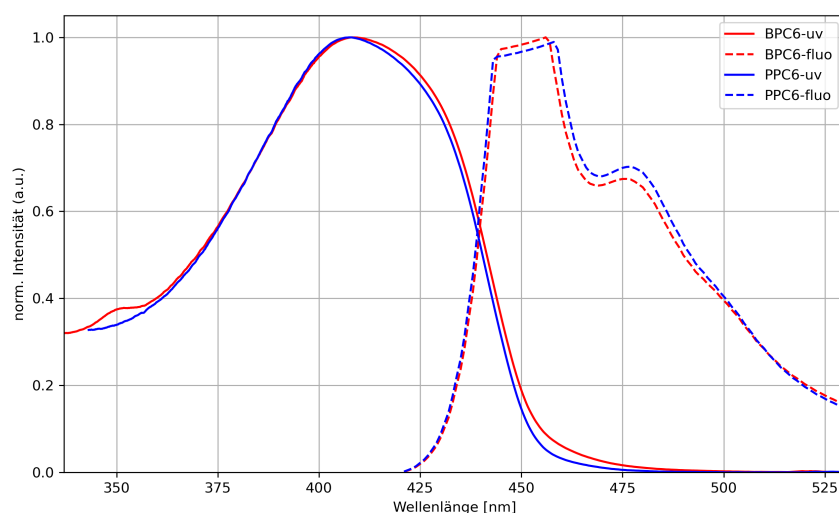


Abbildung 2.24: Optische Untersuchungen der beiden X-förmigen Zielstrukturen **PPC6** und **BPC6** in DCM bei RT. Die Maxima der UV/Vis-Absorptionsspektren (uv, durchgezogene Linie) liegen bei **PPC6** $\lambda = 408$ nm, **BPC6** $\lambda = 408$ nm. Die Maxima der Fluoreszenzspektren (fluo, gestrichelte Linie) liegen bei **PPC6** $\lambda = 458$ nm und $\lambda = 477$ nm, **BPC6** $\lambda = 456$ nm und $\lambda = 476$ nm.

Sowohl in **BPC6** als auch in **PPC6** sind die Zentraleinheiten aufgrund der *ortho*-Substituenten an den Biphenyl-Untereinheiten nicht planar und daher ist dort die Konjugation unterbrochen.

Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen

Die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen wurden von *Hofmeister* aus der Arbeitsgruppe *Jester* durchgeführt. Seine Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens von

PPC6 an der fest/flüssig-Grenzfläche zeigten wie im Falle der X-förmigen Struktur **BPC6**, dass keine selbstassemblierten Monolagen auf der HOPG-Oberfläche ausgebildet und somit keine geordneten 2D-Strukturen erhalten werden konnten. Trotz vieler Versuche mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Konzentrationen war es hier nicht möglich, STM-Bilder mit einzelnen abgelegten Zielmolekülen zu erhalten. Als möglicher Grund sind wie bei **BPC6** die kurzen Hexyloxyketten zu nennen. Diese reichen nicht aus, dass sich das Molekül wie geplant geordnet auf der HOPG-Oberfläche ablegen kann und somit keine definierte Adsorptionsgeometrie vorliegt.

2.6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, zwei PE-basierte X-förmige Moleküle zu synthetisieren (Abbildung 2.25). Jedes der vier PE-Stäbchen besteht aus drei Phenylen- und vier Ethinylen-Einheiten. Außerdem tragen sie jeweils sechs Hexyloxyketten und sind terminal mit einer CPDiPS-Gruppe geschützt. Die beiden Zielstrukturen unterscheiden sich im verwendeten Mittelbaustein (**X**).

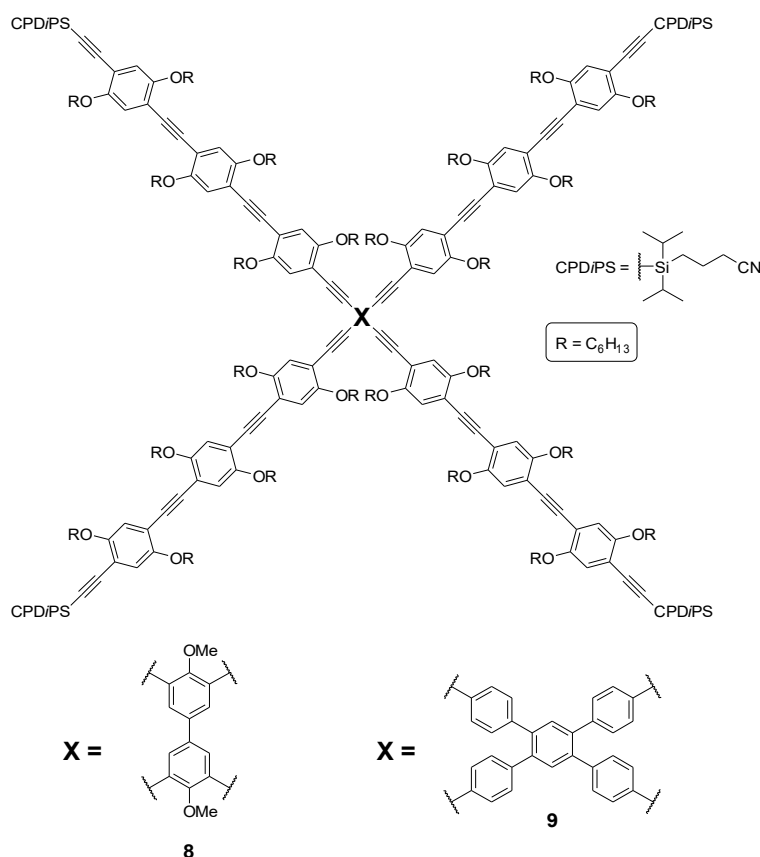


Abbildung 2.25: Erfolgreich synthetisierte X-förmige Zielstrukturen **BPC6** mit Mittelbaustein **8** und **PPC6** mit Mittelbaustein **9**.

Der literaturbekannte *tetra*-iodierte Mittelbaustein **9** konnte über zwei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 35 % aus kommerziell erhältlichem 1,2,4,5-Tetrabrombenzol und Phenylboronsäure nach der Vorschrift von *Li et al.* realisiert werden.^[60] Der zweite Mittelbaustein, das *tetra*-iodierte Biphenyl **8**, konnte erstmals ausgehend von kommerziell erhältlichem 4,4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl mit einer Ausbeute von 1 % dargestellt und vollständig mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden.

Außerdem war es möglich einen Einkristall des Moleküls zu gewinnen und mittels Einkristallstrukturanalyse zu untersuchen. Die vierfache *Sonogashira*-Reaktion der PE-Stäbchen mit den entsprechenden Mittelbausteinen gelang mit 1 % Ausbeute bei der Synthese von **BPC6** und mit 3 % Ausbeute bei **PPC6**. An dieser Stelle sollte in zukünftigen Arbeiten überprüft werden, inwiefern sich die Ausbeute dieser Reaktionen durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder die Verwendung eines alternativen Katalysatorsystems verbessern lässt. Trotz der geringen Ausbeuten konnten beide Zielstrukturen mittels NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF Massenspektrometrie charakterisiert werden. Außerdem wurden **BPC6** und **PPC6** auch auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Hierbei zeigte sich, dass sowohl die UV/Vis-Absorptionsspektren als auch die Fluoreszenzspektren der beiden Verbindungen innerhalb des Messfehlers deckungsgleich sind.

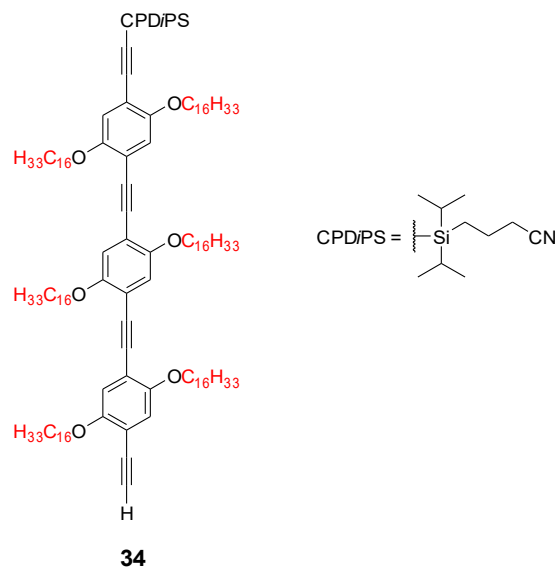
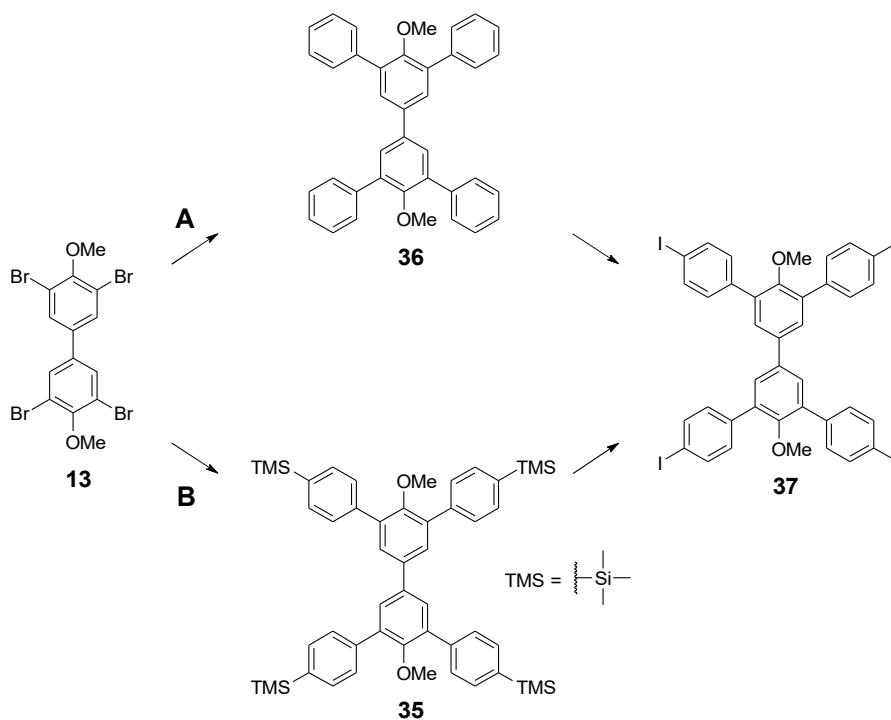


Abbildung 2.26: Modifiziertes (rot) PE-Stäbchen zur Verbesserung der Adsorption an HOPG-Oberflächen.

Die STM-Untersuchungen an der fest/flüssig-Grenzfläche der beiden Zielstrukturen ergaben, dass keine selbstassemblierten Monolagen auf der HOPG-Oberfläche ausgebildet werden. Lediglich bei **BPC6** konnte gezeigt werden, dass sich einzelne Moleküle ablegen. Die geringe Adsorption der Moleküle ist wahrscheinlich auf die kurzen Hexyloxyketten zurückzuführen. Eine Möglichkeit die Adsorption zu erhöhen liegt daher in der Verwendung längerer Alkoxyketten (Abbildung 2.26). Die längeren Ketten können dann analog zur in Kapitel 2.4 beschriebenen Syntheseroute über eine *Williamson*-Ethersynthese angebracht werden. Neben

der Modifikation der PE-Stäbchen sollte auch der *tetra*-iodierte Biphenylen-Mittelbaustein **8** mit zwei Methoxygruppen aufgrund seiner schlechten Zugänglichkeit bei zukünftigen Arbeiten angepasst werden. Eine Möglichkeit besteht in der Vergrößerung des Mittelbausteins um vier Phenyl-Gruppen durch eine vierfache *Suzuki*-Reaktion des Biphenylens **13** mit kommerziell erhältlicher Phenylboronsäure zu **36** und anschließender Iodierung (Schema 2.15, **A**), wobei der neue Mittelbaustein **37** erhalten wird. Alternativ kann **13** auch in einer vierfachen *Suzuki*-Reaktion mit kommerziell erhältlicher 4-(Trimethylsilyl)phenylboronsäure zu **35** umgesetzt und **37** durch eine darauf folgende *ipso*-Iodierung dargestellt werden (Schema 2.15, **B**).



Schema 2.15: Vorschläge zur Synthese eines neuen Hexaphenylene-Mittelbausteins **37** mit zwei Methoxygruppen.

Sofern die neu geplanten X-förmigen Strukturen eine selbstassemblierte Monolage und somit geordnete 2D-Strukturen auf der HOPG-Oberfläche bilden, können die CPDiPS-Endgruppen zudem durch Endgruppen mit stärkeren supramolekularen Wechselwirkungen wie z.B. Carbonsäuren oder Carbonsäureamiden ersetzt werden (Abbildung 2.27).

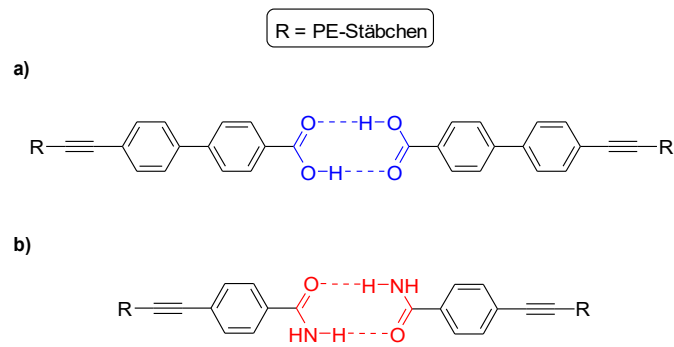


Abbildung 2.27: Beispiele für zukünftige Endgruppen, welche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können (gestrichelte Bindungen): a) Carbonsäuren (blau); b) Carbonsäureamide (rot).

Hierbei werden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen aufgebaut, welche deutlich stärker sind als die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der CPDiPS-Endgruppen und welche daher zu robusteren Packungen führen können.

3 Makrozyklisches Plattformmolekül mit molekularem Ständer

3.1 Vorarbeiten

In der Arbeitsgruppe Höger konnten in vorangegangenen Arbeiten bereits verschiedene 3D-Tektone erfolgreich synthetisiert werden. Jochemich gelang es, ein makrozyklisches Plattformmolekül mit tetraedrischem Tetraphenylmethan als Mittelbaustein herzustellen und vollständig zu charakterisieren (Abbildung 3.1, **AJ-1**).^[72]

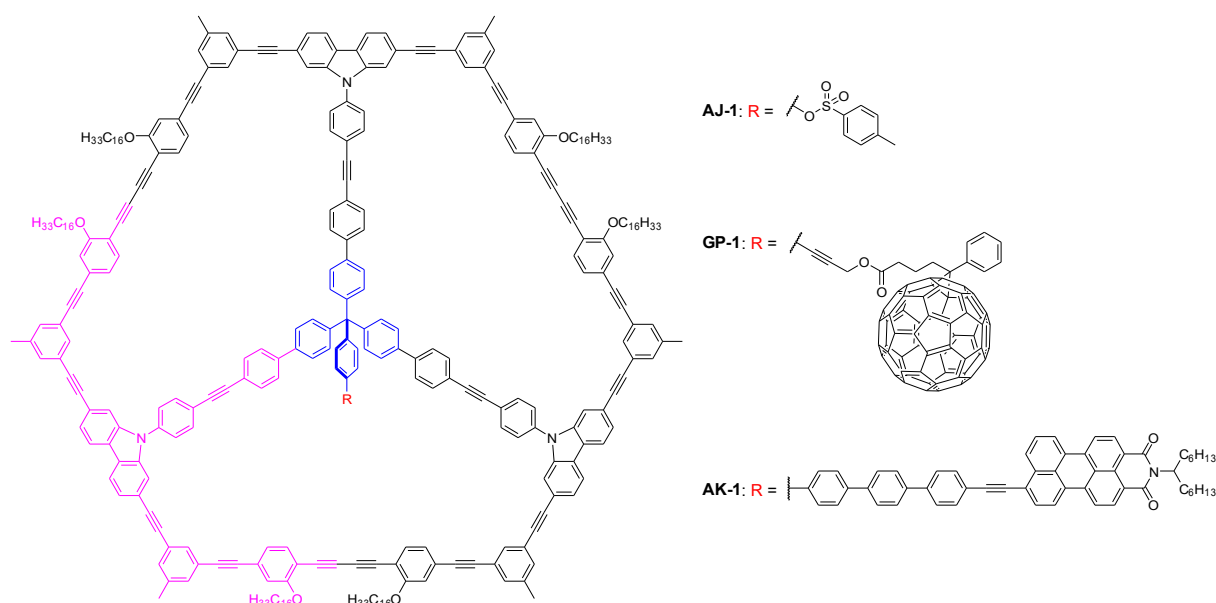


Abbildung 3.1: Makrozyklisches Plattformmolekül mit Tetraphenylmethan als Mittelbaustein (blau), drei identischen Ankerbausteinen (einer ist in magenta hervorgehoben) und einem molekularen Ständermolekül (rot) von Jochemich **AJ-1**, Poluektov **GP-1** und Krönert **AK-1**.^[72–74]

Dieses molekulare Speichenrad (*engl. molecular speaked wheel, MSW) wurde modular aus einem Tetraphenylmethan-Mittelbaustein (Radnabe), drei identischen auf Carbazol und PE-basierenden Ankerbausteinen (Radspeiche / -kranz Segmente), welche jeweils zwei Methylgruppen und zwei lange Hexadecyloxyketten tragen, und einer Tosylat-Gruppe als Ständermolekül synthetisiert. Das gesamte MSW einschließlich der angebrachten Methylgruppen und Alkoxyketten dient als Plattform des Moleküls. Die langen Hexadecyloxyketten sorgen einerseits für eine bessere Löslichkeit des Moleküls, und andererseits fördern sie die Adsorption an der HOPG-Oberfläche. Die STM-Untersuchungen des MSW belegen die orthogonale Orientierung der Tosylat-Gruppe zur Oberfläche. Diese ist*

dem schwarzen Punkt in der Mitte des MSW zuzuordnen (Abbildung 3.2, a).^[72]

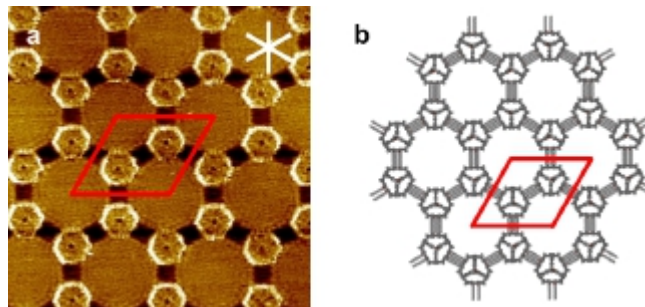


Abbildung 3.2: STM-Aufnahme a und Strukturmodell b von **AJ-1**: a) Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_s = -1.2$ V, $I_t = 3$ pA, Bildgröße 34.8×34.8 nm²; Die Einheitszelle ist in rot und die HOPG-Hauptachsen sind in weiß dargestellt.^[72]

Des Weiteren konnte das MSW mit einem Fullerenderivat erfolgreich funktionalisiert werden, wobei die erhaltene Verbindung unter Normalbedingungen nicht dauerhaft stabil war und daher ausschließlich massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte.^[72] Auf der Grundlage des MSW von *Jochemich* entwickelten zunächst *Poluektov* und in weiterführenden Arbeiten *Krönert* das Konzept weiter, indem die intraannulare Einheit durch Phenylen- oder Ethinyleneinheiten verlängert wurde. Auf diese Weise war es möglich, unter Normalbedingungen stabile und funktionalisierte 3D-MSWs zu erhalten, diese vollständig zu charakterisieren und mittels STM auf HOPG abzubilden. Als funktionelle Gruppen fanden sowohl Fullerenderivate (Abbildung 3.1, **GP-1**) als auch ein alkylierter Perylenmonoimid-Farbstoff Anwendung (Abbildung 3.1, **AK-1**).^[73–75]

Neben MSWs mit Tetraphenylmethan als Grundgerüst konnten auch 3D-Tektone mit einem tetraedrischen 1,3,5,7-Tetraphenyladamantan als Mittelbaustein synthetisiert werden. *Wassy* gelang es in seiner Masterarbeit, den in Abbildung 3.3 (a) gezeigten Tripod (**DW-1**) herzustellen.^[76] Die STM-Untersuchungen des Tripods **DW-1** zeigen zum einen, dass die verwendeten Ankereinheiten eine 2D-Anordnung auf der HOPG-Oberfläche ermöglichen, und zum anderen belegen die hellen Punkte in der Mitte der adsorbierten Moleküle die orthogonale Orientierung des Iodphenylrests zur Oberfläche (Abbildung 3.3, b). Es konnte jedoch keine Packung mit Einheitszelle definiert werden. Ein Funktionalisierungsversuch von **DW-1** mit einem Fullerenderivat blieb erfolglos.

a)

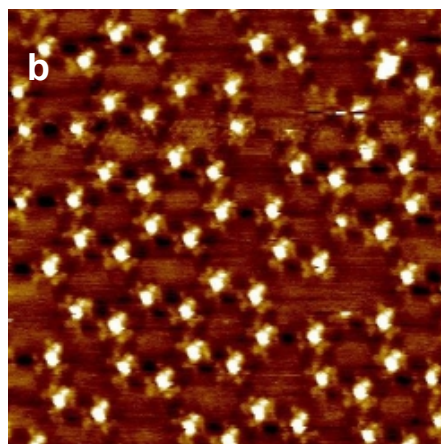
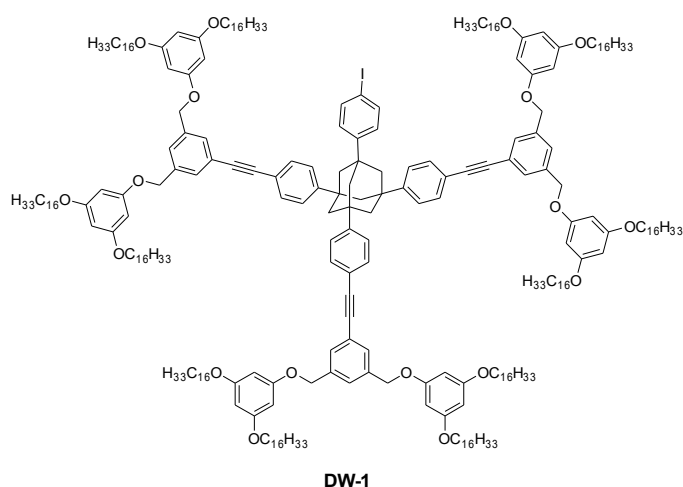


Abbildung 3.3: a) Tripod **DW-1** von *Wassy*; b) STM-Aufnahme von **DW-1** an der TCB/HOPG-Grenzfläche: Interne Scannerkalibrierung, 20 s getempert bei 80 °C, Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_s = -2.0$ V, $I_t = 8$ pA, Bildgröße 50×50 nm².^[76]

Die STM-Untersuchungen des Tripods **DW-1** zeigen zum einen, dass die verwendeten Ankereinheiten eine 2D-Anordnung auf der HOPG-Oberfläche ermöglichen, und zum anderen belegen die hellen Punkte in der Mitte der adsorbierten Moleküle die orthogonale Orientierung des Iodphenylrests zur Oberfläche (Abbildung 3.3, b). Es konnte jedoch keine Packung mit Einheitszelle definiert werden. Ein Funktionalisierungsversuch von **DW-1** mit einem Fullenderivat blieb erfolglos.

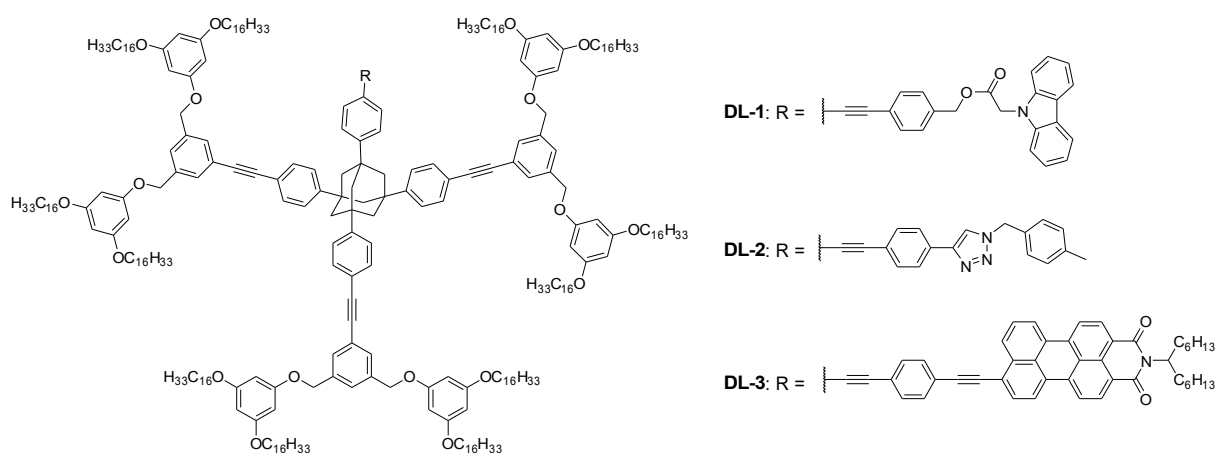


Abbildung 3.4: Funktionalisierte Tripods von *Laux*.^[25]

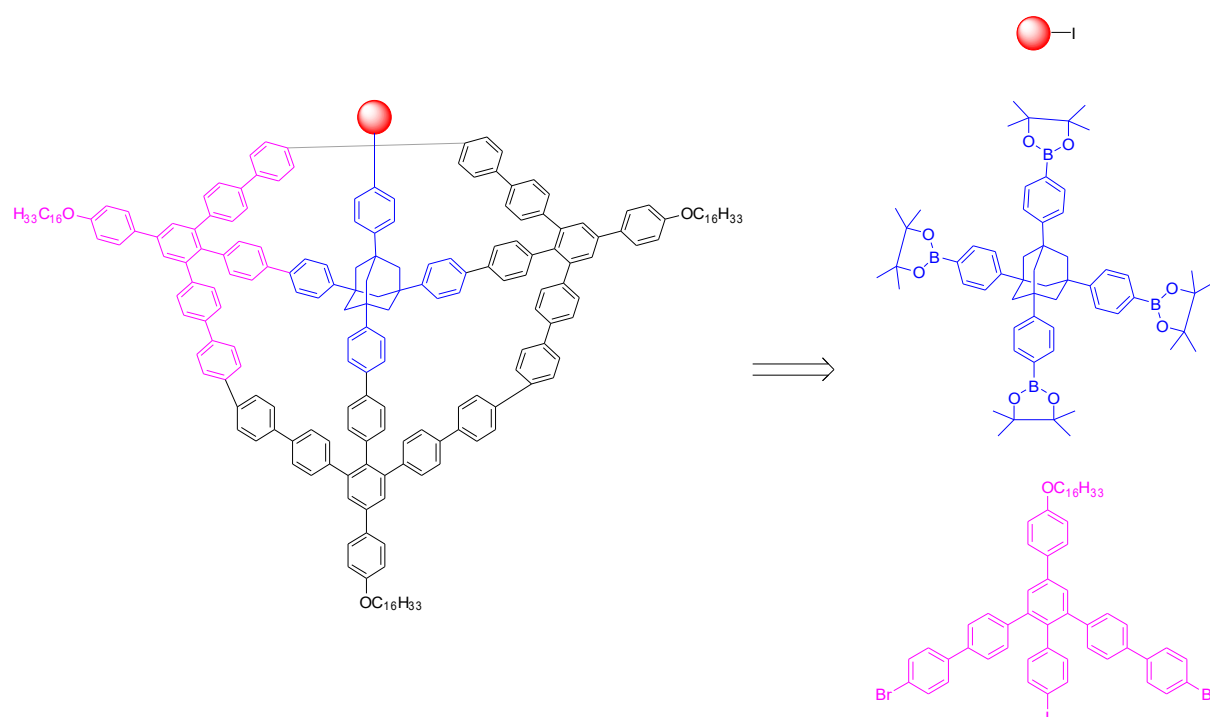
Aufbauend auf den Ergebnissen von *Wassy* gelang es *Laux*, in weiterführenden Arbeiten

verschiedene funktionelle Gruppen am Tripod **DW-1** anzubringen. Hierbei fanden unter anderem ein Carbazolester (**DL-1**), ein Triazolderivat (**DL-2**) und ein alkylierter Perylenmonoimid-Farbstoff (**DL-3**) Anwendung (Abbildung 3.4). Die funktionalisierten Tripods konnten vollständig charakterisiert und mittels STM auf HOPG abgebildet werden.^[25]

In der vorliegenden Arbeit soll nun ein rein Phenylen-basiertes MSW mit 1,3,5,7-Tetraphenyladamantan als Mittelbaustein synthetisiert werden. In der Vergangenheit zeigte sich nämlich, dass rein Phenylen-basierte Verbindungen gegenüber den üblichen Laborbedingungen (Licht, Luft, Feuchtigkeit) deutlich stabiler sind als Verbindungen, die Dreifachbindungen enthalten.^[77]

3.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese eines makrozyklischen Plattformmoleküls mit molekularem Ständer, welcher als Grundlage für die zukünftige 3D-Funktionalisierung von HOPG-Oberflächen dienen kann. Hierzu soll das in Schema 1 gezeigte Phenylen-basierte MSW mit Tetraphenyladamantan als Mittelbaustein synthetisiert werden.



Schema 3.1: Struktur des Zielmoleküls und seine Bausteine: drei identische Ankerbausteine (einer ist in magenta hervorgehoben), aromatisches Ständermolekül (rot), Mittelbaustein (blau).

Die Zielstruktur lässt sich modular aus drei Bausteinen aufbauen; Dem Tetraphenyladamantan-Mittelbaustein (Radnabe), dem Phenylen-basierten Ankerbaustein (Radspeiche / -kranz Segment), welcher eine Hexadecyloxykette trägt und einem beliebigen aromatischem Ständermolekül. Die Anker und das Ständermolekül sollen mittels *Suzuki*-Reaktionen an den Mittelbaustein geknüpft und der offene Vorläufer im letzten Schritt über eine dreifache Nickel-vermittelte *Yamamoto*-Kupplung^[78] geschlossen werden, sodass eine Plattform erhalten wird. Die modulare Synthesestrategie soll die Generierung von Strukturen mit verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften ermöglichen.

Im Fokus dieser Arbeit steht hierbei die Prüfung der Zugänglichkeit eines solchen MSW. Wie

in Abbildung 3.5 zu sehen ist, sorgt die hohe Ringspannung dafür, dass die Plattform des Moleküls nicht planar ist, sondern aus der Ebene gehoben wird. Diese hohe Ringspannung kann zu Problemen beim Schließen des Ringes führen. Das Ziel besteht daher darin, nachzuweisen, dass ein vollständiger Ringschluss möglich ist und das fertige MSW anschließend auf sein Selbstassemblierungsverhalten auf HOPG an der fest/flüssig-Grenzfläche mittels STM zu untersuchen. Außerdem soll das MSW auch hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften untersucht werden.

