

# **Polare und schalenförmige molekulare Speichenräder**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. Nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Maximilian Kersten**

aus Berlin

**Bonn, 2021**



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

1. Gutachter: Prof. Dr. Sigurd Höger
  2. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Gansäuer
- Tag der Promotion: 10.12.2021  
Erscheinungsjahr: 2022



Die vorliegende Arbeit wurde am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* in der Zeit von Oktober 2017 bis September 2021 unter Leitung von *Prof. Dr. Sigurd Höger* angefertigt.



## Danksagung

Ich danke Herrn *Prof. Dr. Sigurd Höger* für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die fachliche Unterstützung. Insbesondere möchte ich mich für die ermöglichte Teilnahme an zahlreichen Konferenzen im In- und Ausland bedanken.

Herrn *Prof. Dr. Andreas Gansäuer* danke ich für die Übernahme des Zweitmentors im Rahmen der Bonn International Graduate School Chemistry und des Korreferats. Für die Teilnahme an der Prüfungskommission bedanke ich mich bei Herrn *Prof. Dr. Thomas Bredow* und *Prof. Dr. Rainer Manthey*.

Ebenfalls danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen der Chemischen Institute der Universität Bonn. Ich danke der Zentralanalytik für die Anfertigung der massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Messungen, den Werkstätten und der Glasbläserei für die schnelle und unkomplizierte Unterstützung.

Besonderer Dank gilt *Joshua Bahr*, *David Hofmeister* und meinem guten Freund und geschätzten Kollegen *Tristan Keller* aus dem Arbeitskreis *Jester* für die umfangreichen STM-Untersuchungen und die Anfertigung der Strukturmodelle.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, das angenehme Arbeitsklima, die Hilfsbereitschaft bei jeder Art von Problemen und die gemeinsame Teilnahme an Konferenzen.

Herzlichen Dank an meinen Laborkollegen *Nils Denzer* für die tolle gemeinsame Zeit in der ersten Box, die jährlichen Tippspiele und den dritten Platz im ersten offiziellen AK-Kickerturnier sowie die vielen aufmunternden Gespräche und fachlichen Diskussionen.

Großer Dank gilt zudem *Philipp Krämer*, der nicht nur im Rahmen seiner Bachelor- und Masterarbeit mit herausragender Arbeit meine Forschung unterstützt hat, sondern auch in dieser Zeit ein guter Freund geworden ist.

Zudem möchte ich unserer TA *Ute Müller* für die Synthese wichtiger Bausteine sowie für ihre Hilfsbereitschaft und Hinweise bei verschiedenen synthetischen Problemen danken.

Ich bedanke mich bei *Ulrike Blank* und *Dr. Gabriele Richardt* für die Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten sowie *Dr. Jochen Möllmann*, der sich stets darum gekümmert hat, technische Probleme schnellstmöglich zu lösen und so dafür gesorgt hat, den Laboralltag aufrecht zu erhalten.

Zu guter Letzt gilt mein größter Dank meiner Freundin Pınar, die auch nach anstrengenden Labortagen immer für mich da war, meinem Bruder *Felix*, der mich immer unterstützt hat und allen voran meinen Eltern *Volker* und *Christine*, die mich in allen Lebenslagen sowohl finanziell als auch mental unterstützt haben. Ohne Eure Unterstützung wären das Chemiestudium und die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Vielen Dank!

# Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
µm	Mikrometer
0D	Nulldimensional
1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
Å	Ångström
Ag	Silber
Äq	Äquivalente
BHT	Butylhydroxytoluol
BiPy	Bipyridin
c	Konzentration
cm	Zentimeter
COD	Cyclooctadien
CPDMS	Cyanopropyldimethylsilyl
Cy	Cyclohexan
<i>d</i>	Durchmesser
d	Dublett (NMR)
DBU	Diazabicycloundecen
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DCTB	trans-2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]-malonsäuredinitril
DMB	<i>N,N</i> -Dimethylbenzamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPPs	Dendritische Polyphenylene
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation
eV	Elektronenvolt
GCMS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOPG	Hochorientierter Pyrolytischer Graphit (engl. Highly Oriented Pyrolytic Graphite)
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
L	Liter
LEDs	Leuchtdioden (engl. Light Emitting Diodes)



m	.....	Multiplett (NMR)
M	.....	Molekül (Massenspektrometrie)
MALDI	.....	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (engl. Matrixassisted laser Desorption/Ionization)
MeOH	.....	Methanol
MHz	.....	Megahertz
min	.....	Minuten
mL	.....	Milliliter
MS	.....	Massenspektrometrie
MSW	.....	Molekulares Speichenrad (engl. Molecular Spoked Wheel)
nm	.....	Nanometer, Nanometer
NMR	.....	Kernspinresonanz (engl. Nuclear Magnetic Resonance)
OLEDs	.....	Organische Leuchtdioden (engl. Organic Light Emitting Diodes)
pA	.....	Pikoampere
PAM	.....	Phenylen-Acetylen-Makrozyklus
Pd	.....	Palladium
PHO	.....	Phenylactan
PLEDs	.....	Leuchtdioden auf Polymerbasis (engl. Polymer Light Emitting Diodes)
ppm	.....	Parts Per Million
quint	.....	Quintett (NMR)
$R_f$	.....	Retentionsfaktor
s	.....	Singulett (NMR)
STM	.....	Rastertunnelmikroskopie (engl. Scanning Tunneling Microscopy)
<i>t</i> Bu	.....	<i>tert</i> -Butyl
THF	.....	Tetrahydrofuran
TMS	.....	Trimethylsilyl
TOF	.....	Flugzeitmassenspektrometer (engl. Time of Flight)
<i>U</i>	.....	Umfang
UV	.....	Ultraviolettes Licht
V	.....	Volt
Vis	.....	Sichtbares Licht (engl. Visible Light)
W	.....	Watt
$\delta$	.....	Chemische Verschiebung
$\lambda$	.....	Wellenlänge

# Inhalt

Danksagung .....	I
Abkürzungsverzeichnis .....	II
Abbildungsverzeichnis .....	VI
1. Einleitung .....	1
1.1. Kohlenstoff .....	1
1.2. Graphen und Graphenausschnitte .....	4
1.3. Makrozyklen .....	7
1.3.1. Formtreue Makrozyklen .....	7
1.4. Molekulare Speichenräder .....	14
1.5. Flüssigkristalle .....	17
1.6. Oligofluorene .....	19
1.7. Amphiphilie .....	21
1.8. <i>Langmuir-Blodgett</i> -Schichten .....	22
1.9. $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und Aggregation .....	23
2. Vorarbeiten .....	26
2.1. Phenylen-basierte MSWs .....	26
2.2. MSWs mit geringerer Symmetrie .....	28
2.3. Pyridyl-funktionalisierte MSWs .....	31
2.4. Vergrößerung der MSWs .....	32
2.4.1. Kleinstmögliche Vergrößerung .....	32
2.4.2. Vergrößerung über symmetrischen Hantelbaustein .....	33
2.5. Alternative Syntheseroute der Fluoren-Speiche .....	35
3. Zielsetzung .....	37
4. Pyridyl-funktionalisierte MSWs .....	41
4.1. Synthese der Speiche 3 .....	42
4.2. Synthese der Pyryliumsalze 4, 6 und 9 .....	43
4.3. Synthese der Hantelbausteine 17 und 18 .....	45
4.4. Synthese der offenen Vorläufer 19 und 20 .....	49
4.5. Synthese der Speichenräder 21 und 22 .....	54
4.6. Charakterisierung der Speichenräder und Unterscheidung der Isomere a und b .....	56
4.7. Charakterisierung der Isomere mittels STM .....	58
4.8. Untersuchung konzentrationsabhängiger Aggregation mittels NMR .....	61
4.9. Weitere Charakterisierung .....	63
4.10. Alkylierung der MSWs .....	65
5. Fluoren-basiertes MSW 39 .....	67
5.1. Synthese der Speiche 33 .....	68
5.2. Synthese des Pyryliumsalzes 34 .....	70
5.3. Synthese des Hantelbausteins 37 .....	71

5.4.	Synthese des offenen Vorläufers 38 .....	74
5.5.	Synthese des Speichenrads 39 .....	77
5.6.	Theoretische Berechnung der dreidimensionalen Struktur.....	80
6.	Vergrößerung des Fluoren-basierten MSWs .....	81
6.1.	Synthese der Speiche 46.....	82
6.2.	Synthese des Ankerbausteins 47 .....	84
6.3.	Synthese des Hantelbausteins 48.....	84
6.4.	Synthese des offenen Vorläufers 49 .....	85
6.5.	Synthese des Speichenrads 50 .....	88
6.6.	Charakterisierung mittels STM .....	90
6.7.	Weitere Charakterisierung.....	91
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	94
8.	Experimenteller Teil.....	98
8.1.	Allgemeines.....	98
8.2.	Geräte und Methoden .....	98
8.3.	Synthese.....	102
9.	Literaturverzeichnis.....	143
10.	Anhang .....	148

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Einheitszelle der Kristallstruktur von Diamant mit $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen im Kugel-Stab-Modell. <sup>[4]</sup> .....	1
<b>Abbildung 2:</b> Einheitszelle der Kristallstruktur von Graphit mit Multilagenn von $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen im Kugel-Stab-Modell. <sup>[4]</sup> .....	2
<b>Abbildung 3:</b> Fulleren $C_{60}$ aus $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen.....	2
<b>Abbildung 4:</b> Kohlenstoff Nanoröhre aus $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit 1D-Ausdehnung. <sup>[10]</sup> .....	2
<b>Abbildung 5:</b> Struktur von Graphen ( <b>A</b> ) und postulierte Graphinstrukturen durch Einführung von Alkineinheiten in die bekannte Graphenstruktur ( <b>B-E</b> ). <sup>[11]</sup> .....	3
<b>Abbildung 6:</b> Synthetisch zugängliche Graphinausschnitte. <sup>[12,13]</sup> .....	3
<b>Abbildung 7:</b> Struktur von Graphen ( <b>A</b> ) und Strukturvorschlag verschiedener Graphine ( $\alpha$ -Graphin ( <b>B</b> ), $\beta$ -Graphin ( <b>C</b> ) und 6,6,12-Graphin (oder $\delta$ -Graphin, <b>D</b> )). <sup>[19,20]</sup> .....	3
<b>Abbildung 8:</b> Synthetisierte $\alpha$ -Graphineinheit nach <i>Cocq et al.</i> <sup>[21]</sup> .....	4
<b>Abbildung 9:</b> [18]Krone-6 (links) und Dibenzo-[18]Krone-6 (rechts) nach <i>Pederson</i> . <sup>[40]</sup> .....	7
<b>Abbildung 10:</b> Schematische Darstellung eines formtreuen Makrozyklus mit Durchmesser <b>d</b> und Umfang <b>U</b> .....	7
<b>Abbildung 11:</b> Schematische Darstellung möglicher Anwendungen formtreuer Makrozyklen mit extraannularer und intraannularer Pyridylgruppe. <sup>[52]</sup> .....	10
<b>Abbildung 12:</b> <i>Endo</i> -Sexypyridin (links) und [15]Krone-5 zur selektiven Koordination an Natriumionen. <sup>[53–55]</sup> .....	10
<b>Abbildung 13:</b> <i>Endo</i> -Pyridyl-funktionalisierte PAMs zur Koordination von Tropylium-Kationen. <sup>[56–58]</sup> .....	11
<b>Abbildung 14:</b> <i>Endo</i> -Pyridyl-funktionalisierte PAMs zur Koordination von $SbCl_5$ (links) und Cu(II) (rechts). <sup>[59,60]</sup> .....	11
<b>Abbildung 15:</b> <i>Exo</i> -Pyridyl-funktionalisierte Makrozyklen und deren Re(I)-Komplexe. <sup>[61]</sup> .....	12
<b>Abbildung 16:</b> Synthese von Pyridyl-funktionalisierten Iodaromaten über die Verwendung von Perylumsalzen. <sup>[52,62]</sup> .....	12
<b>Abbildung 17:</b> <i>Exo</i> -Pyridyl-funktionalisierter Makrozyklus von <i>N. Shabelina</i> und Quaternisierung der Pyridylgruppen mit Iodethan. <sup>[52,64]</sup> .....	13
<b>Abbildung 18:</b> Makrozyklus mit intraannularer und extraannularer Pyridyl-Funktionalisierung von <i>N. Shabelina</i> und Quaternisierung der Pyridine mit Iodethan. <sup>[52]</sup> .....	14
<b>Abbildung 19:</b> Makrozyklen mit kollabierendem Rückgrat auf der HOPG-Oberfläche. <sup>[65]</sup> .....	14
<b>Abbildung 20:</b> Schematische Darstellung der Synthese von Phenylen-Acetylen-MSWs.....	15
<b>Abbildung 21:</b> Phenylen-Acetylen-MSW von <i>D. Mössinger</i> mit farblicher Unterteilung in Radkranz (blau), Speichen (grün) und Nabe (gelb). <sup>[67]</sup> .....	15
<b>Abbildung 22:</b> Schematische Darstellung der Synthese von Phenylen-basierten MSWs. <sup>[71]</sup> .....	16

<b>Abbildung 23:</b> Eines der ersten phenylbasierten MSWs von <i>C. Sterzenbach</i> und <i>A. Idelson</i> . <sup>[71]</sup> .....	16
<b>Abbildung 24:</b> Schematische Darstellung der Synthese von Phenylen-basierten MSWs mit niedrigerer Symmetrie. <sup>[74]</sup> .....	16
<b>Abbildung 25:</b> 1,3,5-Isomer des Ester-funktionalisierten MSWs von <i>T. Schneiders</i> . <sup>[73-75]</sup> .....	17
<b>Abbildung 26:</b> Cholesterylbenzoat.....	17
<b>Abbildung 27:</b> Schematische Darstellung und Beispiel für ein calamitisches (links) und diskotisches (rechts) Misogen.....	18
<b>Abbildung 28:</b> Nemantische Phasen ( <b>a</b> ), diskotisch nemantische Phasen ( <b>b</b> ) und columnar nemantische Phasen ( <b>c</b> ). <sup>[77,78]</sup> .....	18
<b>Abbildung 29:</b> Flüssigkristalliner PAM mit inverser Topologie. <sup>[79,80]</sup> .....	18
<b>Abbildung 30:</b> Alternierende Copolymere auf Fluoren-Basis als blaue Emittmaterialien. <sup>[81]</sup> .....	19
<b>Abbildung 31:</b> Polyfluorene mit verschiedenen Endgruppen zur Anpassung der optischen Eigenschaften. <sup>[86]</sup> .....	19
<b>Abbildung 32:</b> Fluoren-Sterne mit variierender Länge der Oligofluorene. <sup>[89]</sup> .....	20
<b>Abbildung 33:</b> Fluoren-Stern mit Pyridin ( <b>A-C</b> )-, Diphenylamin( <b>D</b> )- und Carbazol( <b>E</b> )-Endgruppen. <sup>[90,91]</sup> .....	20
<b>Abbildung 34:</b> Laurylethersulfat (links) und Laurylsulfat (rechts), hydrophiler Teil in rot, lipophiler Teil in schwarz. ....	21
<b>Abbildung 35:</b> Beispiele für anionische ( <b>a, b</b> ), kationische ( <b>c</b> ), nichtionische ( <b>d</b> ) und amphotere Tenside ( <b>e</b> ). ....	21
<b>Abbildung 36:</b> Aggregation von Tensiden in 0D (sphärische Mizellen), 1D (zylindrisch) und 2D (Doppelschichten). <sup>[92]</sup> .....	21
<b>Abbildung 37:</b> Schematische Darstellung des Aufbaus von Liposomen mit doppelschichtiger Zellwand. <sup>[97]</sup> .....	22
<b>Abbildung 38:</b> Schematische Darstellung zur Generierung von <i>Langmuir-Blodgett</i> -Schichten. <sup>[103]</sup> ...	23
<b>Abbildung 39:</b> Elektronenpotential Oberfläche von Benzol (links) und Hexafluorbenzol (rechts), -60 (rot) bis +50 (blau) kcal/mol. <sup>[105]</sup> .....	23
<b>Abbildung 40:</b> Verschiedene Anordnungen von Aromaten und daraus resultierende Wechselwirkungen. (von links nach rechts) Gestapelt, inverse Polarität, parallel versetzt und T-förmig. <sup>[106]</sup> .....	24
<b>Abbildung 41:</b> Bis( $\eta^6$ -benzol)chrom(0) Strukturformel (links) und 3D-Modell (rechts). <sup>[109]</sup> .....	25
<b>Abbildung 42:</b> Schematische Darstellung der Synthese eines Phenylen-basierten MSWs. <sup>[74]</sup> .....	26
<b>Abbildung 43:</b> Phenylen MSWs <b>I</b> und <b>II</b> mit Dendronen, <b>III</b> mit Alkoxyketten am Radkranz von <i>A. Idelson</i> und <i>C. Sterzenbach</i> . ....	26
<b>Abbildung 44:</b> STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von <b>I</b> , <b>II</b> und <b>III</b> an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von <b>I</b> ( <b>a</b> ), <b>II</b> ( <b>b</b> ) und <b>III</b> ( <b>c</b> ) in Oktansäure und supramolekulare Modelle von <b>I</b> ( <b>a</b> ), <b>II</b> ( <b>b</b> ) und <b>III</b> ( <b>c</b> ). <sup>[74,75]</sup> .....	27

<b>Abbildung 45:</b> Schematische Darstellung der Synthese eines Phenylen-basierten MSWs mit geringerer Symmetrie. <sup>[74]</sup> .....	28
<b>Abbildung 46:</b> 1,3,5-Isomer (links) und 1,2,4-Isomer (rechts) der MSWs <b>IV</b> und <b>V</b> von <i>T. Schneiders</i> . <sup>[74,73]</sup> .....	28
<b>Abbildung 47:</b> STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von <b>IVa</b> und <b>Va</b> an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von <b>IVa</b> ( <b>a</b> ) und <b>Va</b> ( <b>c</b> ) in Oktansäure und supramolekulare Modelle ( <b>b</b> , <b>d</b> ). <sup>[74]</sup> .....	29
<b>Abbildung 48:</b> STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von <b>IVb</b> und <b>Vb</b> an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von <b>IVb</b> ( <b>a</b> ) und <b>Vb</b> ( <b>c</b> ) in Oktansäure und supramolekulare Modelle ( <b>b</b> , <b>d</b> ). .....	30
<b>Abbildung 49:</b> Vergrößertes Phenylen-basiertes MSW mit einer Speichenlänge von drei Phenyleneinheiten von <i>C. Sterzenbach</i> . .....	33
<b>Abbildung 50:</b> Vergrößertes Phenylen-basiertes MSW mit einer Speichenlänge von vier Phenyleneinheiten von <i>C. Sterzenbach</i> . .....	34
<b>Abbildung 51:</b> Vergrößerung mit löslichkeitsfördernden Gruppen in der Speiche von <i>P. Krämer</i> . <sup>[115]</sup> .....	35
<b>Abbildung 52:</b> Pyridyl-funktionalisiertes Phenylen-Acetylen-MSW von <i>J. Rath</i> . <sup>[116]</sup> .....	31
<b>Abbildung 53:</b> Zielmolekül für die Synthese eines Pyridyl-funktionalisierten Phenylen MSWs von <i>J. Rath</i> . <sup>[116]</sup> .....	32
<b>Abbildung 54:</b> Zielstruktur des 1,3,5-Isomers des Pyridyl-funktionalisierten MSWs. ....	37
<b>Abbildung 55:</b> Induzierte Dipole des 1,3,5- (links) und 1,2,4-Isomers (rechts), schematische Darstellung. ....	38
<b>Abbildung 56:</b> Variation der Pyridylgruppe zur optimierten Vororientierung für die 2D-Vernetzung. ....	38
<b>Abbildung 57:</b> Zielstruktur des Fluoren-basierten MSWs. ....	39
<b>Abbildung 58:</b> Zielstruktur des vergrößerten Fluoren-basierten MSWs. ....	40
<b>Abbildung 59:</b> Pyridyl-funktionalisierte Speichenräder <b>21</b> ( <b>a</b> und <b>b</b> ) und <b>22</b> ( <b>a</b> und <b>b</b> ). ....	41
<b>Abbildung 60:</b> Ankerbausteine <b>14</b> , <b>15</b> und <b>16</b> . ....	45
<b>Abbildung 61:</b> <b>18</b> (links) und <i>Glaser</i> -Produkt von <b>14</b> (Nebenprodukt, rechts). ....	49
<b>Abbildung 62:</b> GPC-Elugramm der Trimerisierungsreaktion von <b>17</b> zu <b>19</b> nach 6 h (durchgehend) und 24 h (unterbrochen). ....	51
<b>Abbildung 63:</b> GPC-Elugramm der Trimerisierungsreaktion von <b>18</b> zu <b>20</b> nach 6 h (durchgehend) und 24 h (unterbrochen). ....	52
<b>Abbildung 64:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektren des Hantelbausteins <b>17</b> ( <b>1</b> ) und den offenen Vorläufern <b>19a</b> ( <b>2</b> ) und <b>19b</b> ( <b>3</b> ) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bei RT. ....	53
<b>Abbildung 65:</b> MALDI-TOF-Massenspektren der offenen Vorläufer <b>19a</b> und <b>19b</b> . ....	54
<b>Abbildung 66:</b> MALDI-TOF-Massenspektren der MSWs <b>21a</b> (links) und <b>21b</b> (rechts). ....	56

<b>Abbildung 67:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektren der MSWs <b>21a</b> ( <b>2</b> ) und <b>21b</b> ( <b>1</b> ) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bei RT. Zur besseren Übersicht wurden die Bereiche, in denen sich keine Signale befinden, entfernt. ....	57
<b>Abbildung 68:</b> Dipolmoment der Speichenräder <b>21a</b> und <b>21b</b> . ....	58
<b>Abbildung 69:</b> a) STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von <b>21a</b> an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer c=10 <sup>-6</sup> M Lösung von <b>21a</b> in PHO, getempert bei 80 °C für 20 s, Bildgröße 26.1x26.1 nm <sup>2</sup> , V <sub>s</sub> =-1.07 V, I <sub>t</sub> =22 pA; b) supramolekulares Modell, a = b = 8.2 ± 0.2) nm, γ(a,b) = (60 ± 2) °. ....	58
<b>Abbildung 70:</b> STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von <b>21a</b> an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer c=10 <sup>-6</sup> M Lösung von <b>21a</b> in PHO, getempert bei 80 °C für 20 s, Bildgröße 18.3x18.3 nm <sup>2</sup> , V <sub>s</sub> =-1.06 V, I <sub>t</sub> =30 pA, unkalibriert. ....	59
<b>Abbildung 71:</b> STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von <b>21b</b> an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer c=10 <sup>-6</sup> M Lösung von <b>21b</b> in PHO, getempert bei 80 °C für 20 s, Bildgröße 32.3x32.3 nm <sup>2</sup> , V <sub>s</sub> =-0.60 V, I <sub>t</sub> =38 pA, unkalibriert. ....	60
<b>Abbildung 72:</b> STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von <b>22a</b> an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer c=10 <sup>-6</sup> M Lösung von <b>22a</b> in PHO, getempert bei 80 °C für 20 s, Bildgröße 29.3x29.3 nm <sup>2</sup> , V <sub>s</sub> =-1.54 V, I <sub>t</sub> =6 pA, unkalibriert. ....	60
<b>Abbildung 73:</b> STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von <b>22b</b> an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer c=10 <sup>-5</sup> M Lösung von <b>22b</b> in PHO, getempert bei 80 °C für 20 s, Bildgröße 38.0x38.0 nm <sup>2</sup> , V <sub>s</sub> =-1.49 V, I <sub>t</sub> =4 pA, unkalibriert. ....	61
<b>Abbildung 74:</b> <sup>1</sup> H-NMR Spektren von <b>21a</b> bei c = 0.125 mg/mL ( <b>1</b> ), c = 0.25 mg/mL ( <b>2</b> ), c = 0.5 mg/mL ( <b>3</b> ) und c = 1.0 mg/mL ( <b>4</b> ) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bei 298 K. ....	62
<b>Abbildung 75:</b> <sup>1</sup> H-NMR Spektren von <b>22a</b> bei c = 0.125 mg/mL ( <b>1</b> ), c = 0.25 mg/mL ( <b>2</b> ), c = 0.5 mg/mL ( <b>3</b> ) und c = 1.0 mg/mL ( <b>4</b> ) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bei 298 K. ....	62
<b>Abbildung 76:</b> Absorptionsspektren von <b>21a</b> (schwarz), <b>21b</b> (rot), <b>22a</b> (blau) und <b>22b</b> (grün) in DCM bei RT. ....	63
<b>Abbildung 77:</b> Fluoreszenzspektren von <b>21a</b> (schwarz), <b>21b</b> (rot), <b>22a</b> (blau) und <b>22b</b> (grün) in DCM bei RT. ....	64
<b>Abbildung 78:</b> Thermische Untersuchung von <b>21a</b> (oben) und <b>21b</b> (unten) mittels Polarisationsmikroskop. Aufnahme bei 65 °C (links) und 250 °C (rechts). ....	64
<b>Abbildung 79:</b> Alkyliertes MSW (rot = polarer Teil, schwarz = unpolarer Teil). ....	65
<b>Abbildung 80:</b> NMR-Spektren von 4-Methoxybenzylbromid ( <b>4</b> ), Benzylbromid ( <b>3</b> ), 4-tert-Butylpyridin ( <b>2</b> ) und der Reaktionskontrolle ( <b>1</b> ) in MeCN-d <sub>3</sub> bei RT. ....	66
<b>Abbildung 81:</b> Fluoren-basiertes MSW <b>39</b> . ....	67
<b>Abbildung 82:</b> Hantelbaustein <b>37</b> mit Fluoren-basierter Speiche. ....	71
<b>Abbildung 83:</b> GPC-Elugramm der Trimerisierungsreaktion von <b>37</b> zu <b>38</b> nach 4 h (durchgehend) und 22 h (unterbrochen). ....	74