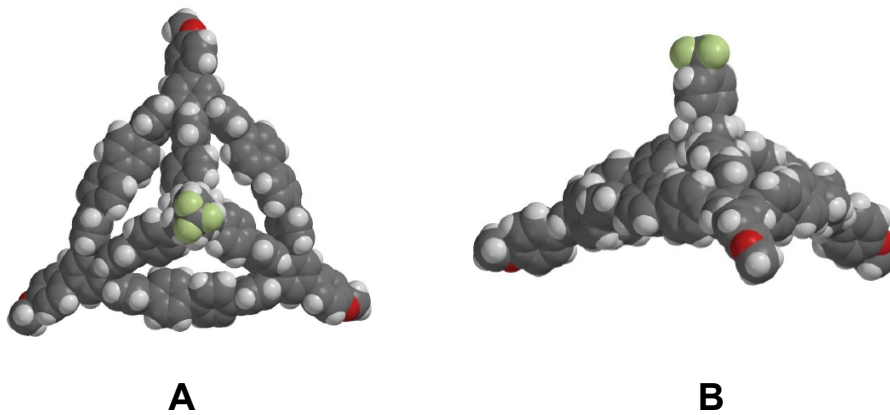
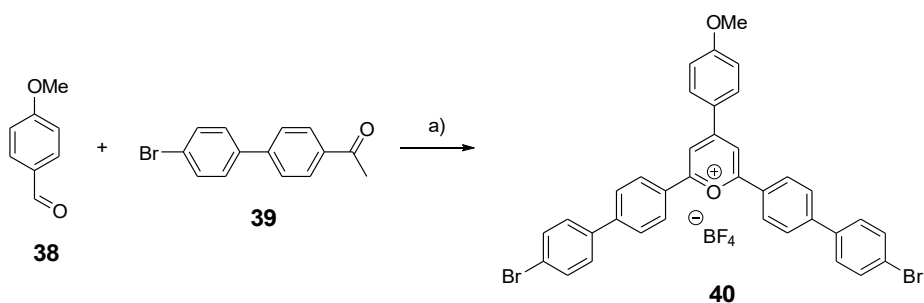


Abbildung 3.5: Vereinfachte Modelle eines möglichen MSW: Ansicht von oben (**A**) und Seitenansicht (**B**). Zur besseren Übersichtlichkeit werden anstelle der Hexadecyloxyketten Methylgruppen verwendet und als molekularer Ständer wurde Trichlorbenzol gewählt. Die Kohlenstoffatome sind in dunkelgrau, Wasserstoffatome in hellgrau, Sauerstoffatome in rot und Chloratome in grün gefärbt.

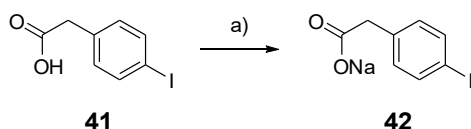
3.3 Synthese des Ankerbausteins

Die Synthese des Ankerbausteins ist in der Arbeitsgruppe *Höger* bereits etabliert und wurde nach der Vorschrift von *Sterzenbach* durchgeführt.^[79] Zunächst wurde ausgehend von den kommerziell erhältlichen 4-Methoxybenzaldehyd **38** und 4'-(4-Bromphenyl)acetophenon **39** das 1,3,5-substituierte Pyryliumsalz **40** in einer Eintopfsynthese hergestellt (Schema 3.2, a).



Schema 3.2: a) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 1,2-DCE, 80 °C, 3.5 h, 47 %.

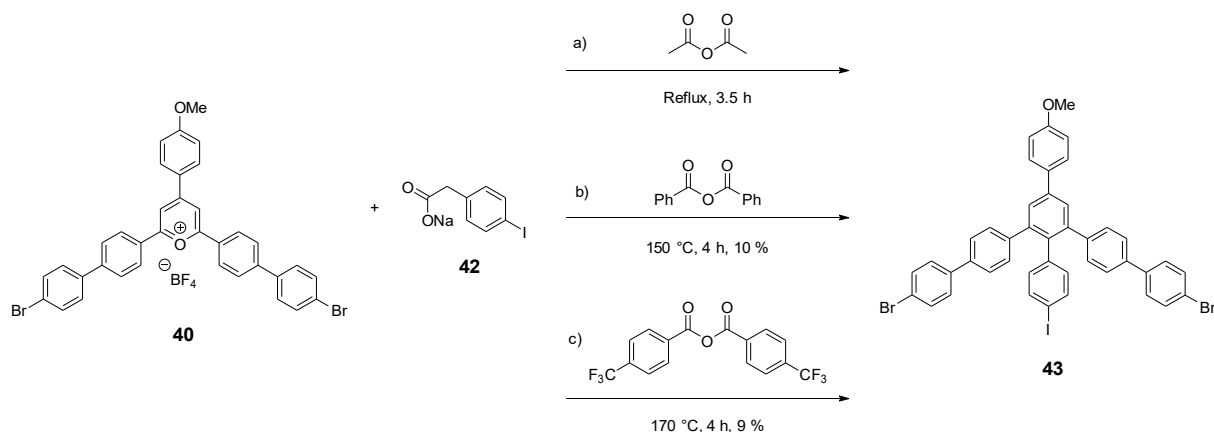
Dazu wurden 1 Äq. des Aldehyds und 2 Äq. des Ketons in 1,2-Dichloroethan gelöst und in Anwesenheit eines Überschusses der *Lewis*-Säure $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ unter *Schlenk*-Bedingungen umgesetzt. Die *Lewis*-Säure aktiviert den Aldehyd für einen nukleophilen Angriff und stabilisiert das daraus entstehende Enolat (s. Kapitel 2.3.3). Nach 3.5 h Rühren bei 80 °C und anschließendem Ausfällen aus EE wurde das Pyryliumsalz **40** in einer Ausbeute von 47 % als dunkelroter Feststoff erhalten.



Schema 3.3: a) NaOMe, MeOH, RT, 1.5 h, quant..

Als nächstes wurde das Natriumcarboxylat **42** in einer Säure-Base Reaktion von 4-Iodphenylessigsäure **41** mit Natriummethanolat synthetisiert (Schema 3.3, a). Die Reaktion wurde in MeOH als Lösungsmittel durchgeführt und führte nach einer Reaktionszeit von 1.5 h bei RT zum Natriumarylacetat **42**, welches nach Entfernen des Lösungsmittels in quantitativer Ausbeute als weißer Feststoff erhalten wurde. Eine weitere Aufreinigung des Produkts war nicht notwendig. Das Pyryliumsalz **40** und das Natriumsalz **42** konnten nun in einer *Zimmermann-Fischer*-Reaktion miteinander verbunden werden, um das vierfach-substituierte

Benzolderivat **43** zu erhalten. Bei dieser Kondensationsreaktion reagieren die beiden Salze in Anwesenheit eines Anhydrids im Überschuss, welches zugleich als Lösungsmittel der Reaktion dient. Prinzipiell kann hierbei jedes Anhydrid als Kondensationsmittel verwendet werden, wobei in dieser Arbeit drei verschiedene verwendet und miteinander verglichen wurden (Schema 3.4).

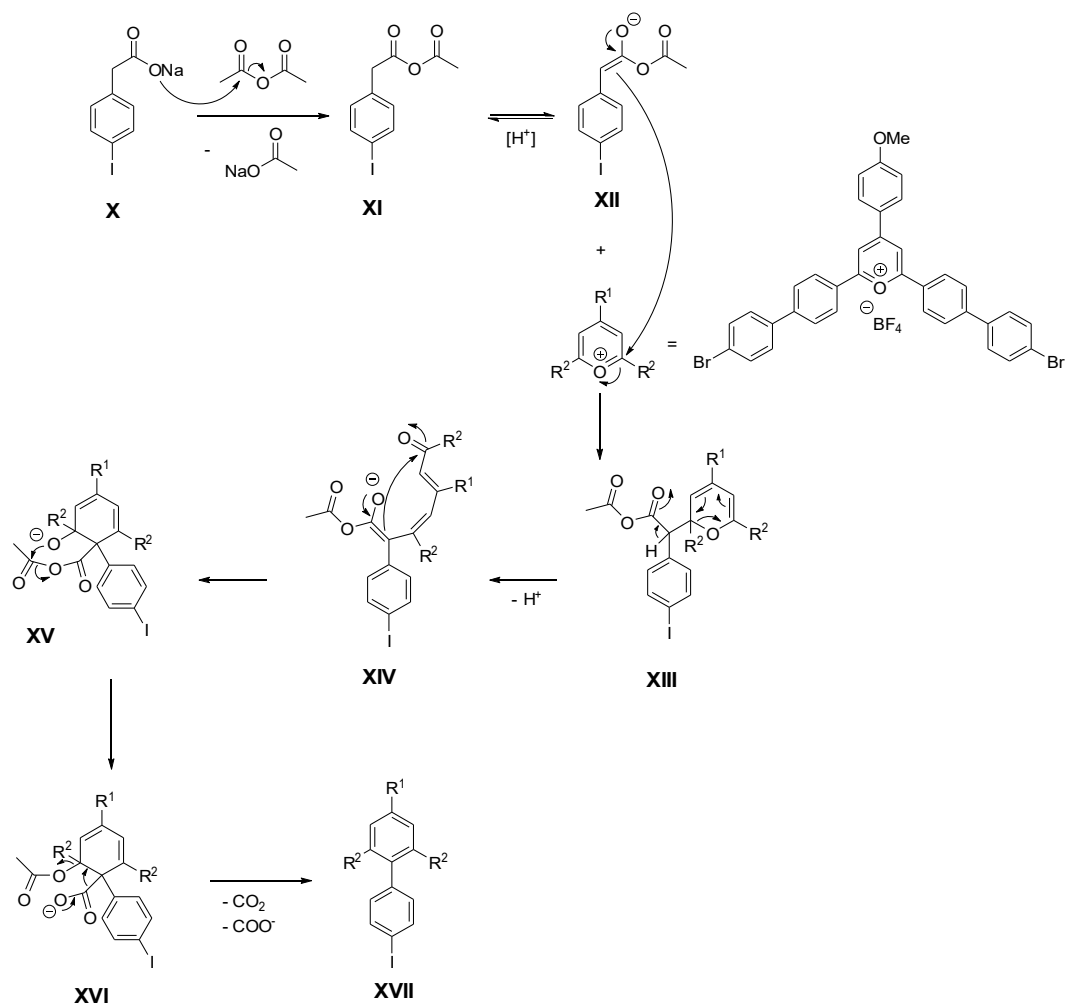


Schema 3.4: *Zimmermann-Fischer-Reaktion* mit drei verschiedenen Anhydriden; a) Essigsäureanhydrid; b) Benzoessäureanhydrid; c) 4-Trifluormethylbenzoessäureanhydrid.

Wie in Schema 3.4 zu sehen ist, wurden bei den beiden Anhydriden mit Phenylresten (b, c) mit 10 % und 9 % Ausbeute ähnlich gute Ergebnisse erzielt, während bei der Reaktion mit Essigsäureanhydrid (a) das Produkt nicht sauber isoliert werden konnte und daher keine Ausbeute angegeben werden kann. Um diese Versuchsergebnisse zu deuten wird zunächst der von *Zimmermann* und *Fischer* beschriebene Reaktionsmechanismus am Beispiel von Essigsäureanhydrid betrachtet (Schema 3.5).^[62]

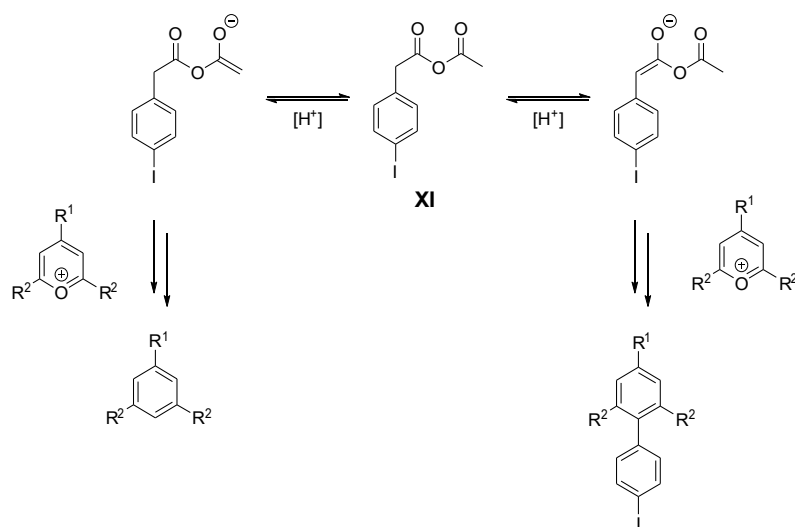
Im ersten Schritt wird das gemischte Anhydrid **XI** durch den Angriff des Natriumcarboxylats **X** am Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von Natriumacetat gebildet. Die gebildete CH-saure Verbindung befindet sich im Gleichgewicht mit ihrem Enolat **XII**, welches das Pyryliumsalz nukleophil angreifen kann. Die entstehende Verbindung **XIII** wird deprotoniert, und es kommt zur Ringöffnung. Das gebildete Esterenolat **XIV** greift intramolekular das neue Carbonylkohlenstoffatom an und der Ring wird wieder geschlossen. Im nächsten Schritt wird das Anhydrid **XV** durch eine intramolekulare Acylierung in das Carboxylat-Anion und den Essigsäureester **XVI** umgewandelt. Schließlich erfolgt die Rearomatisierung unter Abspaltung von CO₂ und Acetat und man erhält die *tetra*-substituierte Benzolspezies **XVII**.^[62] Diese Kondensationsreaktion ist sehr nützlich, um in deutlich weniger

Reaktionsschritten Phenylen-basierte Systeme zu synthetisieren im Vergleich zu einer Syntheseroute, welche das System stufenweise durch C-C-Kreuzkupplungsreaktionen aufbaut.



Schema 3.5: Möglicher Reaktionsmechanismus der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation unter Verwendung von Essigsäureanhydrid.^[80,62]

Die Verwendung von Essigsäureanhydrid ist die synthetisch einfachste Variante (Schema 3.4, a). Hierbei fällt das Reaktionsprodukt beim Abkühlen aus der Reaktionslösung aus und das überschüssige Anhydrid kann durch Filtrieren und Auswaschen mit Methanol entfernt werden. Als Nebenprodukt entsteht allerdings auch das *tri*-substituierte Benzolderivat, da Essigsäureanhydrid selbst in α -Position deprotonierbar ist und somit auch zur Enolatbildung und entsprechend zum nukleophilen Angriff am Pyryliumsalz befähigt ist. Dies gilt auch für das sich bildende gemischte Anhydrid **XI** (Schema 3.6).

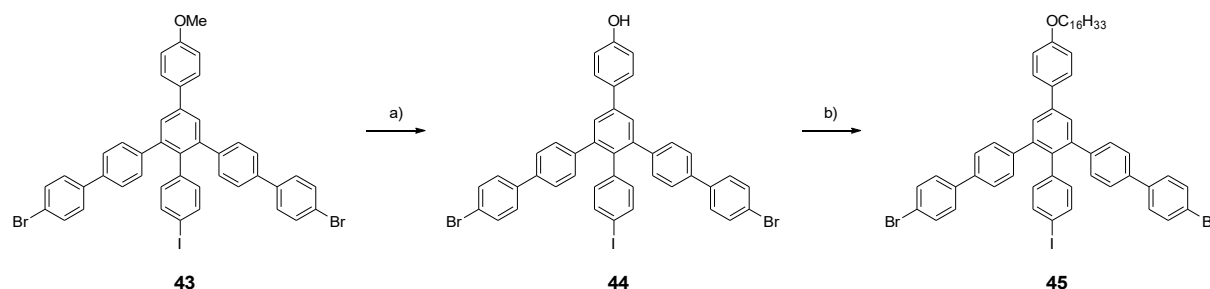


Schema 3.6: Reaktionsmöglichkeiten des gemischten Anhydrids bei der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* unter Verwendung von Essigsäureanhydrid.

Eine Trennung der beiden entstandenen Produkte war aufgrund zu ähnlicher chemischer und physikalischer Eigenschaften an dieser Stelle nicht möglich. In einem zweiten Versuch wurde Benzoessäureanhydrid als Kondensationsmittel verwendet (Schema 3.4, b), da es sich hierbei um ein nicht-enolisierbares Anhydrid handelt und somit die oben beschriebene Nebenreaktion verhindert werden sollte. Im Gegensatz zu Essigsäureanhydrid ist Benzoessäureanhydrid ein Feststoff, welcher bereits bei ca. 40 °C schmilzt und bei der Reaktionstemperatur von 150 °C beginnt zu sublimieren. Daher ist es notwendig, sublimiertes Anhydrid während der Reaktion mithilfe eines Heißluftföhns in den Reaktionskolben zurückzuschmelzen. Außerdem muss das Rohprodukt nach der Reaktion mehrfach säulenchromatographisch aufgereinigt und umkristallisiert werden, um das überschüssige Anhydrid zu entfernen. Auf diese Weise konnten 10 % des gewünschten Produkts isoliert werden, und die in Schema 3.6 beschriebene Nebenreaktion wurde nicht beobachtet. In einem dritten Ansatz wurde versucht, die Ausbeute der Reaktion zu erhöhen, indem 4-Trifluormethylbenzoessäureanhydrid verwendet wurde (Schema 3.4, c). Dieses besitzt elektronenziehende Gruppen (*engl. electron withdrawing group, EWG) in *para*-Position an den Phenylgruppen und sollte daher die Bildung des gemischten Anhydrids erleichtern. Außerdem kann die Reaktionstemperatur weiter erhöht werden, da es erst bei 170 °C sublimiert. Nach mehrfacher säulenchromatographischer Aufreinigung und Umkristallisation konnten 9 % des Produkts isoliert werden. Die erwünschte Verbesserung der Ausbeute konnte folglich nicht beobachtet werden. Aufgrund der höheren Kosten von 4-Trifluormethylbenzoessäureanhydrid ist in*

diesem Fall Benzoesäureanhydrid in Zukunft vorzuziehen.

Im nächsten Schritt wurde die Methoxygruppe durch Zugabe einer BBr_3 -Lösung zu einer Lösung von **43** in abs. DCM bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Reaktionszeit von 19 h bei RT entschützt (Schema 3.7, a). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Phenol **44** in einer Ausbeute von 90 % als weißer Feststoff erhalten werden.

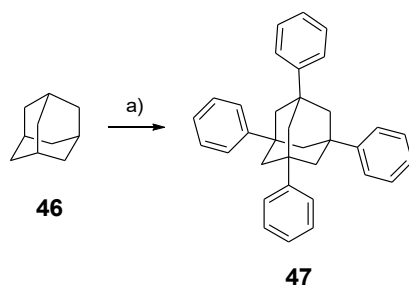


Schema 3.7: a) BBr_3 , abs. DCM, $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 19 h, 90 %; b) Cs_2CO_3 , $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{I}$, Aceton, Reflux, 23 h, 97 %.

Anschließend wurde die Alkoxykette unter basischen Bedingungen in einer *Williamson*-Ethersynthese eingeführt (Schema 3.7, b). Das Rohprodukt wurde hierzu zunächst säulenchromatographisch gereinigt und anschließend aus MeOH ausgefällt, um überschüssiges Iodalkan zu entfernen. So konnte **45** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 97 % erhalten werden. Die eingeführte Hexadecyloxykette dient zum einen einer besseren Löslichkeit und zum anderen soll sie aufgrund ihrer hohen Affinität für Graphit für die Selbstassemblierung auf der HOPG-Oberfläche sorgen.

3.4 Synthese des Adamantangerüsts (Mittelbaustein)

Das Grundgerüst besteht aus der literaturbekannten Verbindung 1,3,5,7-Tetraphenyladamantan **47**. Diese wird durch eine *Friedel-Crafts-Alkylierung*^[81] mit Adamantan **46** von Benzol erhalten (Schema 3.8, a).^[82] Die Reaktion wurde unter *Schlenk*-Bedingungen in trockenem Benzol durchgeführt, um die Hydrolyse des Aluminiumchlorids zu verhindern. Nach 57 h unter Rückfluss wurde ein in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslicher weiß-beiger Feststoff erhalten. Da neben der gewünschten Verbindung **47** auch weniger phenylsubstituierte Verbindungen vorliegen können, wurde zur Reinigung eine *Soxhlet*-Extraktion mit EE durchgeführt. Der Rückstand der Filtration erwies sich als Produkt, welches in 93 % Ausbeute erhalten wurde.

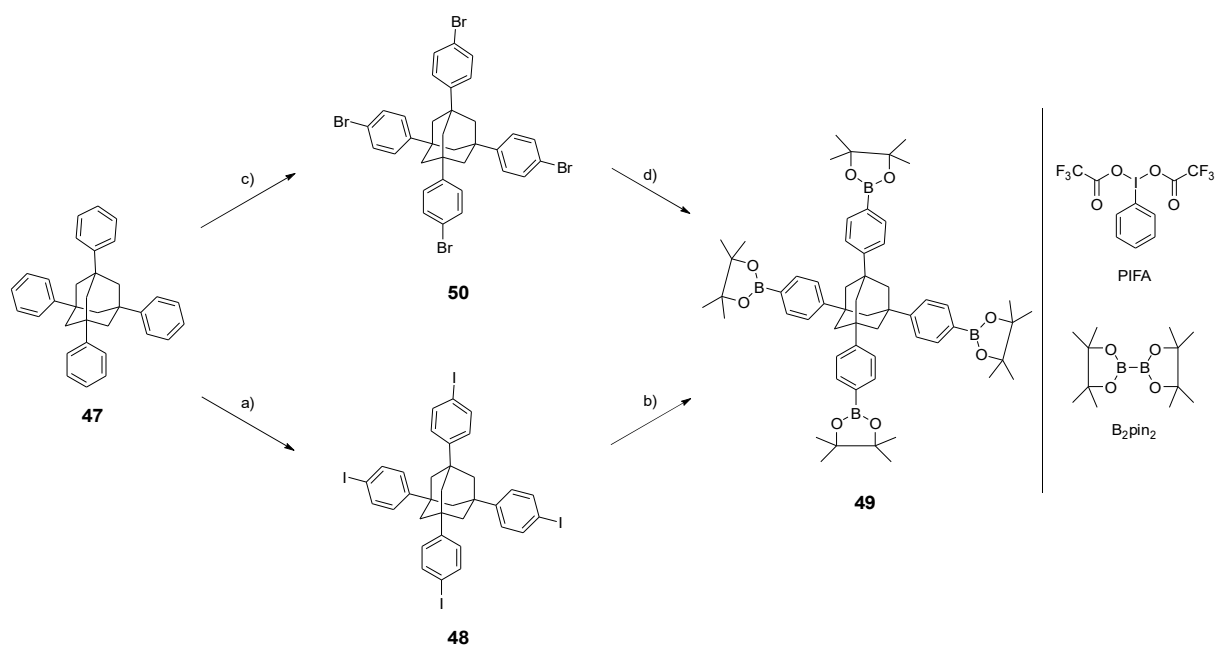


Schema 3.8: a) AlCl_3 , *tert*-BuBr, Benzol, Reflux, 57 h, 93 %.

Für die spätere Verknüpfung des molekularen Ständers und der Ankerbausteine sollten vier Bis(pinacolat)dibor-Gruppen an das Adamantangerüst angebracht werden. Dazu musste **47** zunächst halogeniert werden, wobei sowohl eine Iodierung, als auch eine Bromierung in Frage kommen. Im Folgenden werden beide Synthesewege miteinander verglichen.

Das Adamantangerüst **47** wurde mithilfe von Iod und PIFA iodiert (Schema 3.9, a). Aufgrund der besseren Löslichkeit nach der Iodierung war es nun möglich, das Rohprodukt säulenchromatographisch zu reinigen. Dabei ist es allerdings nicht gelungen, das gewünschte vierfach-iodierte Produkt **48** in reiner Form zu isolieren. Die Betrachtung der NMR- und Massenspektren zeigte leichte Verunreinigungen, welche auf überiodierte Verbindungen zurückzuführen sind. Diese konnten nicht durch weitere säulenchromatographische Aufreinigung oder Umkristallisation entfernt werden. Aus diesem Grund ist die in Schema 3.9 (a) angegebene Ausbeute der Iodierung mit einem * versehen. Im nächsten Schritt wurde **48** mit Bis-(pinacolato)-diboran (B_2pin_2) und $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ als Katalysator unter

basischen Bedingungen in einer *Miyaura*-Borylierung^[83] umgesetzt (Schema 3.9, b). Nach der säulenchromatographischen Reinigung und anschließender Umkristallisation konnten lediglich 7 % des Boronsäurepinakolesters **49** erhalten werden.



Schema 3.9: a) I₂, PIFA, CHCl₃, RT, 2 d, 42 %^a; b) KOAc, B₂pin₂, PdCl₂(dppf), DMF, 105 °C, 41 h, 7 %; c) Br₂, EtOH, RT, 23 h, 53 %; d) KOAc, B₂pin₂, PdCl₂(dppf), DMF, Reflux, 42 h, 82 %.

Die Bromierung bietet gegenüber der Iodierung mehrere Vorteile (Schema 3.9, c). Neben einer kürzeren Reaktionszeit ist auch die Aufreinigung des Rohprodukts deutlich einfacher. Das bei der Reaktion als Feststoff ausgefallene Rohprodukt konnte durch Rühren bei 40 °C in Methanol und anschließender Umkristallisation aus Chloroform in besserer Ausbeute und in reiner Form erhalten werden, während bei der iodierten Verbindung eine säulenchromatographische Aufreinigung vorgenommen werden musste und das Produkt leichte Verunreinigungen aufwies. Auch bei der folgenden *Miyaura*-Borylierung konnte ein deutlich besseres Ergebnis erzielt werden (Schema 3.9, d). Für eine bessere Vergleichbarkeit der beiden Borylierungen wurden die experimentellen Ergebnisse in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Bei gleichen Reaktionsbedingungen und halber Reaktionsdauer konnte mit dem bromierten Edukt **50** die Ausbeute von 7 % auf 16 % gesteigert werden. Durch Erhöhung der Temperatur und der Reaktionszeit konnte die Ausbeute auf 82 % optimiert werden. Die Verwendung von DMSO anstelle von DMF als Lösungsmittel hingegen eignete sich nicht zur Optimierung der Borylierung.

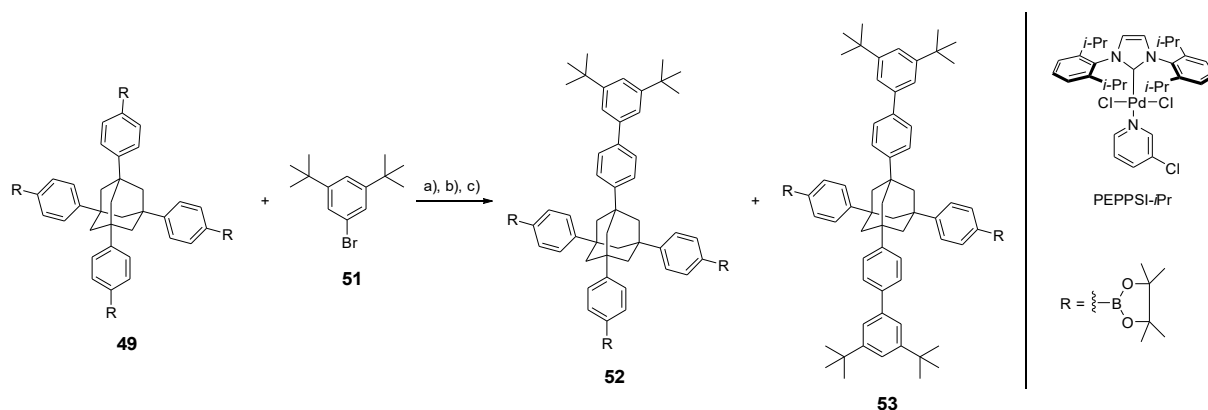
Tabelle 3.1: Vergleich der *Miyaura*-Borylierungen am halogenierten Grundgerüst.

<i>Gerüst</i>	<i>Katalysator</i>	<i>Base</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Temperatur</i>	<i>Reaktionszeit</i>	<i>Ausbeute</i>
48	PdCl ₂ (dppf)	KOAc	DMF	105 °C	41 h	7 %
50	PdCl ₂ (dppf)	KOAc	DMF	105 °C	20 h	16 %
50	PdCl ₂ (dppf)	KOAc	DMF	Reflux	42 h	82 %
50	PdCl ₂ (dppf)	KOAc	DMSO	Reflux	17 h	0 %

Das borylierte Adamantgrundgerüst **49** konnte somit über die iodierter Zwischenstufe ausgehend von kommerziell erhältlichem Adamantan in drei Stufen in einer Ausbeute von 3 % erhalten werden. Der Weg über die bromierte Zwischenstufe hingegen lieferte eine Gesamtausbeute von 40 %, weshalb dieser zu bevorzugen ist.

3.5 Anbringen des molekularen Ständers und der Ankerbausteine am Adamantangerüst

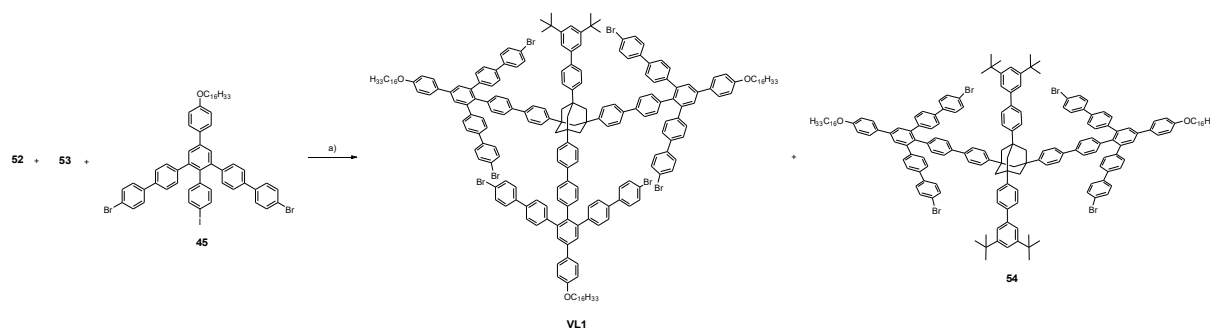
Zunächst sollte der molekulare Ständer in einer statistischen *Suzuki*-Reaktion an das Adamantangerüst geknüpft werden (Schema 3.10). Als Ständermolekül wurde kommerziell erhältliches 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol **51** verwendet, da es im Vergleich zu **49** sehr unpolar ist und somit die säulenchromatographische Aufreinigung des Produkts erleichtert werden sollte. Außerdem sorgen die beiden *tert*-Butyl-Gruppen für eine bessere Löslichkeit des Produkts. Nach Verwendung verschiedener Katalysatoren, Lösungsmittelgemischen und Temperaturen (Schema 3.10, a, b), haben sich die folgenden Reaktionsbedingungen als zielführend herausgestellt. Die Reaktion wurde mit Cs_2CO_3 als Base und PEPPSI-*i*Pr als Katalysator in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Wasser für 24 h unter Rückfluss gerührt (Schema 3.10, c). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte jedoch nur eine Mischfraktion bestehend aus dem gewünschten einfach-verknüpften Produkt **52** und dem zweifach-verknüpften Nebenprodukt **53** erhalten werden. Dieses konnte weder durch eine weitere säulenchromatographische Aufreinigung noch mittels rezyklisierender GPC abgetrennt werden. Eine exakte Ausbeute von **53** war daher nicht zu bestimmen.



Schema 3.10: a) Cs_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol:H₂O:EtOH (2:1:1), Reflux, 23 h, 0 %; b) Cs_2CO_3 , PEPPSI-*i*Pr, THF:H₂O (7:1), RT, 3 d, 0 %; c) Cs_2CO_3 , PEPPSI-*i*Pr, THF:H₂O (10:1), Reflux, 24 h.

Die erhaltene Mischfraktion wurde daher in einer weiteren *Suzuki*-Reaktion mit einem Überschuss des Ankerbausteins **45** umgesetzt, um das entstehende Produktgemisch anschließend zu trennen (Schema 3.11, a). Hierbei galt es zu beachten, dass die

Reaktionstemperatur nicht zu hoch gewählt wird, damit nur die Iodposition des Ankerbausteins reagiert und keine der beiden Brompositionen. Daher wurde die Reaktion bei 50 °C durchgeführt.



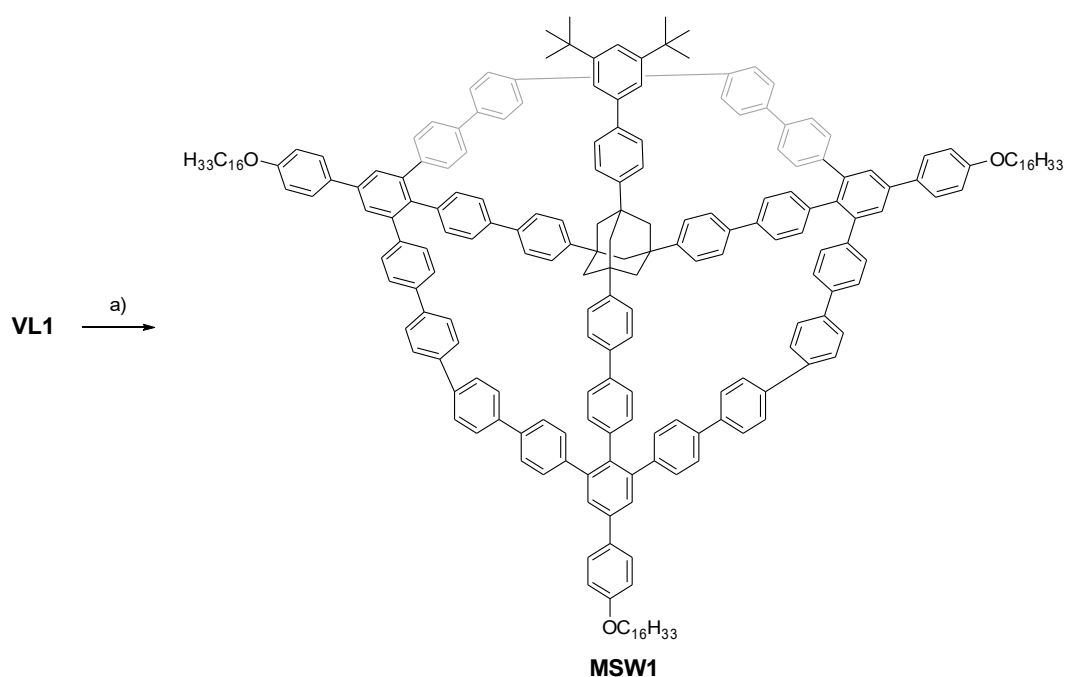
Schema 3.11: a) Cs_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, THF:H₂O (10:1), 50 °C, 43 h.

In diesem Fall war die Verwendung des PEPPSI-*i*Pr-Katalysators nicht erfolgreich. In einem zweiten Ansatz mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator gelang die Reaktion. Der offene Vorläufer **VL1** des geplanten MSW konnte mittels säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließender Trennung auf der rezyklisierenden GPC erhalten werden. Die Ausbeute der beiden *Suzuki*-Reaktionen betrug über beide Stufen insgesamt 1 %.

3.6 Schließen des molekularen Speichenrads

Synthese und Charakterisierung

In der abschließenden dreifachen *Yamamoto*-Kupplung wurde der offene Vorläufer **VL1** in einem Mikrowellen-Reaktor umgesetzt (Schema 3.12, a).^[84] Die hier verwendeten Reaktionsbedingungen sind im Arbeitskreis *Höger* bereits etabliert und konnten schon in vorangegangenen Arbeiten erfolgreich genutzt werden.^[85,86]



Schema 3.12: a) Ni(COD)₂, 2,2-Bipyridin, COD, THF, Mikrowellen-Reaktor, 120 °C, 300 W, 20 min, 11 %.

Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel und anschließender rezyklisierender GPC gereinigt. So konnte **MSW1** in einer Ausbeute von 11 % erhalten werden. Die geringe Ausbeute lässt sich mit Blick auf die Molmassenverteilungen der GPC-Analysen des Rohprodukts vor der Verwendung der rezyklisierenden GPC und die des isolierten Produkts verstehen (Abbildung 3.6). Neben dem gewünschten Produkt sind bei der Reaktion auch größere Oligomere entstanden. Diese sind sogar zu einem deutlich größeren Anteil entstanden als das monomolekulare MSW. Demzufolge ist hier die intermolekulare Kupplung gegenüber der intramolekularen Kupplung präferiert, bevor es zum vollständigen Ringschluss kommen kann. Als möglicher Grund kann die zunehmende Ringspannung

angeführt werden. Insgesamt müssen drei C-C-Bindungen gebildet werden. Mit jeder Bindung wird dabei das System starrer und eine intermolekulare Kupplung mit einem benachbarten Molekül wahrscheinlicher.

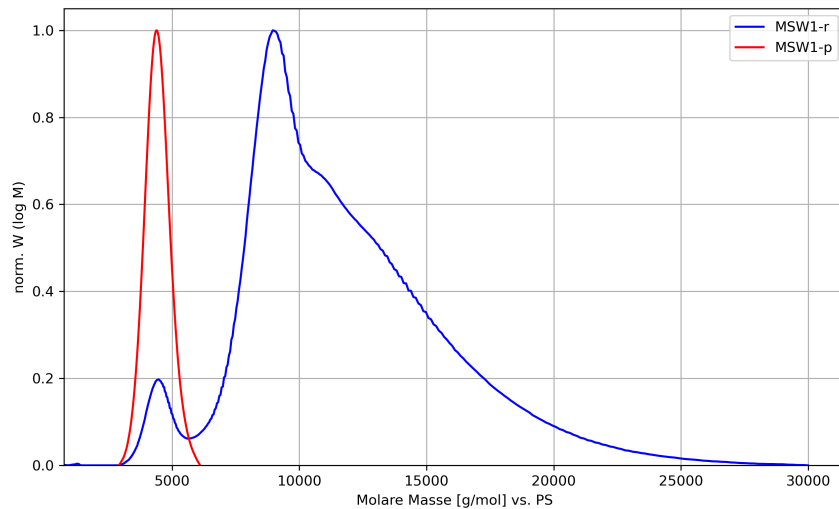


Abbildung 3.6: Molmassenverteilungen der GPC-Analysen des Rohprodukts (r, blau) und der aufgereinigten Zielstruktur **MSW1** (p, rot). Das Maximum der Verteilung liegt bei $M_p(\text{MSW1}) = 4382 \text{ g mol}^{-1}$.

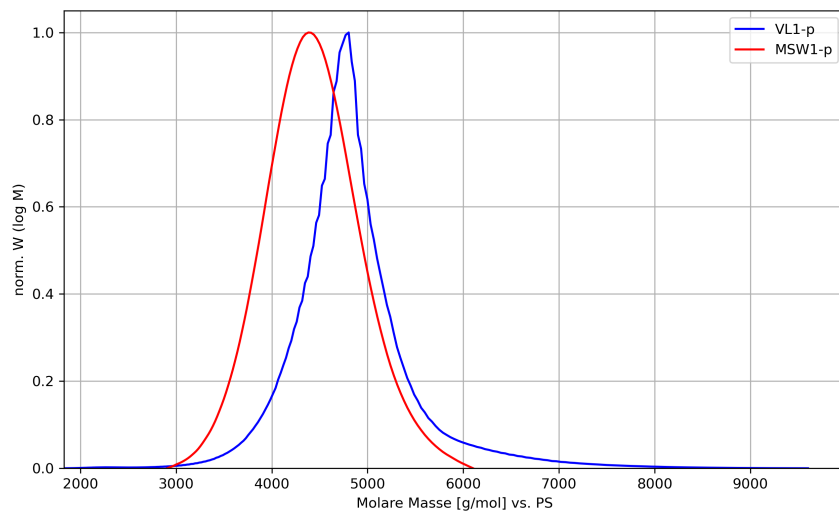


Abbildung 3.7: Molmassenverteilungen der GPC-Analysen des aufgereinigten Vorläufers **VL1** (p, blau) und der aufgereinigten Zielstruktur **MSW1** (p, rot). Die Maxima der Verteilung liegen bei $M_p(\text{VL1}) = 4803 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_p(\text{MSW1}) = 4382 \text{ g mol}^{-1}$. Die molare Masse des Vorläufers **VL1** wird um den Faktor ca. 1.4 und die von **MSW1** ca. 1.5 überschätzt.

Der Vergleich der analytischen GPC-Daten des isolierten offenen Vorläufers **VL1** mit **MSW1** zeigt eine Verkleinerung des hydrodynamischen Radius nach der Zyklisierung (Abbildung 3.7). Diese ist charakteristisch für den Erfolg des intramolekularen Ringschlusses und wurde auch bei vorangegangenen Arbeiten beobachtet.^[85] Die Verkleinerung des hydrodynamischen Radius ist darauf zurückzuführen, dass keine Rotation der drei Anker mehr möglich ist. Das Molekulargewicht von **MSW1** wird um den Faktor ca. 1.5 überschätzt. Einen weiteren Beleg für die vollständige Zyklisierung liefert das MALDI-TOF Massenspektrum (Abbildung 3.8). Neben dem Molekülpeak $[M]^+$ bei 2941.8 (berechnet: 2941.8) gibt es noch zwei weitere Peaks, welche durch Fragmentierung des Moleküls bei der Messung zu erklären sind. Entscheidend ist, dass es weder einen Eduktpeak (berechnet: 3419.3), noch einen Peak für eine mögliche unvollständige Schließung gibt (berechnet: 3261.4 und 3100.6). Außerdem konnte **MSW1** auch mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (Abbildung 3.9). Es wird vermutet, dass die Signale im NMR aufgrund der reduzierten Rotierbarkeit der Molekülsegmente verbreitert sind.^[87]

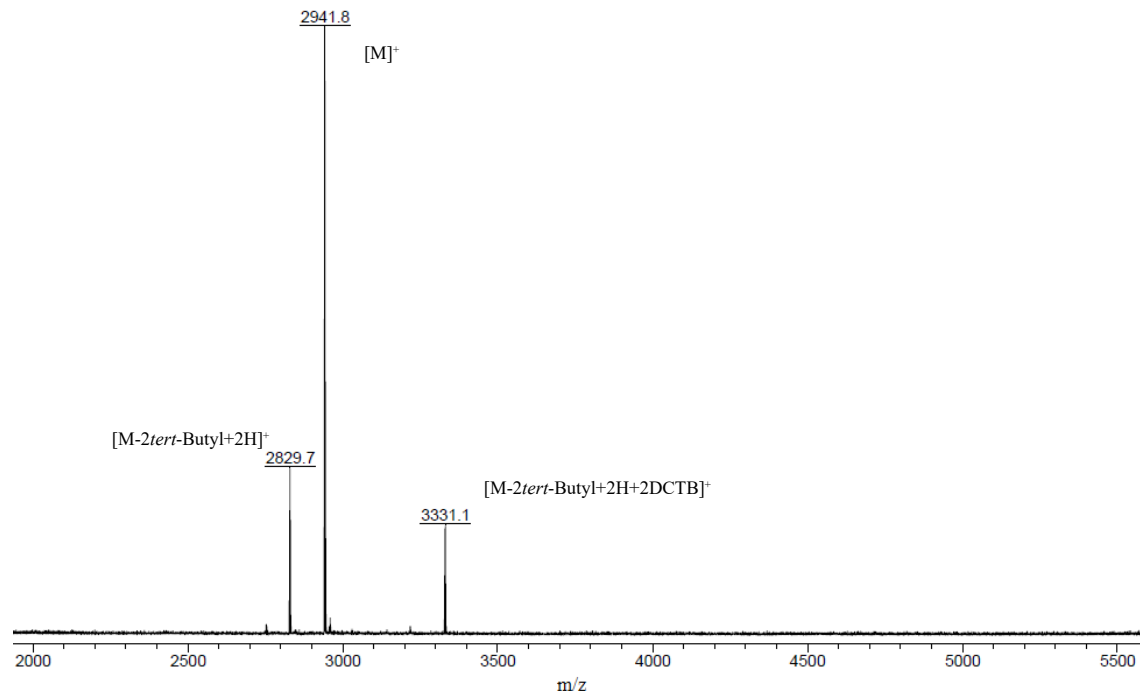


Abbildung 3.8: MALDI-TOF Massenspektrum (DCTB-Matrix) von **MSW1**.

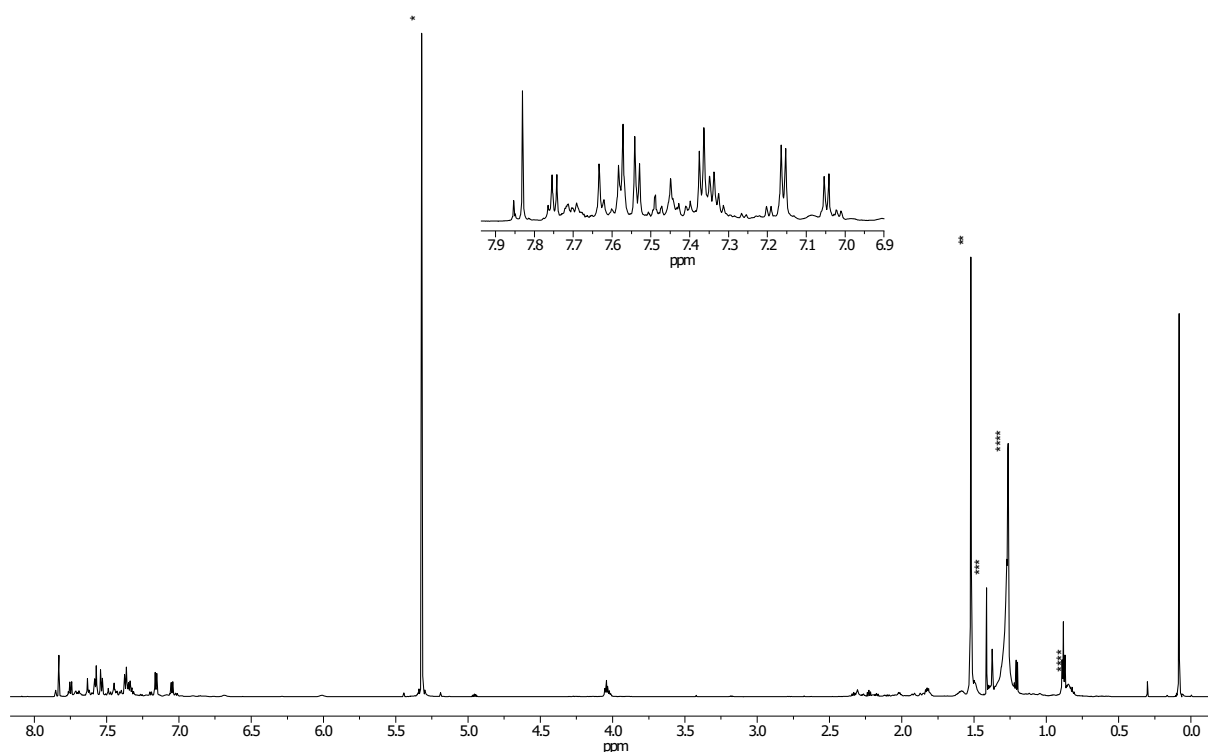


Abbildung 3.9: ^1H -NMR-Spektrum mit vergrößertem aromatischem Bereich von **MSW1** (700 MHz, RT) in $^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$; $**\text{H}_2\text{O}$; $***\text{CH}$; $****\text{H-Fett}$.

Optische Eigenschaften

Nach der erfolgreichen Synthese wurde **MSW1** auch auf die optischen Eigenschaften untersucht und diese mit denen des offenen Vorläufers **VL1** verglichen. Die Spektren wurden hierfür in DCM bei Raumtemperatur gemessen. In Abbildung 3.10 sind sowohl die Absorptionsspektren als auch die Fluoreszenzspektren der beiden Verbindungen gezeigt.

Das Absorptionsmaximum des offenen Vorläufers **VL1** liegt bei $\lambda = 284$ nm. Das Absorptionsmaximum von **MSW1** liegt hingegen bei $\lambda = 299$ nm, und bei ca. $\lambda = 280$ nm ist eine leichte Schulter zu erkennen. Diese bathochrome Verschiebung ist auf die Vergrößerung des aromatischen Systems und die damit einhergehende bessere Delokalisierung der π -Elektronen nach der Zyklisierung zu erklären. Daher ist weniger Energie zur Anregung des geschlossenen Speichenrads nötig.

Auch die Fluoreszenzspektren der beiden Verbindungen unterscheiden sich aufgrund des

vergrößerten π -Systems. Während der offene Vorläufer **VL1** ein Maximum bei $\lambda = 382$ nm und eine leichte Schulter bei ca. $\lambda = 410$ nm aufweist, zeigt das Fluoreszenzspektrum von **MSW1** ein Maximum ebenfalls bei $\lambda = 383$ nm und ein weiteres bei $\lambda = 399$ nm. Außerdem liegt eine leichte Schulter bei ca. $\lambda = 430$ nm vor.

Die *Stokes*-Verschiebung ist demnach für beide Verbindungen ebenfalls unterschiedlich. Für **VL1** liegt diese bei 98 nm und für **MSW1** liegt die *Stokes*-Verschiebung bei 84 nm.

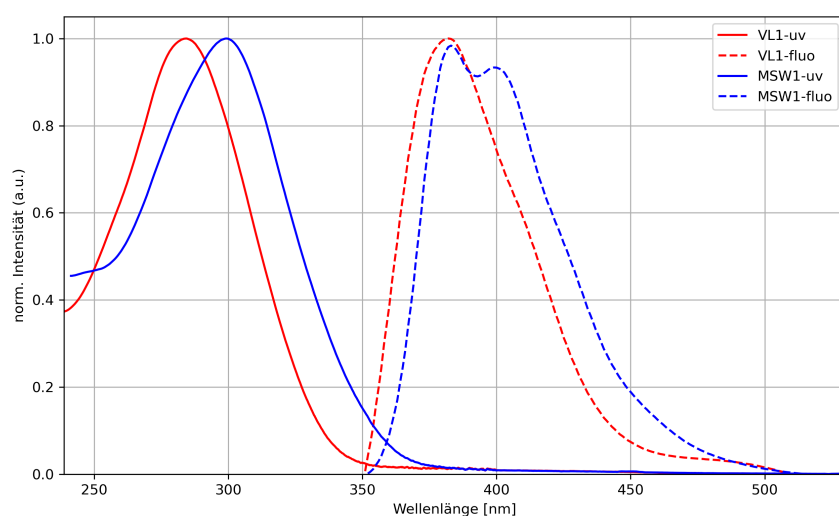


Abbildung 3.10: Optische Untersuchungen von **MSW1** (blau) und des offenen Vorläufers **VL1** (rot) in DCM bei RT. Die Maxima der UV/Vis-Absorptionsspektren (uv, durchgezogene Linie) liegen bei **VL1** $\lambda = 284$ nm und **MSW1** $\lambda = 299$ nm. Die Maxima der Fluoreszenzspektren (fluo, gestrichelte Linie) liegen bei **VL1** $\lambda = 382$ nm, **MSW1** $\lambda = 383$ nm und $\lambda = 399$ nm.

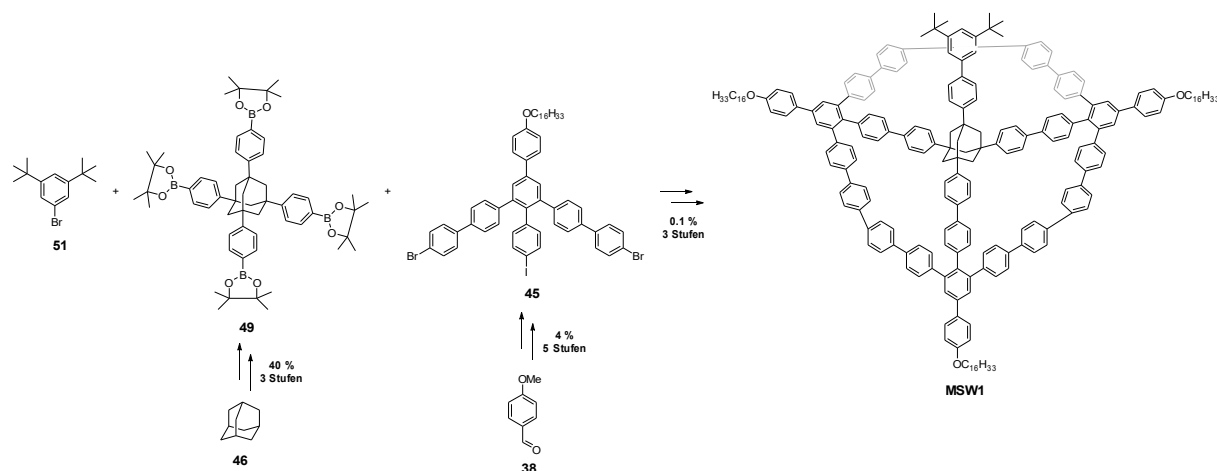
Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen

Die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen von **MSW1** wurden von *Hofmeister* aus der Arbeitsgruppe *Jester* durchgeführt. Seine Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens von **MSW1** an der fest/flüssig-Grenzfläche zeigten trotz vieler Versuche mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Konzentrationen, dass keine selbstassemblierten Monolagen auf der HOPG-Oberfläche ausgebildet und somit keine geordneten 3D-Strukturen erhalten werden konnten. Die mangelnde Adsorption lässt sich potentiell mit dem Vorhandensein von lediglich drei Alkoxyketten am gespannten MSW begründen. Deren geringe Anzahl reicht mutmaßlich

nicht aus, dass sich das Molekül wie geplant geordnet auf der HOPG-Oberfläche ablegen kann. Es ist zu vermuten, dass die Plattform kippt und somit keine definierte Adsorptionsgeometrie vorliegt.

3.7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, ein rein Phenylen-basiertes MSW mit Adamantanmittelbaustein zu synthetisieren (Schema 3.13).



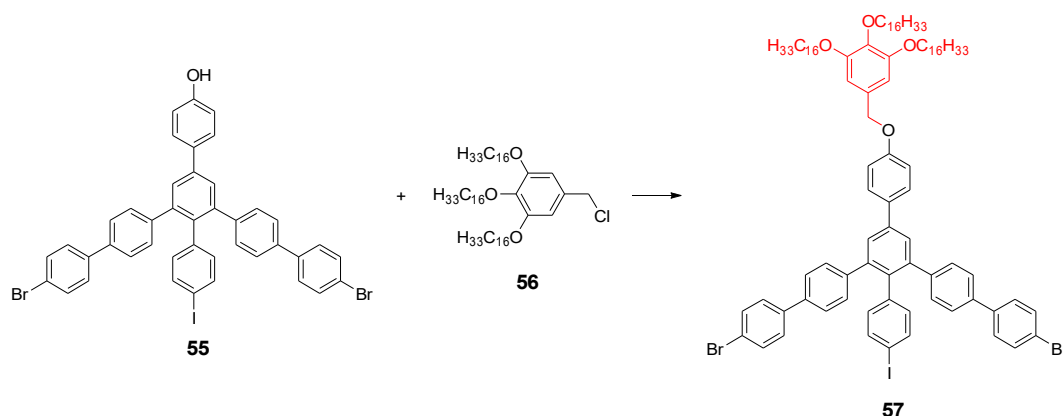
Schema 3.13: Zusammenfassung der Syntheseroute von MSW1.

Der Ankerbaustein **45** und der Mittelbaustein **49** erwiesen sich hierbei als gut zugänglich. Während der Ankerbaustein ausgehend von kommerziell erhältlichem 4-Methoxybenzaldehyd **38** in fünf Stufen mit einer Gesamtausbeute von 4 % hergestellt wurde, konnte der Mittelbaustein ausgehend von kommerziell erhältlichem Adamantan **46** in drei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 40 % dargestellt werden. Die Verknüpfung der Bausteine und der anschließende Ringschluss erwiesen sich hingegen als problematisch. Hierbei konnte lediglich eine Gesamtausbeute von 0.1 % - bezogen auf den Tetraphenyladamantan-Mittelbaustein **49** - über drei Stufen erhalten werden. Dies lag vor allem an der statistischen Suzuki-Reaktion beim Verknüpfen des Mittelbausteins mit dem molekularen Ständer **51**, wobei nur ein Gemisch aus einfach- und zweifach-verknüpftem Produkt erhalten werden konnte und die höher substituierten Produkte verworfen werden mussten. Wichtig ist, dass nur das einfach substituierte Produkt in den folgenden Syntheseschritten zum gewünschten MSW führt. An dieser Stelle sollte in Zukunft untersucht werden, zunächst die Ankerbausteine in der dreifachen statistischen *Suzuki*-Reaktion an den Mittelbaustein zu knüpfen und erst im Anschluss den molekularen Ständer am Molekül anzubringen. Hieraus ergeben sich zwei Vorteile:

1.) Die gering substituierten einfach- und zweifach-verknüpften Produkte müssen nicht verworfen werden, sondern können isoliert und in weiteren Kupplungsreaktionen mit dem Ankerbaustein zum gewünschten dreifach substituierten Produkt umgesetzt werden. Außerdem sollte die Bildung des vierfach-substituierten Produkts aufgrund der sterischen Hinderung der drei sich bereits am Molekül befindlichen Ankerbausteine unwahrscheinlich sein. Insgesamt betrachtet sollten also die Ausbeuteverluste an dieser Stelle deutlich reduziert werden können.

2.) Die sterische Hinderung der drei Ankerbausteine wird auch das Anbringen eines molekularen Ständers erschweren. Dieser kann allerdings im großen Überschuss eingesetzt und die *Suzuki*-Kupplung unter harschen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, da nur noch eine Substitutionsstelle verbleibt. Daher sollte auf diese Weise der Zugang zu einer Vielzahl potentieller Makrozyklen durch Verwendung verschiedener molekularer Ständer möglich sein.

MSW1 konnte erfolgreich mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Außerdem war es möglich, das MSW auf seine optischen Eigenschaften zu untersuchen. Hierbei zeigte sich die zu erwartende bathochrome Verschiebung im UV/Vis-Spektrum durch die Vergrößerung des π -Systems nach der Zyklisierung.



Schema 3.14: Modifikation des Ankerbausteins durch das Anbringen eines Dendrons (rot).

Die STM-Untersuchungen der Verbindung an der fest/flüssig-Grenzfläche zeigten, dass keine selbstassemblierten Monolagen auf der HOPG-Oberfläche ausgebildet werden, was wahrscheinlich auf die lediglich drei vorhandenen Alkoxyketten zurückzuführen ist. Auch die

Adsorption einzelner Moleküle konnte nicht beobachtet werden. Eine Möglichkeit, die Adsorption des MSW zu erhöhen, liegt in der Modifikation der Ankerbausteine durch Anbringen von Dendronen anstelle der Alkoxyketten (Schema 3.14). Dazu wird das Phenol **55** mit dem Benzylchlorid **56** in einer *Williamson*-Ethersynthese umgesetzt um den modifizierten Ankerbaustein **57** zu erhalten. Das benötigte Benzylchlorid ist literaturbekannt und kann nach der Vorschrift von *Percec et al.* ausgehend von kommerziell erhältlichem Methyl-3,4,5-Trimethoxybenzoat hergestellt werden.^[88] Auf diese Weise hätten neue MSWs entsprechend neun anstatt drei Alkoxyketten, was zu definierten Adsorptionsgeometrien auf der HOPG-Oberfläche führen sollte.^[89a,33,89b] Die Einführung des Dendrons könnte zusätzlich auch einen synthetischen Vorteil bei der abschließenden Ringschlussreaktion bieten. Es lässt sich vermuten, dass die sterisch anspruchsvollen Dendronen die intermolekulare C-C-Kupplung unterdrücken und somit eine Verbesserung der Ausbeute zu erwarten ist. Werden die beiden in diesem Kapitel genannten Vorschläge zur Modifikation der Ankerbausteine und seine Verknüpfung mit dem Mittelbaustein bevor der molekulare Ständer angebracht wird kombiniert, so ergibt sich folgende Struktur als Konzept für weiterführende Arbeiten (Abbildung 3.11).

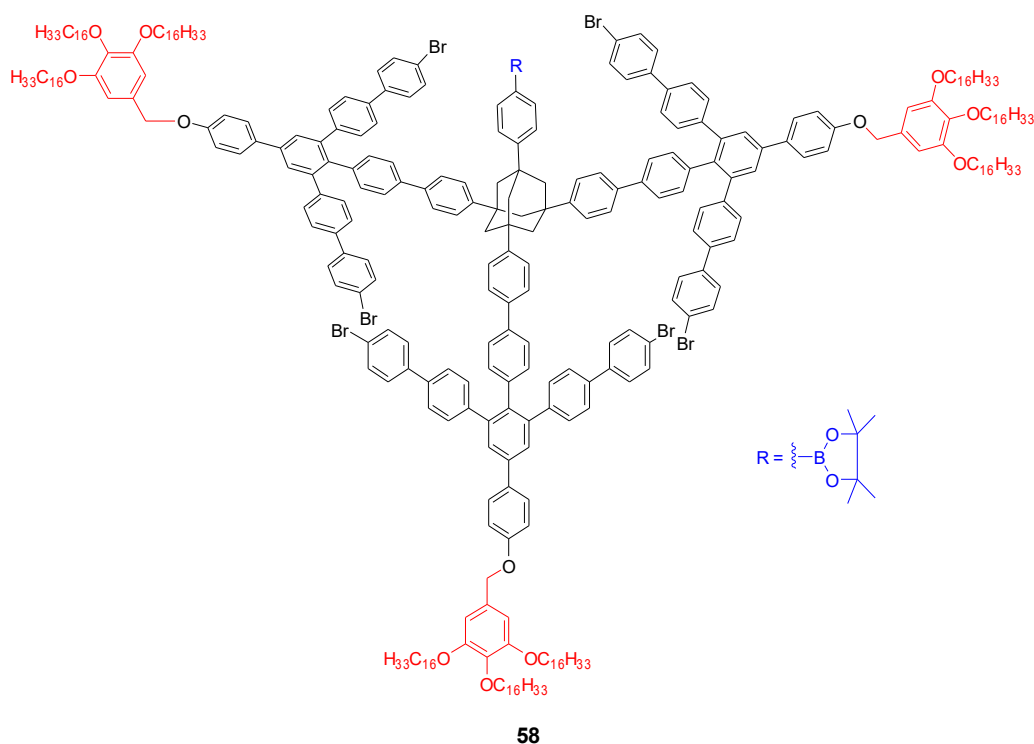


Abbildung 3.11: Neue Struktur **58** mit modifizierten (rot) Ankerbausteinen und Pinakolrest (blau) zur Anbringung verschiedener molekularer Ständermoleküle.

4 Experimenteller Teil

4.1 Materialien, Geräte und Methoden

Lösungsmittel und Chemikalien

Die Lösungsmittel CH, DCM und EE wurden durch Destillation gereinigt. Trockene Lösungsmittel wurden über eine Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma *M. Braun Inertgassysteme GmbH* (MB-SPS-800) unter einer Argonatmosphäre erhalten. Piperidin wurde über Calciumhydrid getrocknet und durch Destillation unter einer Argonatmosphäre gereinigt. Alle weiteren kommerziell erhältlichen Chemikalien und p.a.-Lösungsmittel wurden vor der Verwendung nicht zusätzlich aufgereinigt.

Mikrowellenreaktionen

Die Reaktionen wurden in einer Mikrowelle der Firma *CEM* (Discover SP, DC-8938) mit unstabilmisiertem, getrocknetem THF der Firma *Sigma-Aldrich* durchgeführt. Hierfür wurden 10 mL - Druckgefäße mit Teflonseptum verwendet.

Schlenk-Bedingungen

Sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter einer Argonatmosphäre (99.996 %, kommerziell erhalten von der Firma *Air Liquide*) in ausgeheizten Kolben und mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Im Weiteren wird dies als *Schlenk*-Bedingungen bezeichnet.

Säulenchromatographie

Säulenchromatographische Aufreinigungen wurden in Glassäulen mit eingesetzter Glasfritte verschiedener Durchmesser (2 – 10 cm) durchgeführt. Als stationäre Phase wurde dabei Kieselgel der Firma *Acros Organics* (*Acros Organics* 60, 40 – 63 μm) verwendet. Als mobile Phase wurden destilliertes CH, DCM und EE verwendet.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Es wurden silikagelbeschichtete Aluminiumplatten mit Fluoreszenzindikator (TLC Silica gel 60 F254 plates, 175-225 μm , *Merck*) verwendet. Die Detektion erfolgte durch Eigenfluoreszenz der Substanzen in kurzwelligem UV-Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$) oder durch

Fluoreszenzlöschung des Leuchtindikators ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Messungen wurden vom NMR-Serviceteam der Zentralanalytik der Universität Bonn unter Leitung von *Dr. S. Nozinovic* durchgeführt.