<b>Abbildung 84:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektren des Hantelbausteins <b>37</b> (2) und des offenen Vorläufers <b>38</b> (1) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bei RT. Zur besseren Übersicht wurden die Bereiche, in denen sich keine Signale befinden, entfernt. ....	75
<b>Abbildung 85:</b> <sup>13</sup> C-NMR-Spektren des Hantelbausteins <b>37</b> (2) und des offenen Vorläufers <b>38</b> (1) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bei RT. ....	75
<b>Abbildung 86:</b> MALDI-TOF-Massenspektrum des offenen Vorläufers <b>38</b> . ....	76
<b>Abbildung 87:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektren des offenen Vorläufers <b>38</b> (2) und des MSWs <b>39</b> (1) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bei RT. Zur besseren Übersicht wurden die Bereiche, in denen sich keine Signale befinden, entfernt. ....	78
<b>Abbildung 88:</b> <sup>13</sup> C-NMR-Spektren des offenen Vorläufers <b>38</b> (2) und des MSWs <b>39</b> (1) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bei RT. Zur besseren Übersicht wurden die Bereiche, in denen sich keine Signale befinden, entfernt. ....	79
<b>Abbildung 89:</b> MALDI-TOF-Massenspektrum des MSWs <b>39</b> . ....	79
<b>Abbildung 90:</b> Kugel-Stab-Modell der quantenchemischen Berechnung der 3D-Struktur von <b>39</b> . Rechnung durchgeführt von <i>P. Pracht</i> . ....	80
<b>Abbildung 91:</b> Vergrößertes Fluoren-basiertes Speichenrad <b>50</b> . ....	81
<b>Abbildung 92:</b> GPC-Elugram der Trimerisierungsreaktion von <b>48</b> zu <b>49</b> nach 24 h. ....	85
<b>Abbildung 93:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektren des Hantelbausteins <b>48</b> (2) und des offenen Vorläufers <b>49</b> (1) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bei RT. Zur besseren Übersicht wurden die Bereiche, in denen sich keine Signale befinden, entfernt. ....	86
<b>Abbildung 94:</b> <sup>13</sup> C-NMR-Spektren des Hantelbausteins <b>48</b> (2) und des offenen Vorläufers <b>49</b> (1) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bei RT. ....	86
<b>Abbildung 95:</b> MALDI-TOF-Massenspektrum des offenen Vorläufers <b>49</b> . ....	87
<b>Abbildung 96:</b> GPC-Elugram der <i>Yamamoto</i> -Kupplung von <b>49</b> zu <b>50</b> . Lösung des Rohprodukts nach Filtersäule mit einem Lösungsmittelvolumen $V = 500$ mL (unterbrochen) und $V = 3$ L (durchgehend). ....	89
<b>Abbildung 97:</b> MALDI-TOF-Massenspektrum des MSWs <b>50</b> . ....	90
<b>Abbildung 98:</b> a) STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von <b>50</b> an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer $c = 3 \cdot 10^{-6}$ M Lösung von <b>51</b> in PHO, getempert bei 80 °C für 20 s, Bildgröße 17x17 nm <sup>2</sup> , $V_s = -2.0$ V, $I_t = 35$ pA; b). supramolekulares Modell, $a = (5.3 \pm 0.2)$ nm, $b = (4.9 \pm 0.2)$ nm, $\gamma(a,b) = (59 \pm 2)^\circ$ , die an den Fluoren-Einheiten lokalisierten C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -Ketten zeigen in die Volumenphase und sind zur Übersichtlichkeit nicht im Modell dargestellt. ....	90
<b>Abbildung 99:</b> Absorptionsspektren von <b>39</b> (schwarz) und <b>50</b> (rot) in DCM bei RT. ....	91
<b>Abbildung 100:</b> Fluoreszenzspektren von <b>39</b> (schwarz) und <b>50</b> (rot) in DCM bei RT. ....	92
<b>Abbildung 101:</b> Thermische Untersuchung von <b>39</b> (oben) und <b>50</b> (unten) mittels Polarisationsmikroskop. Aufnahme bei 110 °C (links) und 250 °C (rechts). ....	92
<b>Abbildung 102:</b> Dicarbonsäure für Mischungsexperimente mit <b>21a</b> auf der HOPG-Oberfläche. ....	94
<b>Abbildung 103:</b> Supramolekulares Modell der Interkalation von <b>21a</b> mit der Dicarbonsäure. ....	95
<b>Abbildung 104:</b> Fluoren-basiertes MSW mit Hexadekylketten. ....	95



<b>Abbildung 105:</b> Vergrößertes Fluoren-basiertes MSW mit Hexadekylketten. ....	96
<b>Abbildung 106:</b> Fluoren-basiertes MSW mit Pyridyl-Funktionalisierung.....	97
<b>Abbildung 107:</b> Hexa- <i>N</i> -alkylpyridinium Fluoren-basiertes MSW.....	97
<b>Schema 1:</b> Synthese einer Grapheneinheit über DPP mittels <i>Diels-Alder</i> -Reaktion und Cyclotrimerisierung mit anschließender <i>Scholl</i> -Reaktion. <sup>[22]</sup> .....	5
<b>Schema 2:</b> Synthese eines Graphen-Nanobandes über <i>Diels-Alder</i> -Polymerisation und anschließender <i>Scholl</i> -Reaktion. <sup>[36]</sup> .....	6
<b>Schema 3:</b> Synthese eines linearen Graphen-Nanobandes mittels <i>Suzuki</i> -Polymerisation und anschließender <i>Scholl</i> -Reaktion. <sup>[37]</sup> .....	6
<b>Schema 4:</b> Frühe Synthese eines Phenylen-Acetylen-Makrozyklus nach <i>Staab et al.</i> <sup>[43]</sup> .....	7
<b>Schema 5:</b> Synthese eines PAMs nach <i>Moore et al.</i> über einen unsymmetrisch substituierten offenen Vorläufer. <sup>[44]</sup> .....	8
<b>Schema 6:</b> Synthese eines PAMs nach <i>Höger et al.</i> über die Kupplung zweier Halbringe. <sup>[47,48]</sup> .....	8
<b>Schema 7:</b> Kovalent templatvermittelte Synthese eines Makrozyklus. <sup>[50]</sup> .....	9
<b>Schema 8:</b> Synthese von Pyridyl-funktionalisierten Iodaromaten über die Verwendung von Piryliumsalzen mit einer Pyridylgruppe. <sup>[53]</sup> .....	13
<b>Schema 9:</b> Geplante Syntheseroute für eine Fluoren-Speiche von <i>P. Krämer</i> . <sup>[117]</sup> .....	35
<b>Schema 10:</b> Vorgeschlagener Mechanismus für die Pd-katalysierte Ag-vermittelte $\alpha$ -Arylierung von Essigsäure. <sup>[118]</sup> .....	36
<b>Schema 11:</b> Quaternisierung des Stickstoffatoms der Pyridylgruppe. ....	38
<b>Schema 12:</b> 2D-Vernetzung durch Koordination zweier Pyridylgruppen an Übergangsmetalle. ....	38
<b>Schema 13:</b> a) Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O/Toluol, 40 h, 82 °C, b) ICl, DCM, RT, 2 h, c) NaOMe, MeOH, RT, 2 h.....	42
<b>Schema 14:</b> d) BF <sub>3</sub> •OEt <sub>2</sub> , Dichlorethan, 80 °C, 3 h.....	43
<b>Schema 15:</b> Mechanismus der Direktsynthese von Piryliumsalz <b>4</b> aus 4-Bromacetophenon und <i>p</i> -Anisaldehyd. <sup>[119]</sup> .....	43
<b>Schema 16:</b> e) NaOH, MeOH, RT, 30 min, f) BF <sub>3</sub> •OEt <sub>2</sub> , Chalkon, Dichlorethan, reflux, 3 h.....	44
<b>Schema 17:</b> g) Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Dioxan, H <sub>2</sub> O, Reflux, 24 h.....	44
<b>Schema 18:</b> h) Bz <sub>2</sub> O, 160 °C, 3 h. ....	45
<b>Schema 19:</b> Mechanismus der <i>Zimmermann-Fischer</i> -Kondensation von <b>3</b> mit <b>4</b> zu <b>10</b> . <sup>[119]</sup> .....	46
<b>Schema 20:</b> Nebenreaktion bei der Verwendung von Essigsäureanhydrid. ....	46
<b>Schema 21:</b> i) BBr <sub>3</sub> , DCM, RT, 18 h, j) 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzylchlorid, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Aceton, reflux, 18 h. ....	46
<b>Schema 22:</b> k) CPDMS-Acetylen, Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PPh <sub>3</sub> , CuI, THF/Piperidin, RT, 2 h, l) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , THF/MeOH, RT, 18 h. ....	47
<b>Schema 23:</b> m) Bz <sub>2</sub> O, 160 °C, 3 h, n) Ac <sub>2</sub> O, reflux, 3 h. ....	48

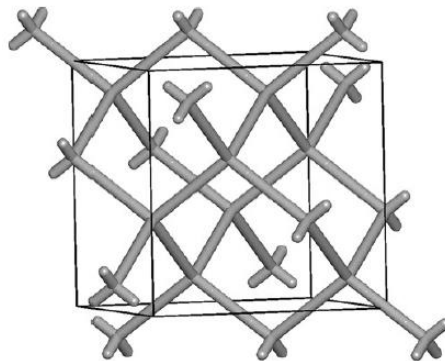
<b>Schema 24:</b> o) Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PPh <sub>3</sub> , CuI, THF/Piperidin, RT, 2 h.....	48
<b>Schema 25:</b> p) Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PPh <sub>3</sub> , CuI, THF/Piperidin, RT, 2 h.....	49
<b>Schema 26:</b> Vereinfachter Mechanismus der Cyclotrimerisierung unsymmetrisch substituierter Alkine. <sup>[124]</sup> .....	50
<b>Schema 27:</b> q) Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> , Toluol, reflux, 18 h.....	50
<b>Schema 28:</b> r) Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> , Toluol, reflux, 18 h.....	51
<b>Schema 29:</b> s) Ni(COD) <sub>2</sub> , BiPy, THF/COD, 120 °C, 300 W, 12 min.....	54
<b>Schema 30:</b> s) Ni(COD) <sub>2</sub> , BiPy, THF/COD, 120 °C, 300 W, 12 min.....	55
<b>Schema 31:</b> Testsystem zur Quaternisierung der Pyridylgruppe.....	65
<b>Schema 32:</b> a) I <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> IO <sub>6</sub> , HOAc, H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , b) KO <sup>t</sup> Bu, C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br, DMF, c) Zn, Bromessigsäure- <i>tert</i> -butylester, P( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> , Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> , 40 °C, 18 h.....	68
<b>Schema 33:</b> Mechanistische Betrachtung der einfachen und doppelten Umsetzung von <b>24</b> in einer Pd(0)-katalysierten Kreuzkupplung, R=C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> . <sup>[114](angepasst)</sup> .....	69
<b>Schema 34:</b> d) <i>n</i> -BuLi, THF, -78 °C, TMSCl, RT, 18 h, e) Zn, Bromessigsäure- <i>tert</i> -butylester, P( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> , Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> , 40 °C, 18 h.....	69
<b>Schema 35:</b> f) Br <sub>2</sub> , FeCl <sub>3</sub> , CHCl <sub>3</sub> , RT, 3 h, g) KOH, Bu <sub>4</sub> NBr, C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br, Aceton, Wasser, reflux, 18 h, h) <i>n</i> -BuLi, THF, -78 °C, TMSCl, RT, 18 h i) Zn, Bromessigsäure- <i>tert</i> -butylester, P( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> , Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> , 80 °C, 18 h.....	70
<b>Schema 36:</b> j) ICl, DCM, RT, 2 h, k) NaOMe, MeOH, RT, 2 h.....	70
<b>Schema 37:</b> m) BF <sub>3</sub> •OEt <sub>2</sub> , Dichlorethan, 80 °C, 3 h.....	70
<b>Schema 38:</b> n) Anhydrid, 150 °C, 4 h.....	71
<b>Schema 39:</b> o) TMS-Acetylen, Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , CuI, THF, DBU, Wasser, RT, 18 h.....	72
<b>Schema 40:</b> p) CPDMS-Acetylen, Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PPh <sub>3</sub> , CuI, THF, Piperidin, RT, 18 h.....	73
<b>Schema 41:</b> q) Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , CuI, Bu <sub>4</sub> NF, THF, Piperidin, RT, 18 h.....	73
<b>Schema 42:</b> r) Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> , Toluol, reflux, 22 h.....	74
<b>Schema 43:</b> s) Ni(COD) <sub>2</sub> , BiPy, THF/COD, 120 °C, 300 W, 12 min.....	77
<b>Schema 44:</b> a) 4-TMS-Phenylboronsäure, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Toluol/EtOH, 70 °C, 18 h, b) ICl, DCM, 2 h, RT, c) Zn, Bromessigsäure- <i>tert</i> -butylester, P( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> , Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> , 80 °C, 18 h.....	82
<b>Schema 45:</b> d) Methyl 2-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]acetat, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Toluol/EtOH, 70 °C, 18 h; e) ICl, DCM, RT, 2 h; f) LiOH•H <sub>2</sub> O, THF/H <sub>2</sub> O, 50 °C, 2 h; g) NaOMe, MeOH, RT, 1 h.....	83
<b>Schema 46:</b> h) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 150 °C, 4 h.....	84
<b>Schema 47:</b> i) Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Toluol/H <sub>2</sub> O, 50 °C, 4 d.....	84
<b>Schema 48:</b> j) Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> , Toluol, reflux, 22 h.....	85
<b>Schema 49:</b> k) Ni(COD) <sub>2</sub> , BiPy, THF/COD, 120 °C, 300 W, 12 min.....	88

# 1. Einleitung

## 1.1. Kohlenstoff

Das Element Kohlenstoff bildet die Basis für alle Verbindungen, die das Leben auf dieser Erde ermöglichen. Doch auch eine große Bandbreite an synthetischen Verbindungen, die eine große Rolle im Alltag spielen, basieren auf Kohlenstoff. Durch seine Fähigkeit, bis zu vier Bindungen mit weiteren Kohlenstoffatomen oder anderen Elementen einzugehen, und dabei verschiedene Geometrien zu bilden, können unterschiedliche Eigenschaften und damit Anwendungsbereiche erhalten werden. Verbindungen, die ausschließlich aus Kohlenstoff bestehen, werden als Allotrope bezeichnet. Diese unterscheiden sich durch unterschiedliche Hybridisierung und Konnektivität der einzelnen Kohlenstoffatome, was großen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindung hat.

Diamant ist aus  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut. Jedes Atom bildet vier  $\sigma$ -Bindungen aus und wird so tetraedrisch von vier weiteren Atomen umgeben, was in einem Kristall mit dreidimensionaler Ausdehnung resultiert.<sup>[1,2]</sup> Dies sorgt dafür, dass Diamant mit einer Mohshärte von 10 eine der härtesten natürlichen Substanzen ist. Daher wird synthetischer Diamant in Bohrköpfen sowie Skalpellen in anspruchsvollen Anwendungsbereichen eingesetzt. Zudem übersteigt dessen Wärmeleitfähigkeit die von Kupfer um ein vier bis fünffaches. Synthetischer Diamant kann deshalb als Wärmeleiter verwendet werden, wenn eine hohe Wärmeentwicklung vorliegt. Außerdem isoliert Diamant den elektrischen Strom.<sup>[3]</sup>

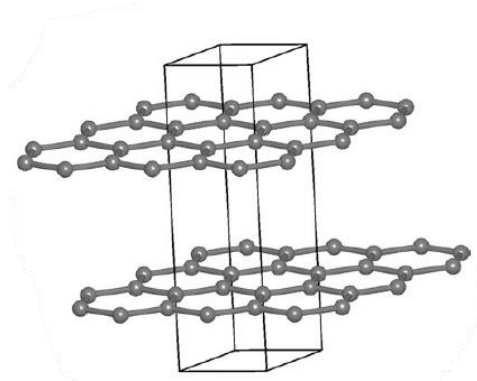


**Abbildung 1:** Einheitszelle der Kristallstruktur von Diamant mit  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen im Kugel-Stab-Modell.<sup>[4]</sup>

Graphen hingegen besteht aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, wobei jedes Atom trigonal planar von drei weiteren umgeben ist. Dies wird aus drei  $\sigma$ -Bindungen und einer  $\pi$ -Bindung aufgebaut. Da die p-Orbitale parallel zueinander ausgerichtet sind und die  $\pi$ -Bindungen daher in einer Ebene liegen, sind die  $\pi$ -Elektronen delokalisiert. Aus diesem Bindungsmuster resultiert eine Ausdehnung in zwei Dimensionen. Durch die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen besitzt Graphen im Gegensatz zu Diamant eine hohe elektrische Leitfähigkeit, was Graphen sehr interessant für die Anwendung in elektronischen Bauelementen macht.<sup>[5,6]</sup>

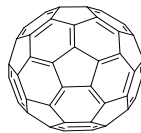
## Einleitung

Graphit besteht aus Graphen-Multilagen.<sup>[7]</sup> Da diese Lagen durch nicht-kovalente Wechselwirkungen der  $\pi$ -Elektronen miteinander verbunden sind, ist es leicht möglich, diese durch mechanische oder chemische Methoden voneinander zu trennen.



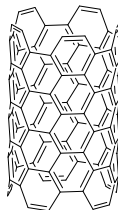
**Abbildung 2:** Einheitszelle der Kristallstruktur von Graphit mit Multilagen von  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen im Kugel-Stab-Modell.<sup>[4]</sup>

Fullerene sind ebenfalls aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut. Im Gegensatz zu Graphen bilden diese jedoch eine abgeschlossene Sphäre und weisen daher in keiner Dimension unendliche Ausdehnung auf. Da es sich dabei um sphärisch abgeschlossene Moleküle handelt und diese daher keine freien Bindungsstellen an der Oberfläche besitzen, die beispielsweise mit Luftsauerstoff reagieren, sind Fullerene die einzigen reinen Kohlenstoffverbindungen. Das am meisten erforschte und verwendete Fulleren ist  $C_{60}$ , bestehend aus zwölf pentagonalen und 20 hexagonalen Flächen.<sup>[8]</sup> Fullerene finden Anwendung in Schmierseifen sowie in organischen Solarzellen.<sup>[9]</sup>



**Abbildung 3:** Fulleren  $C_{60}$  aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen.

Bei Nanotubes handelt es sich um  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome, die eine Röhre bilden und eine Ausdehnung in eine Dimension besitzen. Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften besitzen sie hohes Potential in ihrer Anwendung. Durch ihr geringes Gewicht und ihre hohe Reißfestigkeit können sie in Zukunft als Fasern in anspruchsvollen Szenarien verwendet werden.<sup>[10]</sup>

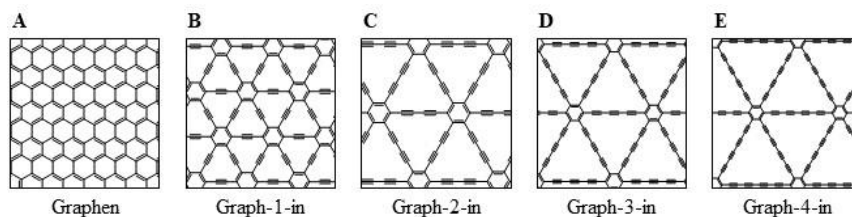


**Abbildung 4:** Kohlenstoff Nanoröhre aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit 1D-Ausdehnung.<sup>[10]</sup>

Mit der Entdeckung dieser Allotrope wuchs das Interesse an der Erforschung weiterer möglicher reiner Kohlenstoffverbindungen. Einen Bereich dieser Allotrope bilden Graphine. Diese bestehen aus  $sp^2$ - und  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Bevor der synthetische Zugang möglich war, gab es bereits theoretische Arbeiten zu dem Thema. Dabei wurden verschiedene Strukturen vorgeschlagen, welche

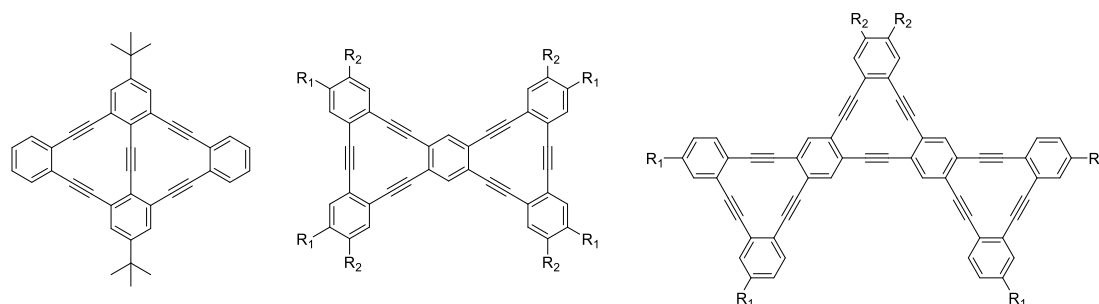
## Einleitung

formal eine Aufweitung der Graphenstruktur durch Einführung von Acetyleneinheiten zwischen die einzelnen Benzoleinheiten darstellen:



**Abbildung 5:** Struktur von Graphen (A) und postulierte Graphinstrukturen durch Einführung von Alkineinheiten in die bekannte Graphenstruktur (B-E).<sup>[11]</sup>

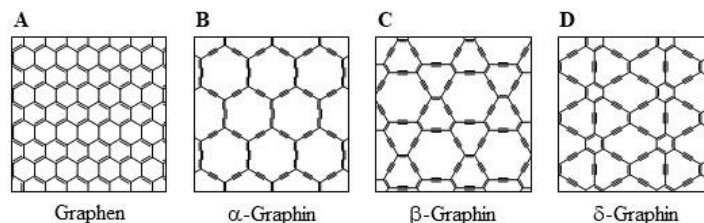
Während Nanomaterialien auf Graphinbasis noch nicht zugänglich sind, konnten jedoch schon Graphinsegmente auf molekularer Ebene dargestellt werden. Dabei lag das Interesse vor allem auf dem Einfluss der Acetyleneinheiten auf die Eigenschaften der Moleküle, wie beispielsweise die optischen Eigenschaften oder die Aromatizität.<sup>[12-14]</sup>



**Abbildung 6:** Synthetisch zugängliche Graphinausschnitte.<sup>[12,13]</sup>

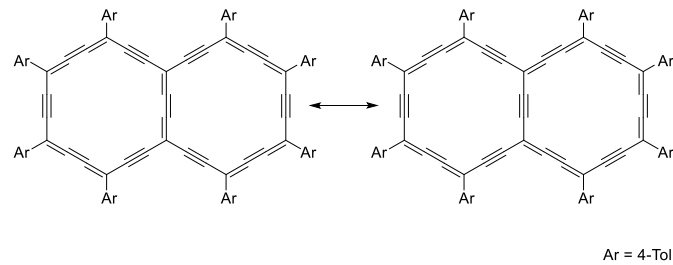
Die Synthese der gezeigten Moleküle basiert auf *Sonogashira*-Kupplungen<sup>[15]</sup> sowie Alkinmetathesen.<sup>[16-18]</sup> Auf diese Weise wurden Graphinausschnitte mit zwei, drei und vier linearen Einheiten aus Aromaten und Acetylenen erhalten. Dabei wurde eine Abnahme der Aromatizität bei Verlängerung der Einheit beobachtet.

Neben den genannten Graphinen gibt es weitere vorgeschlagene Strukturen, die nicht allein aus Benzol- und Acetyleneinheiten aufgebaut sind. Stattdessen beinhalten diese zusätzlich Alkeneinheiten.<sup>[19,20]</sup>



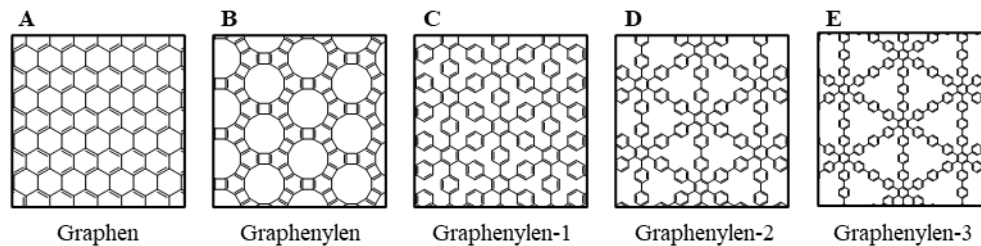
**Abbildung 7:** Struktur von Graphen (A) und Strukturvorschlag verschiedener Graphine ( $\alpha$ -Graphin (B),  $\beta$ -Graphin (C) und 6,6,12-Graphin (oder  $\delta$ -Graphin, D)).<sup>[19,20]</sup>

Auch hier konnten bereits Ausschnitte, wie beispielsweise  $\alpha$ -Graphin, synthetisiert und untersucht werden. Mittels NMR-Untersuchungen sowie quantenchemischer Berechnungen konnte ein aromatischer Charakter nachgewiesen werden. Die so erhaltenen Ergebnisse werden als Hinweis auf die Existenz des  $\alpha$ -Graphin Allotrops angesehen.<sup>[21]</sup>



**Abbildung 8:** Synthetisierte  $\alpha$ -Grapheneinheit nach *Cocq et al.*<sup>[21]</sup>

Die Darstellung von größeren Grapheneinheiten ist bisher noch nicht möglich, bleibt jedoch weiterhin ein Ziel in der Forschung.<sup>[11]</sup>



**Abbildung 9:** Struktur von Graphen (A) und Strukturvorschlag verschiedener Graphenylene (Graphenylen (B), Graphenylen-1 (C), Graphenylen-2 (D) Graphenylen-3 (E)).<sup>[22,23]</sup>

Bei Graphenylene handelt es sich um Kohlenstoffallotrope, die ausschließlich aus  $sp^2$ -hybridisierten Atomen bestehen. Dabei wird die Graphenstruktur entweder durch Kombination von vier- und sechsgliedrigen Ringen (Graphenylen, Abbildung 9 B) oder den Einbau von *p*-Phenyleneinheiten (Graphenylen-1, Graphenylen-2 oder Graphenylen-3, Abbildung 9 C-E) aufgeweitet. Ausschnitte dieser Strukturen auf molekularer Ebene waren für Graphenylen-2 und Graphenylen-3 erfolgreich.<sup>[22–26]</sup> Diese werden als Molekulare Speichenräder (engl. *Molecular Spoked Wheels: MSWs*) bezeichnet (Kapitel 1.4).

## 1.2. Graphen und Graphenausschnitte

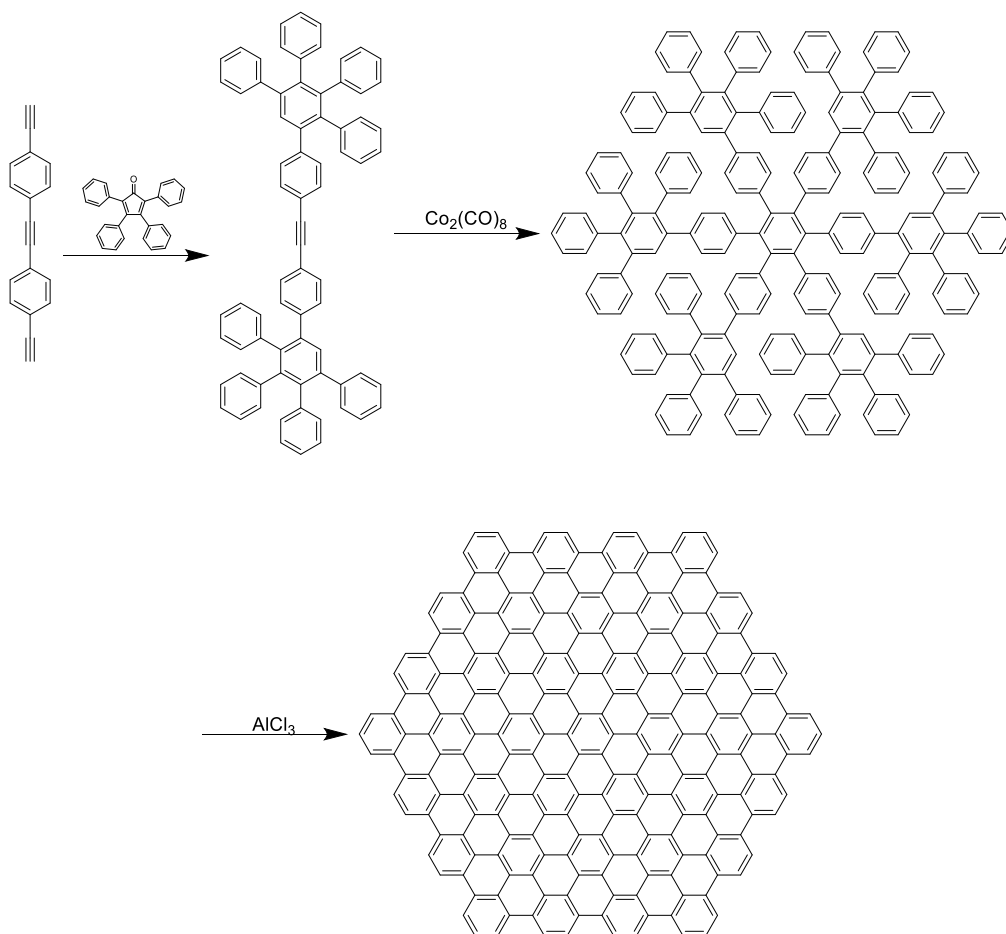
Grapheneinheiten werden nach ihrer Größe in molekulares Graphen (bis zu 5 nm Durchmesser), Nanographen (5 bis 500 nm) und Makrographen (mehr als 500 nm Durchmesser) unterteilt.<sup>[27]</sup> Die Größe der Einheiten hat dabei großen Einfluss auf die Eigenschaften. Graphen kann durch zwei Methoden erhalten werden. Die Top-Down- und die Bottom-Up-Methode.