Alle Spektren wurden bei RT mit folgenden Spektrometern aufgenommen:

- Bruker Avance I 300 MHz (300 MHz = ^1H , 76 MHz = ^{13}C)
- Bruker Avance I 400 MHz (400 MHz = ^1H , 101 MHz = ^{13}C)
- Bruker Avance I 500 MHz (500 MHz = ^1H , 126 MHz = ^{13}C)
- Bruker Avance III HD Ascend 500 MHz (500 MHz = ^1H , 126 MHz = ^{13}C)
- Bruker Avance III HD Ascend 700 MHz (700 MHz = ^1H , 176 MHz = ^{13}C)

Verwendet wurden hierzu die deuterierten Lösungsmittel der Firmen *Deutero GmbH*, *VWR International GmbH*, *Acros Organics*, *Sigma Aldrich* und *Merck KGaA*. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm relativ zur Referenzsubstanz Tetramethylsilan angegeben. Die folgenden Werte wurden für die Kalibrierung der Spektren verwendet:^[90]

- CDCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7.26 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 77.1 \text{ ppm}$)
- $\text{DMSO-}d_6$ ($\delta_{\text{H}} = 2.50 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 39.5 \text{ ppm}$)
- CD_2Cl_2 ($\delta_{\text{H}} = 5.32 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 53.8 \text{ ppm}$)

Zur Auswertung der gemessenen Spektren wurde das Programm *MestReNova* von *Mestrelab Research S.L.*© verwendet. Die Multiplizitäten wurden mit den Kürzeln s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet) und m (Multiplet) bezeichnet.

Massenspektrometrie (MS)

Die Messungen wurden vom MS-Serviceteam der Zentralanalytik der Universität Bonn unter Leitung von *Dr. M. Engeser* durchgeführt.

Es wurden folgende Geräte für die Aufnahme der Spektren verwendet:

- MALDI ultrafleXtreme TOF/TOF Flugzeitmassenspektrometer der Firma *Bruker Daltonik* in einer DCTB-Matrix (MALDI-TOF MS)
- MAT 90 oder MAT 95 XL Sektorfeldgerät der Firma *Thermo Finnigan* (EI-MS)
- micrOTOF-Q Flugzeitspektrometer der Firma *Bruker Daltonik* mit HPLC-Anlage *Agilent 1200 Series* der Firma *Agilent Technologies* (ESI-MS Spektren)

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Analytische Anlage 1

Pumpe:	<i>Agilent Technologies IsoPump G1310A</i>
Autosampler:	<i>Agilent Technologies ALS G1329A</i>
UV-Detektor:	<i>Agilent Technologies VWD G1314B, $\lambda = 254$ nm</i>
RI-Detektor:	<i>Agilent Technologies RID G1362A, 35 °C</i>
Säulen:	<i>PSS Polymer Standard Service GmbH, 4 Säulen-Set, Polystyrol, 8 mm x 300 mm, Porosität: 10^2 Å, 10^3 Å, 10^5 Å, 10^6 Å, mit Vorsäule</i>
Eluent:	<i>THF stabilisiert mit 2.5 ppm BHT (Fischer), Flussrate 1 mL/min, 35 °C</i>
Kalibrierung:	<i>Polystyrol-Standards (PSS Polymer Standard Service GmbH)</i>

Analytische Anlage 2

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

Rezyklisierende Anlage (recGPC), präparativ

Pumpe:	<i>Shimadzu LC-20AD</i>
Entgaser:	<i>Shimadzu DGU-20A₃</i>
Autosampler:	<i>Shimadzu SIL-20A HT</i>
UV-Detektor:	<i>Shimadzu SPD-20A, $\lambda_1 = 254$ nm, $\lambda_2 = 366$ nm</i>
Säulenofen:	<i>Shimadzu CTO-20A, 35 °C</i>
Fraktionssammler:	<i>Shimadzu FRC-10A</i>
Umschaltventile:	<i>Shimadzu FCV-20AH₂</i>
Säulen:	<i>PSS Polymer Standard Service GmbH, 3 Säulen-Set (Polystyrol) PSS SDV präparativ in THF mit Porosität 10^3 Å (20 mm x 300 mm) mit Vorsäule PSS SDV präparativ (20 mm x 50 mm) PSS Polymer Standard Service GmbH, 3 Säulen-Set (Polystyrol)</i>

PSS SDV präparativ linear S in THF (20 mm x 300 mm) mit
Vorsäule PSS SDV präparativ (20 mm x 50 mm)
Eluent: THF unstabilisiert (erhalten durch Destillation von THF stabilisiert mit
2.5 ppm BHT, *Fischer*), Flussrate 5 mL/min, 35 °C

Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die STM-Messungen, Auswertungen und Modellierungen wurden von *Hofmeister* aus der Arbeitsgruppe *Jester* im *Kekulé*-Institut für organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn durchgeführt.

Gerät: Agilent 5500 SPM System (*Agilent Technologies*) auf aktiv geregelttem Schwingungsdämpfer (*Halcyonics* Workstation) montiert in einem selbstgebauten Schalldämpfungsschrank
Oberfläche: HOPG (ZYB-Qualität, *MikroMash* und *TipsNano*) nach mechanischer Exfolierung mit Klebeband
Spitze: Pt/Ir (80/20) - Draht mit einem Durchmesser von 0.25 mm, mechanisch geschnitten
Sollstromwert: 3 pA – 100 pA
Basisspannung: -0.4 V – -1.6 V
Software: SPIP 5.1.2 (*Image Metrology A/S*)
Modellierungssoftware: Spartan '08 Version 1.2.0 (*Wavefunction Inc.*) und UCSF Chimera ppVersion 1.13rc (*RBVT*)

Optische Spektroskopie

UV/Vis: Lambda 18 (*Perkin Elmer*)
Fluoreszenz: LS 50B (*Perkin Elmer*)
Küvetten: 10 mm Quarzküvetten QS (*Hellma Analytics*)

Röntgenstrukturanalyse

Kristallzucht: In einem Probengefäß wurden 5.0 mg des Stoffes in 1.0 mL DCM gelöst. Dieses wurde mit einem perforierten Deckel verschlossen und das Lösungsmittel bei 6 °C (Chemikalienkühlschrank) unter Lichtausschluss langsam verdampfen gelassen.

Strukturaufklärung:

Die Messungen und die Strukturaufklärungen wurden von *C. Rödde* und *Dr. G. Schnakenburg*

des Einkristallröntgenbeugungsservices der Universität Bonn durchgeführt.

Gerät: *Bruker D8-Venture* mit Microfocus Quellen für Mo- K_{α} -Strahlung und Cu- K_{α} -Strahlung

Kühlung: Oxford Cryostream 800er series (*Oxford Cryosystems Ltd.*), Standardmesstemperatur von -173 °C (100 K)

Modellierungssoftware: *OLEX*

Glovebox

Gerät: Unilab 1200/780 (*M. Braun Inertgas-Systeme GmbH*)

O₂-Sensor: MB-OX-SE1 (*M. Braun Inertgas-Systeme GmbH*)

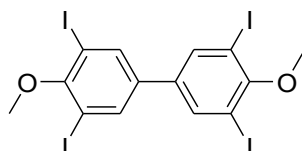
H₂O-Sensor: MB-MO-SE1 (*M. Braun Inertgas-Systeme GmbH*)

Inertgas: Argonatmosphäre, O₂ und H₂O ≤ 0.1 ppm

4.2 Synthesen

4.2.1 Phenylen-Acetylen-basierte X-förmige Strukturen

8 (ND-60 / ND-60.2 / ND-66.2)



Route a)

13 (180 mg, 0.34 mmol, 1.00 Äq.), NaI (411 mg, 2.74 mmol, 8.06 Äq.) und CuI (13 mg, 0.07 mmol, 0.21 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre in 1,4-Dioxan (10 mL) vorgelegt und die Lösung wurde für 1 h mit Argon gesättigt. Dann wurde N1-(2-aminoethyl)ethan-1,2-diamin (20.8 μ L, 0.19 mmol, 0.56 Äq.) hinzugegeben und für 22 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit H₂O und DCM verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %), NaHSO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Massenspektrum zeigte lediglich Edukt.

Route b)

13 (400 mg, 755 μ mol, 1.00 Äq), NaI (906 mg, 6040 μ mol, 8.00 Äq.) und CuI (29 mg, 151 μ mol, 0.20 Äq.) wurden unter *Schlenk*-Bedingungen in trockenem 1,4-Dioxan (3.1 mL) vorgelegt und die Lösung wurde für 1 h mit Argon gesättigt. Dann wurde 1,2-Dimethylethylendiamin (33 μ L, 302 μ mol, 0.40 Äq.) hinzugegeben und für 22 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch in NH₃-Lösung (25 %) gegeben und mit H₂O verdünnt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das gewünschte Produkt konnte weder durch Umkristallisation aus EE, noch durch säulenchromatographische Aufreinigung (CH:DCM, 3:1) isoliert werden.

Route c)

4,4'-Dimethoxybiphenyl (1.00 g, 4.67 mmol, 1.00 Äq.), I₂ (11.9 g, 46.7 mmol, 10.0 Äq.) und KIO₃ (10.0 g, 46.9 mmol, 10.0 Äq.) wurden in einem Gemisch bestehend aus HOAc (30 mL), CHCl₃ (15 mL), H₂SO₄ (2.5 mL) und H₂O (15 mL) gelöst und für 89 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit Et₂O verdünnt und NaHSO₃-Lösung (40 %) hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit NaOH-Lösung (10 %), H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zunächst säulenchromatographisch (CH:DCM, 3:1) vorgereinigt und anschließend ein weiteres Mal säulenchromatographisch (CH:EE, 19:1) gereinigt. Das gewünschte Produkt (40 mg, 0.06 mmol, 1 %) wurde als weiße Nadeln erhalten.

Zudem konnte eine weitere vierfach-iodierte Spezies **16** (s.u.) ebenfalls in einer Ausbeute von 1 % isoliert werden. Zum Größten Anteil ist bei dieser Reaktion dreifach-iodiertes Produkt entstanden, welches nicht gesondert aufgereinigt und analytisch untersucht wurde.

Summenformel: C₁₄H₁₀I₄O₂

Molekulargewicht: 717.85 g mol⁻¹

R_f (CH:EE, 19:1): 0.55

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.86 (s, 4H), 3.89 (s, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, RT):

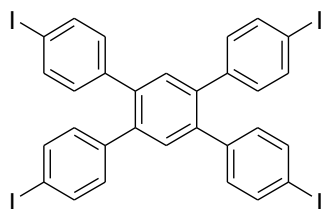
δ [ppm] = 159.0, 138.4, 137.5, 91.1, 61.0.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 717.7 (100) [M]⁺, 702.7 (30) [M-CH₃]⁺.

Berechnete exakte Masse: 717.69 *m/z*.

9 (ND-72)



19 (0.92 g, 2.41 mmol, 1.00 Äq.), I₂ (1.47 g, 5.78 mmol, 2.40 Äq.) und HIO₃ (1.02 g, 5.78 mmol, 2.40 Äq.) wurden in einem Gemisch bestehend aus HOAc (30 mL), CHCl₃ (8 mL), H₂SO₄ (1.5 mL) und H₂O (1.5 mL) gelöst und für 4 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit DCM verdünnt und NaHSO₃-Lösung (40 %) wurde hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus CHCl₃:EtOH (4:1) umkristallisiert, und das Produkt (0.80 g, 0.90 mmol, 37 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₀H₁₈I₄

Molekulargewicht: 886.09 g mol⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.62–7.58 (m, 8H), 7.39 (s, 2H), 6.96–6.90 (m, 8H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, RT):

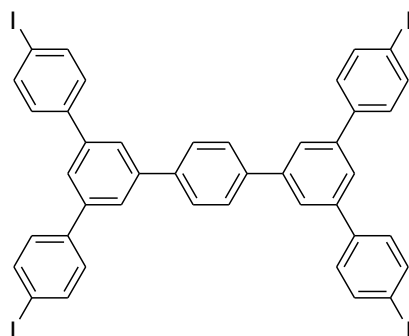
δ [ppm] = 139.9, 139.0, 137.6, 132.8, 131.7, 93.2.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 885.7 (100) [M]⁺.

Berechnete exakte Masse: 885.76 m/z .

10 (ND-53)



Die Mischfraktion aus der Reaktion von **20** (0.36 g, 296 μmol , 1.00 Äq.)*, Benzoessäureanhydrid (1.38 g, 6100 μmol , 20.6 Äq.) und NaOAc (0.11 g, 1341 μmol , 4.53 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre für 4 h bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der Rückstand säulenchromatographisch (DCM) vorgereinigt und anschließend für 24 h in 2M NaOH (200 mL) gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit 2M NaOH und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das gewünschte Produkt konnte in der anschließenden Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM:CH, 9:1) nicht in reiner Form isoliert werden. Daher war eine exakte Bestimmung der NMR-Signale nicht möglich.

*Die Äquivalente wurden unter der Annahme eines isolierten Edukts berechnet.

Summenformel: $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{I}_4$

Molekulargewicht: 1038.29 g mol^{-1}

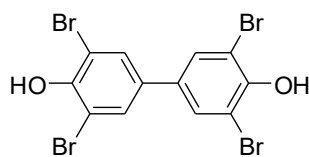
R_f (DCM:CH, 9:1): 0.26

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 1060.8 (25) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Berechnete exakte Masse: 1037.82 m/z .

12 (ND-58)



Biphenyl-4,4'-diol (5.00 g, 26.9 mmol, 1.00 Äq.) wurde in MeOH (200 mL) vorgelegt und es wurde langsam Br₂ (7.0 mL, 137 mmol, 5.09 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4.5 h bei RT gerührt, wobei ein beiger Feststoff ausgefallen ist. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit wässrigen Lösungen von NaHCO₃ und Na₂SO₃ und anschließend mit H₂O gewaschen. Dann wurde der Feststoff in Aceton gelöst, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus Aceton wurde das Produkt (3.67 g, 7.31 mmol, 27 %) als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: C₁₂H₆Br₄O₂

Molekulargewicht: 501.79 g mol⁻¹

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.86 (s, 4H).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 126 MHz, RT):

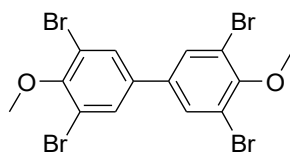
δ [ppm] = 150.4, 131.6, 130.0, 112.5.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 501.8 (100) [M]⁺.

Berechnete exakte Masse: 501.71 *m/z*.

13 (ND-59)



12 (3.67 g, 7.31 mmol, 1.00 Äq.), Iodmethan (2.8 mL, 45.0 mmol, 6.16 Äq.) und Cs_2CO_3 (9.53 g, 29.2 mmol, 3.99 Äq.) wurden in MeCN (100 mL) gelöst und für 42 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM und H_2O wieder aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (DCM) wurde das Produkt (3.41 g, 6.44 mmol, 88 %) als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_2$

Molekulargewicht: $529.85 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.63 (s, 4H), 3.92 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz, RT):

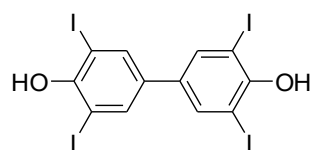
δ [ppm] = 154.3, 136.7, 131.2, 118.9, 60.9.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 529.7 (18) $[\text{M}]^+$.

Berechnete exakte Masse: 529.74 m/z .

14 (ND-69)

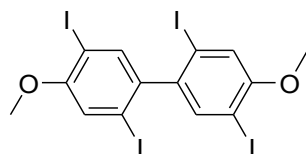


4,4'-Biphenol (1.00 g, 5.37 mmol, 1.00 Äq.), I₂ (11.4 g, 44.9 mmol, 8.36 Äq.) und KIO₃ (9.41 g, 44.0 mmol, 8.19 Äq.) wurden in einem Gemisch bestehend aus HOAc (67 mL), CHCl₃ (35 mL), H₂SO₄ (4 mL) und H₂O (3.4 mL) gelöst und für 47 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit DCM verdünnt und NaHSO₃-Lösung (40 %) hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Ansatz wurde verworfen, da das Massenspektrum des Rohprodukts keinen Produkt-Peak enthielt.

Summenformel: C₁₂H₆I₄O₂

Molekulargewicht: 689.80 g mol⁻¹

16 (ND-66.2)



4,4'-Dimethoxybiphenyl (1.00 g, 4.67 mmol, 1.00 Äq.), I₂ (11.9 g, 46.7 mmol, 10.0 Äq.) und KIO₃ (10.0 g, 46.9 mmol, 10.0 Äq.) wurden in einem Gemisch bestehend aus HOAc (30 mL), CHCl₃ (15 mL), H₂SO₄ (2.5 mL) und H₂O (15 mL) gelöst und für 89 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit Et₂O verdünnt und NaHSO₃-Lösung (40 %) hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit NaOH-Lösung (10 %), H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet

und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 3:1) gereinigt und das gewünschte Produkt (43 mg, 0.06 mmol, 1 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Zudem konnte eine weitere vierfach-iodierte Spezies **8** (s.o.) ebenfalls in einer Ausbeute von 1 % isoliert werden. Zum Größten Anteil ist bei dieser Reaktion dreifach-iodiertes Produkt entstanden, welches nicht gesondert aufgereinigt und analytisch untersucht wurde.

Summenformel: $C_{14}H_{10}I_4O_2$

Molekulargewicht: $717.85 \text{ g mol}^{-1}$

R_f (CH:DCM, 3:1): 0.50

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.70 (s, 2H), 7.63 (s, 1H), 7.27 (s, 1H), 3.91 (s, 6H).

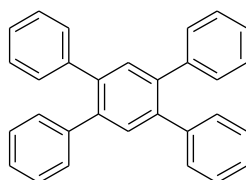
Eine spätere $^{13}\text{C-NMR}$ war nicht möglich, da das Molekül unter Umgebungsbedingungen nicht lange stabil ist.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 717.7 (100) $[\text{M}]^+$, 702.7 (30) $[\text{M-CH}_3]^+$.

Berechnete exakte Masse: 717.69 m/z .

19 (ND-71)



1,2,4,5-Tetrabrombenzol (1.00 g, 2.54 mmol, 1.00 Äq.), Phenylboronsäure (1.09 g, 15.2 mmol, 5.98 Äq.) und K_2CO_3 (2.81 g, 20.3 mmol, 7.99 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre in einem Gemisch aus H_2O (10 mL), Toluol (38 mL) und MeOH (13 mL) vorgelegt und für 1 h mit Argon gesättigt. Dann wurden Tri(*o*-tolyl)phosphin (0.08 g,

0.28 mmol, 0.11 Äq.) und Pd(OAc)₂ (0.03 g, 0.13 mmol, 0.05 Äq.) hinzugegeben und für 66 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit H₂O und DCM verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 9:1) gereinigt, und das Produkt (0.92 g, 2.42 mmol, 95 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₀H₂₂

Molekulargewicht: 382.5 g mol⁻¹

R_f (CH:DCM, 9:1): 0.26

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.54 (s, 2H), 7.25–7.23 (m, 20H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, RT):

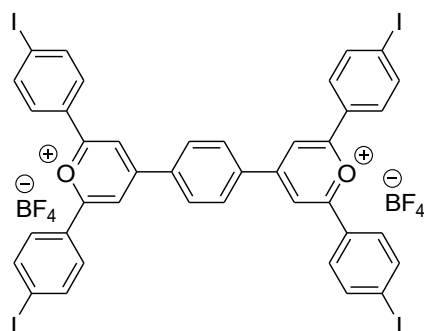
δ [ppm] = 141.1, 139.8, 133.1, 130.0, 128.1, 126.8.

MS (APCI+):

m/z (%) = 382.2 (100) [M]⁺, 305.1 (100) [M-C₆H₆]⁺.

Berechnete exakte Masse: 382.17 *m/z*.

20 (ND-48 / ND-52)



Route a)

Terephthalaldehyd (1.00 g, 7.46 mmol, 1.00 Äq.) und 4'-Iodacetophenon (7.34 g, 29.8 mmol, 3.99 Äq.) wurden unter *Schlenk*-Bedingungen in 1,2-Dichloroethan (15 mL) gelöst, und Bortrifluorid-diethyletherat (4.6 mL, 37.3 mmol, 5.00 Äq.) wurde langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde für 4 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Feststoff in wenig DCM gelöst und aus Et₂O ausgefällt. Weder eine Umkristallisation aus EtOH, noch aus Ac₂O oder HOAc führten zu einem sauberen Produkt. Daher konnten die NMR-Signale nicht exakt zugeordnet werden.

Route b)

Triphenylmethanol (0.80 g, 3.07, 4.95 Äq.) wurde unter einer Argonatmosphäre in Ac₂O (10 mL) gelöst und es wurde vorsichtig HBF₄ (0.5 mL, 3.83 mmol, 6.2 Äq.) hinzugegeben. Dann wurde **23** (0.67 g, 0.62 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt und die Reaktion für 18 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Ac₂O und EE gewaschen. Anschließend wurde dieser für 30 min unter Rückfluss in Aceton gerührt und heiß abfiltriert. Das gewünschte Produkt konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Daher war keine exakte Bestimmung der NMR-Signale möglich.

Summenformel: C₄₀H₂₄B₂F₈I₄O₂

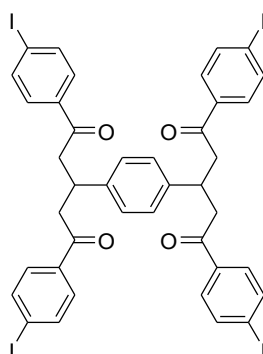
Molekulargewicht: 1217.86 g mol⁻¹

MS (ESI+):

m/z (%) = 1040.8 (100) [M-2BF₄]⁺.

Berechnete exakte Masse: 1217.80 m/z.

23 (ND-50)



Diisopropylamin (5.4 mL, 38.4 mmol, 5.15 Äq.) wurde in trockenem THF (100 mL) unter *Schlenk*-Bedingungen vorgelegt und für 30 min mit Argon gesättigt. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, *n*BuLi (24 mL, 38.4 mmol, 5.15 Äq.) wurde hinzugegeben und das Gemisch für 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann wurde 4'-Iodacetophenon (9.19 g, 37.6 mmol, 5.04 Äq.) hinzugefügt und für weitere 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde Terephthalaldehyd (1.00 g, 7.46 mmol, 1.00 Äq.) zugefügt, das Gemisch auf RT erwärmt und für 23 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O und DCM beendet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der wässrige Rückstand wurde in DCM aufgenommen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die zusammengeführten organischen Phasen mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus DCM umkristallisiert und das gewünschte Produkt (1.73 g, 1.60 g, 21 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{I}_4\text{O}_4$

Molekulargewicht: $1082.29\text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.84–7.78 (m, 8H), 7.63–7.59 (m, 8H), 7.17 (s, 4H), 3.94 (p, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 2H), 3.43–3.31 (m, 4H), 3.30–3.19 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 126 MHz, RT):

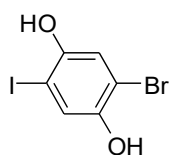
δ [ppm] = 198.3, 142.8, 138.5, 136.8, 130.0, 128.2, 101.4, 45.2, 36.9.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 1104.8 (14) $[M+Na]^+$.

Berechnete exakte Masse: 1081.83 m/z .

25 (ND-61 / MN-6)



1-Brom-4-iod-dimethoxybenzol* (5.72 g, 16.7 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter *Schlenk*-Bedingungen in trockenem DCM (40 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dann wurde BBr_3 -Lösung (50.0 mL, 50.0 mmol, 2.99 Äq., 1M in DCM) vorsichtig hinzugegeben und die Lösung für 21 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H_2O und Et_2O beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %), H_2O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt (5.22 g, 16.6 mmol, 99 %) wurde ohne weitere Aufreinigung als beiger Feststoff erhalten.

*War noch im Arbeitskreis vorhanden.

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrIO}_2$

Molekulargewicht: 314.90 g mol^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 9.03 (s, 1H), 8.87 (s, 1H), 6.33 (s, 1H), 6.06 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 126 MHz, RT):

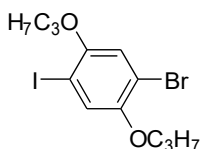
δ [ppm] = 150.1, 147.6, 125.1, 118.0, 109.3, 83.3.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 315.8 (100) $[M]^+$.

Berechnete exakte Masse: 313.84 m/z.

26 (ND-62 / MN-7)



25 (3.59 g, 11.4 mmol, 1.00 Äq.), 1-Iodpropan (4.50 mL, 46.4 mmol, 4.07 Äq.) und Cs_2CO_3 (15.2 g, 46.6 mmol, 4.09 Äq.) wurden in Aceton (30 mL) gelöst und für 67 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM und H_2O wieder aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 9:1) gereinigt, und das Produkt (2.88 g, 7.21 mmol, 63 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BrIO}_2$

Molekulargewicht: $399.07 \text{ g mol}^{-1}$

R_f (DCM:CH, 1:9): 0.33

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.28 (s, 1H), 6.99 (s, 1H), 3.95–3.87 (m, 4H), 1.87–1.78 (m, 4H), 1.10–1.03 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz, RT):

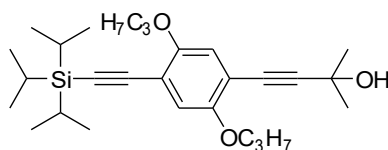
δ [ppm] = 152.7, 150.6, 124.5, 117.3, 112.7, 84.9, 72.0, 72.0, 22.7, 10.8, 10.7.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 397.9 (52) $[\text{M}]^+$, 355.8 (16) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 313.8 (100) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{14}]^+$.

Berechnete exakte Masse: 397.94 m/z.

27 (ND-63 / MN-8)



26 (2950 mg, 7.39 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (320 mg, 0.46 mmol, 0.06 Äq.), PPh₃ (118 mg, 0.45 mmol, 0.06 Äq.) und CuI (43 mg, 0.23 mmol, 0.03 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre in einem Lösungsmittelgemisch (30 mL) aus THF und Piperidin (3:1) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. TiPS-Acetylen (1.80 mL, 8.02 mmol, 1.09 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 22 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde für weitere 30 min bei 40 °C gerührt und anschließend 2-Methyl-3-butin-2-ol (2.85 mL, 29.4 mmol, 3.98 Äq.) hinzugefügt und die Reaktionslösung für 23 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit H₂O und DCM verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %), EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt, und das Produkt (2.54 g, 5.56 mmol, 75 %) wurde als braunes Öl erhalten.

Summenformel: C₂₈H₄₄O₃Si

Molekulargewicht: 456.74 g mol⁻¹

R_f (DCM): 0.40

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 6.89 (s, 1H), 6.84 (s, 1H), 4.00–3.84 (m, 4H), 1.86–1.74 (m, 4H), 1.62 (s, 6H), 1.13 (s, 21H), 1.09–1.00 (m, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, RT):

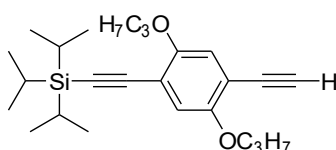
δ [ppm] = 154.4, 153.5, 131.8, 128.4, 117.9, 116.8, 114.2, 113.6, 103.0, 99.1, 96.5, 78.7, 71.3, 71.0, 65.9, 53.6, 31.6, 22.9, 22.8, 18.9, 11.5, 10.7, 10.7.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 456.2 (60) $[M]^+$, 438.2 (100) $[M-OH]^+$.

Berechnete exakte Masse: 456.31 m/z .

28 (ND-64 / MN-9 / ND-64.2)



Route a)

Wasserfreies NaOH-Pulver (3.12 g, 78.0 mmol, 14.0 Äq.) wurde unter *Schlenk*-Bedingungen mithilfe eines Heißluftföhns aufgeschmolzen. Nach Abkühlen auf RT wurde **27** (2.54 g, 5.56 mmol, 1.00 Äq.) gelöst in trockenem Toluol (35 mL) hinzugegeben und die Lösung für 4 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Celite abfiltriert und mit DCM nachgespült. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH:DCM, 9:1 → 1:1) gereinigt. Das gewünschte Produkt (0.08 g, 0.20 mmol, 4 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Route b)

27 (1.92 g, 4.20 mmol, 1.00 Äq.), wasserfreies K_3PO_4 (1.84 g, 8.43 mmol, 2.01 Äq.) und wasserfreies KOH (3.78 g, 67.4 mmol, 16.0 Äq.) wurden unter *Schlenk*-Bedingungen in trockenem Toluol (150 mL) gelöst und für 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Celite abfiltriert und mit DCM nachgespült. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH:DCM, 3:1) gereinigt. Das gewünschte Produkt (1.09 g, 2.53 mmol, 60 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.^[69]

Summenformel: $C_{25}H_{38}O_2Si$

Molekulargewicht: 398.66 $g\ mol^{-1}$

R_f (CH:DCM, 2:1): 0.48

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 6.93–6.88 (m, 2H), 3.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H), 3.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2H), 3.32 (s, 1H), 1.88–1.74 (m, 4H), 1.14 (s, 21H), 1.07–1.00 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz, RT):

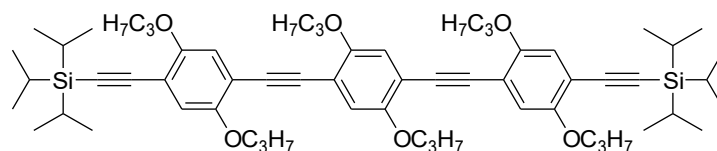
δ [ppm] = 154.3, 154.1, 117.8, 117.5, 114.9, 112.8, 102.8, 96.8, 82.2, 80.2, 71.4, 71.0, 22.8, 22.8, 18.8, 11.5, 10.7, 10.6.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 398.2 (100) $[\text{M}]^+$, 355.2 (80) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

Berechnete exakte Masse: 398.26 m/z .

30 (ND-65)



29* (575 mg, 1.29 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (56 mg, 0.08 mmol, 0.06 Äq.), PPh₃ (26 mg, 0.09 mmol, 0.07 Äq.) und CuI (8 mg, 0.04 mmol, 0.03 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre in einem mit Argon gesättigten Gemisch aus THF (55 mL) und Piperidin (15 mL) vorgelegt. Dann wurde **28** (1.08 g, 2.71 mmol, 2.10 Äq.) hinzugefügt und die Lösung für 71 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit H₂O und DCM verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %), EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 2:1) gereinigt, und das gewünschte Produkt (1.13 g, 1.14 mmol, 88 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

*Hergestellt von *Nguyen Thi* in ihrer von mir betreuten Bachelorarbeit.^[66]

Summenformel: $C_{62}H_{90}O_6Si_2$

Molekulargewicht: $987.57 \text{ g mol}^{-1}$

R_f (CH:DCM, 2:1): 0.21

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.01 (s, 2H), 6.96–6.93 (m, 4H), 4.02–3.97 (m, 8H), 3.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$, 4H), 1.90–1.77 (m, 12H), 1.15 (s, 42H), 1.11–1.01 (m, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz, RT):

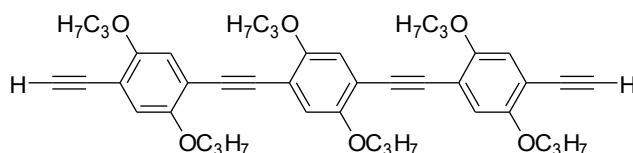
δ [ppm] = 154.5, 153.6, 153.4, 118.1, 117.5, 116.9, 114.5, 114.5, 114.2, 103.2, 96.7, 91.7, 91.5, 71.5, 71.3, 71.0, 22.9, 22.8, 22.8, 18.9, 11.5, 10.8, 10.7, 10.7.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 986.6 (100) $[\text{M}]^+$.

Berechnete exakte Masse: 986.63 m/z .

31 (ND-67)



30 (139 mg, 0.14 mmol, 1.00 Äq.) und TBAF (0.35 mL, 0.35 mmol, 2.50 Äq.) wurden unter *Schlenk*-Bedingungen in trockenem THF (20 mL) gelöst und für 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion durch Zugabe von H_2O und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 1:3) gereinigt, und das Produkt (94 mg, 0.14 mmol, 100 %) wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_{44}H_{50}O_6$

Molekulargewicht: 674.88 g mol⁻¹

R_f (CH:DCM, 1:3): 0.39

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.02–6.99 (m, 4H), 6.98 (s, 2H), 4.04–3.92 (m, 12H), 3.34 (s, 2H), 1.90–1.80 (m, 12H), 1.10–1.03 (m, 18H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, RT):

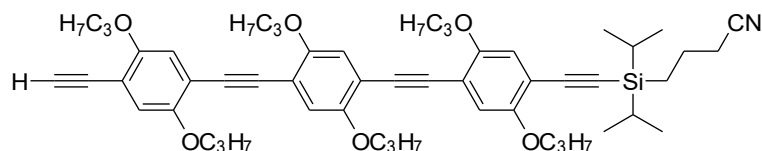
δ [ppm] = 154.3, 153.6, 153.4, 118.2, 117.5, 117.3, 115.1, 114.4, 112.7, 91.7, 91.4, 82.4, 80.2, 71.4, 71.3, 71.2, 22.8, 22.7, 10.7, 10.6.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 674.3 (100) [M]⁺.

Berechnete exakte Masse: 674.36 m/z .

32 (ND-68-V3)



31 (0.56 g, 0.83 mmol, 1.00 Äq.) wurde in trockenem mit Argon gesättigtem THF (15 mL) unter *Schlenk*-Bedingungen gelöst. EtMgBr (3.4 mL, 3.4 mmol, 4.10 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktion für 2 h bei RT gerührt. Dann wurde CPDiPS-Cl (0.28 mL, 1.24 mmol, 1.49 Äq.) hinzugegeben und die Lösung für weitere 19 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H₂O und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 1:3) vorgereinigt und anschließend ein weiteres Mal säulenchromatographisch (CH:EE, 9:1) gereinigt. Das Produkt (25 mg, 28 μ mol, 3 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_{54}H_{69}NO_6Si$

Molekulargewicht: $856.23 \text{ g mol}^{-1}$

R_f (CH:EE, 9:1): 0.27

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.05–6.88 (m, 6H), 4.02–3.89 (m, 12H), 3.34 (s, 1H), 2.46–2.33 (m, 2H), 1.91–1.77 (m, 14H), 1.70–1.60 (m, 2H), 1.15–1.03 (m, 30H), 0.77–0.67 (m, 2H).

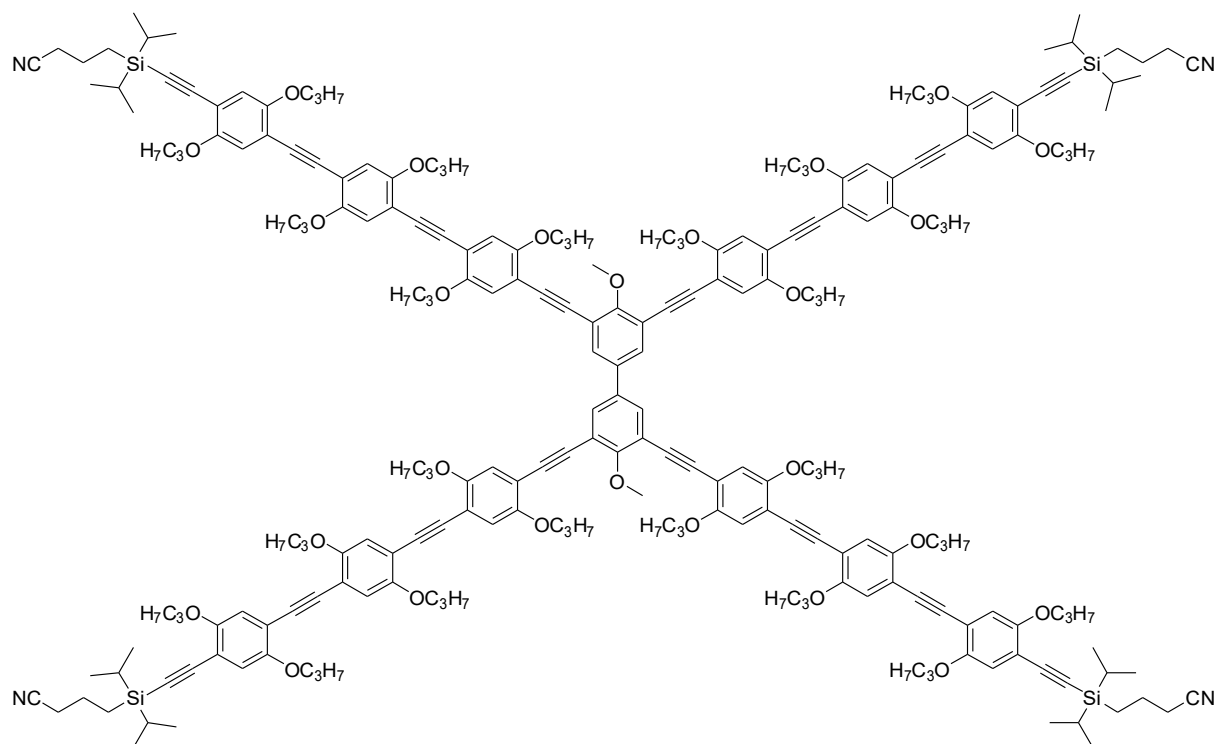
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz, RT):

δ [ppm] = 154.5, 154.4, 154.2, 153.6, 153.6, 153.4, 153.3, 153.3, 122.8, 119.9, 118.2, 118.0, 117.9, 117.5, 117.5, 117.3, 116.8, 116.7, 115.1, 114.9, 114.8, 114.5, 114.5, 114.4, 114.4, 113.7, 113.5, 112.7, 104.1, 104.0, 95.7, 95.3, 91.7, 91.6, 91.6, 91.4, 91.4, 82.4, 71.5, 71.5, 71.4, 71.3, 71.3, 71.3, 71.2, 70.9, 70.8, 46.0, 36.1, 29.8, 23.1, 22.9, 22.8, 22.8, 22.7, 21.4, 20.9, 18.8, 18.4, 18.4, 18.4, 18.4, 18.3, 18.2, 18.2, 18.2, 18.2, 18.1, 12.0, 11.9, 11.2, 11.1, 10.7, 10.7, 10.7, 10.6, 10.6, 9.8, 9.3, 7.9.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 855.5 (100) $[M]^+$.

Berechnete exakte Masse: 855.49 m/z .

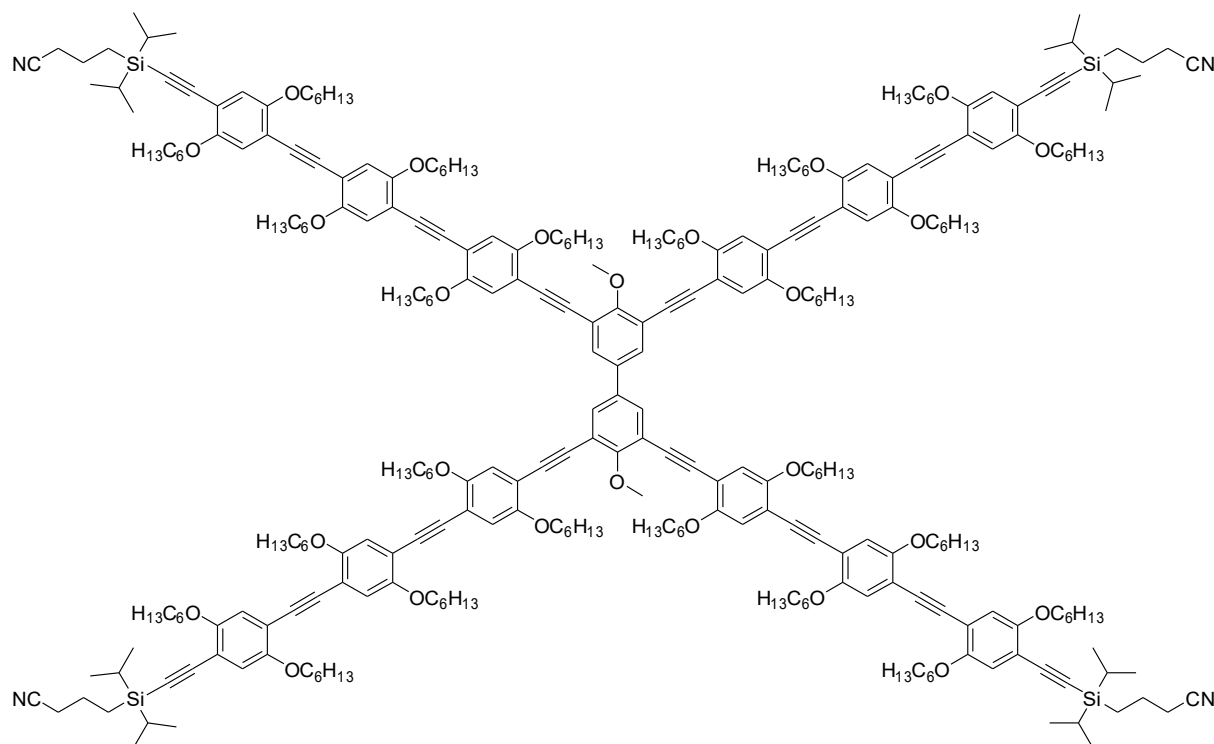
BPC3 (ND-70)

8 (4.9 mg, 6.80 μmol , 1.00 Äq.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ (4.0 mg, 5.70 μmol , 0.84 Äq.), PPh_3 (1.4 mg, 5.30 μmol , 0.78 Äq.) und CuI (0.5 mg, 2.60 μmol , 0.38 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre in einem mit Argon gesättigten Gemisch aus THF:Piperidin (3:1, 5 mL) vorgelegt. Dann wurde **32** (25.6 mg, 29.9 μmol , 4.40 Äq.) hinzugefügt und die Lösung für 3 d bei RT und anschließend für weitere 3 d bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit H_2O und DCM verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %), EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:EE, 4:1) gereinigt. Das Massenspektrum zeigte lediglich einfach-verknüpftes- und *Glaser*-Produkt.

Summenformel: $\text{C}_{230}\text{H}_{282}\text{N}_4\text{O}_{26}\text{Si}_4$

Molekulargewicht: 3631.13 g mol^{-1}

BPC6 (ND-74)



8 (7.1 mg, 9.89 μmol , 1.00 Äq.), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.5 mg, 1.64 μmol , 0.17 Äq.), X-Phos (0.8 mg, 1.64 μmol , 0.17 Äq.) und CuI (0.3 mg, 1.64 μmol , 0.17 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre in einem mit Argon gesättigten Gemisch aus THF:Piperidin (1:1, 5 mL) vorgelegt. Dann wurde **33*** (49.6 mg, 44.7 μmol , 4.52 Äq.) hinzugefügt und die Lösung für 1 d bei RT gerührt. Anschließend wurde weiteres **33*** (11.7 mg, 10.6 μmol , 1.07 Äq.) hinzugegeben und für weitere 3 d bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit H_2O und DCM verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %), EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 2:3 \rightarrow CH:DCM, 1:9) vorgereinigt und anschließend zweimal mittels recGPC gereinigt. Das Produkt (0.6 mg, 0.13 μmol , 1 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

*Hergestellt von *Terveer* in seiner von mir betreuten Bachelorarbeit.^[71]

Summenformel: $\text{C}_{302}\text{H}_{426}\text{N}_4\text{O}_{26}\text{Si}_4$

Molekulargewicht: 4641.07 g mol⁻¹

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 700 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.74 (s, 4H), 7.09 (s, 4H), 7.05 (s, 4H), 7.04–7.01 (m, 8H), 6.98–6.95 (m, 8H), 4.28 (s, 6H), 4.10–4.00 (m, 40H), 3.97 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 8H), 2.43 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 8H) 1.90–1.76 (m, 56H), 1.58–1.45 (m, 48H), 1.40 –1.29 (m, 96H), 1.15–1.10 (m, 56H), 0.92–0.82 (m, 80H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 176 MHz, RT):

δ [ppm] = 154.9, 154.1, 130.5, 130.3, 120.3, 118.1, 117.6, 70.3, 70.2, 69.8, 32.2, 32.2, 32.2, 30.3, 30.0, 29.9, 29.9, 29.9, 27.7, 26.4, 26.3, 26.3, 26.2, 26.2, 23.2, 23.2, 21.9, 21.3, 18.6, 18.3, 14.4, 14.4, 14.4, 14.4, 14.4, 12.4, 10.2.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

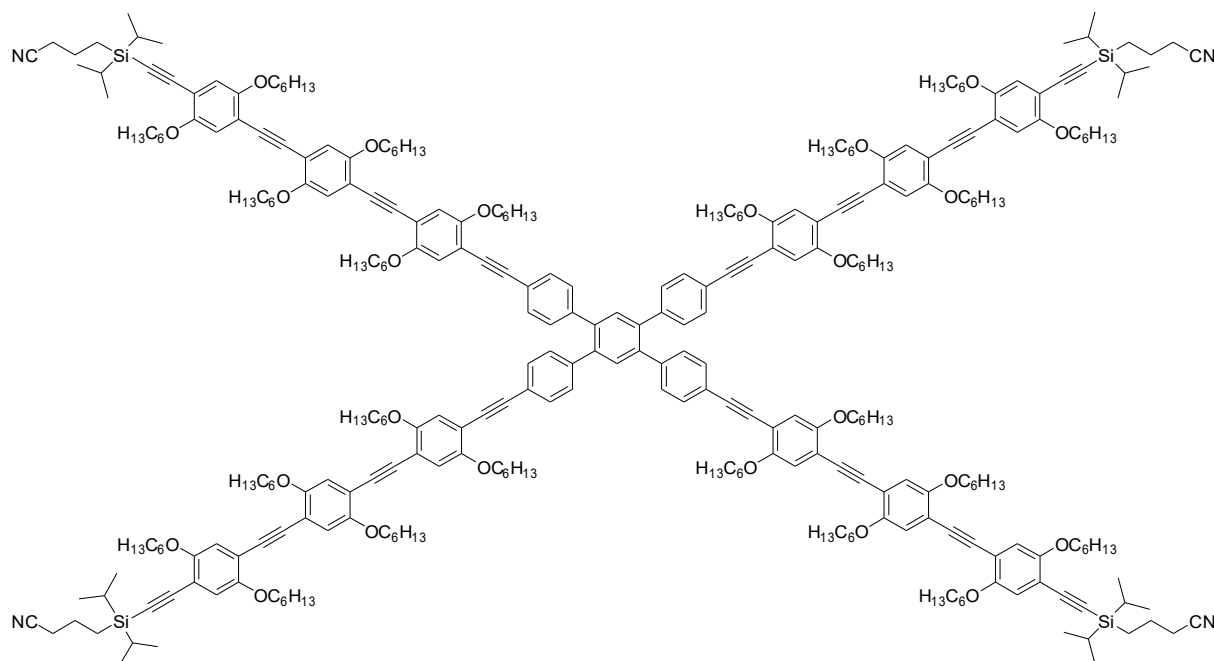
m/z (%) = 4640.1 (100) [M]⁺, 4890.3 (30) [M+DCTB]⁺, 5140.4 (5) [M+2DCTB]⁺.

Berechnete exakte Masse: 4640.13 m/z.

GPC (in THF, vs. PS):

$M_p = 6.69 \cdot 10^3$ g mol⁻¹

PPC6 (ND-75)



9 (10.2 mg, 11.5 μmol , 1.00 \AA q.), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2.0 mg, 2.18 μmol , 0.19 \AA q.), X-Phos (1.3 mg, 2.73 μmol , 0.24 \AA q.) und CuI (0.5 mg, 2.63 μmol , 0.23 \AA q.) wurden unter einer Argonatmosphäre in einem mit Argon gesättigten Gemisch aus THF:Piperidin (1:1, 8 mL) vorgelegt. Dann wurde **33*** (102 mg, 92.0 mmol, 8.00 \AA q.) hinzugefügt und die Lösung für 4 d bei RT und anschließend für 1 d bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit H_2O und DCM verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %), EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 2:3 \rightarrow DCM) vorgereinigt und anschließend mittels recGPC gereinigt. Das Produkt (1.8 mg, 0.37 μmol , 3 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

*Hergestellt von *Terveer* in seiner von mir betreuten Bachelorarbeit.^[71]

Summenformel: $\text{C}_{318}\text{H}_{434}\text{N}_4\text{O}_{24}\text{Si}_4$

Molekulargewicht: 4809.31 g mol^{-1}

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 700 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.60 (s, 2H), 7.48–7.44 (m, 8H), 7.30–7.26 (m, 8H), 7.05–7.00 (m, 16H) 6.98–6.94 (m, 8H), 4.07–4.00 (m, 40H), 3.97 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 8H), 2.43 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 8H), 1.90–1.76 (m, 56H), 1.58–1.45 (m, 48H), 1.40–1.31 (m, 96H), 1.16–1.09 (m, 56H), 0.93–0.86 (m, 80H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 176 MHz, RT):

δ [ppm] = 154.9, 154.2, 154.1, 153.8, 141.3, 139.9, 131.9, 130.5, 122.6, 120.3, 118.1, 117.6, 117.6, 117.5, 117.0, 115.0, 114.7, 114.6, 114.5, 114.0, 104.3, 96.0, 92.1, 87.3, 70.3, 70.3, 70.2, 70.2, 70.2, 69.8, 32.5, 32.2, 32.2, 32.2, 30.3, 30.2, 30.0, 29.9, 29.9, 29.9, 29.9, 26.4, 26.3, 26.3, 26.2, 26.2, 23.2, 21.9, 21.3, 18.6, 18.3, 14.4, 14.4, 14.4, 12.4, 10.2.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 4808.2 (100) [M]⁺, 5058.3 (30) [M+DCTB]⁺, 5308.5 (5) [M+2DCTB]⁺.

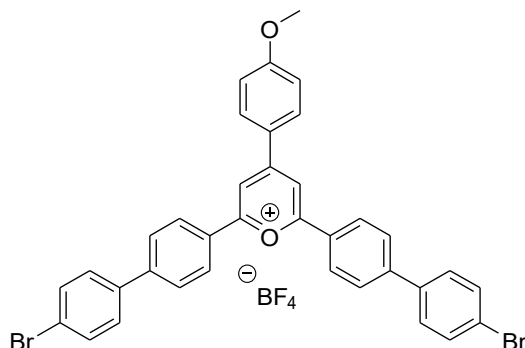
Berechnete exakte Masse: 4808.20 m/z.

GPC (in THF, vs. PS):

$M_p = 7.61 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$

4.2.2 Makrozyklisches Plattformmolekül mit molekularem Ständer

40 (ND-31)



4-Methoxybenzaldehyd (6.00 mL, 49.4 mmol, 1.00 Äq.) und
4'-(4-Bromphenyl)acetophenon (27.2 g, 98.9 mmol, 2.00 Äq.) wurden unter

Schlenk-Bedingungen vorgelegt, und Bortrifluoriddiethyletherat (16.0 mL, 129 mmol, 2.62 Äq.) wurde langsam unter Rühren hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1,2-Dichloroethan (50 mL) verdünnt und für 3.5 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Rückstand in DCM (10 mL) gelöst und in Diethylether (400 mL) gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt (17.0 g, 23.1 mmol, 47 %) als dunkelroter Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_{36}H_{25}O_2Br_2BF_4$

Molekulargewicht: 736.21 g mol⁻¹

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 9.08 (s, 2H), 8.73 (d, ³*J*_{HH} = 9.1 Hz, 2H), 8.63 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 4H), 8.09 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 4H), 7.87–7.83 (m, 4H), 7.78–7.74 (m, 4H), 7.33 (d, ³*J*_{HH} = 9.1 Hz, 2H), 4.00 (s, 3H).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 126 MHz, RT):

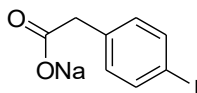
δ [ppm] = 168.3, 165.9, 161.7, 144.5, 137.3, 133.1, 132.1, 129.2, 129.2, 128.5, 127.7, 124.3, 122.7, 115.6, 113.2, 56.3.

MS (ESI+):

m/z (%) = 649.0 (100) [M-BF₄]⁺.

Berechnete exakte Masse: 736.02 *m/z*.

42 (ND-24)



4-Iodphenylelessigsäure (1.05 g, 4.01 mmol, 1.00 Äq.) wurde in MeOH (10 mL) gelöst und NaOMe (0.75 mL, 4.07 mmol, 1.01 Äq., 5.4 M in MeOH) wurde hinzugegeben. Die Lösung wurde für 1.5 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel wurde anschließend unter

vermindertem Druck entfernt. Das Produkt (1.14 g, 4.01 mmol, quant.) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $C_8H_6INaO_2$

Molekulargewicht: $284.03 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.53–7.48 (m, 2H), 7.05–6.98 (m, 2H), 3.14–3.12 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 126 MHz, RT):

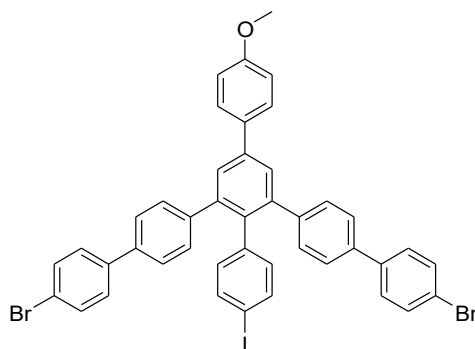
δ [ppm] = 173.5, 139.7, 136.1, 131.7, 90.1, 45.5.

MS (ESI+):

m/z (%) = 306.9 (100) $[M+Na]^+$.

Berechnete exakte Masse: 283.93 m/z .

43 (ND-34 / ND-34.2 / ND-34.3)



Route a)

42 (0.59 g, 2.08 mmol, 1.00 Äq.) und **40** (1.52 g, 2.06 mmol, 0.99 Äq.) wurden für 3.5 h in Essigsäureanhydrid (2.00 mL, 21.2 mmol, 10.2 Äq.) unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Anschließend Säulenchromatographie an Kieselgel (CH:DCM, 1:1) und Umkristallisation aus DCM führten nicht zu dem gewünschten Produkt.

Route b)

42 (3.77 g, 13.3 mmol, 1.00 Äq.), **40** (9.77 g, 13.3 mmol, 0.99 Äq.) und Benzoessäureanhydrid (33.0 g, 146 mmol, 11.0 Äq.) wurden für 4 h bei 150 °C unter einer Argonatmosphäre gerührt. Nach Abkühlen auf RT und einer Filtersäule (DCM) wurde das in DCM gelöste Rohprodukt für 72 h in 2M NaOH-Lösung (100 mL) bei RT gerührt. Die beiden Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit 2M NaOH-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (CH:DCM, 1:1) und anschließender Umkristallisation aus DCM wurde das Produkt (1.16 g, 1.37 mmol, 10 %) als weißer Feststoff erhalten.

Route c)

42 (0.59 g, 2.08 mmol, 1.00 Äq.), **40** (1.51 g, 2.05 mmol, 0.99 Äq.) und 4-(Trifluoromethyl)benzoessäureanhydrid (7.60 g, 21.0 mmol, 10.1 Äq.) wurden für 4 h bei 170 °C unter einer Argonatmosphäre gerührt. Nach Abkühlen auf RT und einer Filtersäule (DCM) wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (CH:DCM (1:1)). Nach anschließender Umkristallisation aus DCM wurde das Produkt (0.16 g, 0.19 mmol, 9 %) als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: C₄₃H₂₉Br₂IO

Molekulargewicht: 848.42 g mol⁻¹

R_f (CH:DCM, 1:1): 0.64

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.69–7.64 (m, 4H), 7.58–7.55 (m, 4H), 7.52–7.44 (m, 8H), 7.40–7.36 (m, 2H), 7.24–7.20 (m, 4H), 7.03–6.99 (m, 2H), 6.75–6.71 (m, 2H), 3.85 (s, 3H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 126 MHz, RT):

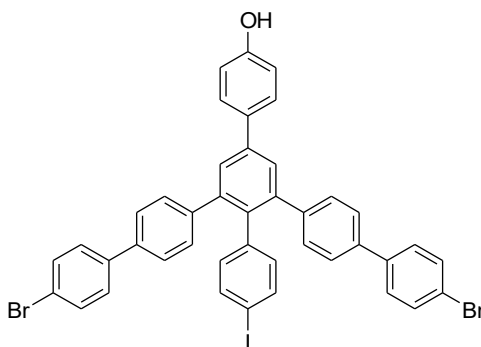
δ [ppm] = 160.2, 142.5, 141.8, 140.6, 140.0, 139.7, 138.4, 137.1, 136.8, 134.2, 133.0, 132.4, 131.1, 129.1, 128.7, 128.5, 126.7, 122.0, 114.9, 92.5, 55.9.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 846.0 (100) $[M]^+$.

Berechnete exakte Masse: 847.96 m/z .

44 (ND-36)



43 (0.17 g, 0.20 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter *Schlenk*-Bedingungen in trockenem DCM (20 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, und es wurde langsam BBr_3 -Lösung (0.50 mL, 0.50 mmol, 2.50 Äq., 1M in DCM) hinzugegeben. Dann wurde die Reaktionslösung für 19 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit H_2O und DCM verdünnt und die Phasen getrennt. Nachdem die wässrige Phase mit DCM extrahiert wurde, wurden die zusammengeführten organischen Phasen mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach anschließender Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM) wurde das Produkt (0.15 g, 0.18 mmol, 90 %) als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{IO}$

Molekulargewicht: 834.39 g mol^{-1}

R_f (DCM): 0.56

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.65 (s, 2H), 7.62–7.58 (m, 2H), 7.57–7.53 (m, 4H), 7.48–7.44 (m, 4H), 7.44–7.41 (m, 4H), 7.38–7.34 (m, 2H), 7.21–7.16 (m, 4H), 6.96–6.90 (m, 2H), 6.70–6.65 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz, RT):

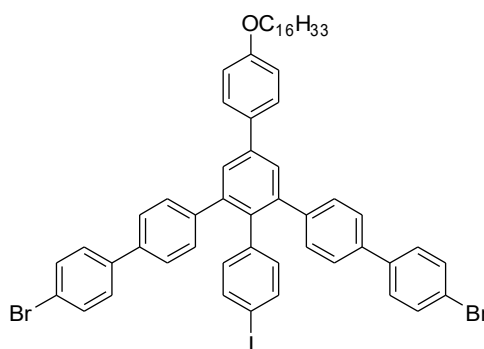
δ [ppm] = 155.7, 142.0, 141.1, 140.3, 139.6, 139.0, 138.1, 136.8, 136.3, 133.7, 133.0, 132.0, 130.6, 128.7, 128.6, 128.3, 126.4, 121.7, 116.0, 92.2.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 832.0 (100) $[\text{M}]^+$.

Berechnete exakte Masse: 833.95 m/z .

45 (ND-37)



44 (0.94 g, 1.13 mmol, 1.00 Äq.), Cs_2CO_3 (1.26 g, 3.87 mmol, 3.42 Äq.) und 1-Iodhexadecan (1.59 g, 4.51 mmol, 3.99 Äq.) wurden in Aceton (80 mL) vorgelegt und für 23 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H_2O , HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 3:1) gereinigt und anschließend aus MeOH ausgefällt. Das Produkt (1.16 g, 1.10 mmol, 97 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{58}\text{H}_{59}\text{Br}_2\text{IO}$

Molekulargewicht: $1058.82 \text{ g mol}^{-1}$

R_f (CH:DCM, 3:1): 0.47

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.66 (s, 2H), 7.65–7.61 (m, 2H), 7.58–7.53 (m, 4H), 7.49–7.44 (m, 4H), 7.44–7.40 (m, 4H), 7.39–7.33 (m, 2H), 7.22–7.15 (m, 4H), 7.04–6.95 (m, 2H), 6.73–6.65 (m, 2H), 4.01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.55$ Hz, 2H), 1.81 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz, 2H), 1.51–1.44 (m, 2H), 1.40–1.20 (m, 24H), 0.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.85$ Hz, 3H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, RT):

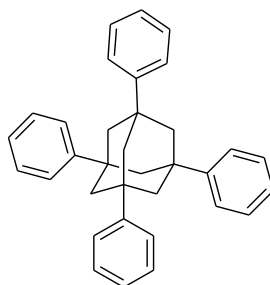
δ [ppm] = 159.3, 141.9, 141.2, 140.5, 139.6, 139.0, 138.1, 136.8, 136.2, 133.7, 132.5, 132.0, 130.6, 128.7, 128.3, 128.3, 126.4, 121.7, 115.1, 92.2, 68.3, 32.1, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.2, 22.8, 14.3.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 1056.2 (100) [M]⁺.

Berechnete exakte Masse: 1058.20 m/z .

47 (ND-30)



Adamantan (10.0 g, 73.4 mmol, 1.00 Äq.) und AlCl₃ (2.00 g, 15.0 mmol, 0.20 Äq.) wurden unter *Schlenk*-Bedingungen in trockenem Benzol (200 mL) vorgelegt und *tert*-Butylbromid (33.2 mL, 293 mmol, 3.99 Äq.) wurde langsam unter Rühren hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 57 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene beige Feststoff abfiltriert und mit EtOH, H₂O und EE gewaschen. Nach einer *Soxhlet*-Extraktion von 20 h mit EE und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats unter vermindertem Druck wurde das Produkt als weiß-beiger Feststoff (30.0 g, 68.1 mmol, 93 %) erhalten.

Summenformel: $C_{34}H_{32}$

Molekulargewicht: $440.63 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ / $^{13}\text{C-NMR}$:

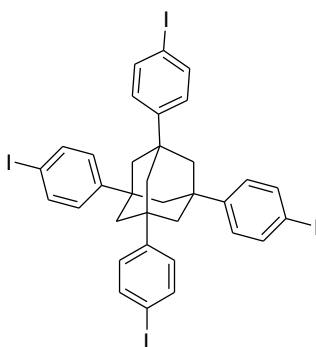
Aufgrund der Unlöslichkeit des Produkts waren keine NMR-Messungen möglich.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 440.2 (100) $[M]^+$.

Berechnete exakte Masse: 440.25 m/z .

48 (ND-32)



47 (14.8 g, 33.6 mmol, 1.00 Äq.) und Iod (17.1 g, 67.4 mmol, 2.01 Äq.) wurden in Chloroform (300 mL) suspendiert. Dann wurde PIFA (28.9 g, 67.2 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei RT gerührt. Der ungelöste Feststoff wurde abfiltriert und mit Chloroform gespült. Das Filtrat wurde mit NaHSO_3 -Lösung (40 %), H_2O und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach anschließender Säulenchromatographie an Kieselgel ($\text{CH} \rightarrow \text{CH:DCM}$, 1:1) wurde das Produkt (13.3 g) als weiß-gelblicher Feststoff erhalten.

Es sind noch leichte Verunreinigungen von überiodierten Spezies enthalten.

Summenformel: $C_{34}H_{28}I_4$

Molekulargewicht: $944.22 \text{ g mol}^{-1}$

R_f (CH): 0.16

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.72–7.65 (m, 8H), 7.26–7.19 (m, 8H), 2.06 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 126 MHz, RT):

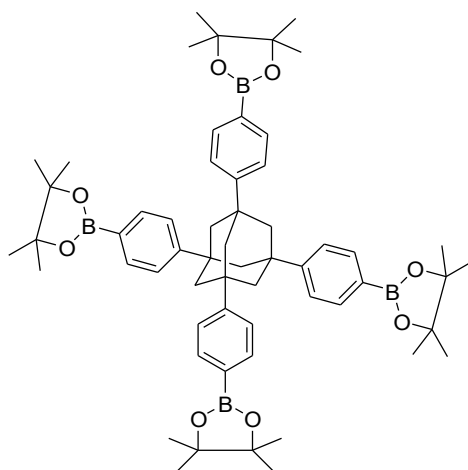
δ [ppm] = 149.3, 138.0, 127.8, 92.0, 47.1, 39.7.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 943.8 (100) $[\text{M}]^+$, 817.9 (40) $[\text{M}-\text{I}]^+$.