Bei ersterer werden einzelne Graphen Monolagen von Graphit gespalten. Der einfachste Ansatz ist die mechanische Abtrennung mittels Klebefilm.<sup>[28]</sup> Ein Problem dieser Methode ist die mangelnde Kontrolle der Größe der Graphen Monolagen sowie die Schwierigkeit der Abtrennung vom Trägermaterial. Eine weitere Möglichkeit ist die Reduktion von Graphitoxid. Dabei handelt es sich um einen lösungsbasierten Ansatz zur Graphengewinnung. Dazu wird Graphit in wässriger Suspension mittels chemischer Oxidation zu Graphitoxid umgesetzt. Die durch diesen Vorgang eingeführten Sauerstoffatome sorgen für eine Schwächung der attraktiven Wechselwirkungen der einzelnen Schichten, da diese nach Oxidation stärker solvatisiert sind. Nach Spaltung der Schichten können diese mittels Hydrazin reduziert

## Einleitung

werden, um Graphen zu erhalten. Da Graphen jedoch weniger hydrophil ist, tendieren die Schichten erneut zur Aggregation zu Graphit.<sup>[29,30]</sup> Durch Reduktion im basischen Milieu oder in wasserfreiem Hydrazin kann die Aggregation unterdrückt werden.<sup>[31,32]</sup>

Die Bottom-Up-Methode beruht auf der Synthese großer Moleküle und Materialien ausgehend von kleinen Bausteinen. Durch sequenziellen Aufbau der Vorläufer ist es so möglich, Graphenausschnitte von definierter Größe zu erhalten. Die Synthese basiert häufig auf Pd(0)-katalysierten Kreuzkupplungen,<sup>[15,33]</sup> Co(0)-katalysierter Cyclotrimerisierung<sup>[34]</sup> von Acetylenen und *Diels-Alder*-Reaktion<sup>[35,36]</sup> von Cyclopentadienonen und Acetylenen.<sup>[29]</sup> Um diese Reaktionen zu kombinieren, wird die höhere Reaktivität von terminalen Acetylenen in der *Diels-Alder*-Reaktion ausgenutzt. Auf diese Weise sind dendritische Polyphenylene (DPPs) zugänglich, welche anschließend über eine *Scholl*-Reaktion<sup>[37,38]</sup> zu Graphenausschnitten umgesetzt werden können. Eine Aufreinigung erweist sich aufgrund der geringen Löslichkeit als schwierig. Daher können die vollständig umgesetzten Dehydrierungsprodukte der *Scholl*-Reaktion nicht von unvollständig umgesetzten Nebenprodukten getrennt werden. In optimierten Synthesen wurde mittels Massenspektrometrie jedoch ein hoher Umsatz zu dem molekularen Graphen als Dehydrierungsprodukt nachgewiesen.<sup>[27,39,40]</sup>

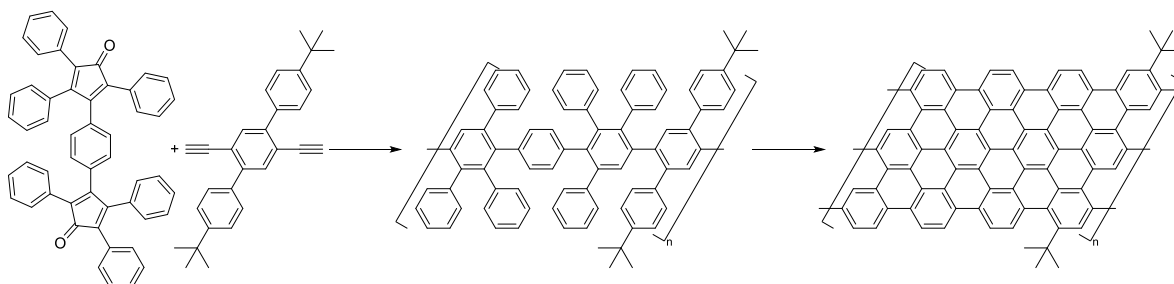


**Schema 1:** Synthese einer Grapheneinheit über DPP mittels *Diels-Alder*-Reaktion und Cyclotrimerisierung mit anschließender *Scholl*-Reaktion.<sup>[27]</sup>

Über den Bottom-Up-Ansatz sind lediglich molekulares Graphen oder kleine Nanographene zugänglich. Die Synthese größerer Graphene birgt einige Probleme. Da größere Vorläufer nötig sind, ist auch deren

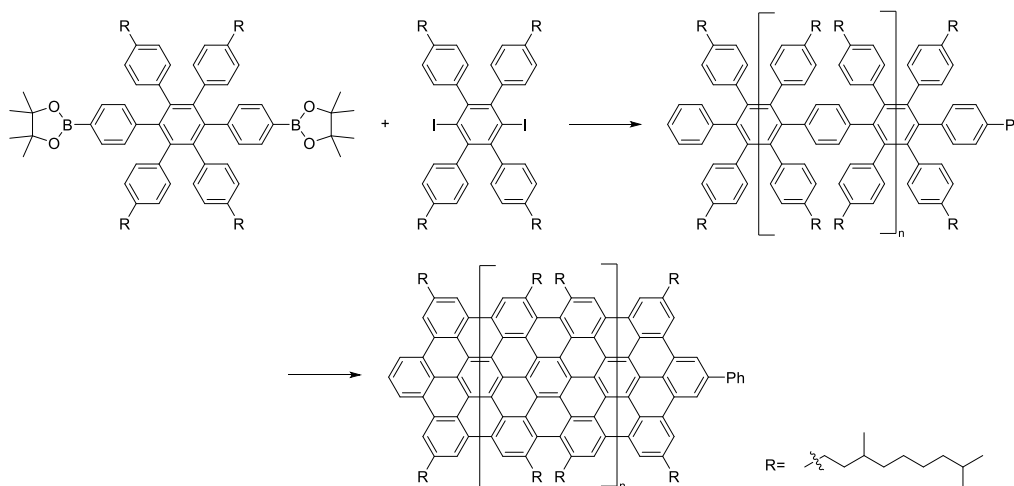
## Einleitung

Synthese aufwändiger und bietet mehr Risiken zu Nebenreaktionen, deren Produkte schwer vom gewünschten Produkt abzutrennen sein können. Außerdem sinkt bei Vergrößerung der Graphene die Löslichkeit stark aufgrund von Aggregation, was die Aufreinigung und Charakterisierung erschwert. Um dies zu verhindern, können löslichkeitsfördernde Alkyl- oder Alkoxyketten eingeführt werden. Ebenfalls von Interesse sind Graphen-Nanobänder. Dabei handelt es sich um Graphene mit definierter Ausdehnung in einer Dimension und formal makroskopischer Ausdehnung in die andere Dimension. Eine der ersten etablierten Syntheserouten basiert auf einer *Diels-Alder*-Polymerisation von 1,4-Bis(2,4,5-triphenylcyclopentadienon-3-yl)benzol und Diethinylterphenyl mit anschließender *Scholl*-Reaktion.<sup>[41]</sup>



**Schema 2:** Synthese eines Graphen-Nanobandes über *Diels-Alder*-Polymerisation und anschließender *Scholl*-Reaktion.<sup>[41]</sup>

Da die Ausrichtung der Monomere zueinander nicht vorgegeben ist, können bei der Polymerisation Richtungsänderungen auftreten. Lineare Nanobänder sind daher mit wachsender Größe immer unwahrscheinlicher. Um diese zu erhalten, kann eine *Suzuki*-Polymerisation mit anschließender *Scholl*-Reaktion durchgeführt werden.<sup>[42]</sup>



**Schema 3:** Synthese eines linearen Graphen-Nanobandes mittels *Suzuki*-Polymerisation und anschließender *Scholl*-Reaktion.<sup>[42]</sup>

Auf diese Weise wurden lineare Nanobänder mit einer Länge von 12 nm erhalten. Analog zur Bottom-Up-Synthese von Graphenen ist auch hier eine Aufreinigung der Nanobänder aufgrund der geringen Löslichkeit schwierig. Die *Scholl*-Reaktion brachte jedoch auch hier hohe Umsätze zu dem Produkt mit vollständig dehydriertem Zentralbaustein.<sup>[42]</sup>



### 1.3. Makrozyklen

Makrozyklen sind große Moleküle, deren Atome zu einem Ring angeordnet sind.<sup>[43,44]</sup> Durch einen hohen Anteil an  $sp^3$ -hybridisierten Atomen kann so eine hohe Flexibilität erreicht werden. Dies wird sowohl in der Natur als auch in der supramolekularen Chemie ausgenutzt, um dynamisch die Konformation des Makrozyklus anzupassen. Eines der ersten – und noch heute eines der wichtigsten – Beispiele für Makrozyklen in der supramolekularen Chemie stellen Kronenether da, welche zur selektiven Koordination und vollständigen Maskierung von Metallionen genutzt werden.<sup>[45]</sup>

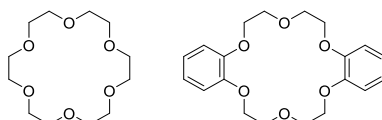


Abbildung 10: [18]Krone-6 (links) und Dibenzo-[18]Krone-6 (rechts) nach Pederson.<sup>[45]</sup>

#### 1.3.1. Formtreue Makrozyklen

Wird ein Makrozyklus aus starren Bausteinen aufgebaut, so wird die Flexibilität stark verringert. Solche Bausteine können beispielsweise Aromaten und Acetylene sein. Die zyklisierte Einheit der Bausteine wird dabei als Rückgrat bezeichnet. Ein Makrozyklus gilt als formtreu, wenn er im Mittel un kollabiert vorliegt und daher sein Durchmesser  $d$  über den Umfang  $U$  – also die Länge des Rückgrats – dividiert durch  $\pi$  berechnet werden kann.<sup>[46]</sup>

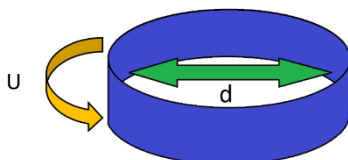
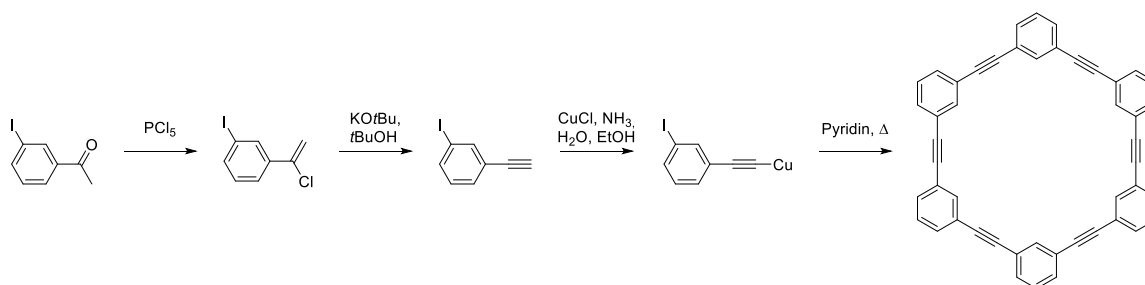


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines formtreuen Makrozyklus mit Durchmesser  $d$  und Umfang  $U$ .<sup>[47]</sup>

Eine der ersten erfolgreichen Synthesen eines formtreuen Phenylen-Acetylen-Makrozyklus (PAM) gelang 1974 *Staab et al.*<sup>[48]</sup>



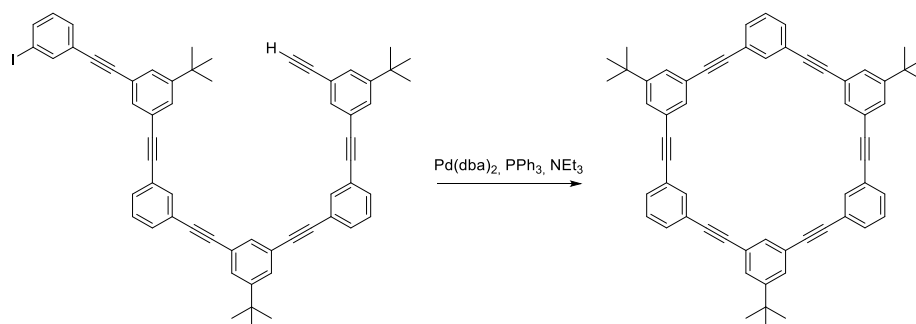
Schema 4: Frühe Synthese eines Phenylen-Acetylen-Makrozyklus nach *Staab et al.*<sup>[48]</sup>

Das Monomer der Zyklisierung lässt sich in wenigen Schritten aus dem kommerziell zugänglichen 3-Iodacetophenon darstellen und ist so in großen Mengen zugänglich. Da für die Zyklisierung im letzten Reaktionsschritt sechs Kupplungsreaktionen erfolgen müssen, wovon die letzte intramolekular abläuft, gelang diese nur mit einer Ausbeute von 4.6 %. Neben dem gewünschten Produkt entstehen weitere

## Einleitung

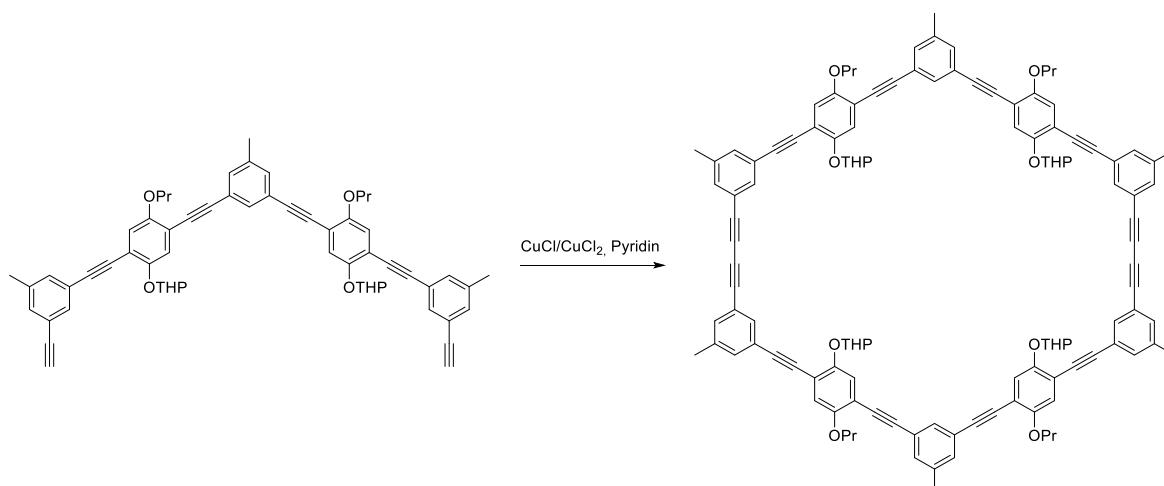
zyklische sowie offenkettige Oligomere. Ein weiterer Nachteil dieser Synthese ist die Verwendung des explosionsgefährlichen Kupfer(I)acetylids.<sup>[48]</sup>

Mit wachsenden Fortschritten in Palladium(0)-katalysierten Kreuzkupplungen wurden neue Synthesestrategien für formtreue Makrozyklen zugänglich, welche selektiver erfolgen und somit höhere Ausbeuten ermöglichen. So gelang 1992 *Moore et al.* die Synthese eines PAMs über den unsymmetrisch substituierten offenen Vorläufer. Die Zyklisierung bedarf nur einer intramolekularen *Sonogashira*-Kupplung und gelang mit 75 % Ausbeute.<sup>[49]</sup>



**Schema 5:** Synthese eines PAMs nach *Moore et al.* über einen unsymmetrisch substituierten offenen Vorläufer.<sup>[49]</sup>

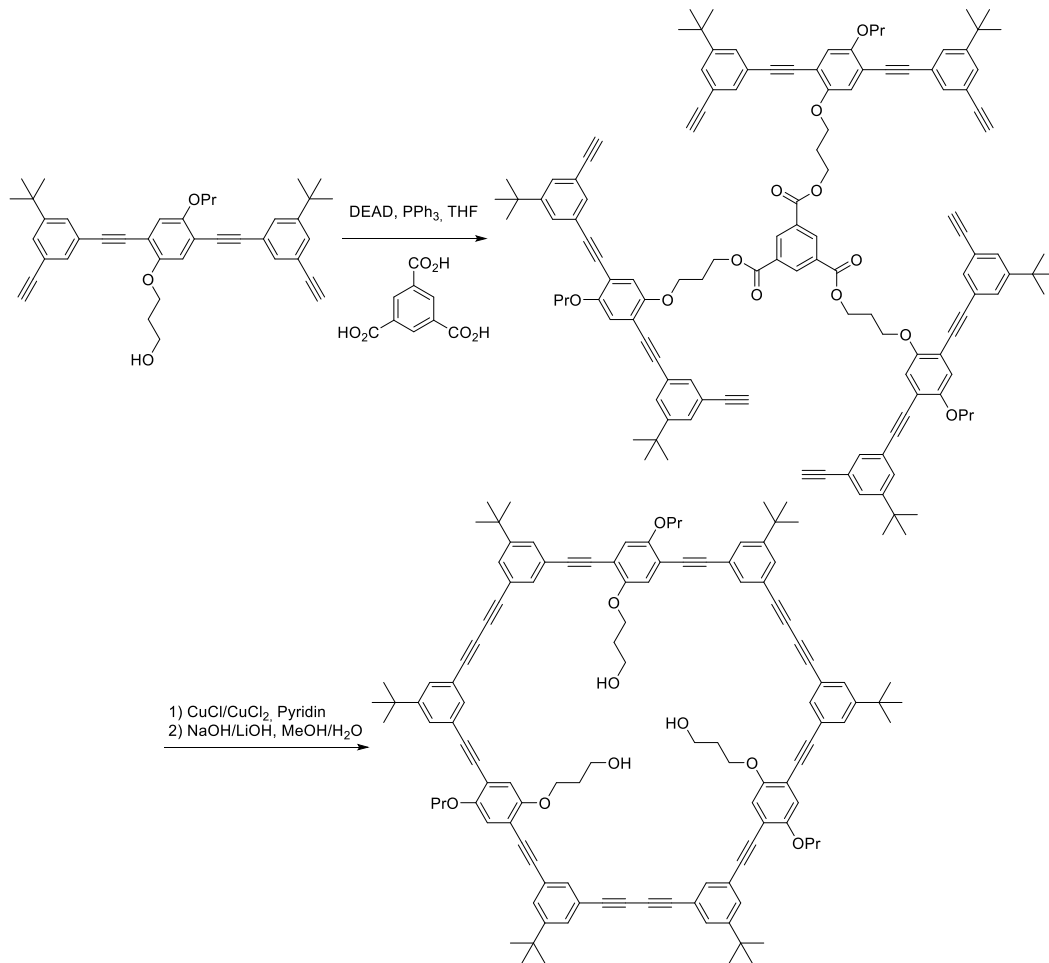
Eine weitere Strategie ist die Synthese eines PAMs über die Kupplung zweier Halbringe mittels *Glaser*-Kupplung.<sup>[50,51]</sup> Bei dieser Reaktion sind auch höhere Oligomere zu beobachten, jedoch ermöglicht die Wahl der Reaktionsbedingungen eine bevorzugte Bildung des gewünschten Makrozyklus. Auf diese Weise gelang es *Höger et al.*, den Makrozyklus in 45 % Ausbeute erhalten.<sup>[52,53]</sup> Durch die Wahl geeigneter Schutzgruppen ist auch eine Kombination beider Methoden möglich.<sup>[54]</sup>



**Schema 6:** Synthese eines PAMs nach *Höger et al.* über die Kupplung zweier Halbringe.<sup>[52,53]</sup>

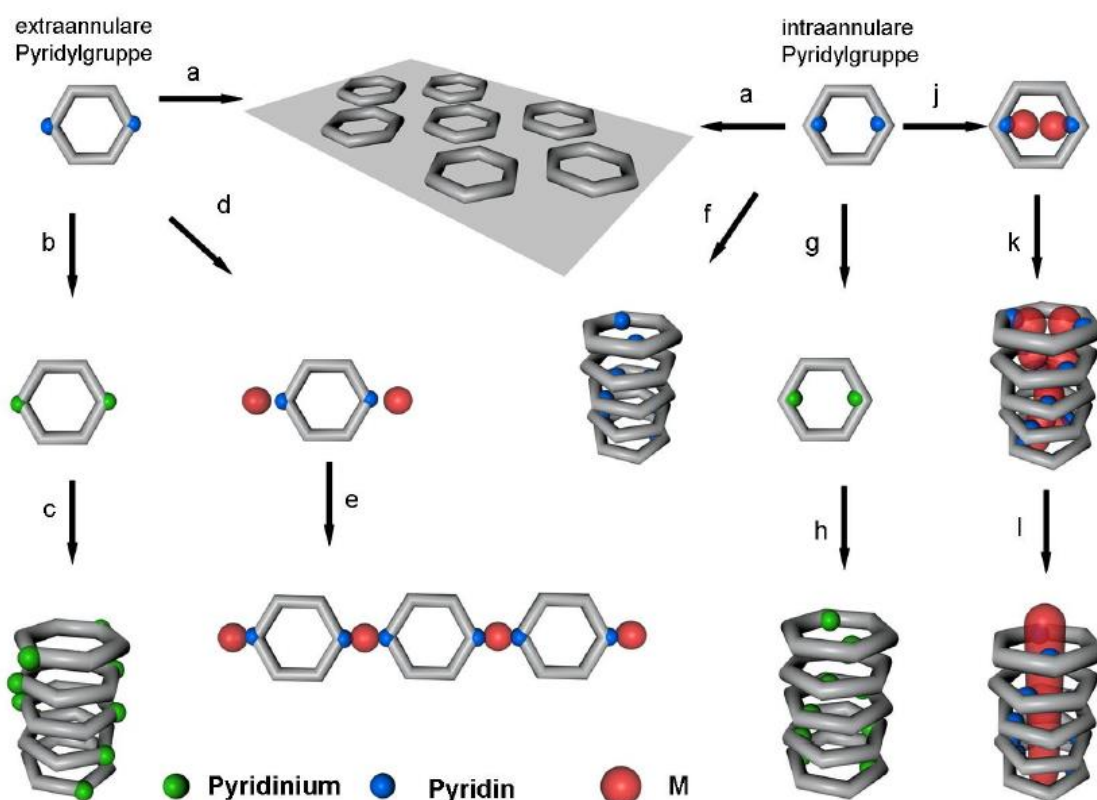
Um eine intermolekulare Oligomerisierung zu unterdrücken, kann eine templatvermittelte Synthese eingesetzt werden. Dazu werden die Ringfragmente zunächst mit dem Templat zum offenen Vorläufer umgesetzt. Dieser wird anschließend in einer intramolekularen Reaktion zum Makrozyklus zyklisiert. So sind Ausbeuten von über 90 % möglich. Das Templat kann anschließend abgespalten werden.<sup>[55]</sup> Neben der kovalenten Templatsynthese ist auch eine supramolekulare metallvermittelte Templatsynthese möglich.<sup>[56,57]</sup>

## Einleitung



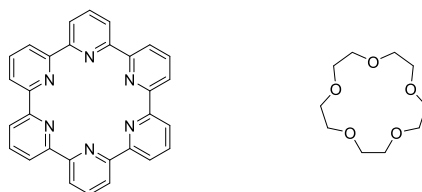
**Schema 7:** Kovalent templatvermittelte Synthese eines Makrozyklus.<sup>[55]</sup>

Die Eigenschaften der Makrozyklen können beispielsweise durch Variation der Kettenlänge oder die Einführung von Heteroatomen variiert werden. Von großem Interesse sind dabei Makrozyklen, welche durch Pyridin funktionalisiert sind. Dadurch wird die Polarität des Moleküls erhöht, was Auswirkungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften hat. Zudem besitzt der Stickstoff der Pyridylgruppe ein freies Elektronenpaar, welches die Möglichkeit zur Koordination an Übergangsmetalle bietet oder zur supramolekularen Bindung an Wasserstoffbrückendonoren wie Carbonsäuren sowie zur Umsetzung mit Halogenalkanen zu dem entsprechenden Pyridiniumsalz, was positive Ladungen in den Makrozyklus einführt. Die Pyridylgruppe kann sowohl intraannular – nach innen zeigend – als auch extraannular – nach außen zeigend – eingebaut werden. Beide Anordnungen bringen unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten.<sup>[58]</sup>



**Abbildung 12:** Schematische Darstellung möglicher Anwendungen formtreuer Makrozyklen mit extraannularer und intraannularer Pyridylgruppe.<sup>[58]</sup>

Die formtreuen Makrozyklen können untereinander zweidimensionale (Abbildung 11 a) oder eindimensionale kolumnare (Abbildung 11 f) Aggregate bilden. Wenn die Pyridylgruppen zum Pyridiniumsalz umgesetzt worden, können die kolumnaren Aggregate entlang der Ausdehnung Ladung tragen (Abbildung 11 c, h). Formtreue Makrozyklen mit extraannularer Pyridylgruppe sind in der Lage, als Ligand an Übergangsmetalle zu koordinieren (Abbildung 11 d). Sind an dem Metall zwei oder mehr Koordinationsstellen verfügbar, kann es zu einer Vernetzung kommen (Abbildung 11 e). Formtreue Makrozyklen mit intraannularer Pyridylgruppe können ähnlich wie Kronenether größenabhängig selektiv Metallionen binden (Abbildung 11 j). Nach eindimensionaler Aggregation in Lösung können so kolumnare Aggregate gebildet werden, welche mit Metallionen gefüllt sind (Abbildung 11 k). Nach Reduktion können Röhren, welche mit einem Metalldraht gefüllt sind, entstehen (Abbildung 11 l).

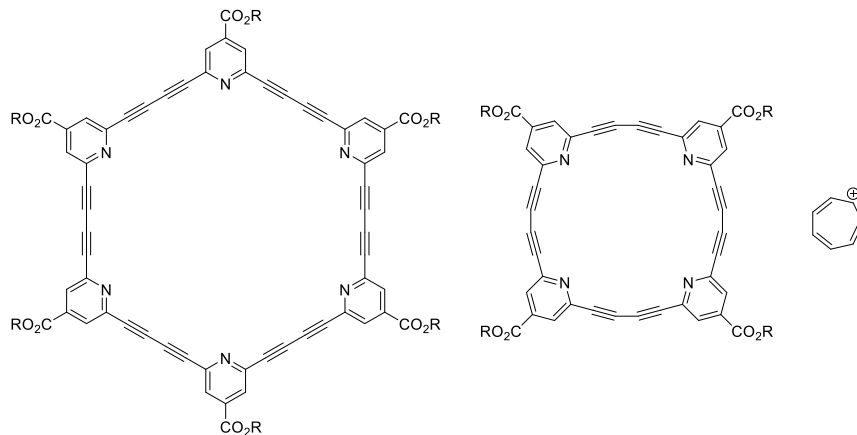


**Abbildung 13:** *Endo*-Sexipyridin (links) und [15]Krone-5 (rechts) zur selektiven Koordination an Natriumionen.<sup>[59–61]</sup>

1999 gelang *S. Howard* erstmals die Synthese von *endo*-Sexipyridin, welches als formtreues Kronenether Analogon angesehen werden kann. Wie [15]Krone-5 kann es selektiv Natriumionen binden<sup>[59,60]</sup>. Die Selektivität wird dabei über die Größe des Makrozyklus gesteuert. Zur Maskierung größerer Ionen wurden im Laufe der Zeit eine Vielzahl an *endo*-Pyridin funktionalisierten formtreuen

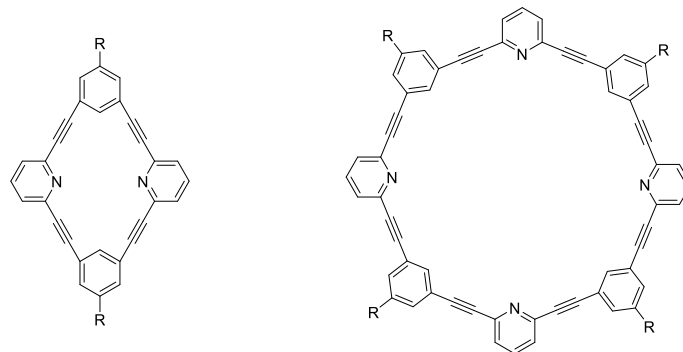
## Einleitung

Makrozyklen synthetisiert. Neben Metallionen können auch organische Kationen sowie *Lewis*-Säuren koordiniert werden.