Berechnete exakte Masse: 943.84 m/z .

49 (ND-42 / ND-44.2 / ND-44.3)



Route a)

48 (2.07 g, 2.19 mmol, 1.00 Äq.), KOAc (3.26 g, 33.2 mmol, 15.2 Äq.), B_2pin_2 (2.47 g, 9.73 mmol, 4.44 Äq.) und $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (0.08 g, 0.11 mmol, 0.05 Äq.) wurden unter *Schlenk*-Bedingungen in trockenem DMF (20 mL) vorgelegt und für 21 h bei 105 °C gerührt. Dann wurden B_2pin_2 (1.12 g, 4.41 mmol, 2.01 Äq.) und $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (0.10 g, 0.13 mmol, 0.05 Äq.) zugegeben und für weitere 20 h bei 105 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit H_2O und DCM verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter

vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM:EE, 19:1) gereinigt und anschließend aus THF/MeOH umkristallisiert. Das gewünschte Produkt (0.14 g, 0.15 mmol, 7 %) wurde als weiß-beiger Feststoff erhalten.

Route b)

50 (3.01 g, 3.98 mmol, 1.00 Äq.), KOAc (5.91 g, 60.2 mmol, 15.1 Äq.) und B₂pin₂ (8.61 g, 33.9 mmol, 8.52 Äq.) wurden unter *Schlenk*-Bedingungen in trockenem DMF (50 mL) vorgelegt und für 1 h mit Argon gesättigt. Dann wurde PdCl₂(dppf) (0.39 g, 0.53 mmol, 0.13 Äq.) hinzugegeben und die Lösung für 42 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit H₂O und DCM verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zunächst säulenchromatographisch (DCM + 2 % EE) vorgereinigt und anschließend ein weiteres Mal säulenchromatographisch (DCM → DCM:EE, 9:1 → EE) gereinigt. Das gewünschte Produkt (3.08 g, 3.26 mmol, 82 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Route c)

50 (3.01 g, 3.98 mmol, 1.00 Äq.), KOAc (5.87 g, 59.8 mmol, 15.0 Äq.) und B₂pin₂ (8.12 g, 32.0 mmol, 8.04 Äq.) wurden unter *Schlenk*-Bedingungen in trockenem DMSO (50 mL) vorgelegt und für 1 h mit Argon gesättigt. Dann wurde PdCl₂(dppf) (0.35 g, 0.48 mmol, 0.12 Äq.) hinzugegeben und die Lösung für 17 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit H₂O und CHCl₃ verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CHCl₃ extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zunächst säulenchromatographisch (DCM + 2 % EE) vorgereinigt und anschließend verworfen, da nur sehr wenig unsauberes Produkt erhalten wurde.

Summenformel: C₅₈H₇₆B₄O₈

Molekulargewicht: 944.48 g mol⁻¹

R_f (EE:DCM, 1:19): 0.83

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 700 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.76–7.73 (m, 8H), 7.53–7.50 (m, 8H), 2.17 (s, 12H), 1.32 (s, 48H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 176 MHz, RT):

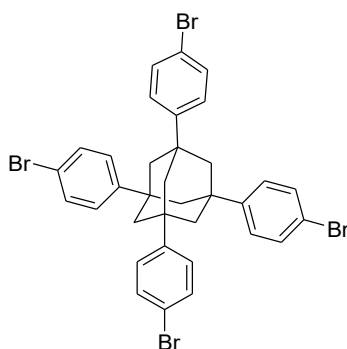
δ [ppm] = 153.2, 135.4, 127.7, 125.1, 84.3, 47.5, 40.1, 25.2.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 967.6 (38) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Berechnete exakte Masse: 944.59 m/z .

50 (ND-43)



47 (6.01 g, 13.6 mmol, 1.00 Äq.) wurde vorgelegt und Br_2 (7.50 mL, 146 mmol, 10.7 Äq.) unter Rühren hinzugegeben. Dann wurde das Gemisch auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam EtOH (60 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 23 h bei RT gerührt und der entstandene Feststoff anschließend abfiltriert. Dieser wurde mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und H_2O gewaschen und für 2.5 h bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ in MeOH (50 mL) gerührt. Nach Umkristallisation aus Chloroform wurde das gewünschte Produkt (5.44 g, 7.19 mmol, 53 %) als weiß-beiger Feststoff erhalten.^[91]

Summenformel: $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Br}_4$

Molekulargewicht: 756.21 g mol^{-1}

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.51–7.47 (m, 8H), 7.39–7.34 (m, 8H), 2.09 (s, 12H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 126 MHz, RT):

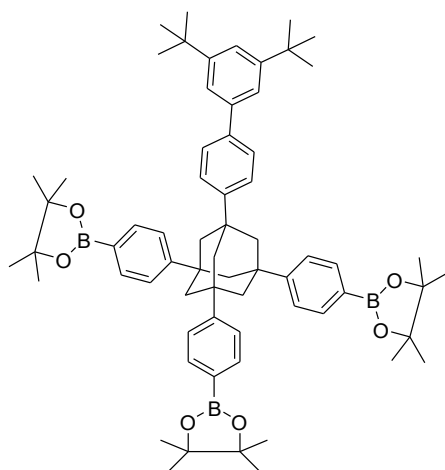
δ [ppm] = 148.7, 132.0, 127.6, 120.5, 47.3, 39.7.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 755.9 (40) [M]⁺, 676.0 (10) [M-Br]⁺, 440.2 (40) [M-4Br]⁺.

Berechnete exakte Masse: 755.89 m/z .

52 (ND-45 / ND-45.2 / ND-45.3)



Route a)

49 (501 mg, 530 μmol , 1.00 Äq.), 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol (143 mg, 531 μmol , 1.00 Äq.) und Cs₂CO₃ (522 mg, 1602 μmol , 3.02 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre in einem Gemisch aus Toluol (16 mL), H₂O (8 mL) und EtOH (8 mL) vorgelegt und für 45 min mit Argon gesättigt. Dann wurde Pd(PPh₃)₄ (32.0 mg, 28.0 μmol , 0.05 Äq.) hinzugegeben und für 23 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit H₂O und DCM verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 4:1 → EE) gereinigt. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden. Es wurde lediglich eine

Mischfraktion aus einfach- und zweifach-gekoppeltem Produkt erhalten, welches nicht abgetrennt werden konnte. Daher war eine genaue Zuordnung der NMR-Signale nicht möglich.

Route b)

49 (1.97 g, 2.09 mmol, 1.00 Äq.), 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol (0.56 g, 2.09 mmol, 1.00 Äq.) und Cs₂CO₃ (2.04 g, 6.27 mmol, 3.00 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre in einem Gemisch aus THF (80 mL) und H₂O (8 mL) vorgelegt und für 45 min mit Argon gesättigt. Dann wurde PEPPSI-*i*Pr (0.17 g, 0.25 mmol, 0.12 Äq.) hinzugegeben und für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit H₂O und DCM verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 2:1 → EE) gereinigt. Das gewünschte Produkt konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Es wurde lediglich eine Mischfraktion aus einfach- und zweifach-verknüpftem Produkt erhalten, welches nicht abgetrennt werden konnte. Daher war eine genaue Zuordnung der NMR-Signale nicht möglich.

Route c)

49 (502 mg, 532 µmol, 1.00 Äq.), 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol (142 mg, 527 µmol, 0.99 Äq.) und Cs₂CO₃ (191 mg, 585 µmol, 1.10 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre in einem Gemisch aus THF (28 mL) und H₂O (4 mL) vorgelegt und für 45 min mit Argon gesättigt. Dann wurde PEPPSI-*i*Pr (18 mg, 27 µmol, 0.05 Äq.) hinzugegeben und für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit H₂O und DCM verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 2:1 → EE) gereinigt. Das gewünschte Produkt konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Es wurde lediglich eine Mischfraktion aus einfach- und zweifach-verknüpftem Produkt erhalten, welches nicht abgetrennt werden konnte. Daher war eine genaue Zuordnung der NMR-Signale nicht möglich.

Summenformel: $C_{66}H_{85}B_3O_6$

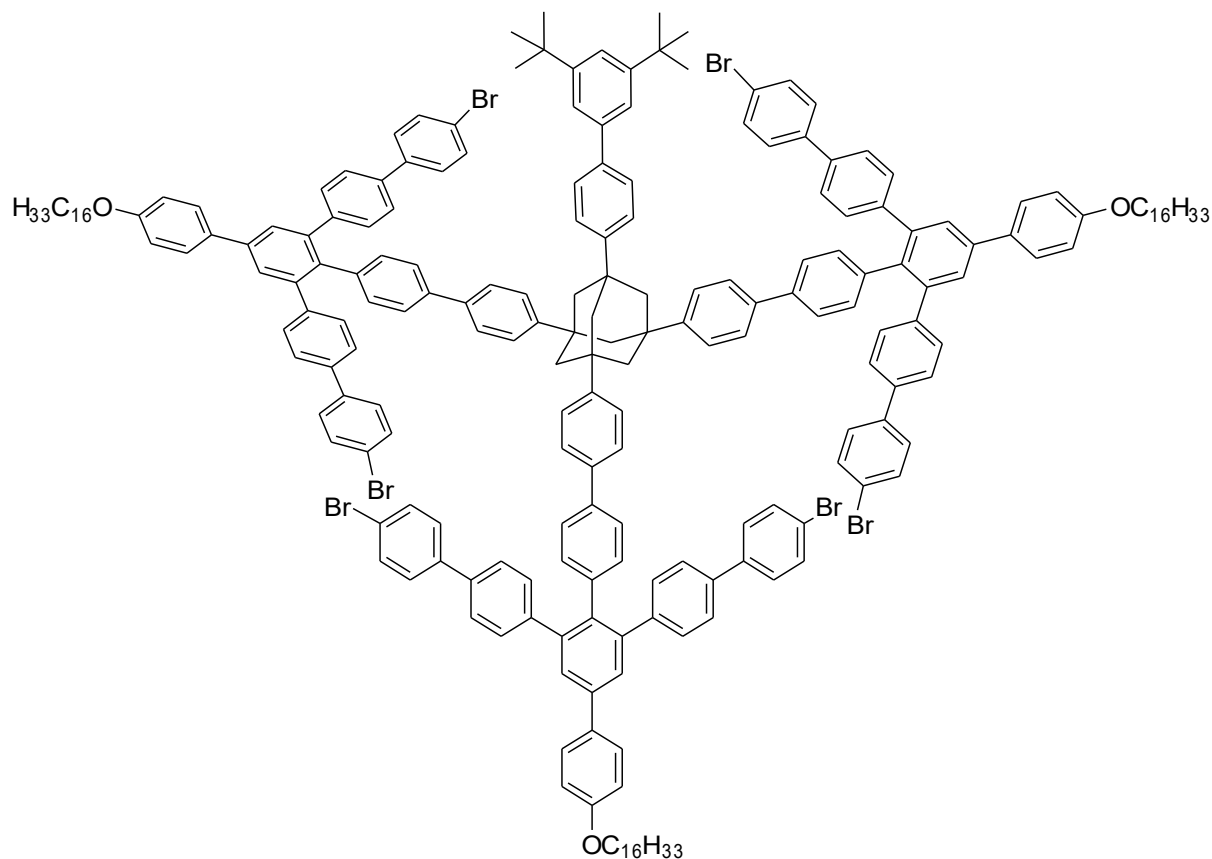
Molekulargewicht: $1006.83 \text{ g mol}^{-1}$

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 1006.7 (48) $[M]^+$.

Berechnete exakte Masse: 1006.66 m/z .

VL1 (ND-46 / ND-46.2)



Route a)

Die Mischfraktion aus der Reaktion von **52b** (50.0 mg, 49.7 μmol , 1.00 Äq.)*, **45** (260 mg, 246 μmol , 4.95 Äq.) und Cs_2CO_3 (147 mg, 451 μmol , 9.07 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre in einem Gemisch aus THF (10 mL) und H_2O (1.0 mL) vorgelegt und für 1 h mit Argon gesättigt. Dann wurde PEPPSI-*i*Pr (4.0 mg, 5.89 μmol , 0.12 Äq.) hinzugegeben und für 42 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit H_2O und DCM

verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Massenspektrum des Rohprodukts zeigte keinen Produkt-Peak und wurde daher verworfen.

*Die Äquivalente wurden unter der Annahme eines isolierten Edukts berechnet.

Route b)

Die Mischfraktion aus der Reaktion von **52b** (50.0 mg, 49.7 µmol, 1.00 Äq.)*, **45** (261 mg, 247 µmol, 4.97 Äq.) und Cs₂CO₃ (147 mg, 451 µmol, 9.07 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre in einem Gemisch aus THF (5 mL) und H₂O (0.5 mL) vorgelegt und für 1.5 h mit Argon gesättigt. Dann wurde Pd(PPh₃)₄ (13.0 mg, 11.2 µmol, 0.23 Äq.) hinzugegeben und für 43 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit H₂O und DCM verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die zusammengeführten organischen Phasen wurden mit HCl (10 %) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH:DCM, 3:1) vorgereinigt und anschließend konnte das Produkt (8.00 mg, 2.30 µmol, 5 %) mittels recGPC als weißer Feststoff erhalten werden.

*Die Äquivalente wurden unter der Annahme eines isolierten Edukts berechnet.

Summenformel: C₂₂₂H₂₂₆Br₆O₃

Molekulargewicht: 3421.67 g mol⁻¹

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.69–7.63 (m, 12H), 7.60–7.55 (m, 3H), 7.53–7.37 (m, 52), 7.34–7.28 (m, 6H), 7.27–7.23 (m, 12H), 7.04–6.95 (m, 12H), 4.02–3.97 (m, 6H), 2.18–2.01 (m, 12H), 1.83–1.76 (m, 6H), 1.50–1.44 (m, 6H), 1.36 (s, 18H), 1.32–1.25 (m, 72H), 0.91–0.85 (m, 9H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 126 MHz, RT):

δ [ppm] = 159.8, 151.8, 149.2, 149.1, 142.6, 142.1, 140.4, 140.0, 140.0, 138.9, 138.6, 138.6, 138.2, 137.6, 132.9, 132.8, 132.3, 131.1, 129.3, 129.0, 128.6, 128.5, 127.8, 127.5, 127.4,

127.1, 126.6, 126.2, 126.1, 126.0, 126.0, 126.0, 122.1, 121.9, 115.5, 68.7, 47.7, 39.7, 39.6, 35.4, 32.5, 31.8, 30.6, 30.3, 30.2, 30.2, 30.2, 30.2, 30.0, 29.9, 29.9, 26.6, 23.3, 14.5.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

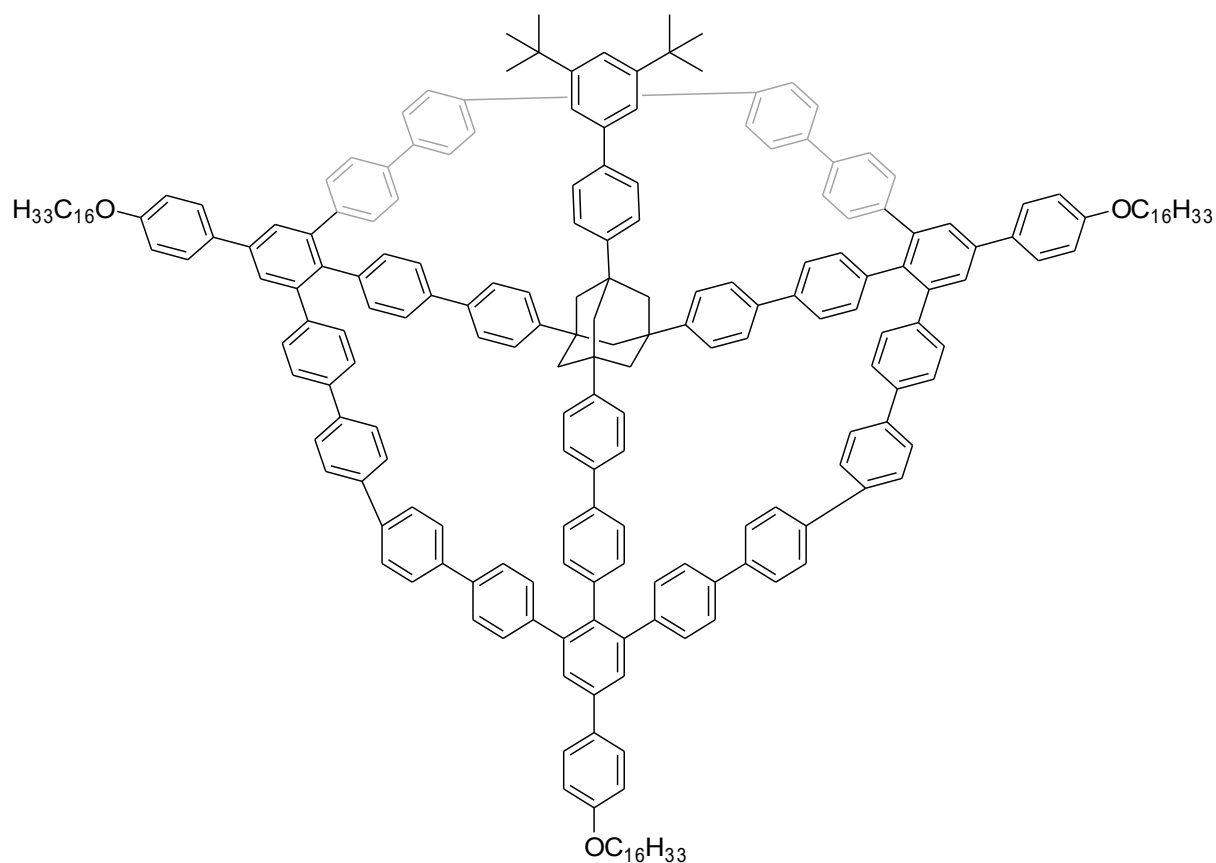
m/z (%) = 3421.4 (100) $[M]^+$.

Berechnete exakte Masse: 3421.26 m/z .

GPC (in THF, vs. PS):

$M_p = 4.8 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$

MSW1 (ND-47)



VL1 (8.2 mg / 10.1 mg, 2.40 μmol / 3.00 μmol , 1.00 Äq. / 1.00 Äq.),
Ni(COD)₂ (8.0 mg / 12.0 mg, 29.1 μmol / 43.6 μmol , 12.1 Äq. / 14.5 Äq.) und
2,2-Bipyridin (4.0 mg / 6.0 mg, 25.6 μmol / 38.4 μmol , 10.7 Äq. / 12.8 Äq.) wurden in
COD (0.25 mL / 0.25 mL) und **THF** (8.0 mL / 8.0 mL) unter einer Argonatmosphäre und

Lichtausschluss in zwei Mikrowellenröhrchen gelöst und für 20 min bei 120 °C (300 W) in der Mikrowelle gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM) und recGPC gereinigt. Das Produkt (1.8 mg, 0.6 μmol , 11 %) wurde als weiß-gelblicher Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{222}\text{H}_{226}\text{O}_3$

Molekulargewicht: $2942.25 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 700 MHz, RT):

δ [ppm] = 7.86–7.82 (m, 5H), 7.78–7.28 (m, 70H), 7.27–7.11 (m, 14H), 7.10–7.00 (m, 8H), 4.07–3.99 (m, 6H), 1.94–1.78 (m, 12H), 1.64–1.56 (m, 6H), 1.54–1.47 (m, 6H), 1.40–1.35 (m, 18H), 1.33–1.24 (m, 72H), 0.90–0.86 (m, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 176 MHz, RT):

δ [ppm] = 140.1, 133.4, 131.4, 128.7, 127.9, 127.8, 126.8, 126.2, 125.8, 77.9, 68.8, 35.5, 32.5, 31.9, 31.8, 30.3, 30.2, 30.0, 29.9, 29.9, 29.7, 27.7, 26.6, 26.4, 23.3, 22.2, 20.9, 14.5.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB):

m/z (%) = 2941.8 (100) $[\text{M}]^+$, 2829.7 (29) $[\text{M}-2\text{tert-butyl}+2\text{H}]^+$, 3331.1 (18) $[\text{M}-2\text{tert-butyl}+2\text{H}+2\text{DCTB}]^+$.

Berechnete exakte Masse: 2941.76 m/z .

GPC (in THF, vs. PS):

$M_p = 4.4 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$

5 Literaturverzeichnis

- [1] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, 2nd Ed., 978-0-470-51234-0, Chichester, UK, **2009**.
- [2] K. L. Wolf, H. Frahm, H. Harms, *Z. physikal. Chem. Abt. B* **1937**, *36*, 237–287.
- [3] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89–112.
- [4] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 16–25.
- [5] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524–3535.
- [6] W. F. Furter, *A Century of Chemical Engineer*, Plenum Press, New York, London, **1982**.
- [7] a) J. Hou, G. Long, W. Zhao, G. Zhou, D. Liu, D. J. Broer, B. L. Feringa, J. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6851–6860.; b) L. Zhang, Y. Qiu, W.-G. Liu, H. Chen, D. Shen, B. Song, K. Cai, H. Wu, Y. Jiao, Y. Feng et al., *Nature* **2023**, *613*, 280–286.
- [8] a) J. D. Steen, D. R. Duijnsteer, W. R. Browne, *Surf. Sci. Rep.* **2023**, *78*, 100596.; b) T. R. Rusch, M. Hammerich, R. Herges, O. M. Magnussen, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9511–9514.
- [9] B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11060–11078.
- [10] a) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chemphyschem* **2008**, *9*, 202–220.; b) P. Du, M. Jaouen, A. Bocheux, C. Bourgogne, Z. Han, V. Bouchiat, D. Kreher, F. Mathevet, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10060–10066.; c) P. Du, D. Bléger, F. Charra, V. Bouchiat, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, *Beilstein J. Nontechnol.* **2015**, *6*, 632–639.
- [11] M. Frappa, F. Alessandro, F. Macedonio, E. Drioli, *Chem.* **2023**, *5*, 2205–2228.
- [12] J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **2005**, *437*, 671–679.
- [13] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418–2421.
- [14] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–257.
- [15] S. Yang, Y. Yan, J. Huang, A. V. Petukhov, L. M. J. Kroon-Batenburg, M. Drechsler, C. Zhou, M. Tu, S. Granick, L. Jiang, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15856.
- [16] L. Sosa-Vargas, E. Kim, A.-J. Attias, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 570–583.
- [17] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1170.
- [18] C.-F. Chang, *Carbohydrates - Comprehensive Studies on Glycobiology and Glycotechnology*, InTech, **2012**.

- [19] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–934.
- [20] G. Binnig, H. Rohrer, *Surf. Sci.* **1983**, *126*, 236–244.
- [21] G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 606–614.
- [22] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford University Press, Oxford, **2021**.
- [23] J. A. A. W. Elemans, S. Lei, S. de Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7298–7332.
- [24] J. A. W. Münninghoff, J. A. A. W. Elemans, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1769–1788.
- [25] D. Laux, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2020**.
- [26] C. Alsina, R. B. Nelsen, *Perlen der Mathematik. 20 geometrische Figuren als Ausgangspunkte für mathematische Erkundungsreisen*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**.
- [27] D. R. Hofstadter, *Gödel, Escher, Bach. Ein endloses geflochtenes Band*, 14. Aufl., Klett-Cotta, Stuttgart, **2013**.
- [28] B. Venkataraman, J. J. Breen, G. W. Flynn, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6608–6619.
- [29] Q. Chen, H.-J. Yan, C.-J. Yan, G.-B. Pan, L.-J. Wan, G.-Y. Wen, D.-Q. Zhang, *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 1256–1266.
- [30] K. Tahara, S. Furukawa, H. Uji-i, T. Uchino, T. Ichikawa, J. Zhang, W. Mamdouh, M. Sonoda, F. C. de Schryver, S. de Feyter et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16613–16625.
- [31] S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11062–11065.
- [32] N. Schönfelder, *Diplomarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2011**.
- [33] A. Idelson, C. Sterzenbach, S.-S. Jester, C. Tschierske, U. Baumeister, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4429–4434.
- [34] a) J. Adisojoso, K. Tahara, S. Okuhata, S. Lei, Y. Tobe, S. de Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7353–7357.; b) G. Velpula, T. Takeda, J. Adisojoso, K. Inukai, K. Tahara, K. S. Mali, Y. Tobe, S. de Feyter, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1108–1111.
- [35] K. Iritani, K. Tahara, S. de Feyter, Y. Tobe, *Langmuir* **2017**, *33*, 4601–4618.
- [36] D. Kalle, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2018**.
- [37] F. Matino, G. Schull, F. Köhler, S. Gabutti, M. Mayor, R. Berndt, *PNAS* **2011**, *108*, 961–964.

- [38] A. Kasry, A. A. Ardakani, G. S. Tulevski, B. Menges, M. Copel, L. Vyklicky, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2858–2862.
- [39] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie et al., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 38301.
- [40] R. Schmidt, E. McNellis, W. Freyer, D. Brete, T. Gießel, C. Gahl, K. Reuter, M. Weinelt, *Appl. Phys. A* **2008**, *93*, 267–275.
- [41] A. S. Kumar, T. Ye, T. Takami, B.-C. Yu, A. K. Flatt, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1644–1648.
- [42] M. Valášek, M. Lindner, M. Mayor, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 374–405.
- [43] N. El Hasnaoui, A. Fatimi, Y. Benjalal, *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, *25*, 6277.
- [44] D. Bléger, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, A. Bocheux, S. Latil, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6562–6566.
- [45] T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobarra, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1362–1369.
- [46] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 442–443.
- [47] J. A. Mann, J. Rodríguez-López, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17614–17617.
- [48] J. A. Mann, W. R. Dichtel, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7193–7199.
- [49] K.-Y. Chen, O. Ivashenko, G. T. Carroll, J. Robertus, J. C. M. Kistemaker, G. London, W. R. Browne, P. Rudolf, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3219–3224.
- [50] M. Valášek, M. Mayor, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13538–13548.
- [51] F. L. Otte, S. Lemke, C. Schütt, N. R. Krekieh, U. Jung, O. M. Magnussen, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11248–11251.
- [52] S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4481–4487.
- [53] H. Jacob, S. Ulrich, U. Jung, S. Lemke, T. Rusch, C. Schütt, F. Petersen, T. Strunskus, O. Magnussen, R. Herges et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22643–22650.
- [54] Y. Liu, Y. Wang, S. Zhang, H. Zou, X. Miao, W. Deng, *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 7402–7409.

- [55] N. Schönfelder, *Dissertation*, Bonn, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2015**.
- [56] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [57] J. Pang, S. Yuan, J.-S. Qin, C. T. Lollar, N. Huang, J. Li, Q. Wang, M. Wu, D. Yuan, M. Hong et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3129–3136.
- [58] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528–1532.
- [59] a) A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14844–14845.; b) X. Jin, R. P. Davies, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 2110–2117.
- [60] Z. H. Li, M. S. Wong, Y. Tao, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5277–5285.
- [61] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [62] T. Zimmermann, G. W. Fischer, *J. Prakt. Chem.* **1987**, *329*, 975–984.
- [63] S. Becker, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2018**.
- [64] A. M. Bello, L. P. Kotra, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9271–9274.
- [65] J. Fortage, C. Peltier, C. Perruchot, Y. Takemoto, Y. Teki, F. Bedioui, V. Marvaud, G. Dupeyre, L. Pospíšil, C. Adamo et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2691–2705.
- [66] M. N. Nguyen Thi, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2022**.
- [67] S.-S. Jester, D. Schmitz, F. Eberhagen, S. Höger, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8838–8840.
- [68] A. Williamson, *Philos. Mag.* **1850**, *37*, 350–356.
- [69] A. Smeyanov, A. Schmidt, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2809–2816.
- [70] N. Schmickler, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2021**.
- [71] L. Terveer, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2023**.
- [72] A. C. Jochemich, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2015**.
- [73] G. Poluektov, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2018**.
- [74] A. Krönert, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2024**.
- [75] G. Poluektov, T. J. Keller, A. Jochemich, A. Krönert, U. Müller, S. Spicher, S. Grimme, S.-S. Jester, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 27264–27270.
- [76] D. Wassy, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2016**.
- [77] A. Idelson, *Dissertation*, Bonn, **2015**.

- [78] T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223–237.
- [79] C. Sterzenbach, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**.
- [80] C. W. Mahler, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2011**.
- [81] R. Adams, *Organic Reactions, Volume 3*, John Wiley & Sons, **1946**.
- [82] K. M. Patil, M. E. Dickinson, T. Tremlett, S. C. Moratti, L. R. Hanton, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1038–1046.
- [83] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510.
- [84] K. R. Carter, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6757–6759.
- [85] L. zur Horst, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2023**.
- [86] G. Ohlendorf, C. W. Mahler, S.-S. Jester, G. Schnakenburg, S. Grimme, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12086–12090.
- [87] S. Lei, A. ver Heyen, S. de Feyter, M. Surin, R. Lazzaroni, S. Rosenfeldt, M. Ballauff, P. Lindner, D. Mössinger, S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2518–2535.
- [88] 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.
- [89] a) D. Kalle, J. Bahr, T. J. Keller, J. B. Kleine Büning, S. Grimme, M. Bursch, S.-S. Jester, S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302662.; b) S. Henzel, S. Becker, D. Hennen, T. J. Keller, J. Bahr, S.-S. Jester, S. Höger, *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 803–811.
- [90] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [91] K. Yang, J. Guo, *Mater. Lett.* **2019**, *236*, 155–158.
- [92] W. Zhu, J. Wang, K. Lei, X. Yan, J. Xu, S. Liu, C. Li, *Biosensors and Bioelectronics* **2025**, *271*, 116953.
- [93] Z. Dong, F. Du, W. Zhang, Y. Tian, G. Xu, *Curr. Opin. Electrochem.* **2025**, *49*, 101627.
- [94] Y. Luo, X. Li, X. Zhang, H. Ren, H. Shi, Y. Yang, C. Liu, B. Xu, W. Tian, G. Wang, *Macromol. Rapid Commun.* **2025**, *46*, 2401056.
- [95] P. Lei, Y. Feng, T. Meng, Y. Zhang, X. Xiao, K. Deng, Y. Liu, Q. Zeng, *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, 238–246.

- [96] J. A. Marsden, J. J. Miller, L. D. Shirtcliff, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2464–2476.
- [97] K. Morii, H. Nabeta, T. Yanbe, K. Watanabe, S. Sumikoshi, T. Chiba, R. Yamakado, S. Okada, *ChemistrySelect* **2024**, *9*, e202305008.

6 Anhang

6.1 NMR-Spektren

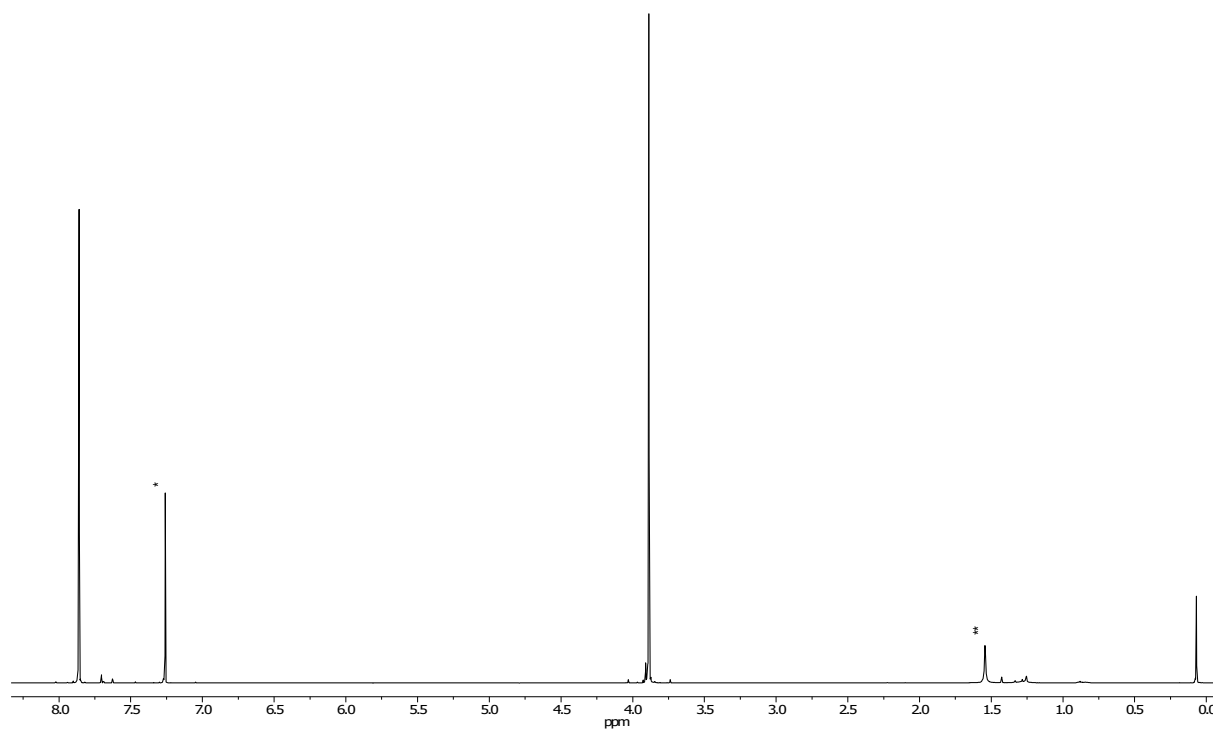


Abbildung 6.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz) von **8** in $^*\text{CDCl}_3$.

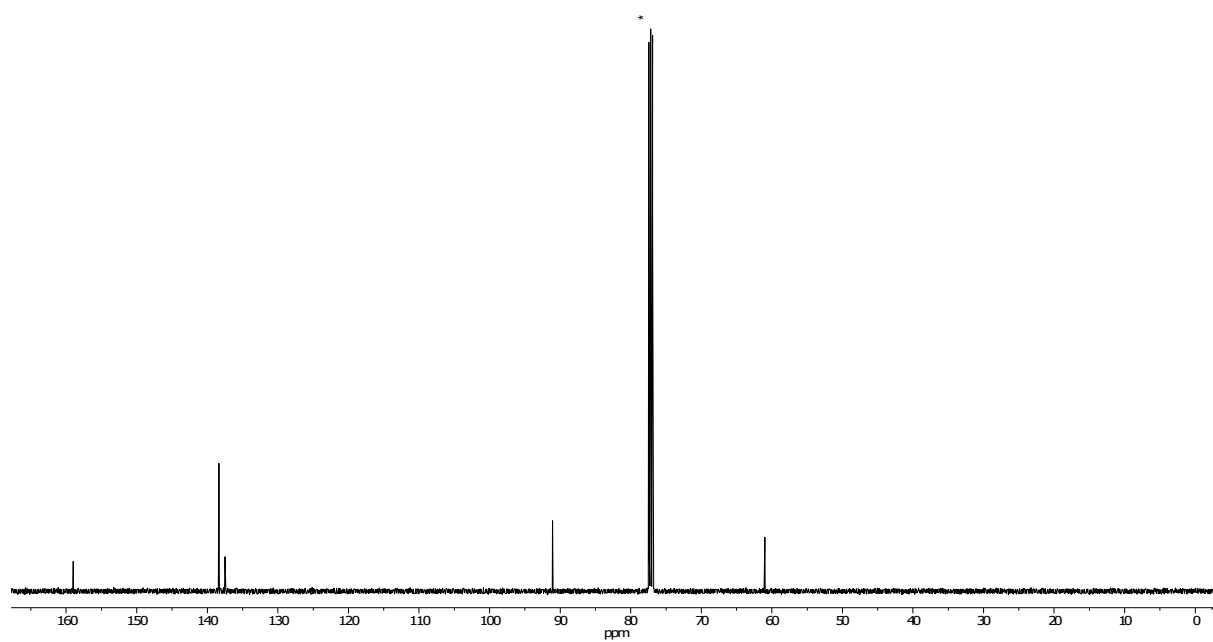


Abbildung 6.2: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (126 MHz) von **8** in $^*\text{CDCl}_3$.

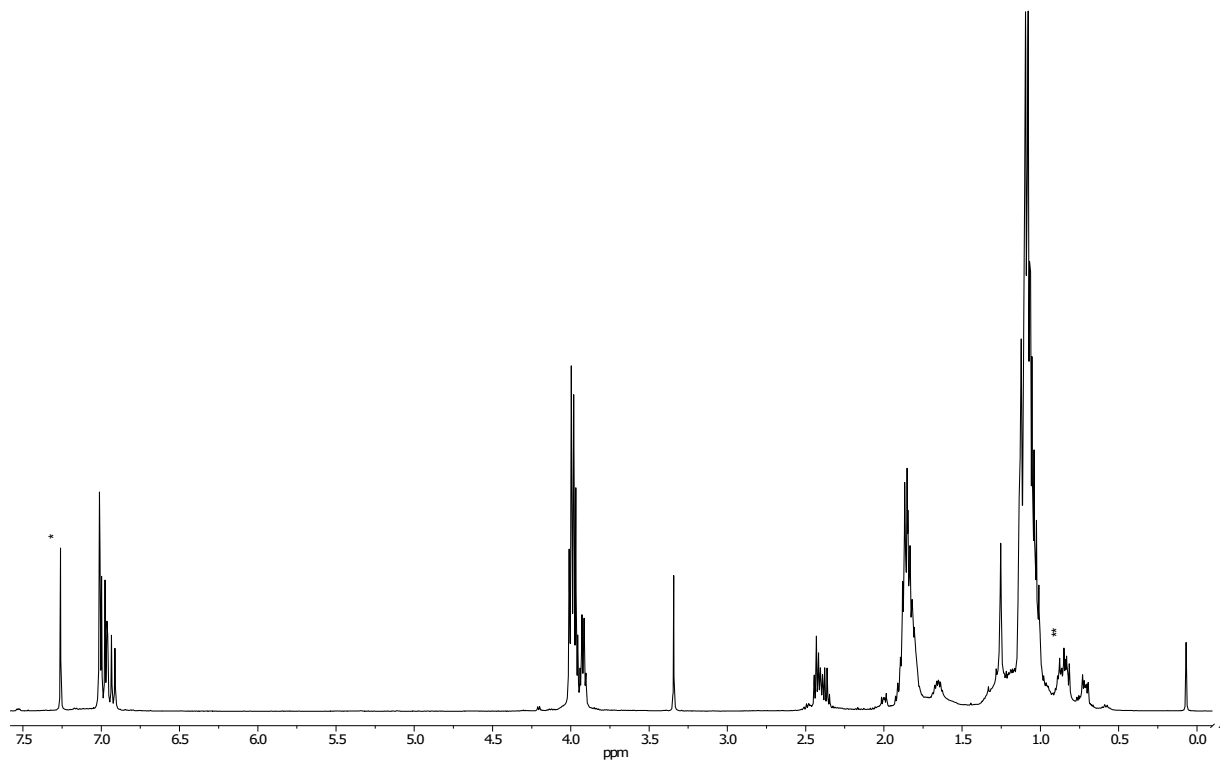


Abbildung 6.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz) von **32** in $^*\text{CDCl}_3$; **H-Fett.

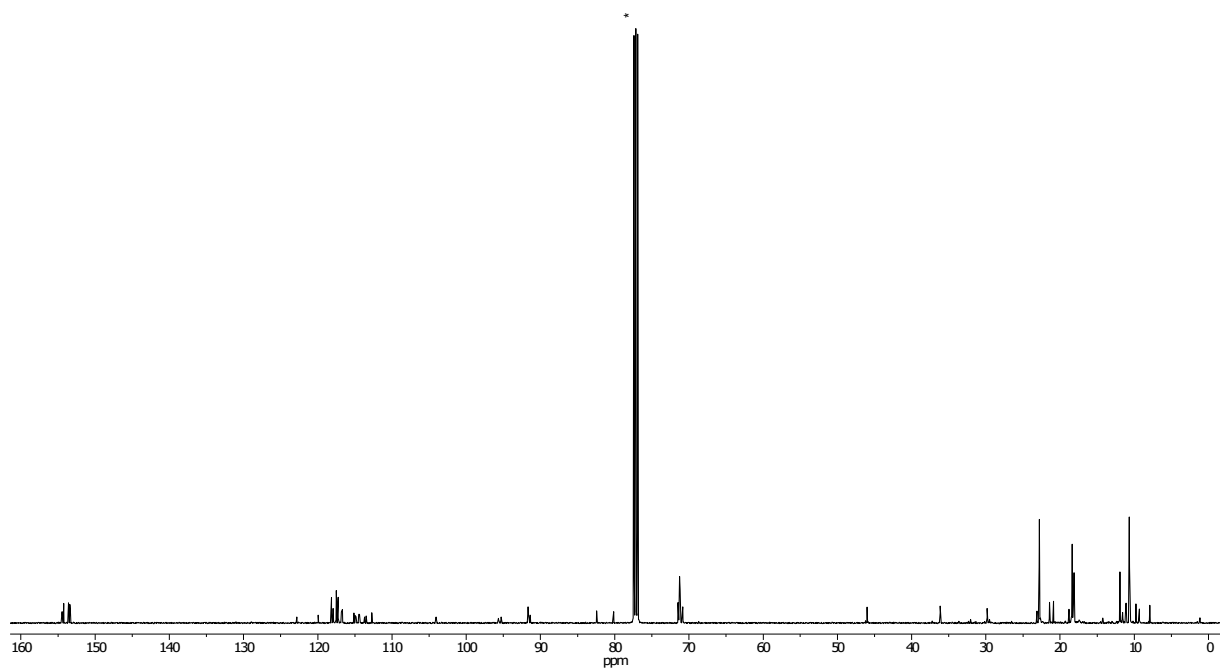


Abbildung 6.4: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (126 MHz) von **32** in $^*\text{CDCl}_3$.

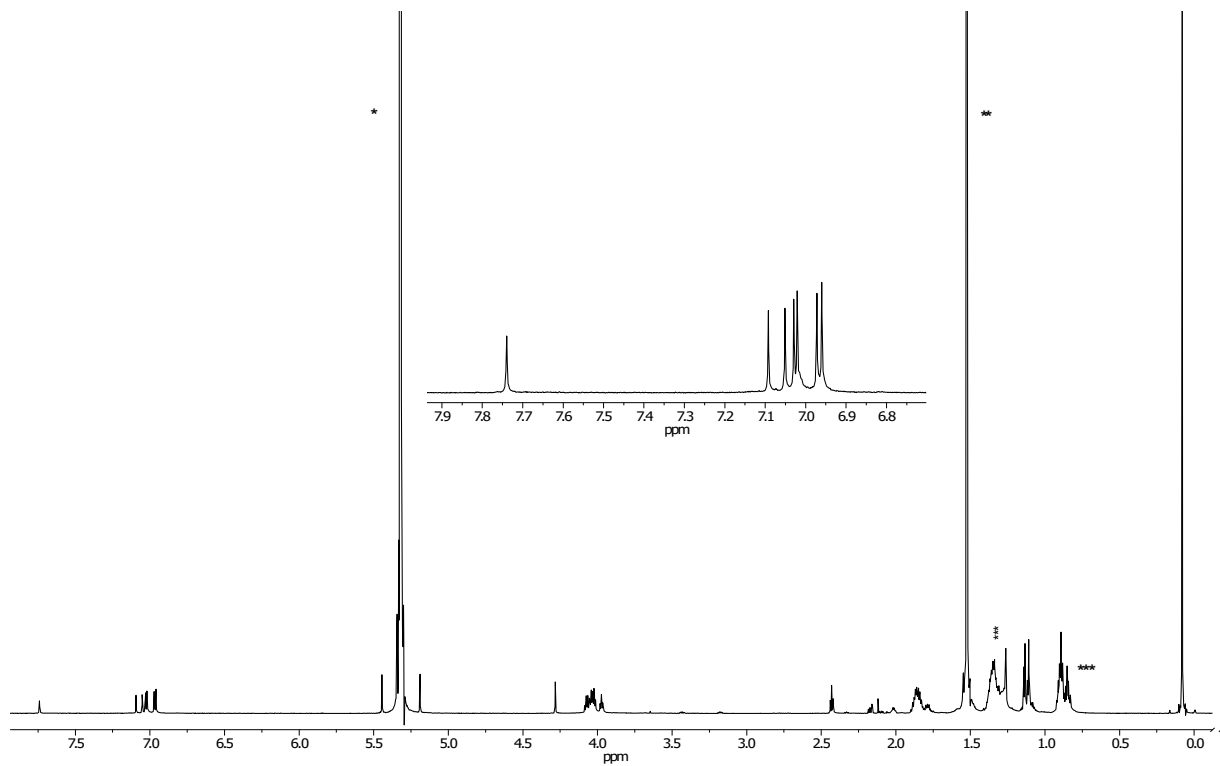


Abbildung 6.5: ^1H -NMR-Spektrum (700 MHz) mit vergrößertem aromatischem Bereich von **BPC6** in $^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$; ** H_2O ; *** CH **** H -Fett.

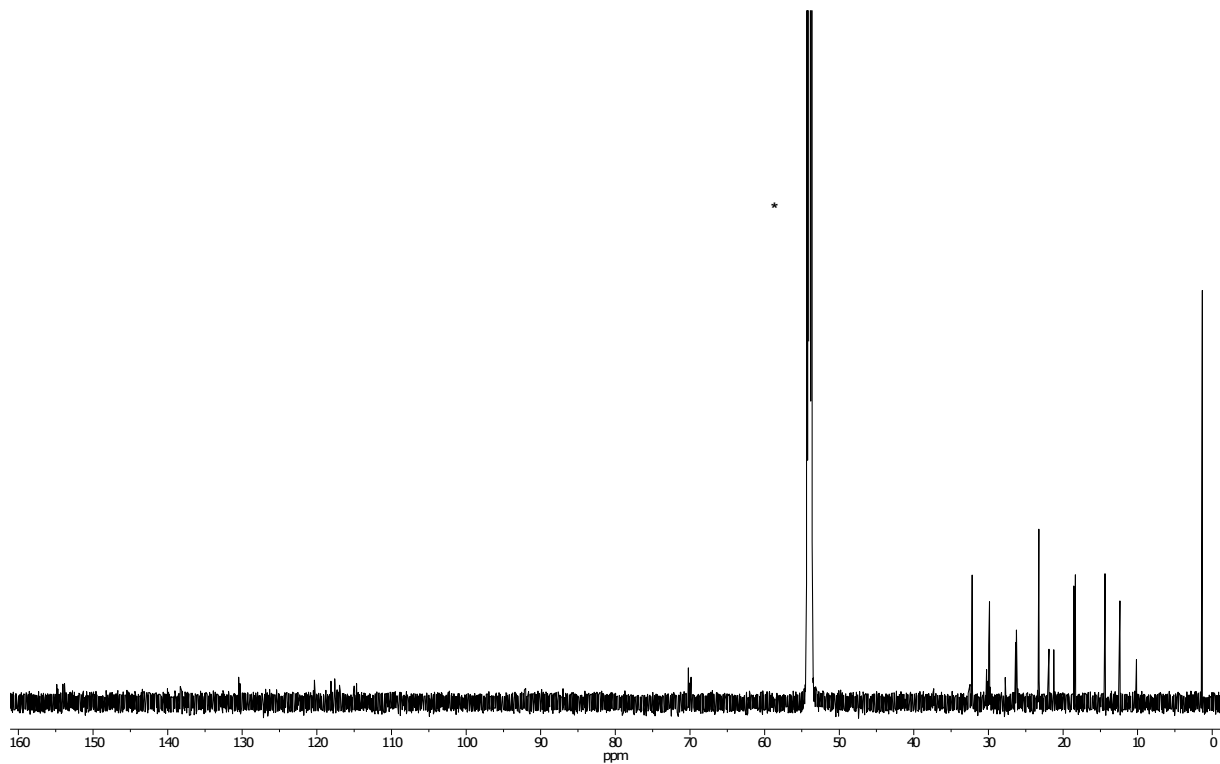


Abbildung 6.6: ^{13}C -Spektrum (176 MHz) von **BPC6** in $^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$.

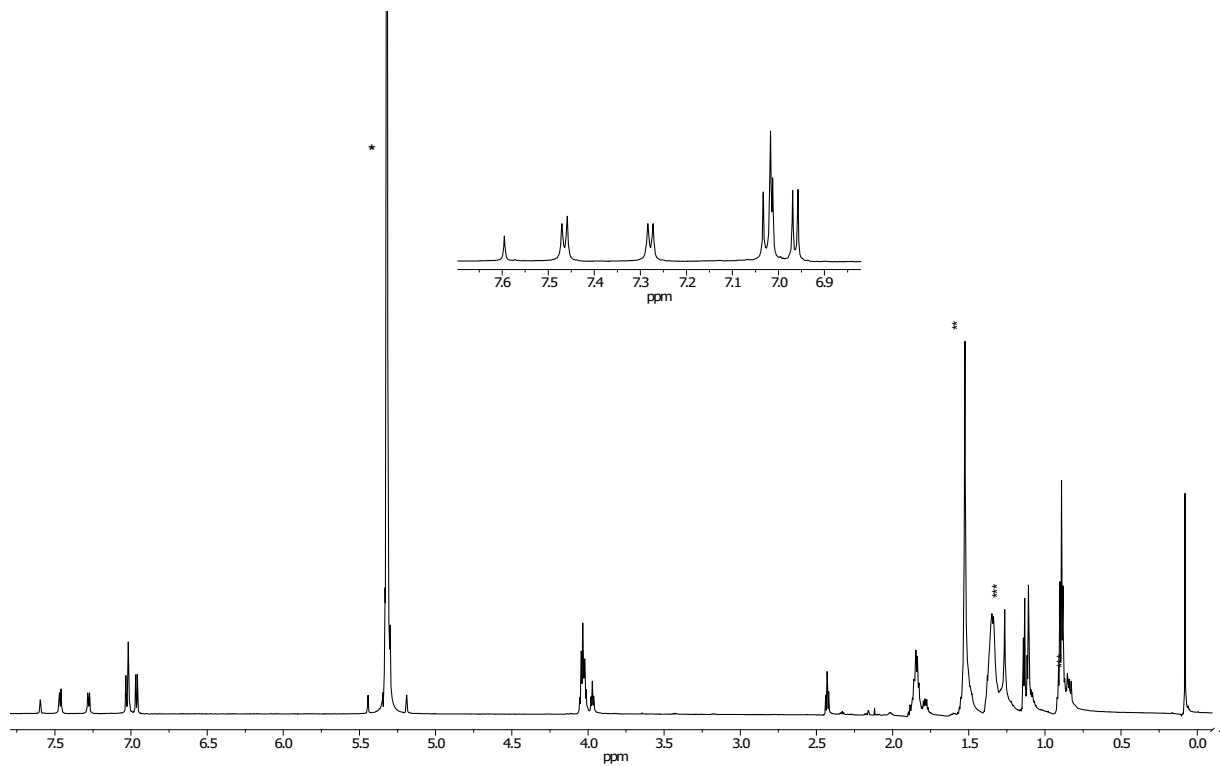


Abbildung 6.7: ^1H -NMR-Spektrum (700 MHz) mit vergrößertem aromatischem Bereich von PPC6 in $^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$; ** H_2O ; ***H-Fett.

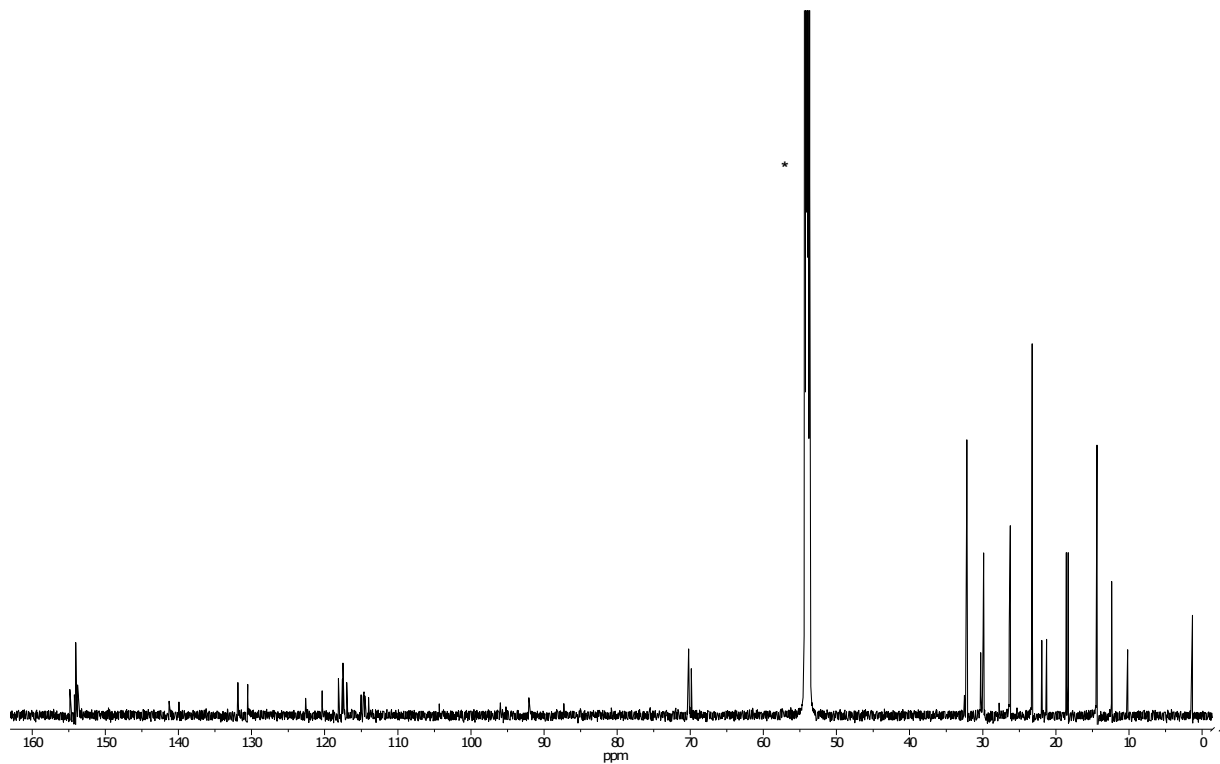


Abbildung 6.8: ^{13}C -Spektrum (176 MHz) von PPC6 in $^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$.

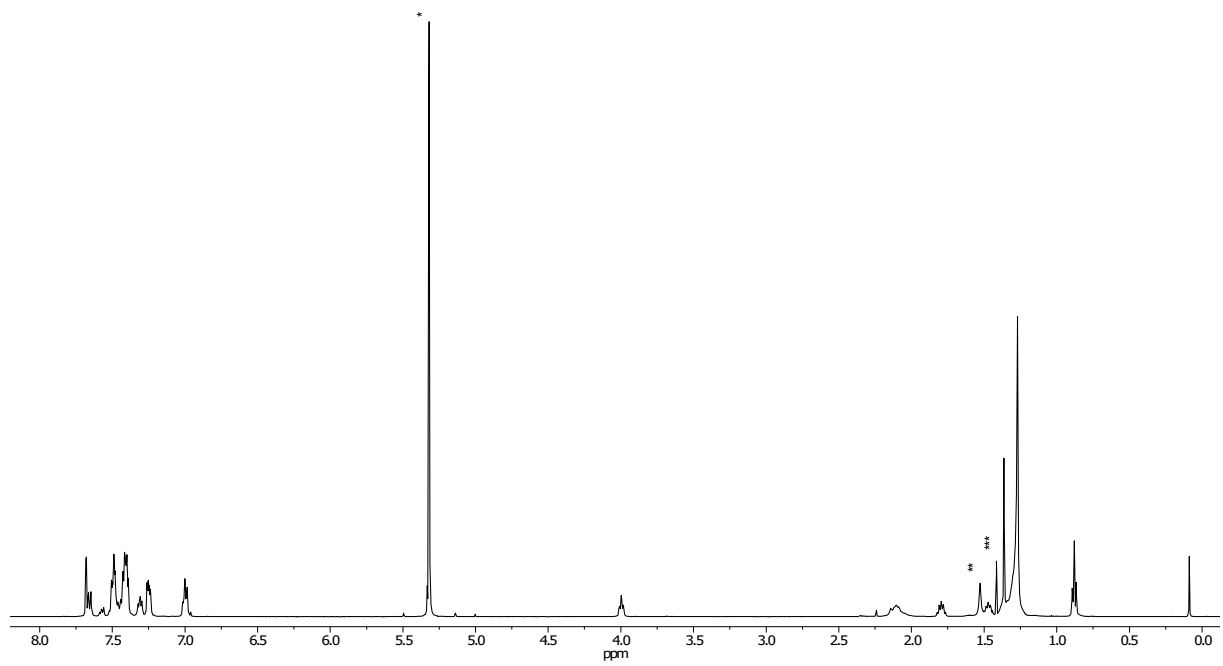


Abbildung 6.9: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von VL1 in ^{*}CD₂Cl₂; ^{**}H₂O; ^{***}CH₃OH.

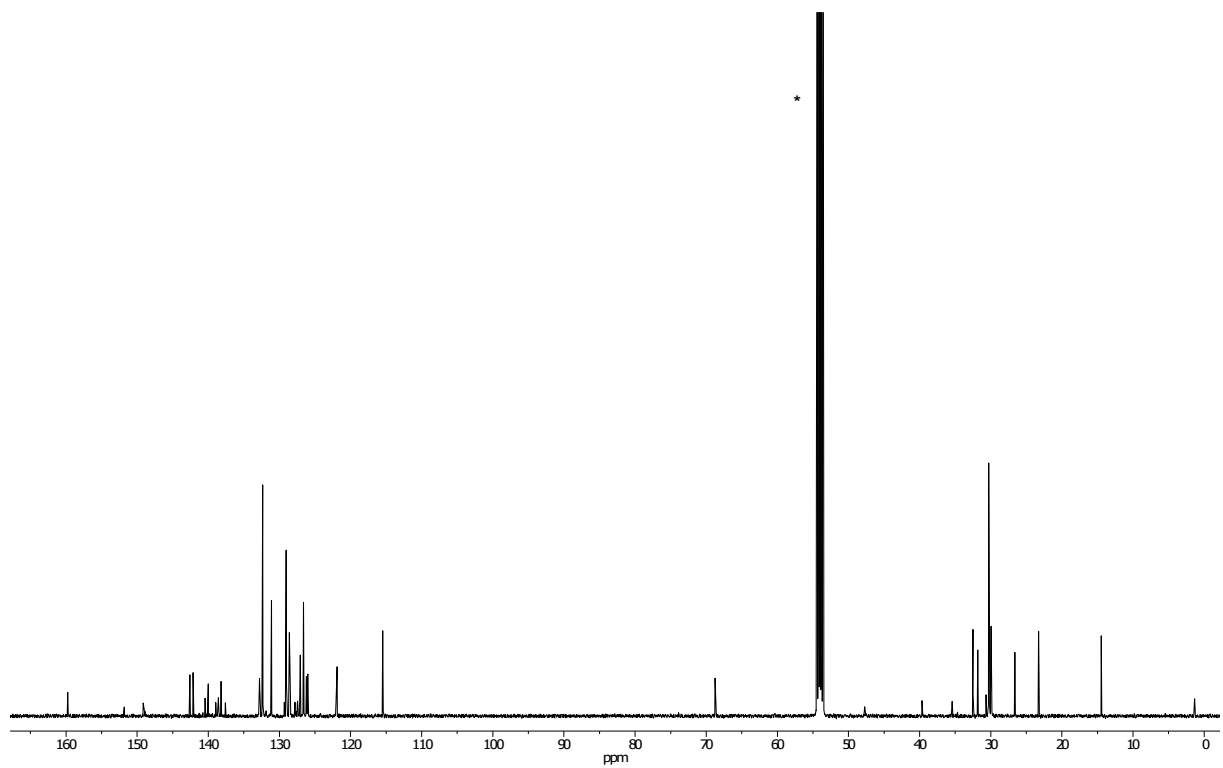


Abbildung 6.10: ¹³C-Spektrum (126 MHz) von VL1 in ^{*}CD₂Cl₂.

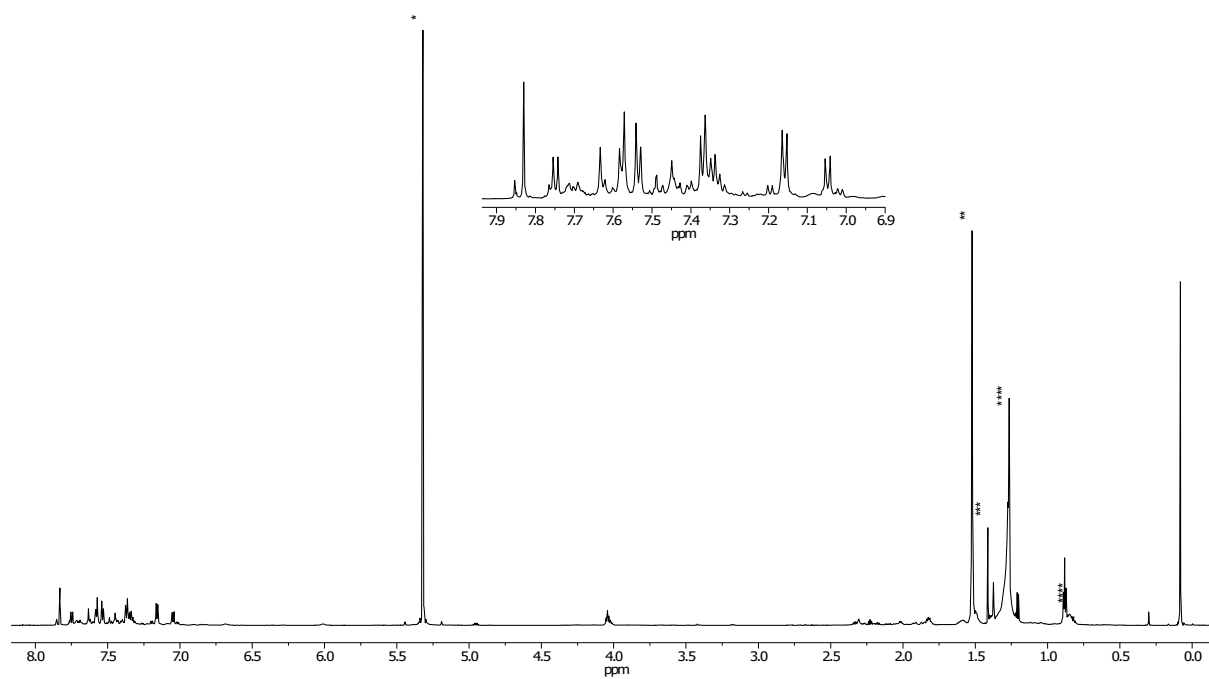


Abbildung 6.11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (700 MHz) mit vergrößertem aromatischem Bereich von **MSW1** in $^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$; * H_2O ; *** CH ; **** H-Fett .