**Abbildung 14:** *Endo*-Pyridyl-funktionalisierte PAMs zur Koordination von Tropylium-Kationen.<sup>[62-64]</sup>

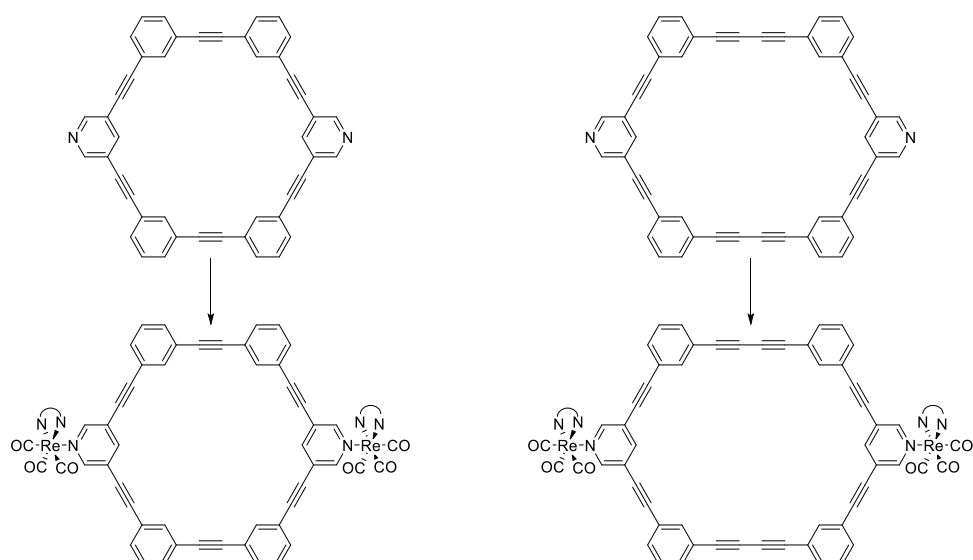
2008 gelang *Y. Tobe et al.* die Synthese zweier *endo*-Pyridyl PAMs sowie die analogen PAMs ohne Pyridylfunktionalisierung.<sup>[62,64]</sup> Diese *endo*-Pyridyl PAMs können in geeigneten Lösungsmittelgemischen aus Chloroform und Methanol (1:1) supramolekulare Aggregate ausbilden.<sup>[62]</sup> Zudem können sie auf der HOPG-Oberfläche (Hochorientierter Pyrolytischer Graphit, engl. *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) zweidimensionale supramolekulare Strukturen bilden und dabei Tropylium-Kationen binden, was mittels STM (Rastertunnelmikroskopie, engl. *Scanning Tunneling Microscopy*) untersucht werden konnte.<sup>[63]</sup>



**Abbildung 15:** *Endo*-Pyridyl-funktionalisierte PAMs zur Koordination von  $\text{SbCl}_5$  (links) und  $\text{Cu(II)}$  (rechts).<sup>[65,66]</sup>

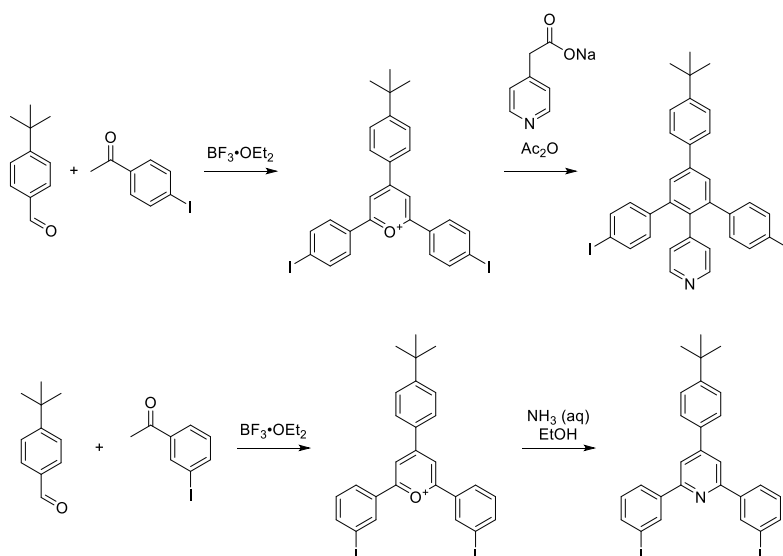
*S. Kobayashi* gelang 2003 die Synthese eines zweifach Pyridyl-funktionalisierten PAMs, welcher selektiv  $\text{SbCl}_5$ -Komplexe im 1:1 Verhältnis ausbilden kann.<sup>[65]</sup> Der vierfach Pyridyl-funktionalisierte PAM nach *Y. Yamaguchi* kann einen 1:2 Komplex mit Kupfer(II) bilden.<sup>[66]</sup> Neben Kristallstrukturanalyse wurden beide Komplexe auch mittels Absorptionsspektren nachgewiesen.

## Einleitung



**Abbildung 16:** Exo-Pyridyl-funktionalisierte Makrozyklen und deren Re(I)-Komplexe.<sup>[67]</sup>

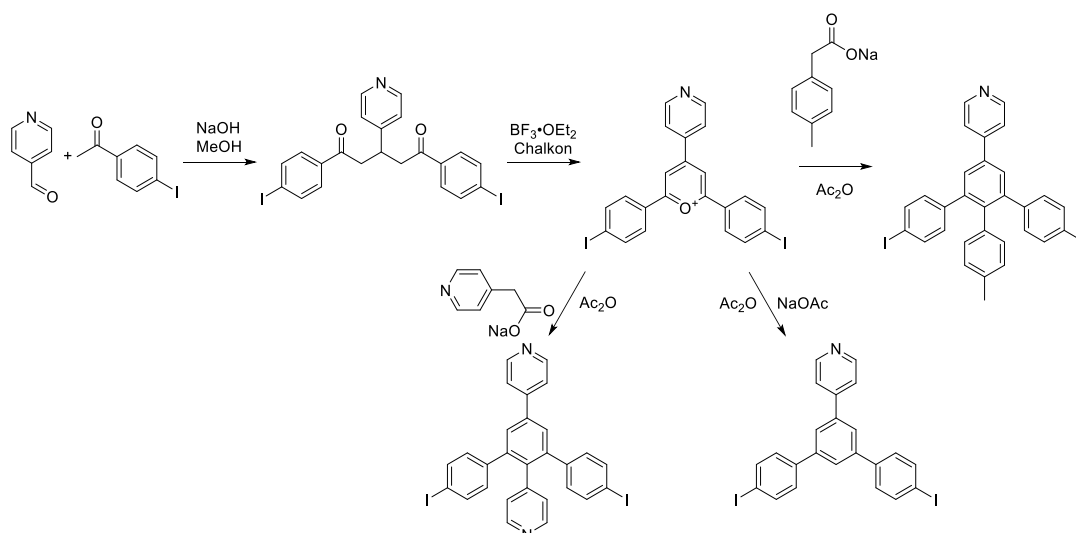
*Lees et al.* synthetisierten zwei *exo*-Pyridyl-funktionalisierte Makrozyklen auf Phenylen-Acetylen- sowie Phenylen-Acetylen-Butadiinyl-Basis. Beide Makrozyklen sind in der Lage, Re(I)-Komplexe zu bilden. Dabei ist zu erkennen, dass die Makrozyklen konzentrationsabhängige Änderungen im Emissionsspektrum zeigen, was auf die Bildung von Excimeren hinweist, die Re(I)-Komplexe ein solches Verhalten jedoch nicht zeigen.<sup>[67]</sup>



**Abbildung 17:** Synthese von Pyridyl-funktionalisierten Iodaromaten über die Verwendung von Pyryliumsalzen.<sup>[58,68]</sup>

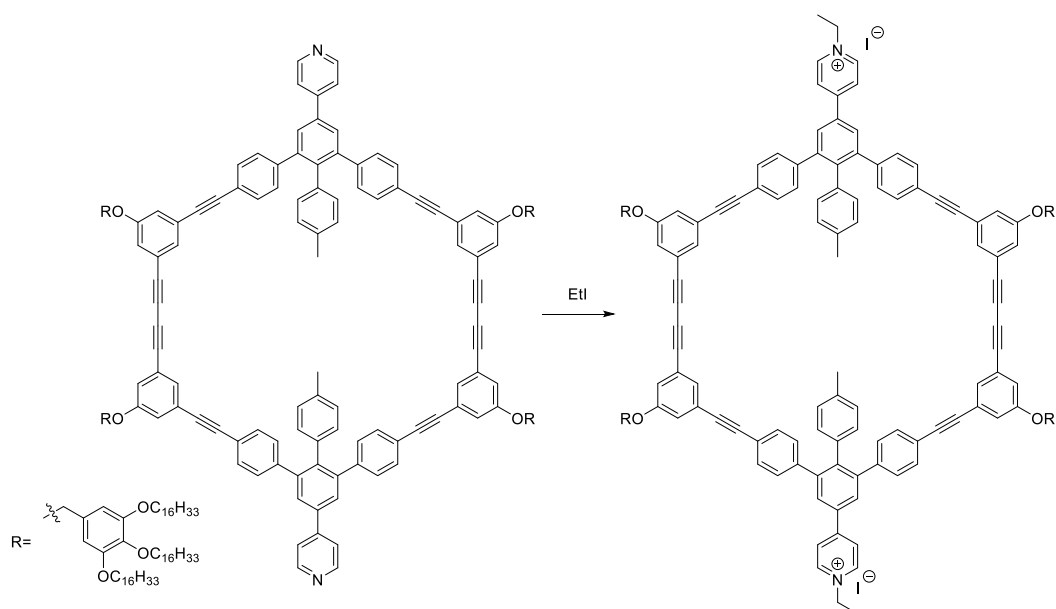
Die Synthese aller bisher beschriebenen Pyridyl-funktionalisierter Makrozyklen basiert auf Kreuz- und Homokupplungsreaktionen. Ein neuer Ansatz, um die Pyridylgruppe einzuführen gelang *N. Shabelina* im Arbeitskreis *Höger* durch die Verwendung von Pyryliumsalzen.<sup>[58,68]</sup> Diese können häufig in großen Mengen aus kommerziell erhältlichen Vorläufern hergestellt werden und entweder mit wässriger Ammoniaklösung zum Pyridin oder in einer *Zimmermann-Fischer-Kondensation*<sup>[69]</sup> mit Arylessigsäurederivaten wie Pyridylcarbonsäure umgesetzt werden. Auf diese Weise können Bausteine mit intraannularen Pyridylgruppen erhalten werden.<sup>[58]</sup>

## Einleitung



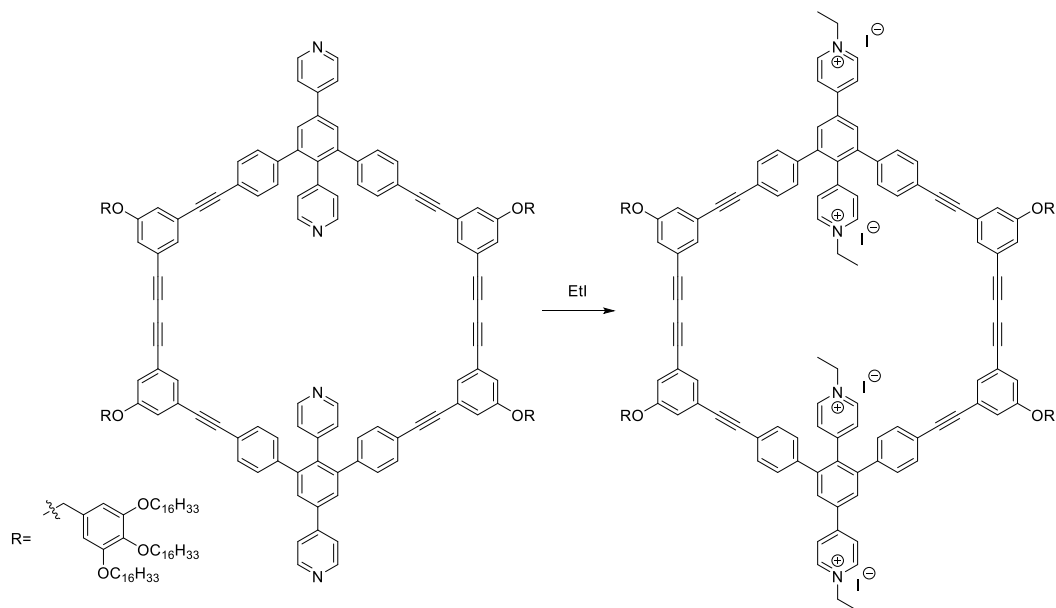
**Schema 8:** Synthese von Pyridyl-funktionalisierten Iodaromaten über die Verwendung von Pyryliumsalzen mit einer Pyridylgruppe.<sup>[58]</sup>

Zudem können auch Pyryliumsalze hergestellt werden, welche eine Pyridylgruppe tragen. Die weitere Umsetzung via *Zimmermann-Fischer-Kondensation* liefert Bausteine, die eine extraannuläre Pyridylgruppe tragen, sowie Bausteine mit sowohl intraannularer und extraannulärer Pyridylgruppe. Die Reaktionen zur Darstellung und Umsetzung der Pyryliumsalze sind tolerant gegenüber Halogenen und vielen funktionellen Gruppen, was diese Synthesestrategie attraktiv für die Darstellung formtreuer Makrozyklen macht. Darauf aufbauend können etablierte Makrozyklussynthesen verwendet werden, wie beispielsweise die Synthese über die Kupplung zweier Halbringe.<sup>[58]</sup>



**Abbildung 18:** *Exo*-Pyridyl-funktionalisierter Makrozyklus von *N. Shabelina* und Quaternisierung der Pyridylgruppen mit Iodethan.<sup>[58,70]</sup>

Auf diese Weise gelang *N. Shabelina* die Synthese eines *exo*-Pyridyl-funktionalisierten Makrozyklus. Dieser konnte durch Umsetzung mit Iodethan zum zweifach quaternisierten Pyridiniumsalz umgesetzt werden. Die erfolgreiche Umsetzung wurde mittels NMR- und Massenspektrometrie sowie STM nachgewiesen.<sup>[58]</sup>

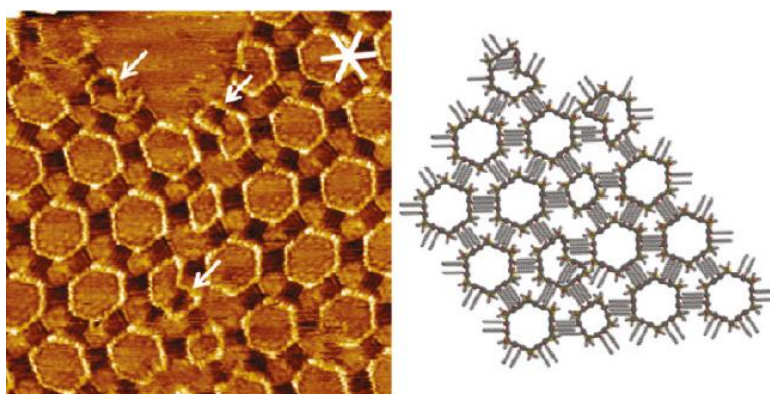


**Abbildung 19:** Makrozyklus mit intraannularer und extraannularer Pyridyl-Funktionalisierung von *N. Shabelina* und Quaternisierung der Pyridine mit Iodethan.<sup>[58]</sup>

Ebenfalls erfolgreich war die Synthese des *endo*- und *exo*-Pyridyl-funktionalisierten Makrozyklus. Die Quaternisierung konnte zwar durchgeführt werden, jedoch war eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie aufgrund einer Verbreiterung der Signale nicht eindeutig möglich. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigten sowohl vollständig als auch dreifach umgesetztes Produkt, welche nicht voneinander getrennt werden konnten.<sup>[58]</sup>

## 1.4. Molekulare Speichenräder

Trotz der Verwendung starrer Bausteine steigt mit wachsender Größe des Makrozyklus die Tendenz des Rückgrats zu kollabieren. Dies konnte mittels STM auf HOPG-Oberfläche nachgewiesen werden.<sup>[71]</sup>

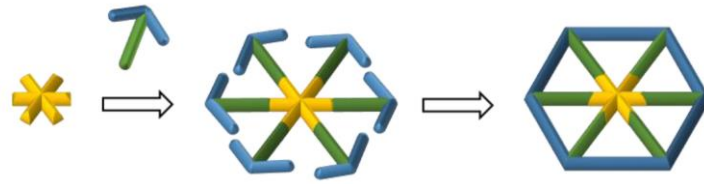


**Abbildung 20:** Makrozyklen mit kollabierendem Rückgrat auf der HOPG-Oberfläche.<sup>[71]</sup>

Um das Kollabieren des Rückgrats zu verhindern, können Verstrebungen ins Innere des Makrozyklus eingebaut werden. Aufgrund der augenscheinlichen Ähnlichkeit werden diese Strukturen als molekulares Speichenrad bezeichnet. Die einzelnen Bausteine werden Radkranz (blau), Speiche (grün) und Nabe (gelb) genannt (Abbildung 21).

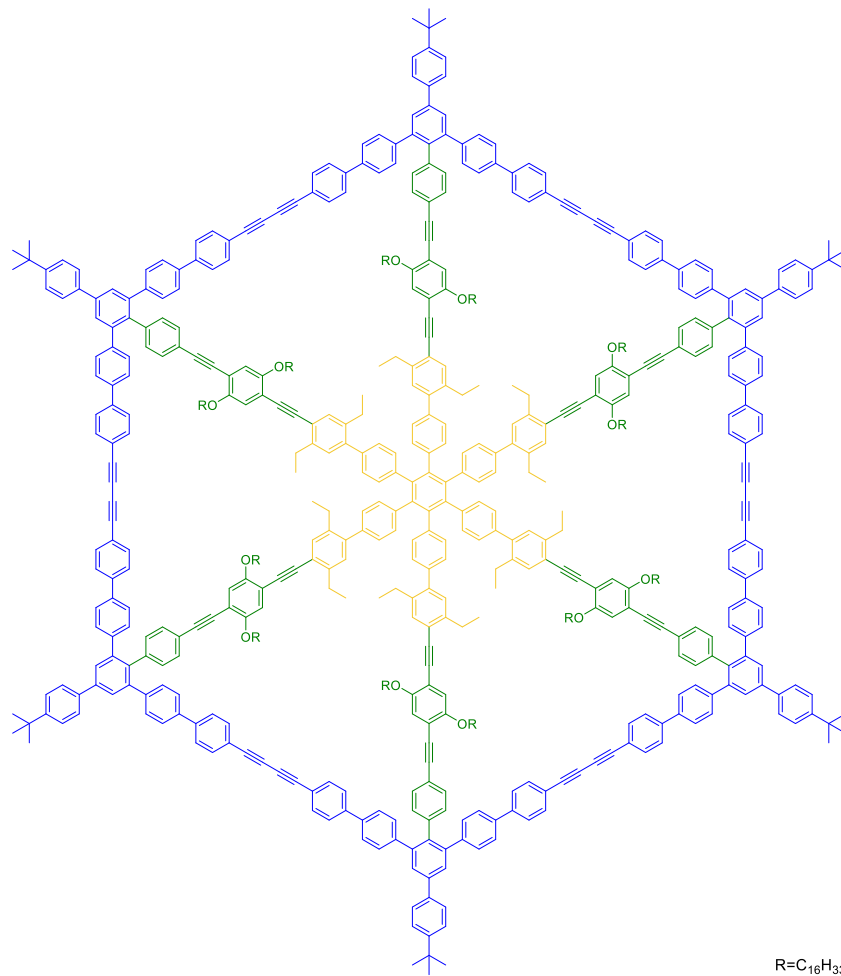


## Einleitung



**Abbildung 21:** Schematische Darstellung der Synthese von Phenylen-Acetylen-MSWs.

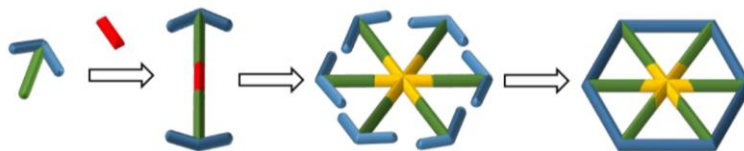
Die ersten MSWs waren aus Phenylen- und Acetylen-Einheiten aufgebaut. Die Synthese beruht auf einem ankerförmigen Baustein, der in einer sechsfachen *Sonogashira*-Kupplung mit einem Nabenbaustein zu dem offenen Vorläufer umgesetzt wird. Nach Entschützung der Acetylene erfolgt eine sechsfache intramolekulare *Glaser*-Kupplung zum MSW.<sup>[72–74]</sup>



**Abbildung 22:** Phenylen-Acetylen-MSW von *D. Mössinger* mit farblicher Unterteilung in Radkranz (blau), Speichen (grün) und Nabe (gelb).<sup>[73]</sup>

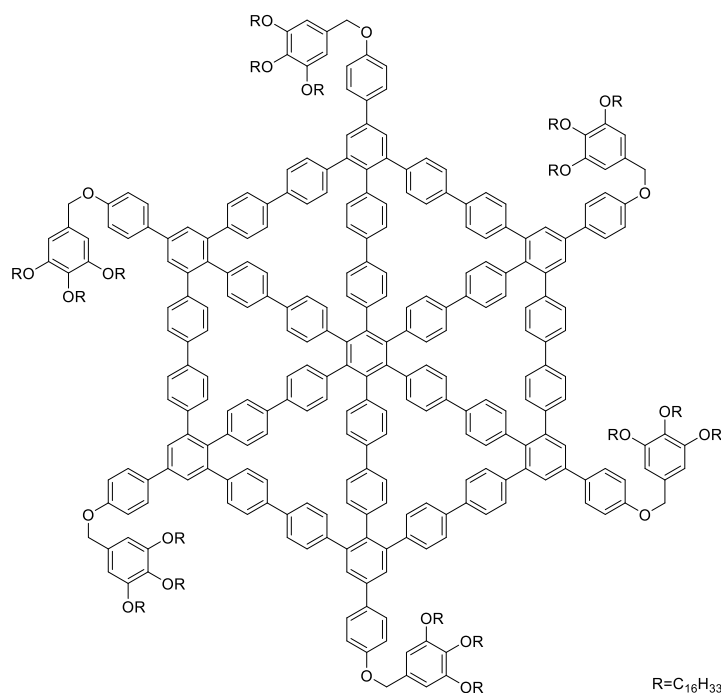
Mit dieser Synthesestrategie konnten MSWs mit verschiedenen Substituenten und Größen bis zu einem Durchmesser ( $d_{bu-rbu}$ ) von 12 nm hergestellt werden.<sup>[75,76]</sup>

Nach längerer Lagerung unter Umgebungsbedingungen wurden teilweise unidentifizierbare Zersetzungsprodukte nachgewiesen. Diese sind wahrscheinlich auf die reaktiveren Acetylen- und Bisacetyleneinheiten zurückzuführen. Um diesen Verdacht untersuchen zu können wuchs das Interesse an der Synthese eines rein auf Phenyleinheiten basierten MSWs.<sup>[24]</sup>



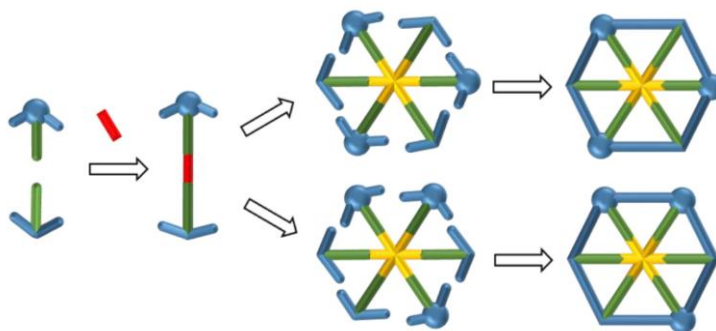
**Abbildung 23:** Schematische Darstellung der Synthese von Phenylen-basierten MSWs.<sup>[24]</sup>

2017 gelang A. Idelson und C. Sterzenbach zeitgleich mit Liu *et al.* erstmals die Synthese eines phenylbasierten MSWs.<sup>[24,23]</sup> Im Vergleich zu den Phenylen-Acetylen-MSWs musste die Synthesestrategie angepasst werden. So wird der offene Vorläufer über eine Co(0)-katalysierte Cyclotrimerisierung eines hantelförmigen Bausteins erhalten. Dieser wird schließlich in einer sechsfachen intramolekularen Ni(0)-vermittelten Yamamoto-Kupplung<sup>[77]</sup> geschlossen.



**Abbildung 24:** Eines der ersten phenylbasierten MSWs von C. Sterzenbach und A. Idelson.<sup>[24]</sup>

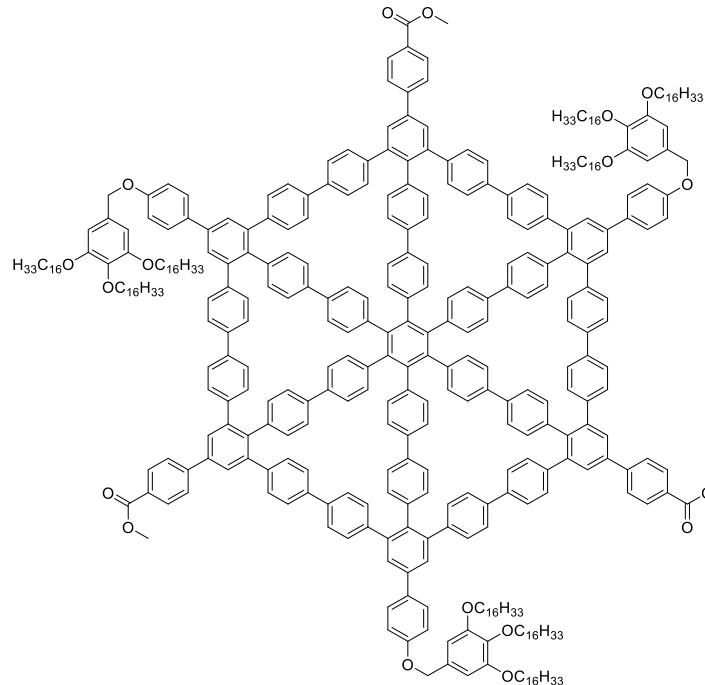
Wird der hantelförmige Baustein asymmetrisch aufgebaut, sind MSWs niedrigerer Symmetrie zugänglich. Dabei entstehen bei der Cyclotrimerisierung das symmetrische 1,3,5- sowie das asymmetrische 1,2,4-Isomer, welche bei ausreichendem Polaritätsunterschied der beiden Ankerbausteine mittels Säulenchromatographie voneinander getrennt werden können.<sup>[78,25]</sup>



**Abbildung 25:** Schematische Darstellung der Synthese von Phenylen-basierten MSWs mit niedrigerer Symmetrie.<sup>[25]</sup>

## Einleitung

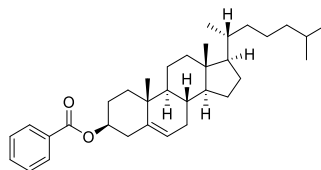
Durch die Verwendung von Alkoxyketten an einem Substituenten des Hantelbausteins bleibt das MSW auch nach der Zyklisierung löslich. Dies ermöglicht die Funktionalisierung von drei Ecken des MSWs. Auf diese Weise gelang *T. Schneiders* im Rahmen ihrer Bachelorarbeit die Synthese eines MSWs mit drei Estergruppen.<sup>[78,25,26]</sup>



**Abbildung 26:** 1,3,5-Isomer des Ester-funktionalisierten MSWs von *T. Schneiders*.<sup>[78,25,26]</sup>

## 1.5. Flüssigkristalle

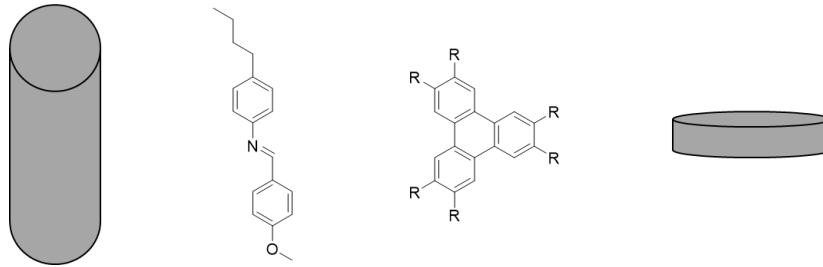
Viele formtreue Makrozyklen weisen flüssigkristalline Eigenschaften auf. Das Phänomen der Flüssigkristallinität wurde 1888 erstmals bei Cholesterylbenzoat beobachtet. Beim Erhitzen wurde bei 145.5 °C keine klare Schmelze festgestellt, sondern eine trübe Flüssigkeit. Die Trübung verschwand beim weiteren Erhitzen auf 178.5 °C.<sup>[79]</sup>



**Abbildung 27:** Cholesterylbenzoat.

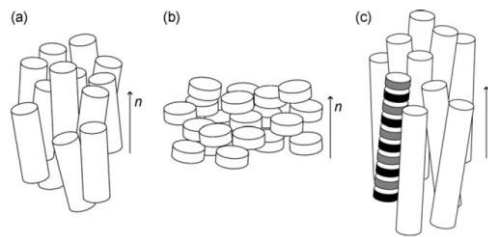
In der flüssigkristallinen Mesophase herrschen in der Flüssigkeit anisotrope Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Dieses Phänomen tritt bei linearen (calamitischen) oder scheibenförmigen (diskotischen) Moleküle auf.<sup>[80,81]</sup>

## Einleitung



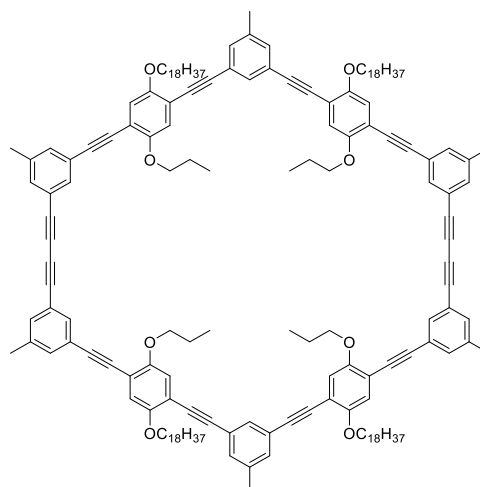
**Abbildung 28:** Schematische Darstellung und Beispiel für ein calamitisches (links) und diskotisches (rechts) Mesogen.

Bei der Ausbildung von Flüssigkristallen spielen die supramolekularen Wechselwirkungen der Moleküle eine große Rolle. Calamitische Mesogene bilden zum Beispiel nemantische Phasen aus (a). Diskotische Mesogene können zum Beispiel diskotisch nemantische Phasen (b) oder columnar nemantische Phasen (c) ausbilden.<sup>[80,81]</sup>



**Abbildung 29:** Nemantische Phasen (a), diskotisch nemantische Phasen (b) und columnar nemantische Phasen (c).<sup>[80,81]</sup>

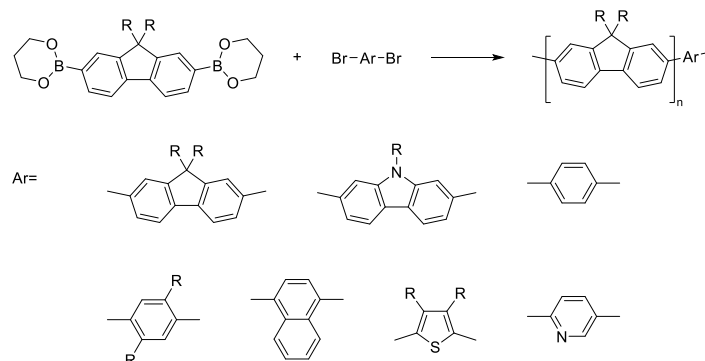
Diskotische Mesogene bestehen in der Regel aus einem starren Kern mit flexiblen Seitenketten. 2000 gelang Höger *et al.* die Synthese eines flüssigkristallinen Makrozyklus mit umgekehrter Topologie.<sup>[82,83]</sup> Durch die freie Drehbarkeit der Phenylene an den Seiten des Rückgrats kann der Innenraum des Makrozyklus durch die eigenen Alkylketten gefüllt werden. Analoge Makrozyklen mit flexiblen Ketten in der Peripherie zeigen kein flüssigkristallines Verhalten, sondern weisen einen sehr hohen Schmelzpunkt auf. Dies lässt darauf schließen, dass eine Verzahnung der Makrozyklen vorliegt, was durch die Besetzung des Innenraums verhindert wird.<sup>[82,83]</sup>



**Abbildung 30:** Flüssigkristalliner PAM mit inverser Topologie.<sup>[82,83]</sup>

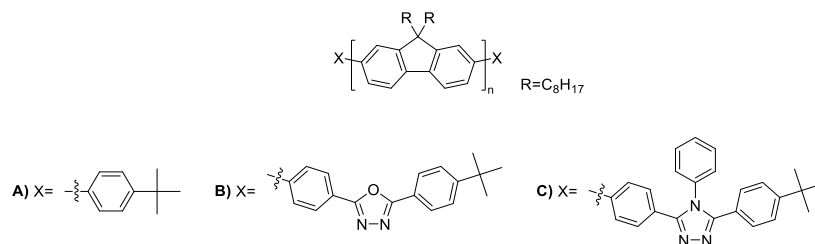
## 1.6. Oligofluorene

OLEDs (Organische Leuchtdioden, engl. *Organic Light Emitting Diodes*) und PLEDs (Leuchtdioden auf Polymerbasis, engl. *Polymer Light Emitting Diodes*) sind aufgrund ihrer höheren Nachhaltigkeit im Vergleich zu herkömmlichen LEDs (Leuchtdioden, engl. *Light Emitting Diodes*) seit Jahren von großem Interesse. Um den gesamten Spektralbereich abzudecken, sind alle drei Primärfarben (rot, grün und blau) notwendig. Während PLEDs zwar in allen drei Primärfarben hergestellt werden konnten, weisen nur rote und grüne PLEDs eine hohe Effizienz und Lebenszeit auf. Einer der ersten vielversprechenden Ansätze für langlebige Emittmaterialien im blauen Bereich beruht auf der Polymerisation von Fluoren sowie der Copolymerisation von Fluoren und anderen aromatischen Bausteinen.<sup>[84]</sup> Diese verfügen über eine hohe Effizienz sowie hohe thermische Stabilität und bieten somit Potential für praktische Anwendungen.<sup>[85-88]</sup>



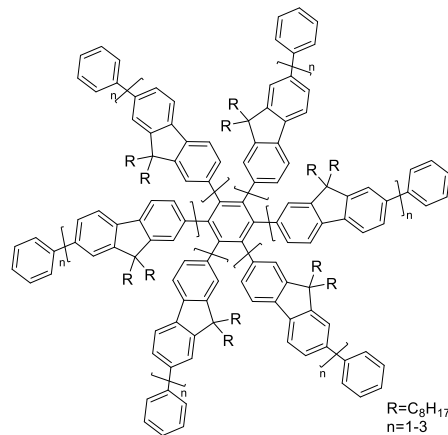
**Abbildung 31:** Alternierende Copolymere auf Fluoren-Basis als blaue Emittmaterialien.<sup>[84]</sup>

Copolymere können dabei neben Fluoren aus Carbazol-, substituierten oder unsubstituierten Phenylen-, Naphthalin-, Thiophen- oder Pyridyl- Bausteinen aufgebaut werden. Das Absorptions- und Emissionsmaximum der Polymere kann durch Variation der aromatischen Bausteine angepasst werden.



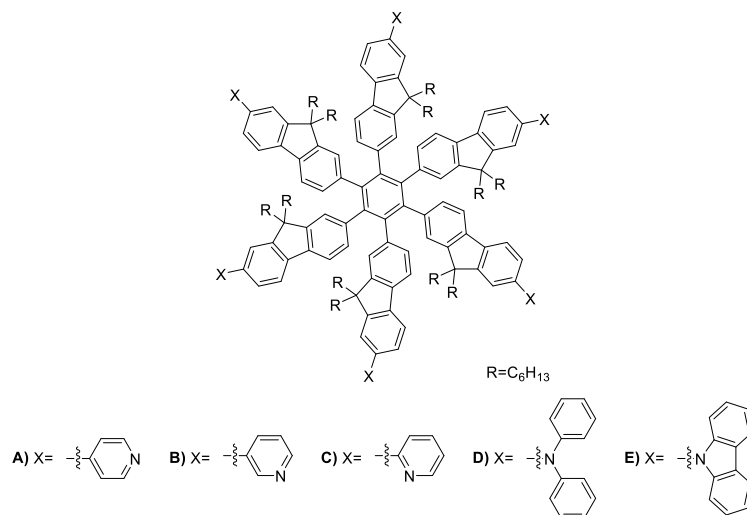
**Abbildung 32:** Polyfluorene mit verschiedenen Endgruppen zur Anpassung der optischen Eigenschaften.<sup>[89]</sup>

Neben Copolymerisation hat auch die Variation der Endgruppen Einfluss auf die Eigenschaften der Polymere.<sup>[89,90]</sup> Werden diese linear aufgebaut, kommt es zu Aggregation der Moleküle untereinander oder zum Trägermaterial, was Auswirkungen auf Absorption und Emission hat. Dies führt zu unerwünschter weiterer Emission im grünen Bereich. Um dies zu verhindern, wurden monodisperse Fluoren-Sterne mit Benzol als Zentralbaustein synthetisiert.<sup>[91,92]</sup>



**Abbildung 33:** Fluoren-Sterne mit variierender Länge der Oligofluorene.<sup>[92]</sup>

Mittels Röntgendiffraktion konnte festgestellt werden, dass diese Sterne im Festkörper eindimensionale kolumnare Aggregate bilden. Die Absorptions- und Emissionsspektren in Lösung wie auch in Polystyrol-Filmen zeigten jedoch keinerlei Anzeichen, die auf mögliche Aggregation hinweisen. Dadurch konnte die zusätzliche Emission im grünen Bereich eliminiert werden, was auch weiter untermauerte, dass diese ein Ergebnis von Aggregation war.

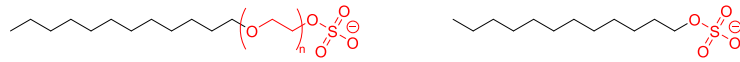


**Abbildung 34:** Fluoren-Stern mit Pyridin- (A-C)-, Diphenylamin(D)- und Carbazol(E)-Endgruppen.<sup>[93,94]</sup>

Neben den optischen Eigenschaften können die elektronischen Eigenschaften von Fluoren-Sternen durch die Substituenten der Endgruppen angepasst werden. So können stickstoffhaltige Substituenten wie Carbazol, Diphenylamin oder Pyridin die Fluoren-Sterne zu guten Elektronentransport-Materialien in OLEDs machen. Sie weisen dabei höhere Effizienz auf als bekannte Triarylaminderivate und können aufgrund ihrer Löslichkeit besser durch Verfahren wie beispielsweise Spincoating verarbeitet werden. Zudem liegt deren Glasübergangstemperatur oberhalb der Nutzungstemperatur. Zuvor verwendete Triarylaminderivate besitzen eine niedrige Glasübergangstemperatur. Dies bietet einen weiteren Vorteil der Nutzung von fluorenbasierten blauen Emittiermaterialien.<sup>[93,94]</sup>

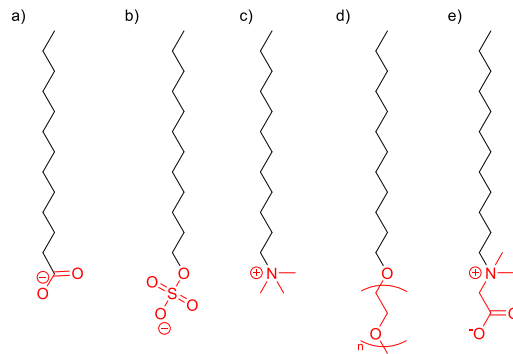
## 1.7. Amphiphilie

Das Wort amphiphil stammt aus dem Griechischen und setzt sich aus den Worten *ἀμφί* „auf beiden Seiten“ und *φίλος* „liebend“ zusammen. Dies bedeutet, dass sowohl hydrophile „wasserliebende“ als auch lipophile „fettliebende“ Gruppen in einem Molekül vorhanden sind.



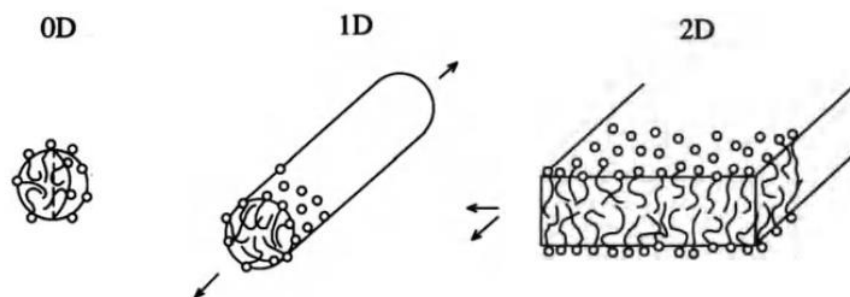
**Abbildung 35:** Laurylethersulfat (links) und Laurylsulfat (rechts), hydrophiler Teil in rot, lipophiler Teil in schwarz.

Einen der wichtigsten Anwendungsbereiche amphiphiler Moleküle bilden Tenside. Dabei handelt es sich um Stoffe, die bewirken, dass sich unmischbare Substanzen mischen können. Daher liegt deren Einsatzgebiet beispielsweise bei Reinigungsmitteln, um unpolare Verunreinigungen in Wasser lösen zu können. Abhängig von der Art der hydrophilen Gruppe wird zwischen anionischen, kationischen, nichtionischen und zwitterionischen, bzw. amphoteren, Tensiden unterschieden.



**Abbildung 36:** Beispiele für anionische (a, b), kationische (c), nichtionische (d) und amphotere Tenside (e).

Durch ihre Struktur aggregieren Tenside auf eine charakteristische Art. In polarem Milieu bilden die hydrophoben Alkylketten *van-der-Waals*-Wechselwirkungen aus, welche ins Aggregatinnere zeigen und dabei unpolare Stoffe einschließen können. Dadurch liegen die hydrophilen Gruppen an der Oberfläche und können mit dem Lösungsmittel wechselwirken.<sup>[95]</sup>



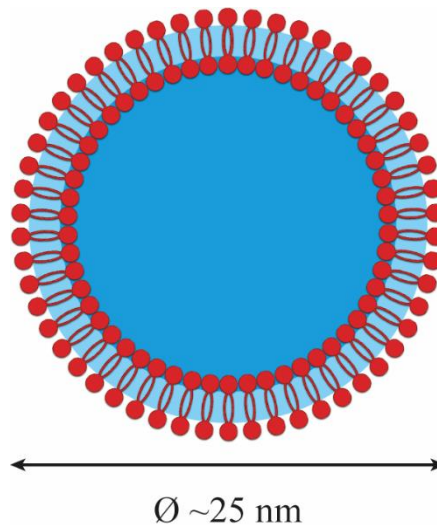
**Abbildung 37:** Aggregation von Tensiden in 0D (sphärische Mizellen), 1D (zylindrisch) und 2D (Doppelschichten).<sup>[95]</sup>

Die Aggregation kann in Ausdehnung in „0D“ erfolgen, wobei sphärische Mizellen gebildet werden, in 1D mit zylindrischen Aggregaten oder in 2D mit der Ausbildung von Doppelschichten. Mizellen können unpolare Stoffe einschließen und so mit polaren Lösungsmitteln mischbar machen.<sup>[96]</sup> Wichtige Anwendungsbereiche von Tensiden sind Reinigungsmittel, Emulgatoren in Nahrungsmitteln und in der Emulsionspolymerisation. Letztere bietet einige Vorteile im Vergleich zu herkömmlichen

## Einleitung

Polymerisationsverfahren. Die Polymerisation findet in wässrigem Milieu unter Zugabe von Emulgatoren statt, es ist also kein organisches Lösungsmittel notwendig. Die Reaktion findet innerhalb der gebildeten Mizellen statt und die Polymere werden durch diese emulgiert. Das hat zur Folge, dass die Viskosität gering bleibt, wodurch das Rühren erleichtert wird. Zudem kann die Reaktionswärme durch das Wasser gut abgeführt werden.

In der Natur kommen Tenside zudem beispielsweise in Form von Liposomen (griechisch *λίπος* „Fett“ und *σώμα* „Körper“) vor. Dabei handelt es sich um sphärische Aggregate mit einer doppelschichtigen Hülle. So können polare Stoffe eingeschlossen werden, die in hoher lokaler Konzentration vorliegen.<sup>[97-99]</sup>



**Abbildung 38:** Schematische Darstellung des Aufbaus von Liposomen mit doppelschichtiger Zellwand.<sup>[100]</sup>(angepasst)

### 1.8. Langmuir-Blodgett-Schichten

Langmuir-Blodgett-Schichten sind Mono-<sup>[101]</sup> oder definierte Multilagen<sup>[102,103]</sup> amphiphiler Moleküle auf Oberflächen. Dazu wird ein polares Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, mit einer Lösung einer amphiphilen Substanz in einem unpolaren organischen Lösungsmittel überschichtet. Nach Verdampfen des organischen Lösungsmittels bleibt die Substanz an der Wasseroberfläche zurück.<sup>[104,105]</sup> Durch einen Schieber wird die Substanz zusammengeschoben, wodurch eine dichte Monolage entsteht. Die hydrophoben Gruppen ragen dabei in die Luft (Abbildung. 38 A). Wird nun ein Trägersubstrat in das System eingetaucht, adsorbiert die Substanz daran (B) in einer Monolage. Wird das Substrat erneut durch die amphiphile Substanz geführt, adsorbiert diese mit der lipophilen Seite an die zuvor gebildete Monolage (C). Dieser Vorgang kann erneut wiederholt werden, um definierte Multilagen mit jeweils wechselnder Ausrichtung der Amphiphile zu erhalten. Die bewegliche Barriere sorgt dafür, dass das Amphiphil auf der Oberfläche stets dicht gepackt ist.<sup>[106,107]</sup>



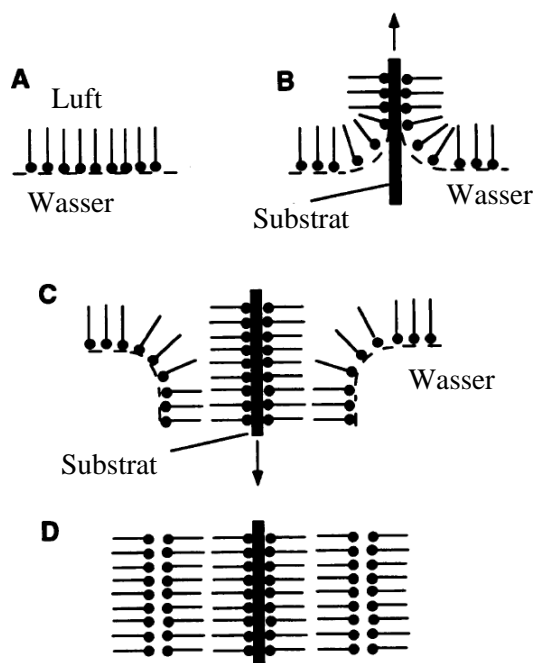


Abbildung 39: Schematische Darstellung zur Generierung von *Langmuir-Blodgett*-Schichten.<sup>[106]</sup>

### 1.9. $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und Aggregation

Bei der Synthese von Graphenen und Makrozyklen sowie deren Eigenschaften spielen supramolekulare Wechselwirkungen eine große Rolle. Diese sind im Vergleich zu kovalenten Bindungen, deutlich schwächere Wechselwirkungen und reichen von stärkeren ionischen Wechselwirkungen bis hin zu schwachen *van-der-Waals*-Wechselwirkungen. In ausgedehnten aromatischen Systemen spielen  $\pi$ - $\pi$ -sowie Metall- $\pi$ -Wechselwirkungen die größte Rolle. Diese basieren auf den elektronischen Eigenschaften und dem Quadrupolmoment der Aromaten. Benzol und seine Derivate sind aus Kohlenstoff und Wasserstoffatomen aufgebaut, wodurch unpolare Bindungen entstehen. Durch die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen herrscht eine hohe Elektronendichte innerhalb des Rings. Durch Substitution kann die Elektronendichte invertiert werden, beispielsweise durch Fluorierung.

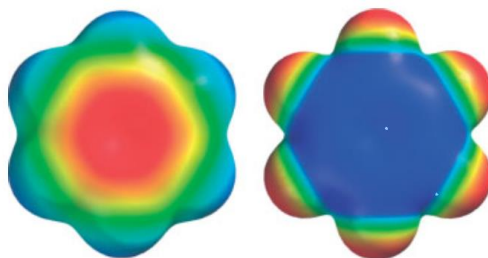
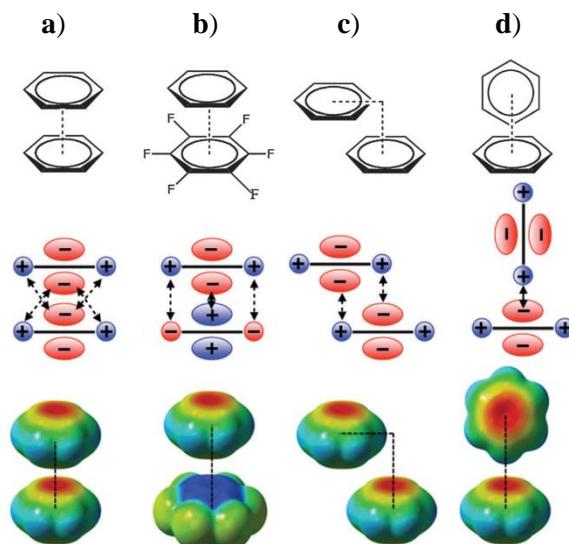


Abbildung 40: Elektronenpotential Oberfläche von Benzol (links) und Hexafluorbenzol (rechts), -60 (rot) bis +50 (blau) kcal/mol.<sup>[108]</sup>

Diese elektronischen Eigenschaften und das Quadrupolmoment der Aromaten sorgen für charakteristische intermolekulare Wechselwirkungen zwischen identischen sowie unterschiedlichen Molekülen. Die Wechselwirkungen lassen sich gut am Beispiel von Benzol beschreiben.



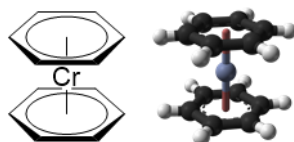
**Abbildung 41:** Verschiedene Anordnungen von Aromaten und daraus resultierende Wechselwirkungen. (von links nach rechts) Gestapelt, inverse Polarität, parallel versetzt und T-förmig.<sup>[109]</sup>

In der gestapelten Anordnung (Abbildung 40 a) – in der Regel als  $\pi$ -Stacking bezeichnet – liegen zwei Moleküle parallel zueinander vor. Da hier jedoch Quadrupolmomente desselben Vorzeichens einander zugewandt sind, ist dies keine stabile Anordnung und es kommt so zur Abstoßung.  $\pi$ -Stacking wird häufig als die primäre Wechselwirkung zwischen Benzol und seinen Derivaten angenommen, wobei diese auf Orbitalüberlappung basieren soll. Für diese Annahme gibt es jedoch keine experimentellen Belege, und auch durch quantenchemische Berechnungen wurde dies widerlegt. Bei ausgedehnten Systemen (mehr als vier Ringe) wurden jedoch stärkere Wechselwirkungen aromatischer Systeme im Vergleich zu ihren gesättigten Äquivalenten bestätigt.<sup>[110,111]</sup>

Die intermolekularen Wechselwirkungen können jedoch stabilisiert werden, wenn ein Aromat mit invertierter Polarität, wie beispielsweise Hexafluorbenzol, und einer mit normaler Polarität vorliegen (Abbildung 40 b). Dabei sind Quadrupolmomente unterschiedlichen Vorzeichens einander zugewandt und sorgen so für attraktive Wechselwirkungen. Eine Stabilisierung der Struktur bei identischen Molekülen kann erfolgen, indem eine parallel versetzte Anordnung gebildet wird (Abbildung 40 c). Durch die versetzte Anordnung werden unterschiedliche Vorzeichen angenähert. Dies ist auch bei der T-förmigen Anordnung (Abbildung 40 d) der Fall.<sup>[109]</sup>

In Ausgedehnten  $\pi$ -Systemen sorgen diese Wechselwirkungen für eine Aggregation der Moleküle, welche stärker ist als die Solvatation. Dies verringert die Löslichkeit stark und hat ebenfalls Einfluss auf die Reaktivität. So werden intramolekulare Reaktionen teilweise erschwert und intermolekulare Reaktionen begünstigt.<sup>[25]</sup> Um der Aggregation entgegenzuwirken, können Alkyl- oder Alkoxyketten an dem Molekül angebracht werden.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft von Aromaten ist die Möglichkeit, an Übergangsmetalle zu koordinieren. Dies wird beispielsweise ausgenutzt, um Sandwichkomplexe zu erhalten.



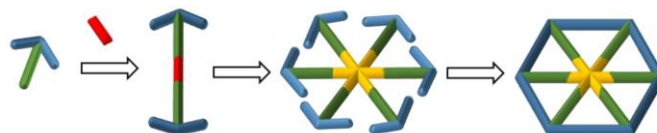
**Abbildung 42:** Bis( $\eta^6$ -benzol)chrom(0) Strukturformel (links) und 3D-Modell (rechts).<sup>[112]</sup>

Da Übergangsmetalle wie beispielsweise Pd(0) häufig in C-C-Kupplungsreaktionen als Katalysator eingesetzt werden, kann es während der Kupplung zu Komplexierung des Katalysators mit dem Reagens kommen. Diese sorgt für eine Präorganisation für die oxidative Addition und schwächt die C-X-Bindung. In Dihalogenaromaten kann dies jedoch dafür sorgen, dass eine selektive einfache Umsetzung erschwert wird.<sup>[113–115]</sup> Nach der ersten reduktiven Eliminierung bleibt der Katalysator am aromatischen System koordiniert, wodurch eine intramolekulare Wanderung und darauffolgend eine zweite oxidative Addition in die zweite C-X-Bindung bevorzugt wird. Dies kann nicht nur bei Dihalogenbenzol, sondern auch größeren Systemen wie Dihalogenfluoren<sup>[116]</sup> oder sogar Dihalogeniden mit unterschiedlicher Reaktivität, wie Iodbrombenzolderivaten<sup>[117]</sup> auftreten.