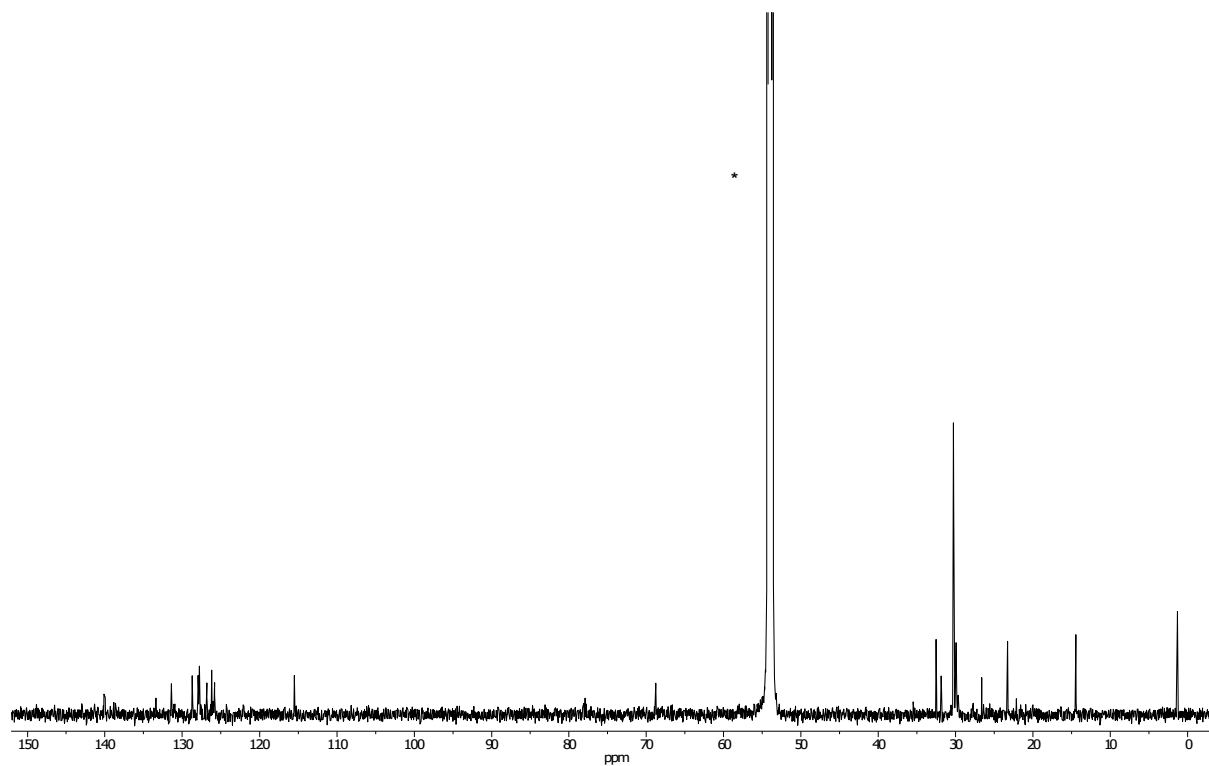


Abbildung 6.12: ^{13}C -Spektrum (176 MHz) von **MSW1** in $^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$.

6.2 Massenspektren

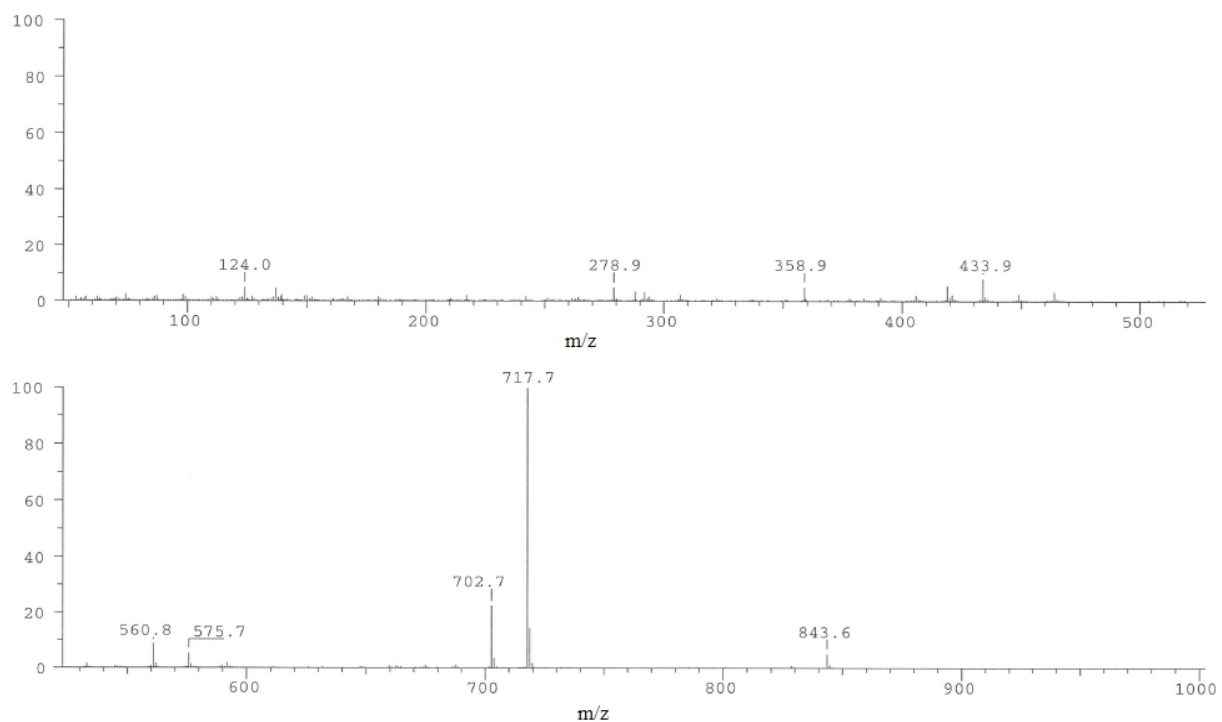


Abbildung 6.13: EI-Massenspektrum von **8**.

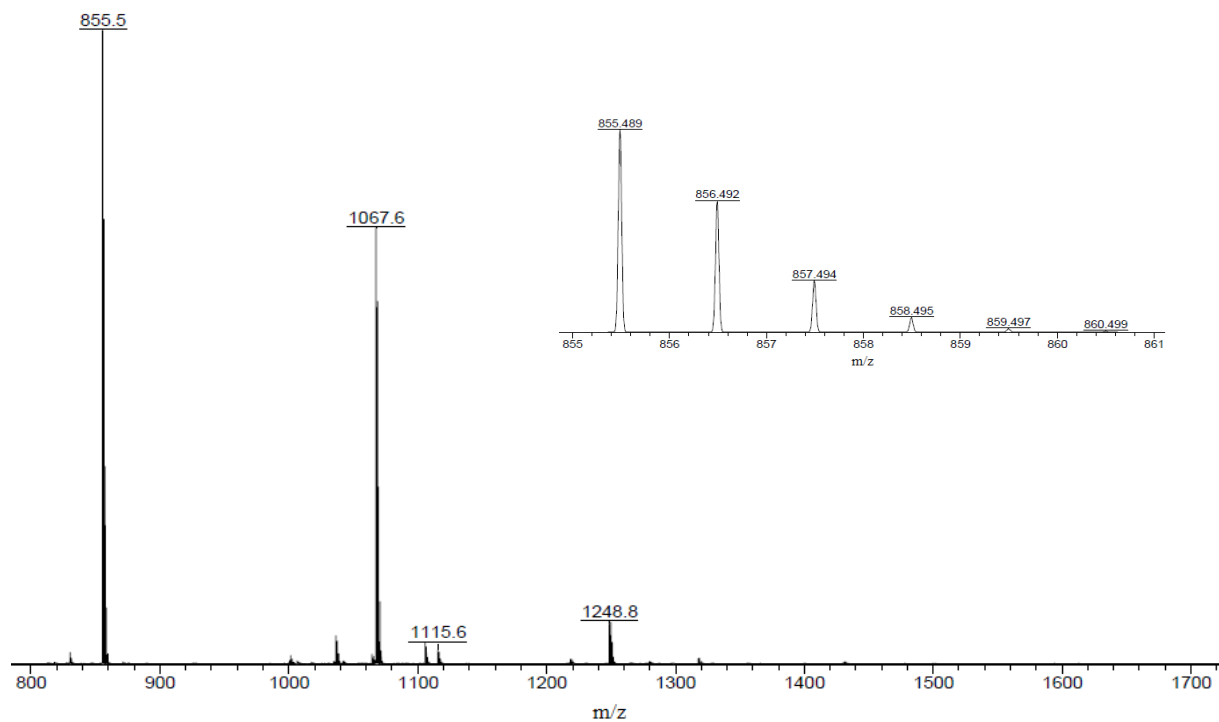


Abbildung 6.14: MALDI-TOF Massenspektrum (DCTB-Matrix) von **32** gesamte Übersicht und Ausschnitt.

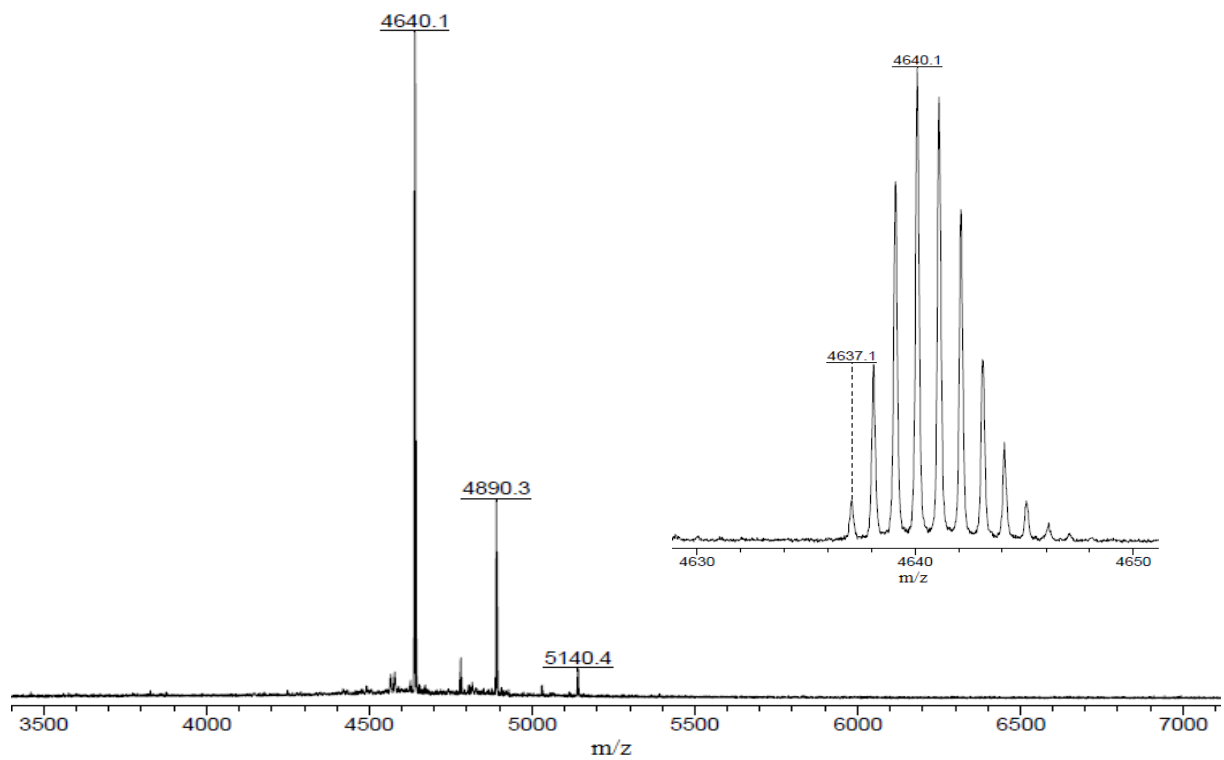


Abbildung 6.15: MALDI-TOF Massenspektrum (DCTB-Matrix) von **BPC6** gesamte Übersicht und Ausschnitt.

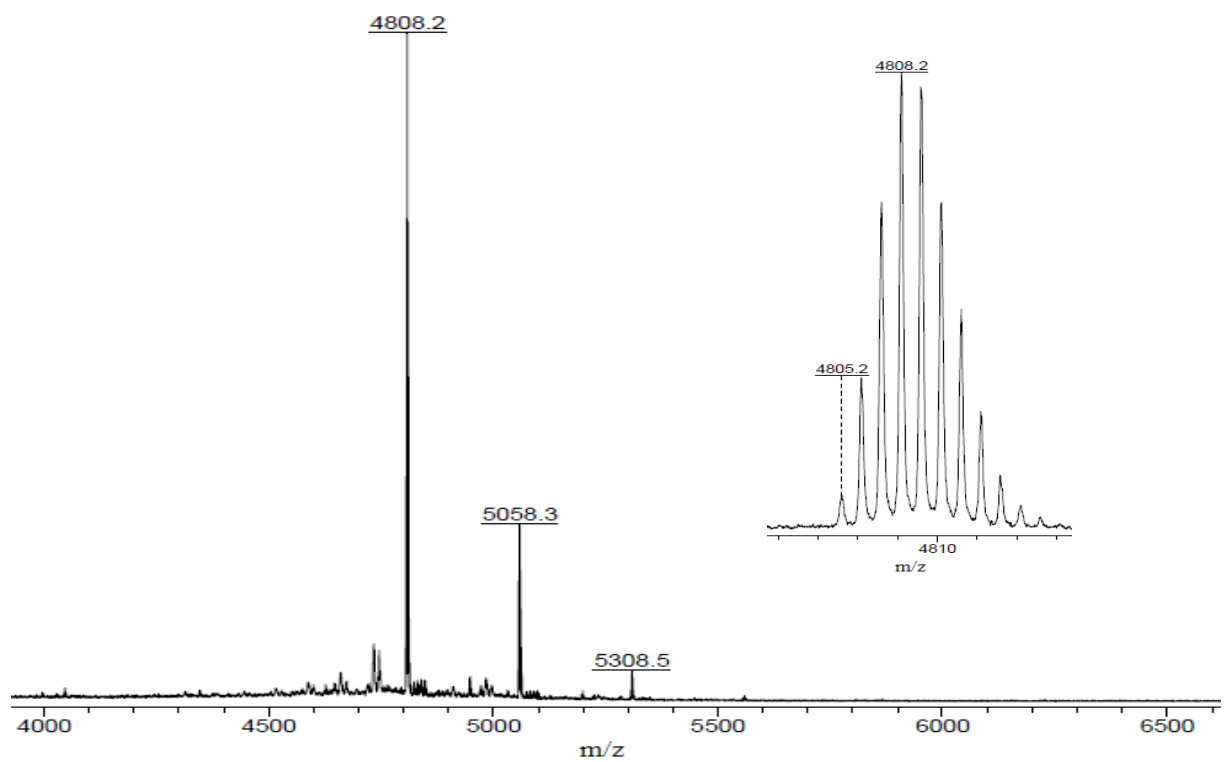


Abbildung 6.16: MALDI-TOF Massenspektrum (DCTB-Matrix) von **PPC6** gesamte Übersicht und Ausschnitt.

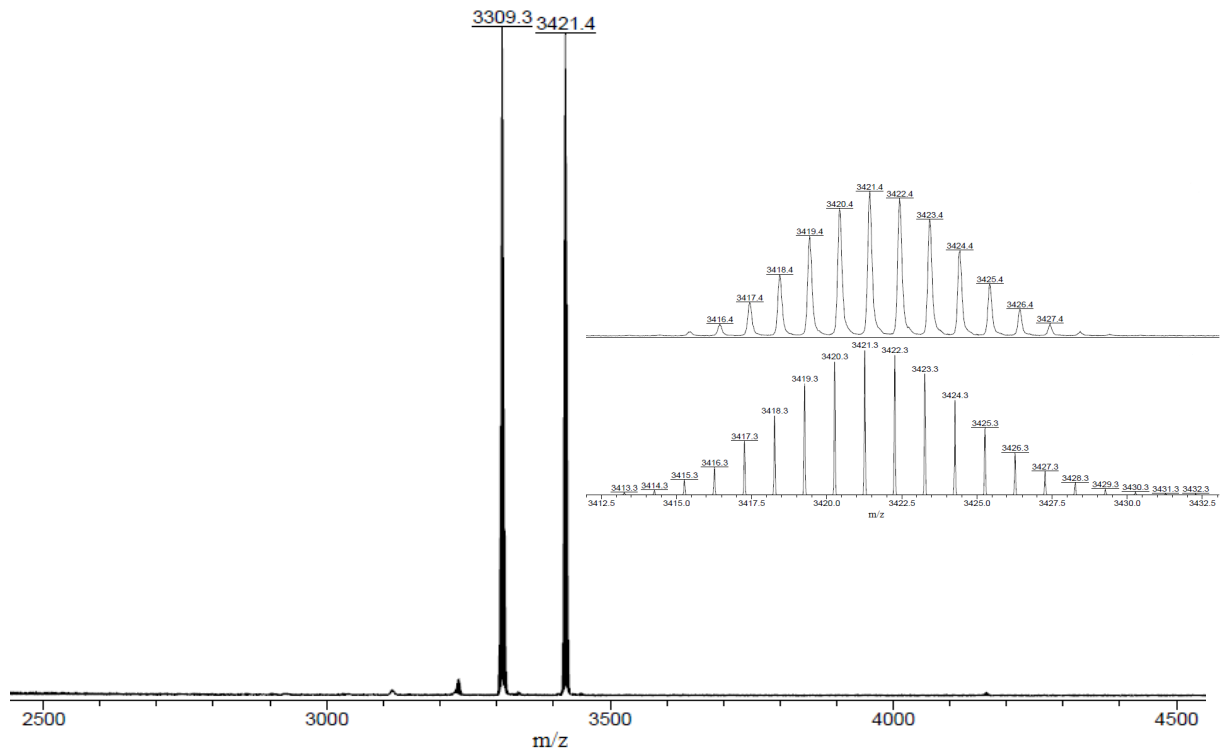


Abbildung 6.17: MALDI-TOF Massenspektrum (DCTB-Matrix) von VL1 gesamte Übersicht und Ausschnitt.

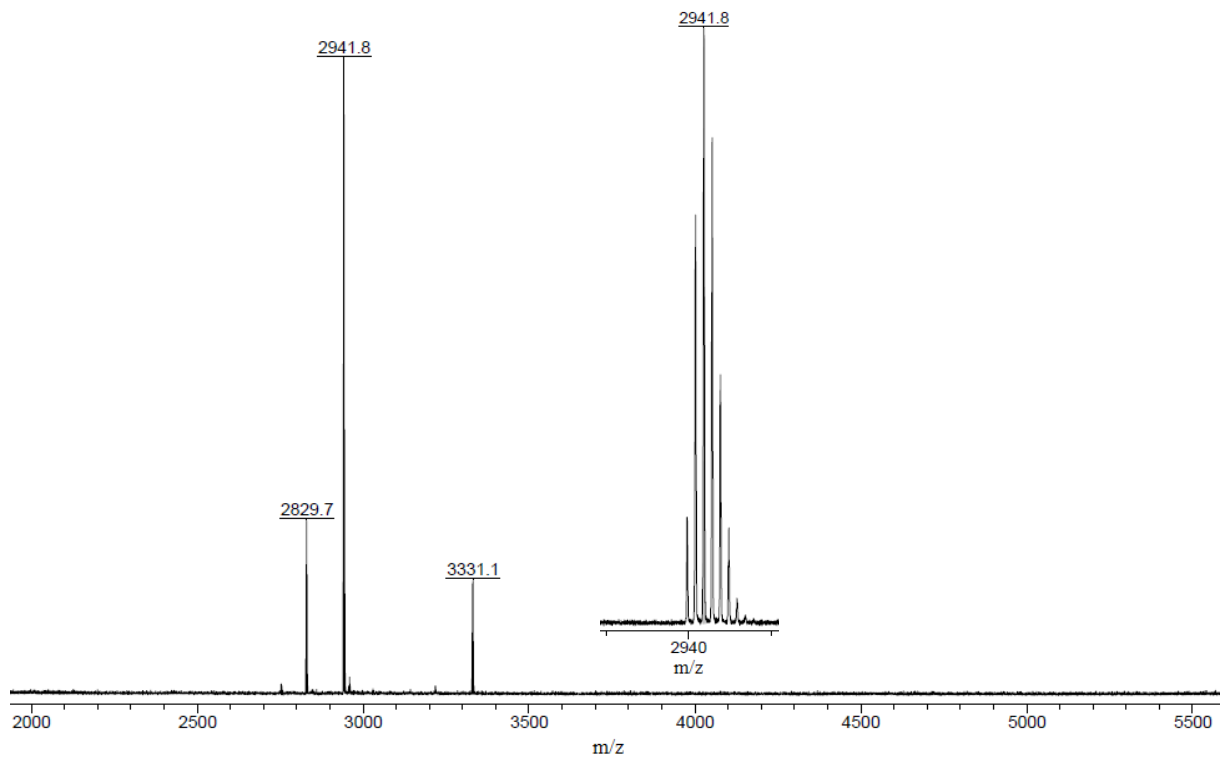


Abbildung 6.18: MALDI-TOF Massenspektrum (DCTB-Matrix) von MSW1 gesamte Übersicht und Ausschnitt.

6.3 Analytische GPC-Molmassenverteilungen

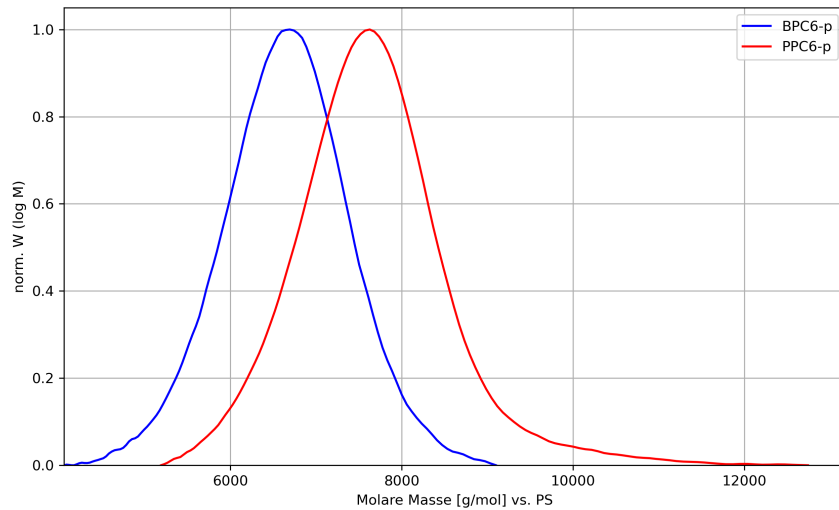


Abbildung 6.19: Molmassenverteilungen der GPC-Analysen der X-förmigen Zielstrukturen **BPC6** (p, blau) und **PPC6** (p, rot). Die Maxima der Verteilung liegen bei $M_p(\mathbf{BPC6}) = 6694 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_p(\mathbf{PPC6}) = 7628 \text{ g mol}^{-1}$. Die molare Masse von **BPC6** wird um den Faktor ca. 1.4 und die von **PPC6** ca. 1.6 überschätzt.

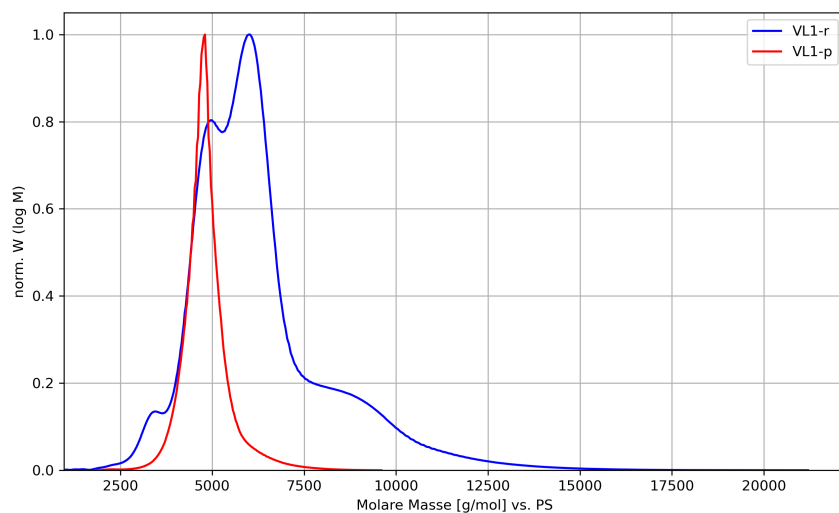


Abbildung 6.20: Molmassenverteilungen der GPC-Analysen des Rohprodukts (r, blau) und des aufgereinigten offenen Vorläufers **VL1** (p, rot). Das Maximum der Verteilung liegt bei $M_p(\mathbf{VL1}) = 4803 \text{ g mol}^{-1}$. Die molare Masse von **VL1** wird um den Faktor ca. 1.4 überschätzt.

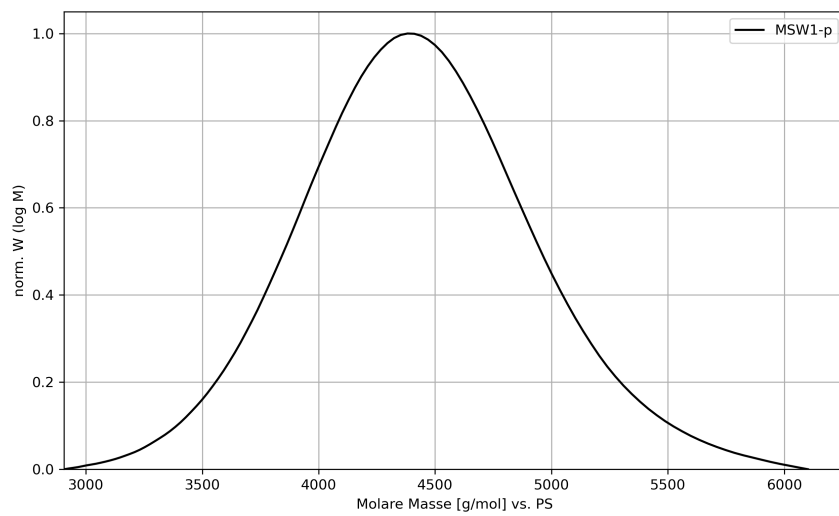


Abbildung 6.21: Molmassenverteilung der GPC-Analyse der aufgereinigten Zielstruktur **MSW1**. Das Maximum der Verteilung liegt bei $M_p(\text{MSW1}) = 4382 \text{ g mol}^{-1}$. Die molare Masse von **MSW1** wird um den Faktor 1.5 überschätzt.

6.4 UV/Vis- und Fluoreszenzspektren

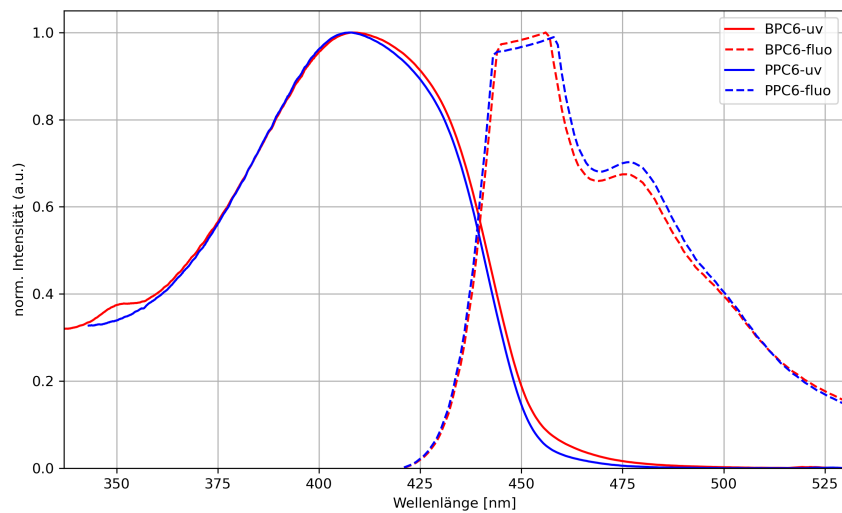


Abbildung 6.22: Optische Untersuchungen der beiden X-förmigen Strukturen **PPC6** und **BPC6** in DCM bei RT. Die Maxima der UV/Vis-Absorptionsspektren (uv, durchgezogene Linie) liegen bei **PPC6** $\lambda = 408$ nm, **BPC6** $\lambda = 408$ nm. Die Maxima der Fluoreszenzspektren (fluo, gestrichelte Linie) liegen bei **PPC6** $\lambda = 458$ nm und $\lambda = 477$ nm, **BPC6** $\lambda = 456$ nm und $\lambda = 476$ nm.

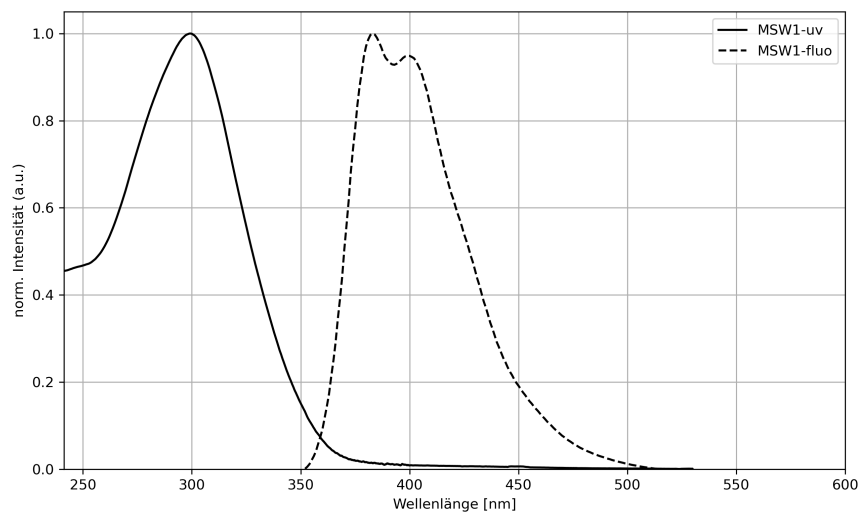


Abbildung 3.10: Optische Untersuchungen von **MSW1** in DCM bei RT. Das Maximum des UV/Vis-Absorptionsspektrums (uv, durchgezogene Linie) liegt bei $\lambda = 299$ nm. Die Maxima des Fluoreszenzspektrums (fluo, gestrichelte Linie) liegen bei $\lambda = 383$ nm und $\lambda = 399$ nm.

6.5 Kristallographische Daten

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten der Verbindungen **8** und **16**.

	8	16
Identifikationscode	GHOE050	GHOE060
Kristall Habitus	klare farblose Nadel	farblose Platte
Aufnahmegerät	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture
Empirische Summenformel	C ₁₄ H ₁₀ O ₂ I ₄	C ₁₄ H ₁₀ I ₄ O ₂
Einzel Summenformel	C ₁₄ H ₁₀ I ₄ O ₂	C ₁₄ H ₁₀ I ₄ O ₂
Molekülgewicht / g mol ⁻¹	717.82	717.82
<i>T</i> / K	100.0	100.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	4.25540(10)	21.093(2)
<i>b</i> / Å	26.1358(8)	7.0413(7)
<i>c</i> / Å	15.1385(5)	11.8862(11)
<i>a</i> / °	90	90
<i>β</i> / °	92.5050(10)	100.578(4)
<i>γ</i> / °	90	90
<i>V</i> / Å ⁻³	1682.07(9)	1735.3(3)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} / g cm ⁻³	2.835	2.748
μ / mm ⁻¹	7.408	7.181
<i>F</i> (000)	1288.0	1288.0
Kristallgröße / mm ³	0.6 × 0.12 × 0.1	0.08 × 0.04 × 0.02
Absorptionskorrektur	Multiscan	Multiscan
Transmission <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.3946 , 0.7464	0.5804 , 0.7461
Strahlung	Mo-K α (λ = 0.71073 Å)	Mo-K α (λ = 0.71073 Å)
2 Θ -Bereich der Datenerfassung / °	5.388–64.058	6.11–51.994
Kompletterierung bis Θ	0.948	0.999
Indexbereiche	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 6 -39 ≤ <i>k</i> ≤ 39 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 25 0 ≤ <i>k</i> ≤ 8 0 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Erfasste Reflexionen	35623	1708
Unabhängige Reflexionen	5728	1708
Daten / Einschränkung / Parameter	5728 / 0 / 184	1708 / 0 / 92
Anpassungsgüte für <i>F</i> ²	1.185	1.190
Finale <i>R</i> -Indizes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0198, <i>wR</i> ₂ = 0.0483	<i>R</i> ₁ = 0.0464, <i>wR</i> ₂ = 0.1048
Finale <i>R</i> -Indizes [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0207, <i>wR</i> ₂ = 0.0488	<i>R</i> ₁ = 0.0538, <i>wR</i> ₂ = 0.1081
Größte Diff. Spitze / Loch / e Å ⁻³	0.90 / -0.57	2.51 / -0.94