## 2. Vorarbeiten

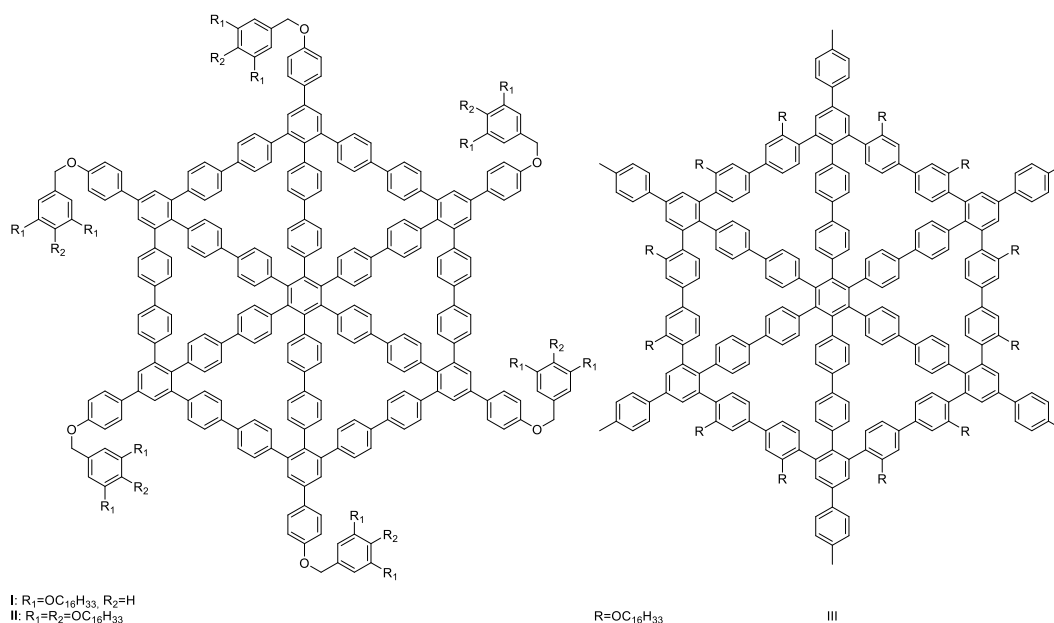
### 2.1. Phenylen-basierte MSWs

Mit die ersten MSWs, die allein aus Phenylenbausteinen aufgebaut sind, wurden 2017 von *A. Idelson* und *C. Sterzenbach* synthetisiert.<sup>[23,24]</sup> Die Synthesestrategie basiert auf einem Ankerbaustein, welcher über ein Acetylen zum Hantelbaustein gekuppelt wird. Dieser wird in einer Co(0)-katalysierten Cyclotrimerisierung zum offenen Vorläufer umgesetzt, welcher in einer Ni(0)-vermittelten *Yamamoto*-Kupplung geschlossen wird.



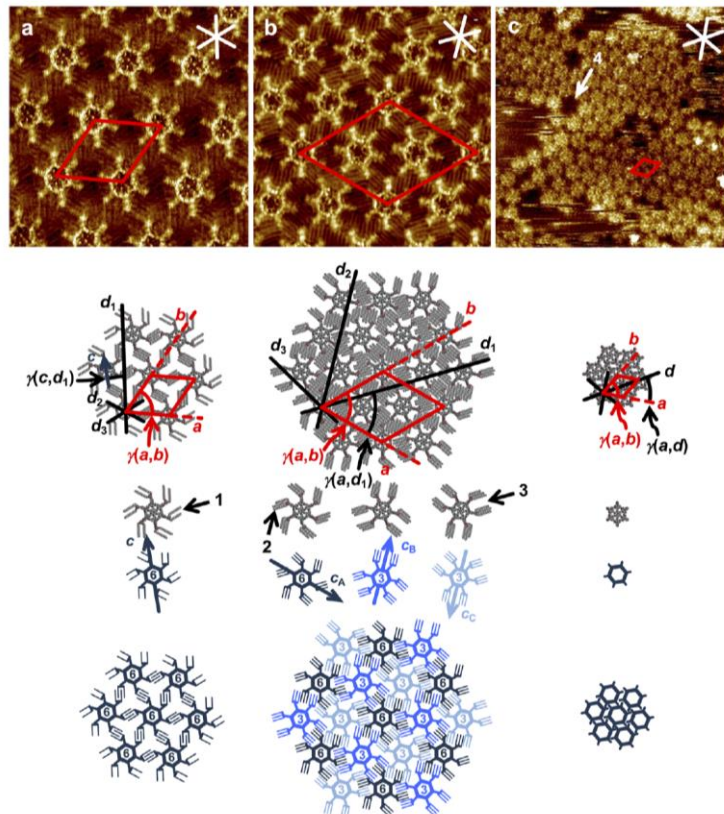
**Abbildung 43:** Schematische Darstellung der Synthese eines Phenylen-basierten MSWs.<sup>[25]</sup>

Auf diese Weise war die Synthese dreier Phenylen MSWs mit dem gleichen Grundgerüst und unterschiedlichen Substituenten möglich (Abbildung 43). **I** und **II** tragen Dendronen, die sich in ihrem Substitutionsmuster unterscheiden, und **III** trägt Alkoxyketten am Radkranz.



**Abbildung 44:** Phenylen MSWs **I** und **II** mit Dendronen, **III** mit Alkoxyketten am Radkranz von *A. Idelson* und *C. Sterzenbach*.

Neben den klassischen Charakterisierungsmethoden mittels NMR- und Massenspektrometrie wurden die MSWs mittels STM auf HOPG untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass das Substitutionsmuster der Dendronen großen Einfluss auf die supramolekularen Eigenschaften der MSWs hat.



**Abbildung 45:** STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von **I**, **II** und **III** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **I** (a), **II** (b) und **III** (c) in Oktansäure und supramolekulare Modelle von **I** (a), **II** (b) und **III** (c).<sup>[25,26]</sup>

Das 3,5-Substitutionsmuster des Dendrons in **I** sorgt dafür, dass die Alkoxyketten verzahnen können und ermöglicht eine stabile Packung der Moleküle auf der HOPG Oberfläche. Dadurch ergibt sich eine hexagonale Packung mit intramolekularen Poren. Alle Moleküle haben dabei die gleiche Ausrichtung und weisen auf der Oberfläche eine sechszählige Symmetrie auf.

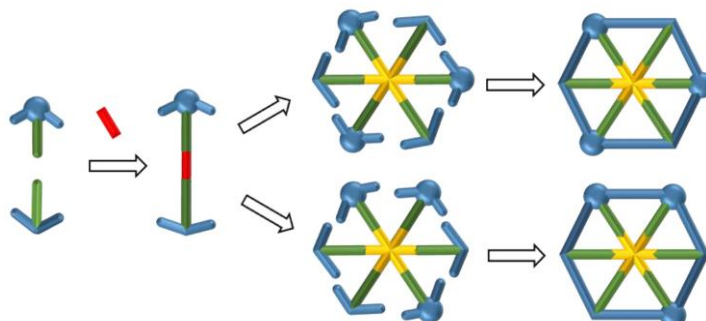
**II** adsorbiert auf der HOPG-Oberfläche mit einem dichteren Packungsmuster. Die Moleküle liegen in drei unterschiedlichen Ausrichtungen vor, eine mit sechszähliger Symmetrie und zwei mit dreizähliger. Die Alkoxyketten der Dendronen bilden dabei Triplets aus. Dadurch wird eine dichte hexagonale Packung ausgebildet.

Da **III** keine packungsbestimmenden Dendronen trägt, können sich die Moleküle näher aneinander anlagern. Dies sorgt für eine dichte hexagonale Packung.

Die Alkoxyketten der Dendronen haben zudem großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der MSWs. Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung wurden die thermischen Eigenschaften der Moleküle untersucht. So können Schmelzpunkt und Flüssigkristallinität der Moleküle untersucht werden. Während **I** im gesamten Messbereich von 20 °C bis 200 °C nicht schmilzt, und **II** einen Schmelzpunkt von 146 °C hat, bildet **III** bei 22 °C eine flüssigkristalline Phase.

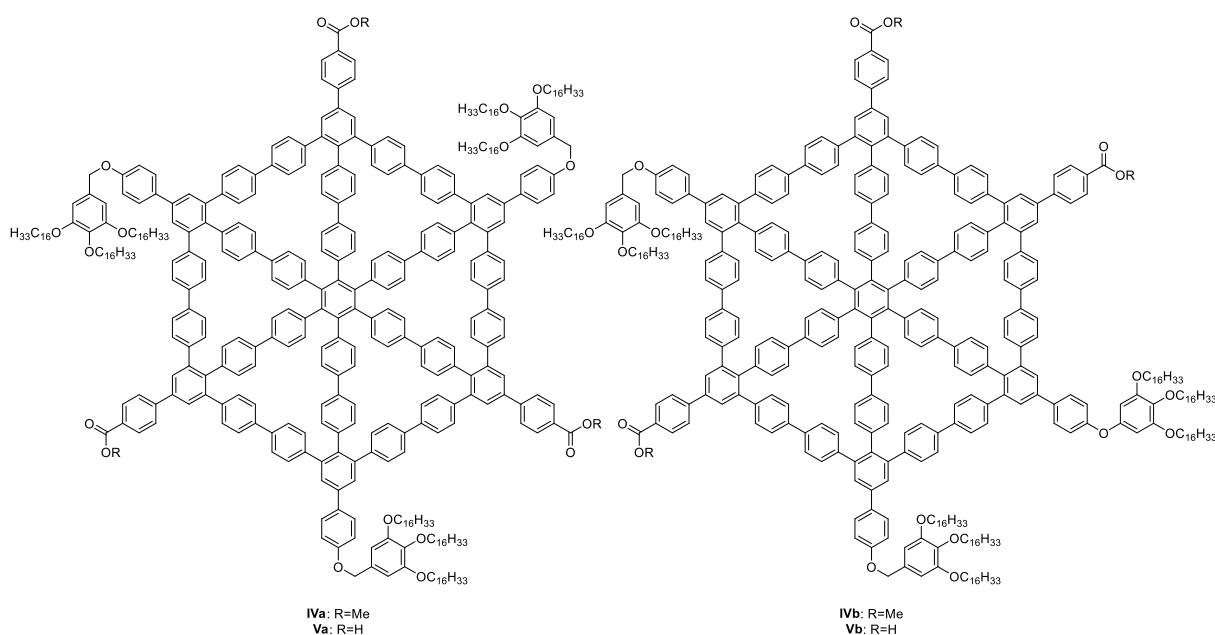
## 2.2. MSWs mit geringerer Symmetrie

Um funktionelle Gruppen einführen zu können, war die Synthese von MSWs mit geringerer Symmetrie von großem Interesse. Im Rahmen ihrer Bachelorarbeit gelang *T. Schneiders* erstmals die erfolgreiche Synthese.<sup>[78]</sup>



**Abbildung 46:** Schematische Darstellung der Synthese eines Phenylen-basierten MSWs mit geringerer Symmetrie.<sup>[25]</sup>

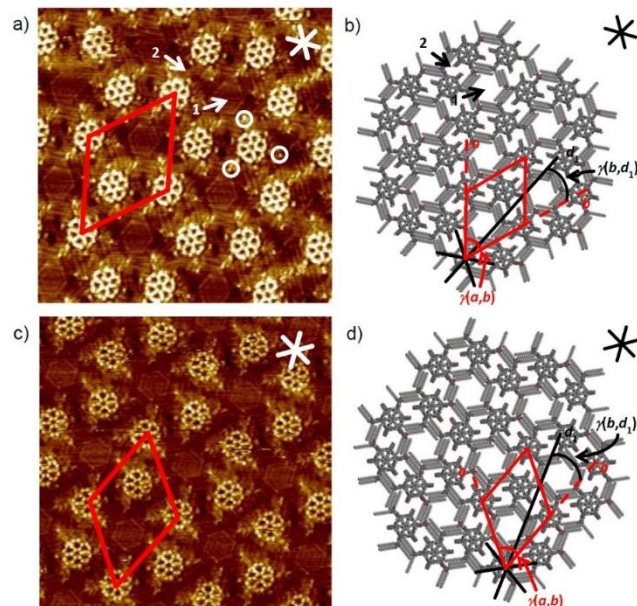
Im Gegensatz zu den symmetrischen MSWs basiert die Synthesestrategie auf einem unsymmetrisch substituierten Hantelbaustein. Bei der anschließenden Cyclotrimerisierung entsteht das 1,3,5- und das 1,2,4-Isomer in einem Verhältnis von 1:3. Dieses Produktverhältnis ist rein statistisch. Um diese trennen zu können, müssen sich die Gruppen an beiden Seiten des Hantelbausteins in ihrer Polarität unterscheiden. Während sich das entstehende Dipolmoment im 1,3,5-Isomer ausgleicht, liegt im 1,2,4-Isomer ein netto-Dipolmoment vor. Daher unterscheiden sich die Retentionsfaktoren, wodurch eine säulenchromatographische Trennung möglich ist. Als unpolare Gruppe wurde ein Dendron eingesetzt, welches zudem löslichkeitsfördernde Alkoxyketten trägt. Als polare Gruppe wurde ein Ester verwendet, welcher verseift und weiter funktionalisiert werden kann.



**Abbildung 47:** 1,3,5-Isomer (links) und 1,2,4-Isomer (rechts) der MSWs **IV** und **V** von *T. Schneiders*.<sup>[25,78]</sup>

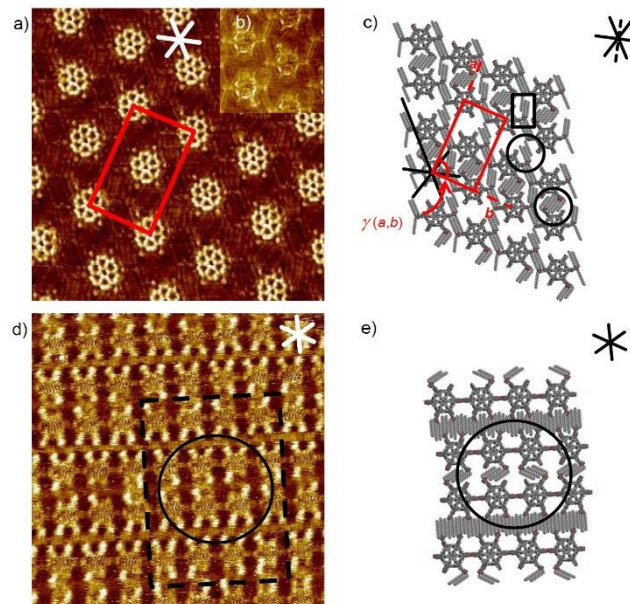
Obwohl die beiden Isomere unterschiedliche Symmetrien besitzen, sind deren NMR-Spektren identisch. Da auch die Massenspektren identisch sind, sind andere Nachweismethoden nötig, um diese zu

unterscheiden. Der Retentionsfaktor gibt Hinweise auf die Polarität und somit die Symmetrie. Um einen eindeutigen Nachweis zu erhalten, wurden beide Isomere des MSWs mittels STM auf HOPG untersucht.



**Abbildung 48:** STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von **IVa** und **Va** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **IVa** (a) und **Va** (c) in Oktansäure und supramolekulare Modelle (b, d).<sup>[25]</sup>

Auf den STM-Bildern ist die 1,3,5-Symmetrie eindeutig zu erkennen. Der Ester **IVa** und die Säure **Va** bilden das gleiche hexagonale Packungsmuster auf der HOPG-Oberfläche. Jedes MSW ist von drei weiteren umgeben und benachbarte MSWs sind dabei um  $60^\circ$  zueinander verdreht und leicht versetzt, was dazu führt, dass die Ester- beziehungsweise Säuregruppe aneinander vorbei zeigen und nicht miteinander wechselwirken. Jeweils zwei Alkoxyketten eines Dendrons liegen parallel zu einer Kette eines benachbarten Dendrons und bilden so die Packung aus. Das packungsbildende Element ist also nicht die Säure, welche häufig dimere Strukturen aufgrund von Wasserstoffbrücken ausbildet, sondern das Dendron, welches starke *van-der-Waals*-Wechselwirkungen ausbildet.<sup>[25]</sup>



**Abbildung 49:** STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von **IVb** und **Vb** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **IVb** (a) und **Vb** (c) in Oktansäure und supramolekulare Modelle (b, d).

Im Fall des 1,2,4-Isomers zeigen Ester **IVb** und Säure **Vb** unterschiedliche Packungsmuster auf der HOPG Oberfläche. Beim Ester **IVb** sind erneut die Dendronen das packungsbildende Element. Die Packung wird aus Molekülen zwei verschiedener Anordnungen gebildet, wobei jedes MSW von sechs weiteren umgeben ist (Abbildung 48a-c).

Die Säure **Vb** bildet ein dicht gepacktes lineares Muster. Im Gegensatz zum 1,3,5-Isomer wird die Packung durch die Wasserstoffbrücken der Säuregruppen in 1- und 4- Position vorgegeben. Die Ausrichtung der Moleküle sorgt dafür, dass zwischen den Reihen jeweils die Seiten des MSWs mit der gleichen Anzahl an Dendronen zueinander zeigen. Wenn die Seite mit zwei Dendronen zueinander zeigt, sind die Moleküle leicht versetzt, sodass die Alkoxyketten gut miteinander wechselwirken können. Wenn zwei Seiten mit nur einem Dendron aufeinander zeigen, ist die Ausrichtung der Moleküle so, dass die Dendronen auf der jeweils gegenüberliegenden Seite liegen (Abbildung 48d,e). Auf diese Weise kommt es zu keinem Versatz zwischen den Molekülen.<sup>[25]</sup>

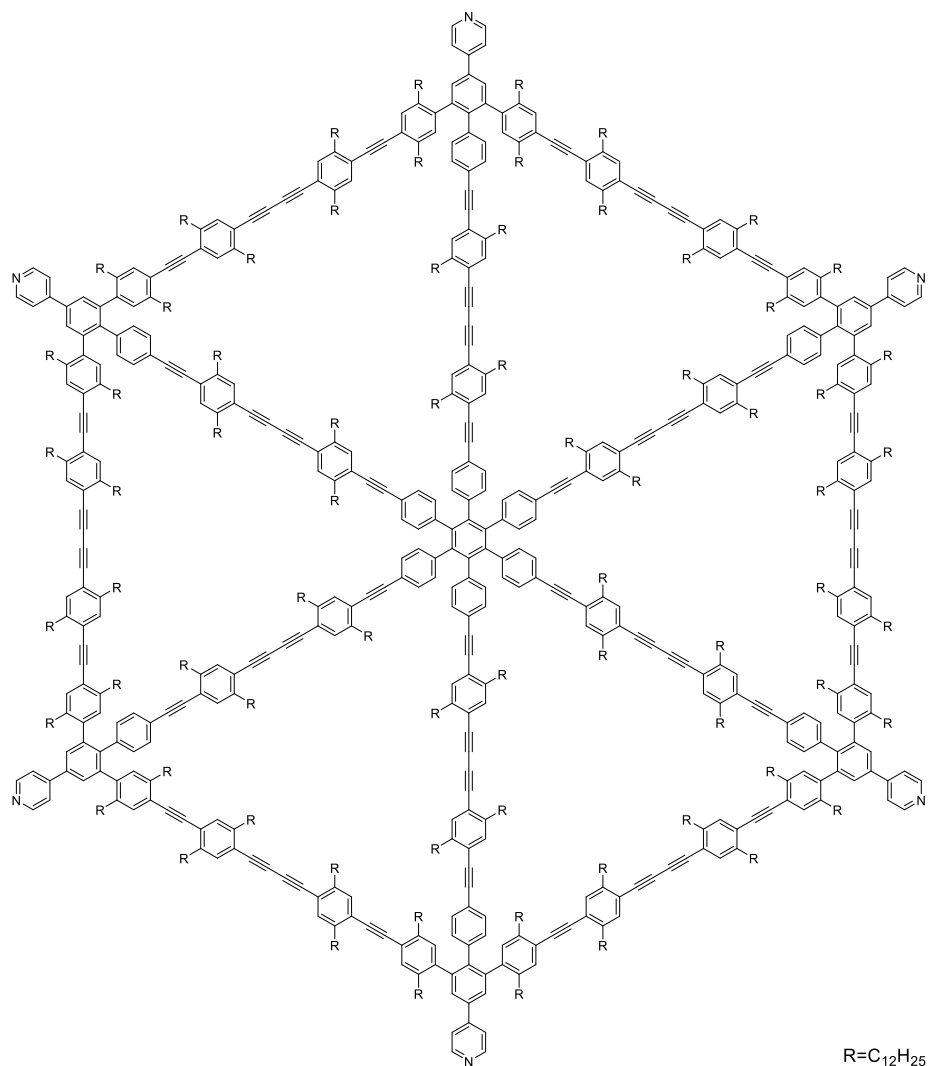
Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das Packungsmuster für die Selbstassemblierung von MSWs auf der HOPG-Oberfläche zwar in der Regel durch die Dendronen bestimmt wird, jedoch bei passender Symmetrie auch die supramolekularen Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen Einfluss auf das Packungsmuster haben können.

Untersuchungen der MSWs mittels Polarisationsmikroskopie, um mögliche flüssigkristalline Eigenschaften festzustellen, ergaben keine Unterschiede zwischen den Isomeren **a** und **b**, jedoch zwischen Ester **IV** und Säure **V**. Während die Säuren **Va** und **Vb** im Temperaturbereich von 25 °C bis 200 °C nicht schmelzen, bilden die Ester **IVa** und **IVb** bei 180 °C eine hochviskose flüssigkristalline Phase, deren Viskosität bei steigender Temperatur abnimmt.



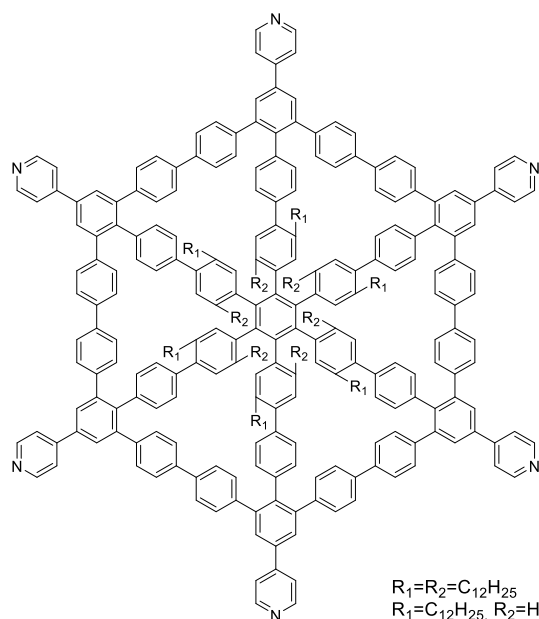
### 2.3. Pyridyl-funktionalisierte MSWs

Im Rahmen seiner Doktorarbeit arbeitete *J. Rath* an der Synthese von Pyridyl-substituierten MSWs. Zunächst sollten Phenylen-Acetylen-MSWs mit Pyridyl-Funktionalisierung synthetisiert werden. Dabei fiel jedoch auf, dass nach dem Entschützen der Acetylene vor der *Glaser*-Kupplung zur Zyklisierung des Radkranzes ein unlösliches folienartiges Polymer entstanden ist.<sup>[118]</sup>



**Abbildung 50:** Pyridyl-funktionalisiertes Phenylen-Acetylen-MSW von *J. Rath*.<sup>[118]</sup>

Nach der erfolgreichen Synthese von Phenylen MSWs durch *A. Idelson* war auch die Synthese eines Pyridyl-funktionalisierten Phenylen MSWs von Interesse. Da diese keine Dendronen enthalten, müssen löslichkeitsfördernde Alkylketten an der Spitze angebracht werden. Die Synthese des Hantelbausteins war erfolgreich, jedoch konnte kein Produkt der Cyclotrimerisierung nachgewiesen werden. Da vermutet wurde, dass dies auf sterische Hinderung durch die Ketten an der Spitze zurückzuführen ist, wurde anschließend ein MSW mit nur einer Kette an der Spitze synthetisiert. Während die Cyclotrimerisierung möglich war, war die *Yamamoto*-Kupplung zur Schließung des Radkranzes in diesem Fall nicht erfolgreich. Es wurden ausschließlich unidentifizierbare Nebenprodukte erhalten.



**Abbildung 51:** Zielmolekül für die Synthese eines Pyridyl-funktionalisierten Phenylene MSWs von *J. Rath*.<sup>[118]</sup>

Pyridyl-funktionalisierte MSWs waren in den bisherigen Synthesestrategien nicht zugänglich. Ein möglicher neuer Ansatz beruht auf der Synthese eines MSWs mit geringerer Symmetrie nach der nun etablierten Syntheseroute von *T. Schneiders*.

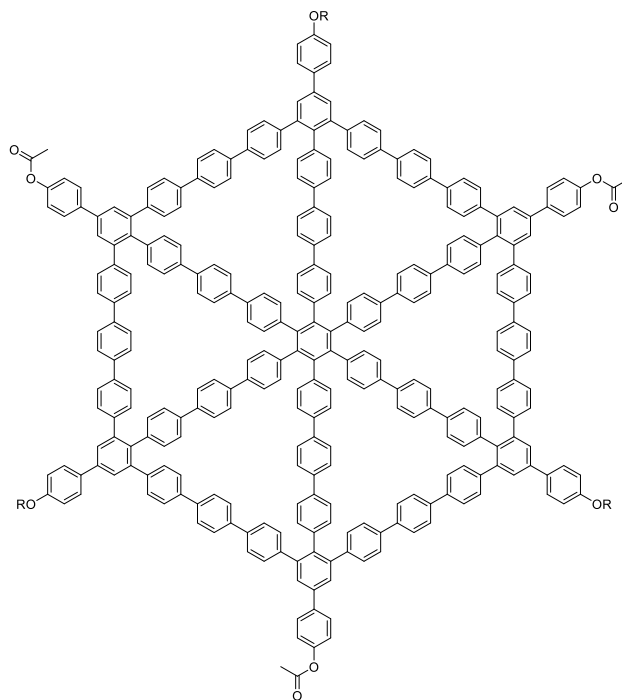
## 2.4. Vergrößerung der MSWs

Nach der erfolgreichen Synthese rein phenylenbasierter MSWs mit einer Speiche bestehend aus zwei Aromaten war die Synthese größerer MSWs von Interesse. Dazu wurden verschiedene synthetische Ansätze verfolgt.

### 2.4.1. Kleinstmögliche Vergrößerung

Durch die Synthesestrategie für MSWs mit geringerer Symmetrie gelang es *C. Sterzenbach* im Rahmen seiner Doktorarbeit, MSWs mit einer Vergrößerung der Speichen- und Radkranzsegmente um jeweils eine Phenyleneinheit.<sup>[25]</sup> Da für diese Vergrößerung eine ungerade Anzahl an Einheiten im Radkranz notwendig ist, muss die Synthese über einen unsymmetrischen Hantelbaustein erfolgen. Dazu wird ein Ankerbaustein, der ein Radkranzsegment aus zwei Phenyleneinheiten enthält, mit einem Ankerbaustein, der ein Radkranzsegment aus drei Phenyleneinheiten enthält, umgesetzt. Um nach der Cyclotrimerisierung die beiden Isomere voneinander trennen zu können, werden ein Dendron als unpolare und eine Acetylgruppe als polare Gruppe verwendet. Der verwendete Ester kann verseift werden und ein weiteres Dendron kann angebracht werden, um die Löslichkeit zu erhöhen. Dabei kann nur das 1,3,5-Isomer zum gewünschten symmetrischen MSW umgesetzt werden. Das 1,2,4-Isomer bildet ein verzerrtes MSW. Die Synthese beider Isomere konnte erfolgreich durchgeführt und über Massenspektrometrie sowie STM-Aufnahmen nachgewiesen werden. Während der *Yamamoto*-Kupplung wurde mittels analytischer GPC (Gelpermeationschromatographie) ein großer Anteil an Dimeren beobachtet. Dies ist wahrscheinlich auf

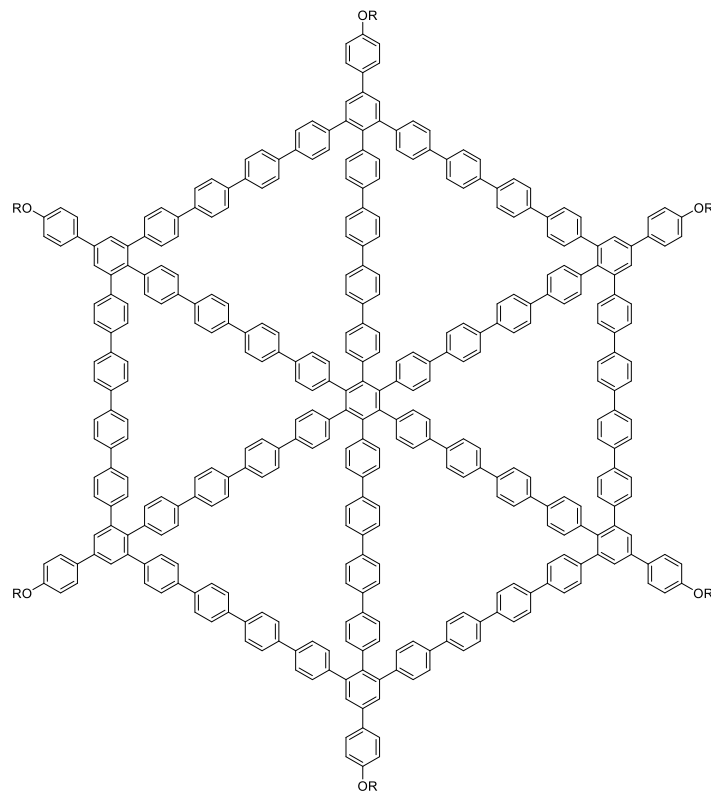
intermolekulare Kupplungen aufgrund der Aggregation der Vorläufer und der anteilig zyklisierten Moleküle zurückzuführen.<sup>[25]</sup>



**Abbildung 52:** Vergrößertes Phenylen-basiertes MSW mit einer Speichenlänge von drei Phenyleneinheiten von *C. Sterzenbach*.<sup>[25]</sup>

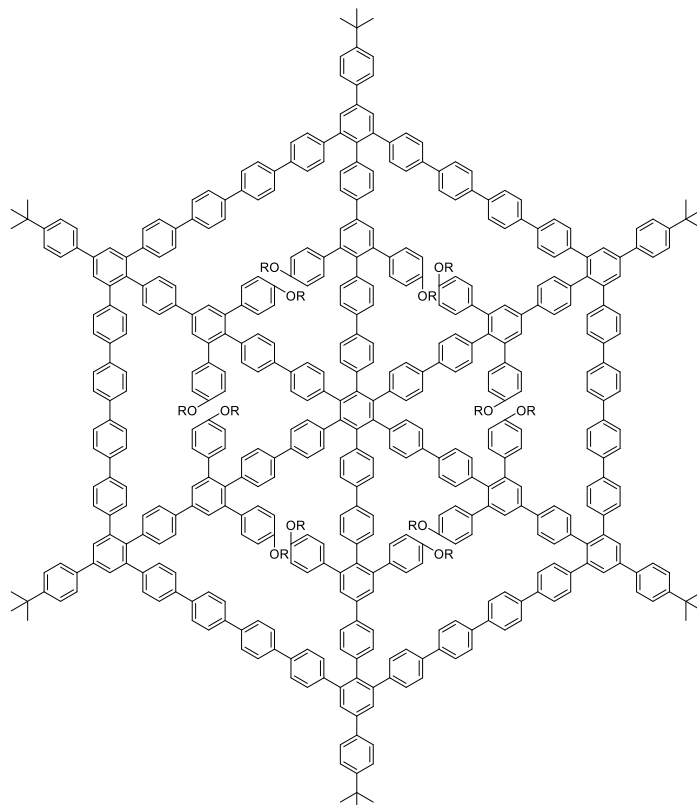
### 2.4.2. Vergrößerung über symmetrischen Hantelbaustein

Die Synthese eines MSWs über einen symmetrischen Hantelbaustein ist nur im Fall einer geradzahligen Zahl an Phenylringen im Radkranz möglich. So bringt der erste mögliche Vergrößerungsschritt eine Speiche und Radkranz mit vier Phenylringen. Die Synthese läuft – wie bei den bekannten MSWs – über ein hantelförmiges Acetylen, welches zum offenen Vorläufer cyclotrimerisiert und anschließend über *Yamamoto*-Kupplung geschlossen wird. Bei dieser Schließungsreaktion besteht trotz hoher Verdünnung die Möglichkeit zur Bildung von Oligomeren. Im Falle der Vergrößerung stellte *C. Sterzenbach* ausschließlich die Bildung von Oligomeren fest. Grund dafür ist wahrscheinlich ebenfalls die Aggregation der teilweise geschlossenen Zwischenprodukte.



**Abbildung 53:** Vergrößertes Phenylen-basiertes MSW mit einer Speichenlänge von vier Phenyleneinheiten von C. Sterzenbach.<sup>[25]</sup>

Um die Aggregation zu verhindern, arbeitete P. Krämer im Rahmen seiner Masterarbeit an der Synthese eines vergrößerten MSWs mit löslichkeitsfördernden Alkoxyketten an der Speiche. Die Synthese basiert auf zwei aufeinanderfolgenden *Zimmermann-Fischer-Kondensationen*, um einen flugzeugförmigen Baustein zu erhalten. Dies konnte jedoch nicht erfolgreich beendet werden, da eine Entschützung der Methoxygruppen unter verschiedenen Bedingungen nicht möglich war. Um die weitere Synthesestrategie zu untersuchen, wurde das flugzeugförmige Molekül weiter umgesetzt. Bei der Synthese des hantelförmigen Bausteins wurde auch das Bisacetylen durch *Glaser-Kupplung*, welche als Nebenreaktion bei der *Sonogashira-Kupplung* auftreten kann, erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeit durch das Fehlen von Alkoxyketten sowie die geringe Substanzmenge durch die niedrige Ausbeute der beiden *Zimmermann-Fischer-Kondensationen* war eine Trennung der beiden Produkte nicht möglich.<sup>[47]</sup>

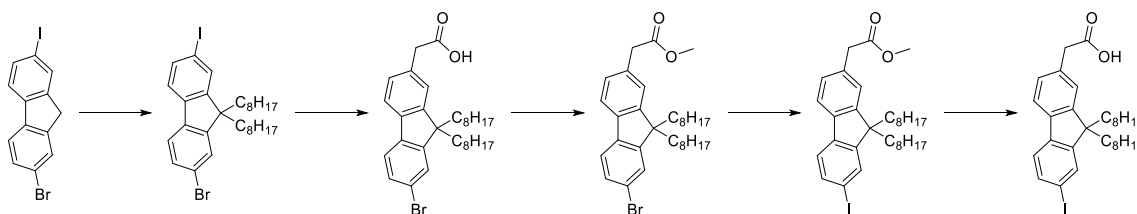


**Abbildung 54:** Vergrößerung mit löslichkeitsfördernden Gruppen in der Speiche von *P. Krämer*.<sup>[47]</sup>

Die bisherigen Versuche zur Vergrößerung der rein Phenyl-basierten MSWs brachten keinen Zugang zu den gewünschten Produkten. Das größte Problem besteht in der begünstigten Oligomerisierung in der finalen *Yamamoto*-Kupplung, welche wahrscheinlich auf die Aggregation der Moleküle zurückzuführen ist. Daher ist eine Synthesestrategie eines MSWs von Interesse, das Alkylketten an den Speichen trägt, um diese zu unterbinden.

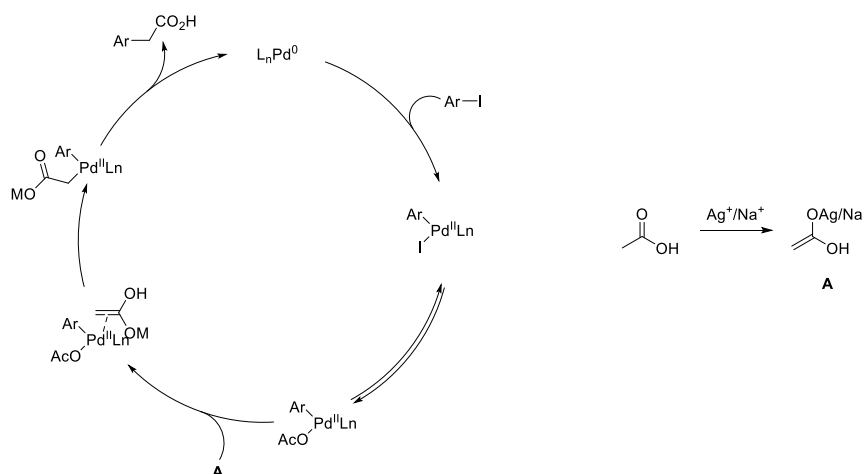
## 2.5. Alternative Syntheseroute der Fluoren-Speiche

Für die Synthese eines Fluoren MSWs arbeitete *P. Krämer* im Rahmen seines Vertiefungspraktikums an einer Syntheseroute ausgehend vom kommerziell erhältlichen Brom-Iodfluoren, die in fünf Schritten die Carbonsäure liefern soll.<sup>[119]</sup>



**Schema 9:** Geplante Syntheseroute für eine Fluoren-Speiche von *P. Krämer*.<sup>[119]</sup>

Nach einer doppelten Alkylierung des benzylichen Kohlenstoffs erfolgt eine Iod-selektive Umsetzung durch eine Pd-katalysierte Ag-vermittelte  $\alpha$ -Arylierung von Essigsäure.<sup>[120]</sup> Ein Vorteil dieser Reaktion liegt darin, dass die freie Carbonsäure eingeführt wird.



**Schema 10:** Vorgeschlagener Mechanismus für die Pd-katalysierte Ag-vermittelte  $\alpha$ -Arylierung von Essigsäure.<sup>[120]</sup>

Im ersten Schritt der Reaktion erfolgt eine oxidative Addition des  $Pd^0$ -Katalysators an das Aryliodid. Nach einem Ligandenaustausch wird ein  $\pi$ -Komplex an das Enolat gebildet und anschließend wird das metallorganische Intermediat gebildet. Eine reductive Eliminierung gibt anschließend den  $Pd(0)$ -Katalysator.

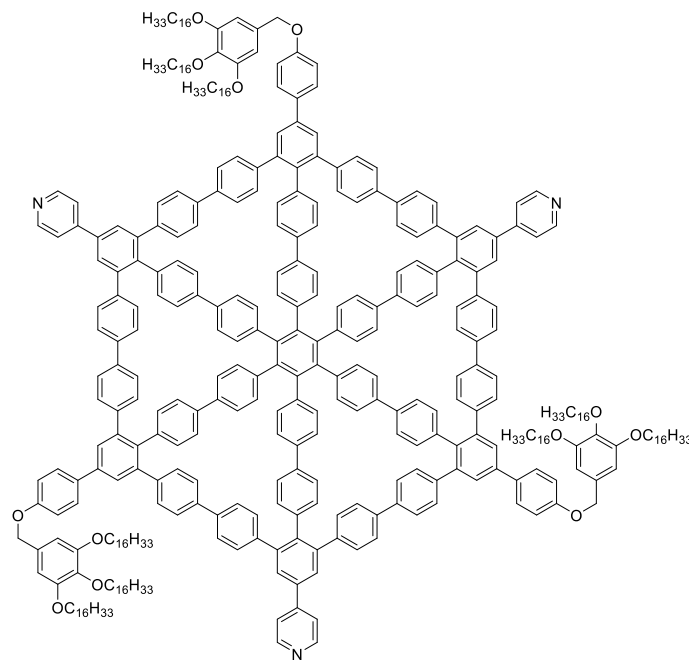
Während eine Literaturlausbeute von über 90 % angegeben ist, wurden jedoch praktisch nur 9 % Ausbeute erreicht.

Da für den Brom-Iod-Austausch Aminliganden verwendet werden, wurde die Carbonsäure verestert, um eine Amidbildung zu verhindern. Die Veresterung verlief mit 91 % Ausbeute, jedoch konnte das Produkt des Brom-Iod-Austauschs nicht sauber erhalten werden, da Produkt und Edukt nicht mittels Säulenchromatographie getrennt werden konnten.

Aufgrund der geringen Ausbeute bei der Einführung der Carbonsäure und da eine Aufreinigung des Brom-Iod-Austauschs nicht möglich war, wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt.<sup>[119]</sup>

### 3. Zielsetzung

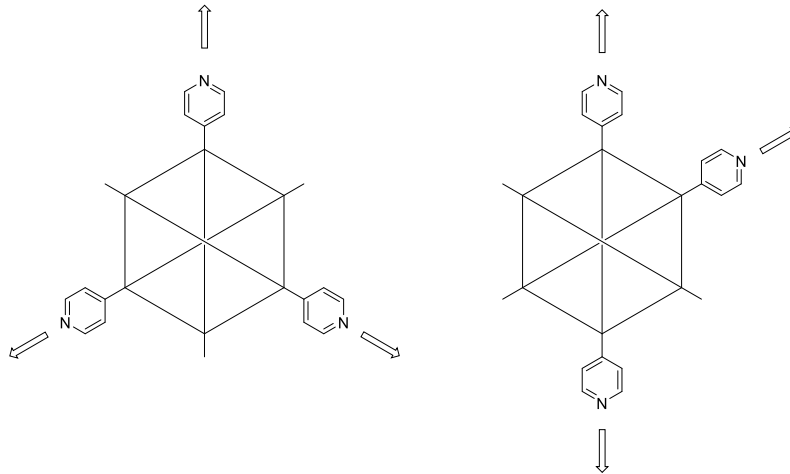
Ziel dieser Arbeit war zum einen die Synthese eines amphiphilen Phenylen-basierten MSWs basierend auf der Strategie von *C. Sterzenbach* und *T. Schneiders*, um ein MSW mit geringerer Symmetrie zu erhalten. Die Amphiphilie soll durch die Einführung von Pyridylgruppen erreicht werden. Zudem lag das Ziel in der Entwicklung einer Synthesestrategie für neuartige Fluoren-basierte MSWs. Durch die Ketten in der Speiche soll eine Vergrößerung sowie die Funktionalisierung aller Eckbausteine möglich werden. Das Einbringen der Alkylketten erfolgt am verbrückenden Kohlenstoffatom des Fluorens. Dadurch ist ein größerer Abstand vom zentralen Acetylen bei der Cyclotrimerisierung gewährleistet, die in den Synthesen von *J. Rath* durch sterische Hinderung erschwert wurde.



**Abbildung 55:** Zielstruktur des 1,3,5-Isomers des Pyridyl-funktionalisierten MSWs.

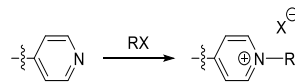
Da für die Synthese eines MSWs mit geringer Symmetrie je eine polare und eine unpolare Gruppe an den Ankerbausteinen notwendig ist, um die entstehenden Isomere zu trennen, bietet sich die polare Pyridylgruppe an. In dem entstehenden 1,3,5-Isomer gleichen sich die Dipolmomente durch die symmetrische Ausrichtung gegenseitig aus, im 1,2,4-Isomer ist dies nicht der Fall. Dadurch hat das 1,2,4-Isomer ein netto-Dipolmoment, wodurch eine säulenchromatographische Trennung möglich ist.

## Zielsetzung



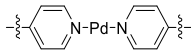
**Abbildung 56:** Induzierte Dipole des 1,3,5- (links) und 1,2,4-Isomers (rechts), schematische Darstellung.

Der Stickstoff der Pyridylgruppe kann mit Brom- oder Iodalkanen quaternisiert werden. So können Pyridiniumsalze erhalten werden, wodurch die Polarität der hydrophilen Gruppen und somit die Amphiphilie des Moleküls erhöht wird.



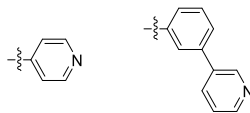
**Schema 11:** Quaternisierung des Stickstoffatoms der Pyridylgruppe.

Das freie Elektronenpaar am Stickstoff bietet zudem die Möglichkeit zur Koordination an Übergangsmetalle wie beispielsweise Palladium. Durch die Symmetrie des MSWs könnte so eine supramolekulare 2D-Vernetzung möglich sein.



**Schema 12:** 2D-Vernetzung durch Koordination zweier Pyridylgruppen an Übergangsmetalle.

Unter der Annahme, dass nicht die polaren Gruppen, sondern allein die Dendronen, das Packungsmuster auf der HOPG Oberfläche beeinflussen, soll ebenfalls ein MSW mit gewinkelten Pyridinen synthetisiert werden. Basierend auf dem Packungsmuster der 1,3,5-Isomere der MSWs von *T. Schneiders* sind die Pyridine versetzt zueinander und somit so angeordnet, dass die Stickstoffatome zweier MSWs auf der Oberfläche aufeinander zeigen, wodurch eine lineare Anordnung möglich ist.

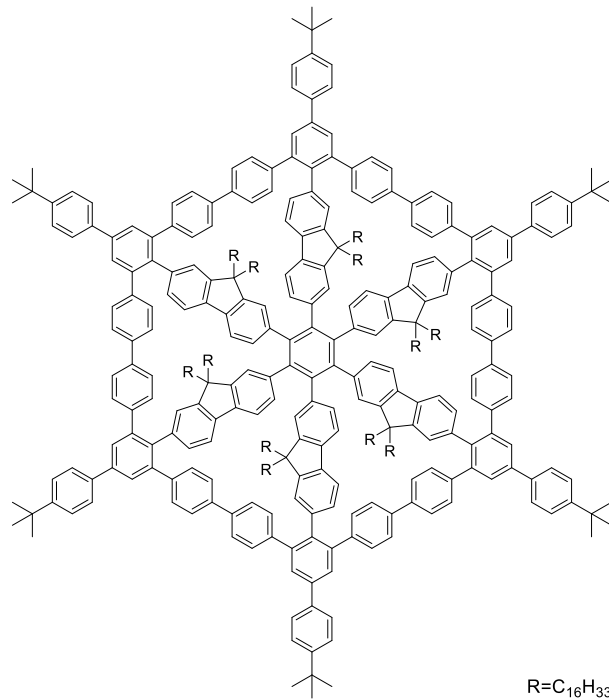


**Abbildung 57:** Variation der Pyridylgruppe zur optimierten Vororientierung für die 2D-Vernetzung.

Das zweite Ziel besteht darin, synthetischen Zugang für neuartige Fluoren-basierte MSWs zu ermöglichen. Die Herausforderung liegt in der neuen Synthesestrategie für die Speiche, während die weitere Umsetzung zum Ankerbaustein sowie die darauffolgende Synthese analog zur bekannten MSW-Synthese vorgenommen werden soll.



## Zielsetzung

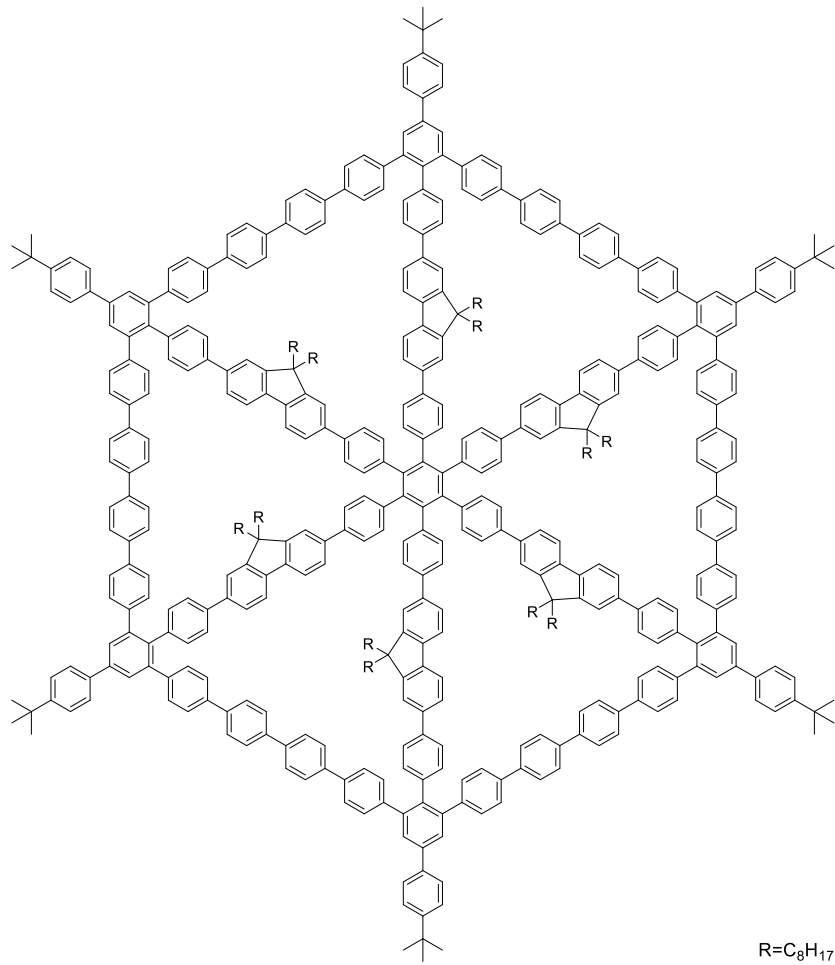


**Abbildung 58:** Zielstruktur des Fluoren-basierten MSWs.

Dies ist von Interesse, da die Alkylketten am verbrückenden Kohlenstoffatom des Fluorens die Aggregation der MSWs unterbinden sollen. Diese sorgt bei der *Yamamoto*-Kupplung zum finalen Ringschluss für die Nebenreaktion zu Oligomeren.

Aufbauend auf den so erhaltenen Ergebnissen ist das dritte Ziel dieser Arbeit die Synthese eines vergrößerten MSWs auf Fluoren-Basis. Dazu werden die Speiche sowie der Radkranz symmetrisch um zwei Phyleneinheiten vergrößert. Die Anpassungen wirken sich nur auf die Synthese des hantelförmigen Bausteins aus. Die Synthese des offenen Vorläufers sowie die finale Zyklisierung bleiben analog zur bekannten MSW-Synthese. Für die Zyklisierung größerer Phenylen-basierter MSWs war in vergangenen Versuchen die Oligomerisierung die bevorzugte Reaktion und machte so die Synthese eines großen Phenylen-basierten MSWs unmöglich.

## Zielsetzung

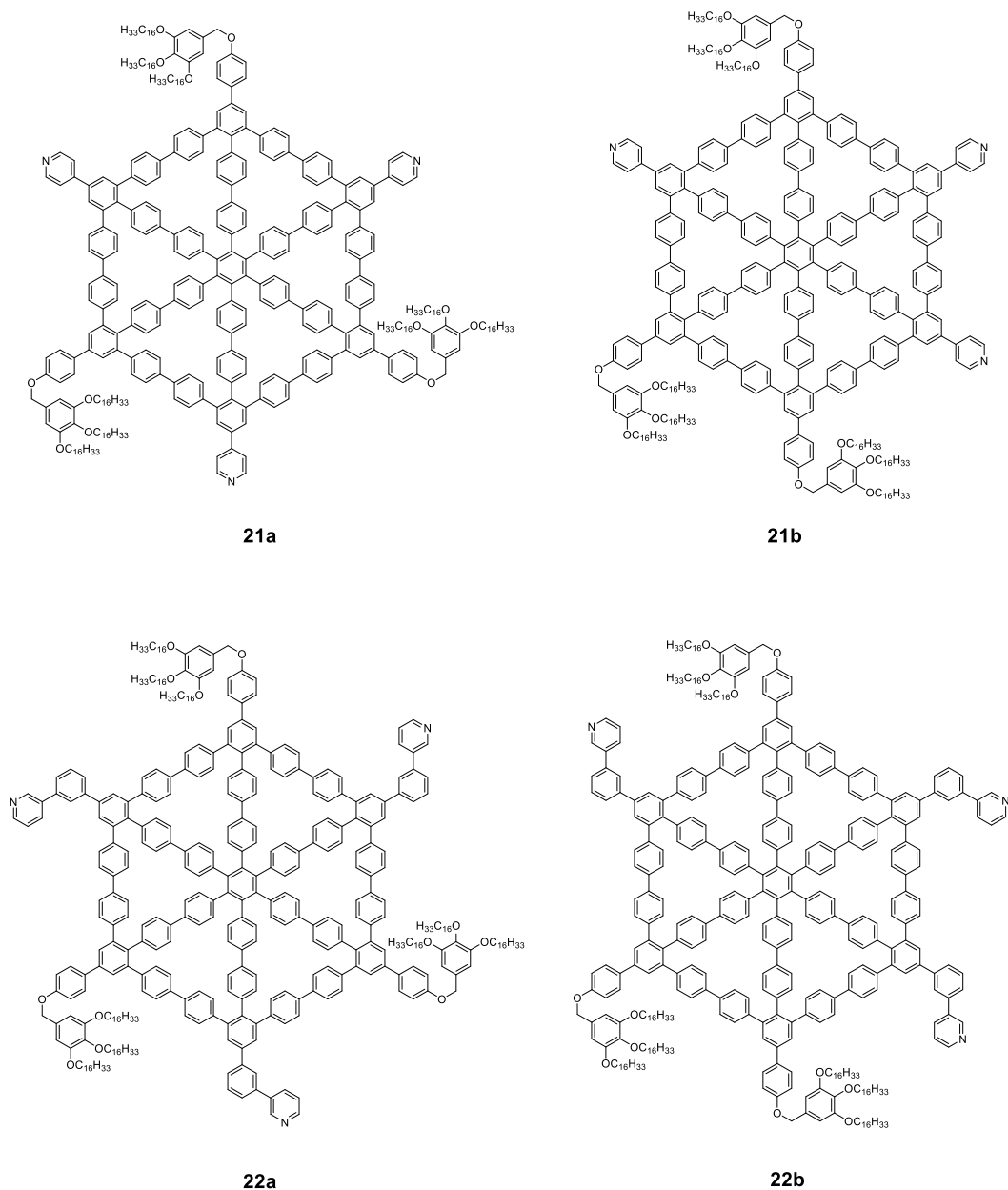


**Abbildung 59:** Zielstruktur des vergrößerten Fluoren-basierten MSWs.

Somit lassen sich das zweite und dritte Ziel zusammenfassend als die Entwicklung einer neuen MSW-Klasse zusammenfassen, die eine Vielzahl an neuen synthetischen Zielen ermöglicht.

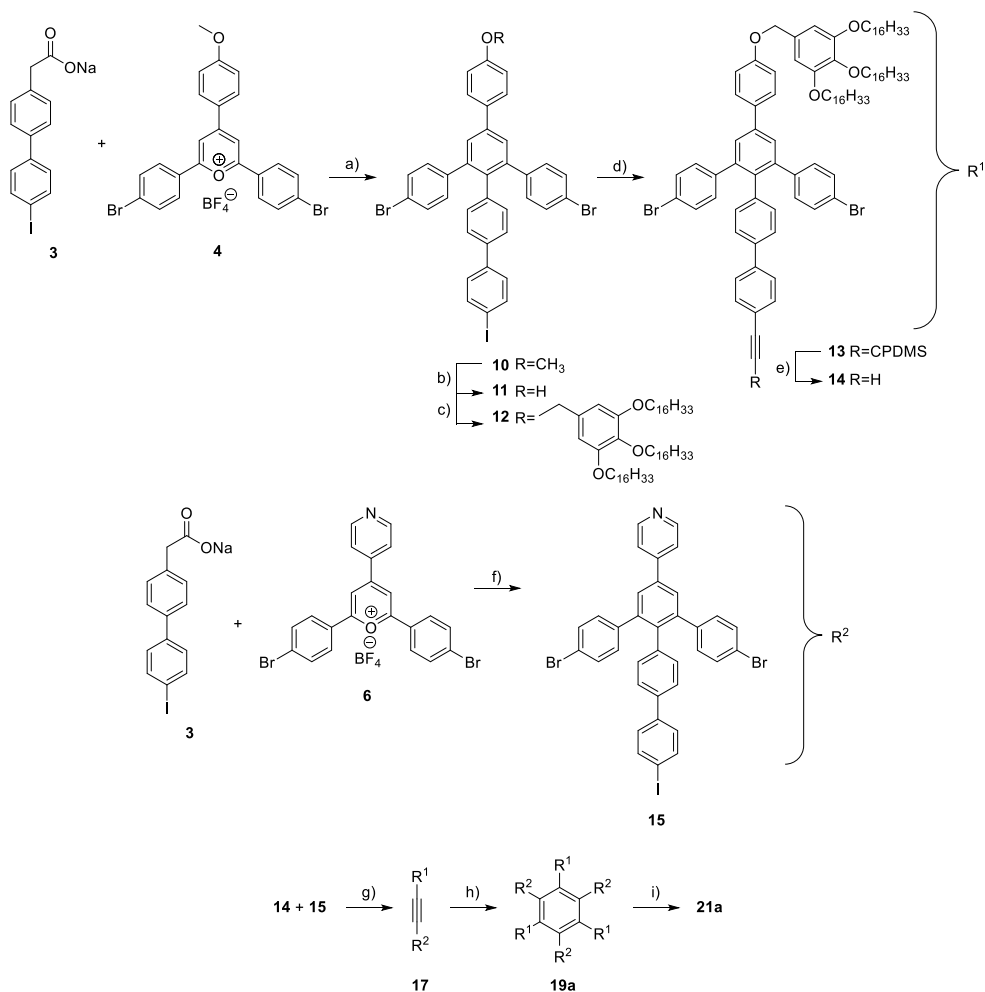
## 4. Pyridyl-funktionalisierte MSWs

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die beiden Pyridyl-funktionalisierten Speichenräder **21** und **22** in je zwei verschiedenen Isomeren zu synthetisieren. Nach der erfolgreichen Synthese wurden diese mittels NMR- und Massenspektren identifiziert und anschließend mittels STM, Polarisationsmikroskop und UV/Vis- sowie Fluoreszenzspektren charakterisiert.



**Abbildung 60:** Pyridyl-funktionalisierte Speichenräder **21** (a und b) und **22** (a und b).

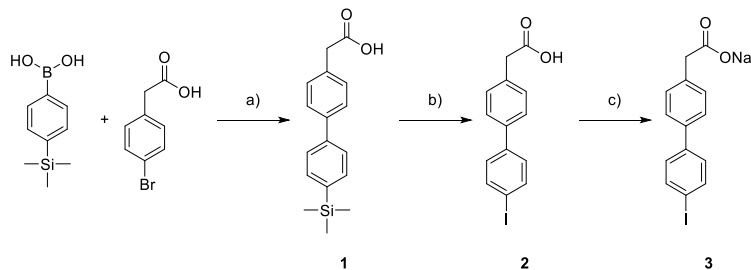
Die Syntheseroute der beiden basiert auf der ersten Synthese eines molekularen Speichenrades mit niedrigerer Symmetrie von *T. Schneiders* und *C. Sterzenbach*.<sup>[78,25,26]</sup>



**Scheme 13:** a)  $\text{Bz}_2\text{O}$ ,  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 h, b)  $\text{BBr}_3$ , DCM, RT, 18 h, c) 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzylchlorid,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , Aceton, reflux, 18 h, d) CPDMS-Acetylen,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ , CuI, THF/Piperidin, RT, 2 h, e)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF/MeOH, RT, 18 h, f)  $\text{Bz}_2\text{O}$ ,  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 h, g)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ , CuI, THF/Piperidin, RT, 2 h, h)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , Toluol, reflux, 18 h, i)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , BiPy, THF/COD,  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , 300 W, 12 min.

### 4.1. Synthese der Speiche 3

Die Synthese der Speichen auf Biphenyl-Basis gelang in vier Stufen mit einer Gesamtausbeute von 95 % und basiert auf der etablierten Syntheseroute von A. Idelson.<sup>[24]</sup>

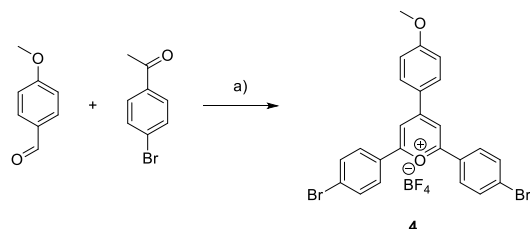


**Scheme 14:** a)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Toluol}$ , 40 h,  $82\text{ }^\circ\text{C}$ , b)  $\text{ICl}$ , DCM, RT, 2 h, c) NaOMe, MeOH, RT, 2 h.

Dazu werden zunächst die kommerziell erhältlichen 4-Trimethylsilylphenylboronsäure und 4-Bromphenylelessigsäure in einer *Suzuki*-Kupplung zu **1** umgesetzt.<sup>[33]</sup> Dabei wurde  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  als Katalysator und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base verwendet. Dies gelang in 97 % Ausbeute. Im nächsten Schritt wurde in einem TMS-Iod-Austausch mit Iodmonochlorid in DCM **2** in 98 % Ausbeute hergestellt. Die

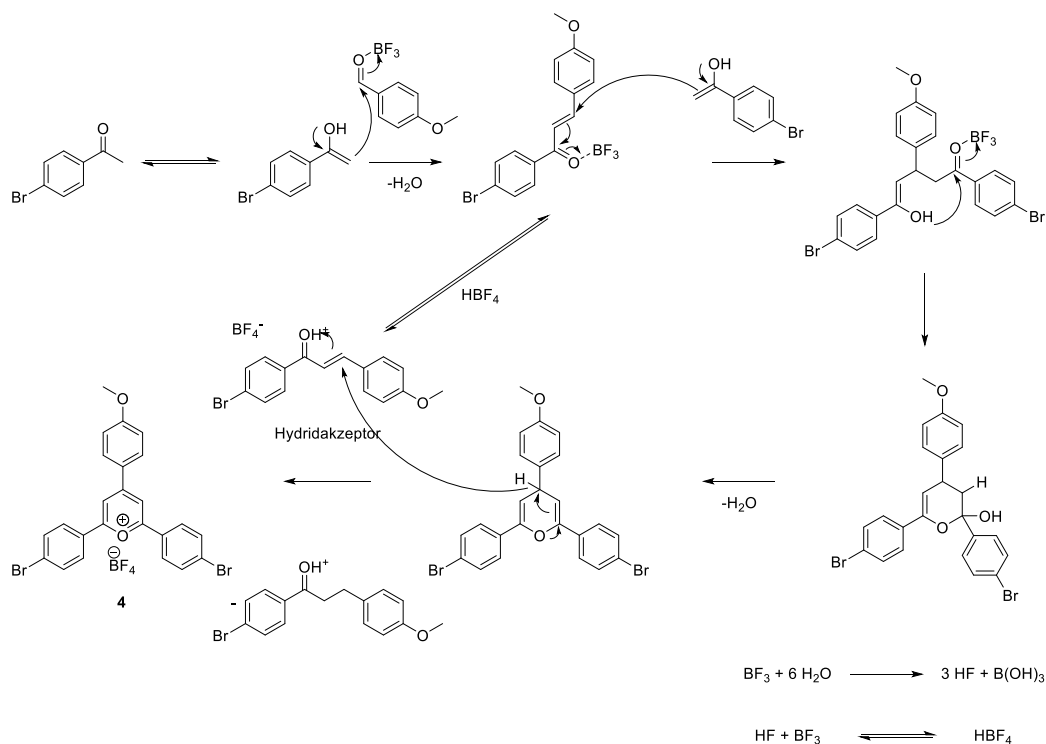
Triebkraft dieser Reaktion ist die Ausbildung der Si-Cl- und der C-I-Bindung, welche stärker als die C-Si und I-Cl-Bindungen der Reagenzien sind. Die Carbonsäure wurde mit NaOMe zum Natriumylacetat **3** in quantitativer Ausbeute umgesetzt.

## 4.2. Synthese der Pyryliumsalze **4**, **6** und **9**



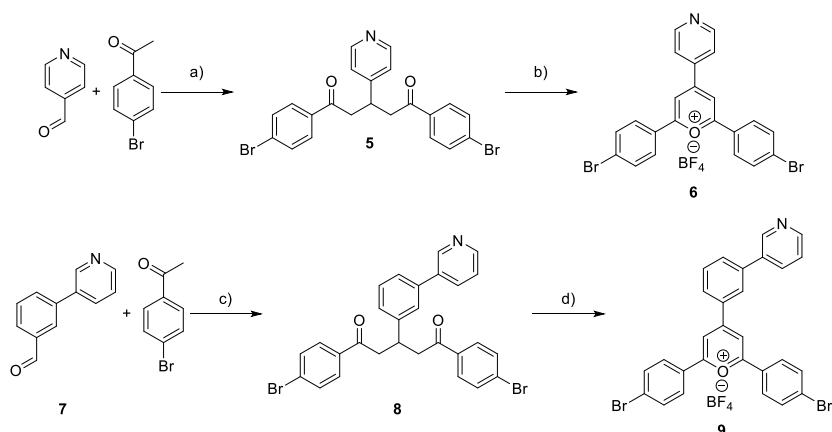
**Schema 15:** a)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , Dichlorethan,  $80^\circ\text{C}$ , 3 h.

Pyryliumsalz **4** konnte über eine Direktsynthese aus den kommerziell erhältlichen 4-Bromacetophenon und *p*-Anisaldehyd in Bortrifluoriddiethyletherat und Dichlorethan in 38 % Ausbeute erhalten werden. Bortrifluoriddiethyletherat dient dabei sowohl als Lösungsmittel als auch als starke Lewis-Säure. Diese aktiviert die Edukte durch Enolatbildung für die Aldolkondensation und Michaeladdition und ist ebenfalls für den Ringschluss notwendig.



**Schema 16:** Mechanismus der Direktsynthese von Pyryliumsalz **4** aus 4-Bromacetophenon und *p*-Anisaldehyd.<sup>[121]</sup>

Da bei dem Ringschluss Hydridionen generiert werden, wird die Hälfte des gebildeten Michaelakzeptors als Hydridfänger benötigt, weshalb die maximal mögliche Ausbeute unter diesen Bedingungen 50 % beträgt.

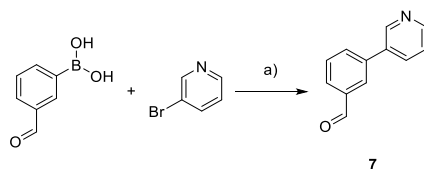


**Scheme 17:** a) NaOH, MeOH, RT, 30 min, b)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , Chalkon, Dichlorethan, reflux, 3 h, c) NaOH, MeOH, RT, 30 min, d)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , Chalkon, Dichlorethan, reflux, 3 h.

Da die Direktsynthese der Pyryliumsalze **6** und **9** nicht möglich war, mussten diese über den Umweg des 1,5-Diketons **5** beziehungsweise **8** synthetisiert werden.<sup>[70]</sup> Dies erfolgt über eine Aldolkondensation mit anschließender Michaeladdition zwischen Isonicotinaldehyd beziehungsweise **5** und 4-Bromacetophenon. Die Reaktion wurde im Mörser durchgeführt und als Base wurde NaOH und als Lösungsmittel MeOH verwendet. **5** wurde auf diese Weise in 62 % Ausbeute und **8** wurde in 58 % Ausbeute erhalten.

Die Zyklisierung zum Pyryliumsalz wurde erneut in Bortrifluoriddiethyletherat und Dichlorethan durchgeführt. Außerdem wurde die kommerziell erhältliche  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung Chalkon als Hydridfänger hinzugefügt. Zudem wurde die Reaktion unter Rückfluss durchgeführt, um die Löslichkeit der 1,5-Diketone zu erhöhen. So wurde **6** in 53 % und **9** in 43 % Ausbeute erhalten. Obwohl für die Synthese der Pyryliumsalze **6** und **9** zwei Reaktionsschritte nötig waren, lag die Gesamtausbeute für beide Reaktionen bei 33 % für **6** und 25 % für **9**.

Aldehyd **7** ist zwar kommerziell erhältlich, jedoch mit hohen Kosten und langen Lieferzeiten verbunden, weshalb es sinnvoll ist, diesen über eine *Suzuki*-Kupplung selbst herzustellen. Im Rahmen seiner Bachelorarbeit wurde von *P. Krämer* eine Optimierung der Synthese durchgeführt, wobei eine Ausbeute von 91 % erreicht werden konnte.<sup>[122]</sup>



**Scheme 18:** a)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Dioxan,  $\text{H}_2\text{O}$ , Reflux, 24 h.

Als Lösungsmittel wurde ein 15:1-Gemisch aus Dioxan und Wasser gewählt, als Base diente Kaliumcarbonat und als Katalysator  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . Nach einer Reaktionszeit von 24 h konnte die Ausbeute im Rahmen dieser Arbeit auf 97 % erhöht werden. Der so erhaltene Aldehyd **7** konnte anschließend erfolgreich zu Pyryliumsalz **9** umgesetzt werden.

### 4.3. Synthese der Hantelbausteine 17 und 18

Um die niedrige Symmetrie der MSWs zu erhalten, sind jeweils zwei verschiedene Ankerbausteine notwendig. Dabei wird **14** für beide Speichenräder verwendet und jeweils mit **15** und **16** zu den entsprechenden Hantelbausteinen umgesetzt.

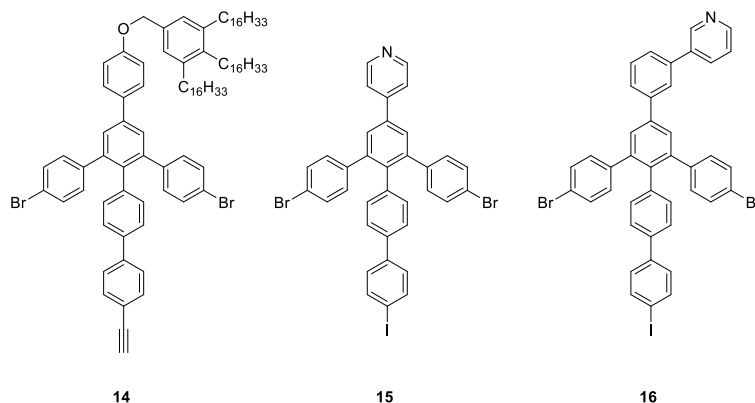
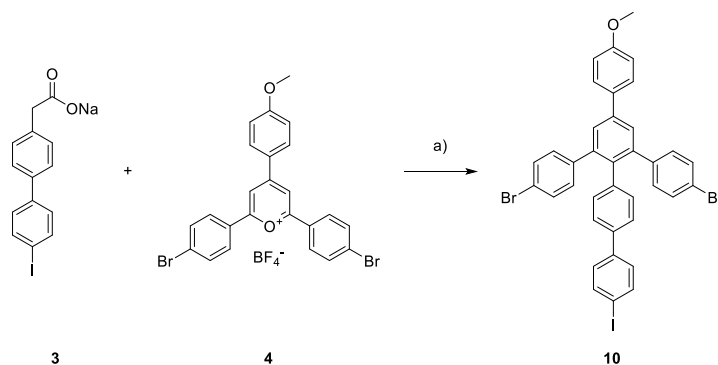


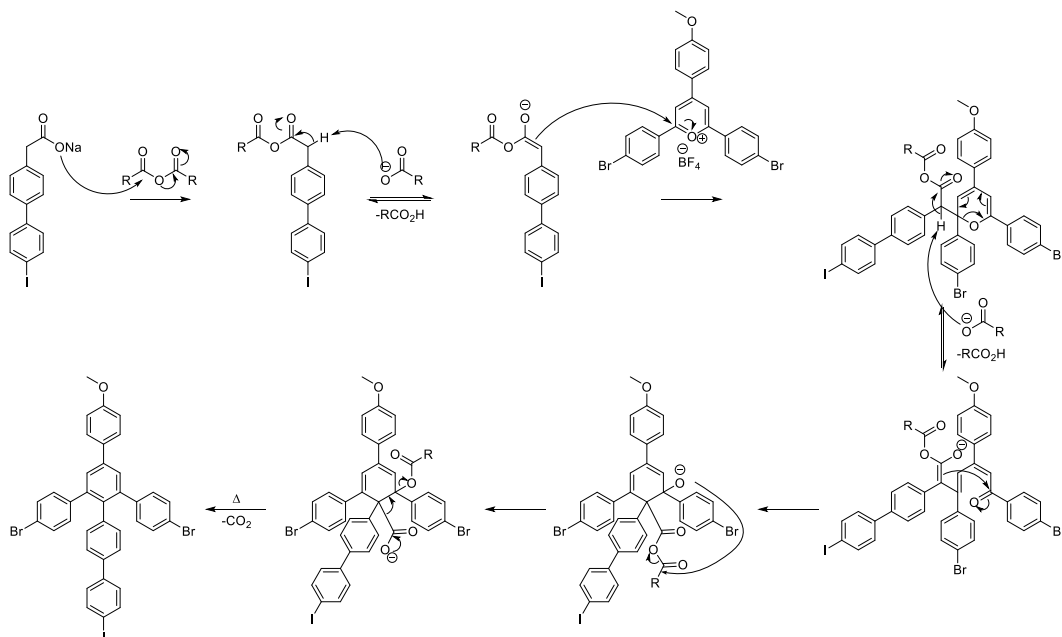
Abbildung 61: Ankerbausteine **14**, **15** und **16**.

Die zentrale Reaktion zur Synthese der Ankerbausteine ist die *Zimmermann-Fischer-Kondensation* von Natriumarylacetaten mit Pyryliumsalzen. Diese erlaubt es, in einem einzigen Reaktionsschritt 1,2,3,5-tetrasubstituierte Aromaten zu generieren. Zudem ist die Reaktion tolerant gegenüber funktionellen Gruppen wie Methylethern, sowie Halogeniden.<sup>[69]</sup>



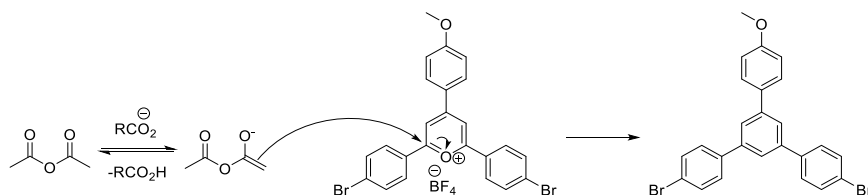
Schema 19: a) Bz<sub>2</sub>O, 160 °C, 3 h.

Speiche **3** wurde mit Pyryliumsalz **4** in einer *Zimmermann-Fischer-Kondensation* in Benzoesäureanhydrid mit 3 h Reaktionszeit zu Ankerbaustein **10** in 44 % Ausbeute umgesetzt.



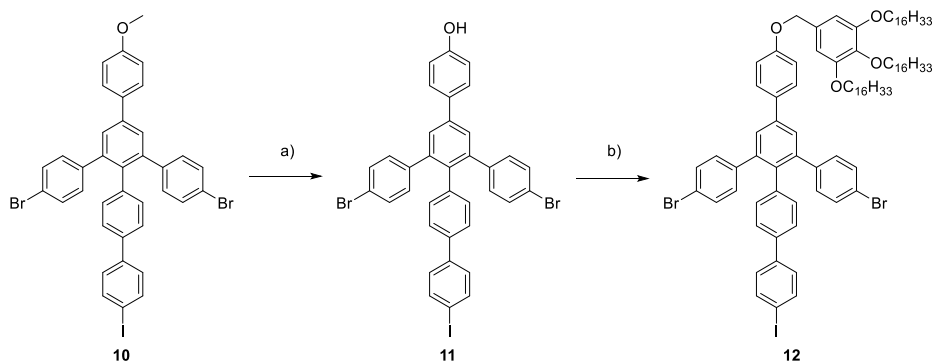
**Schema 20:** Mechanismus der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* von **3** mit **4** zu **10**.<sup>[121]</sup>

Eine Reaktion in Essigsäureanhydrid, welches günstiger und für die Aufarbeitung der Reaktion leichter zu handhaben ist, brachte hier lediglich Spuren an **10**. Das Problem bei der Verwendung von Essigsäureanhydrid ist das mögliche Nebenprodukt durch den Angriff einer Acetatgruppe. Dies geschieht durch die Bildung des Enolats des eingesetzten Anhydrids.



**Schema 21:** Nebenreaktion bei der Verwendung von Essigsäureanhydrid.

Dieser Angriff kann abhängig von den eingesetzten Substraten günstiger sein als die gewünschte Reaktion. Um diese Nebenreaktion zu verhindern, wird in diesen Fällen Benzoesäureanhydrid verwendet, das kein  $\alpha$ -H-Atom trägt und somit nicht enolisierbar ist.

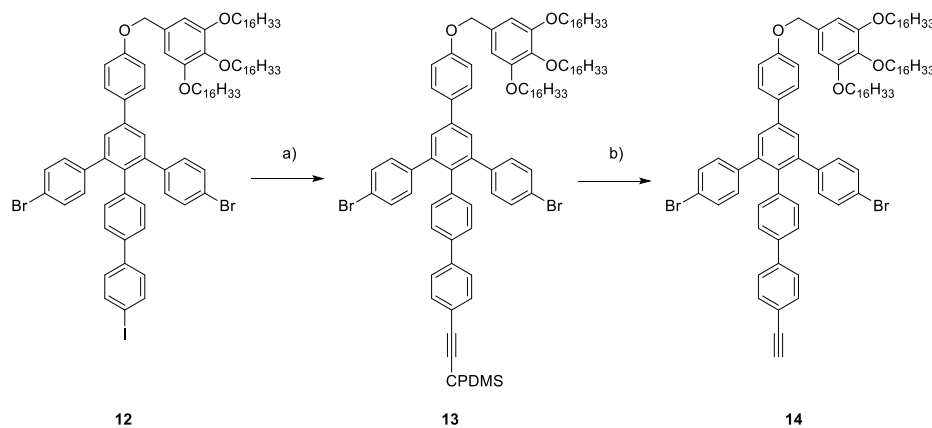


**Schema 22:** a)  $\text{BBr}_3$ , DCM, RT, 18 h, b) 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzylchlorid,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , Aceton, reflux, 18 h.

Die Methoxygruppe wurde *Lewis*-Säure vermittelt mit  $\text{BBr}_3$  in DCM abgespalten und **11** wurde in 94 % Ausbeute erhalten. Über eine *Williamson-Veretherung* wurde das Dendron



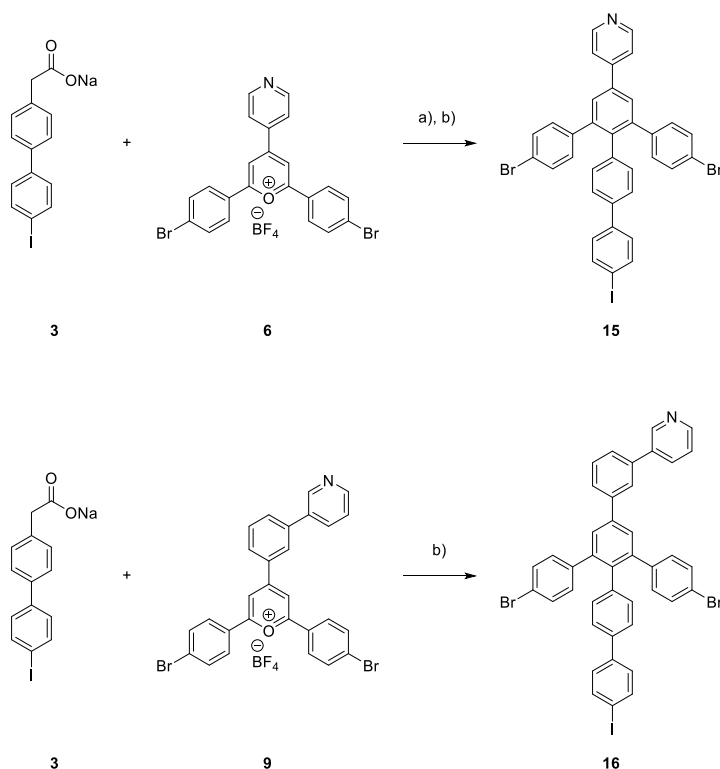
3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzylchlorid angebracht. Die Reaktion wurde unter Rückfluss 18 h in Aceton mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  durchgeführt, um **12** zu erhalten. Der Dendronbaustein wurde im Arbeitskreis Höger in einer Synthese nach *Rosen et al.* hergestellt.<sup>[123]</sup> Da **12** und Tris(hexadecyloxy)benzylchlorid eine ähnliche Polarität aufweisen, war eine säulenchromatographische Aufreinigung nicht möglich und das Rohprodukt wurde umgesetzt.



**Schema 23:** a) CPDMS-Acetylen,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{CuI}$ , THF/Piperidin, RT, 2 h, b)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF/MeOH, RT, 18 h.

**12** wurde in einer *Sonogashira*-Kupplung mit CPDMS-Acetylen zu **13** umgesetzt.<sup>[15]</sup> Dabei wurde ein Katalysatorsystem aus  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PPh}_3$  und  $\text{CuI}$  in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Piperidin verwendet. Die Reaktion wurde bei RT durchgeführt, um die unterschiedlichen Reaktivitäten der Halogenide auszunutzen und selektiv den Iodaromaten umzusetzen. Dadurch dass die polare CPDMS-Schutzgruppe eingeführt wurde, wurde ein ausreichender Polaritätsunterschied zu dem Dendronbaustein erzeugt, um eine säulenchromatographische Aufreinigung zu ermöglichen.<sup>[124,125]</sup> Die Gesamtausbeute über zwei Reaktionsschritte betrug 97 %. Um das freie Acetylen **14** zu erhalten, wurde die Silylschutzgruppe mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in THF und MeOH abgespalten. Nach 18 h Reaktionszeit wurde **14** in 91 % Ausbeute erhalten.

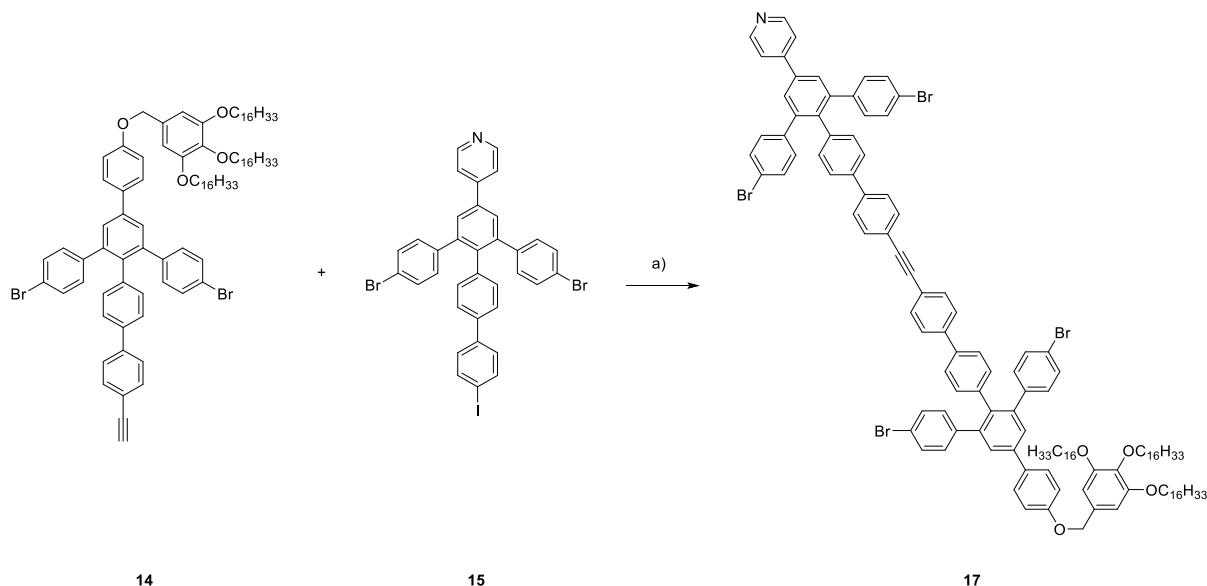
## Pyridyl-funktionalisierte MSWs



**Schema 24:** a) Bz<sub>2</sub>O, 160 °C, 3 h, b) Ac<sub>2</sub>O, reflux, 3 h.

Speiche **3** wurde mit Pyryliumsalz **6** in einer *Zimmermann-Fischer-Kondensation* in Benzoessäureanhydrid in 3 h Reaktionszeit zu Ankerbaustein **15** in 22 % Ausbeute umgesetzt. Eine Reaktion in Essigsäureanhydrid brachte eine Ausbeute von 30 %.

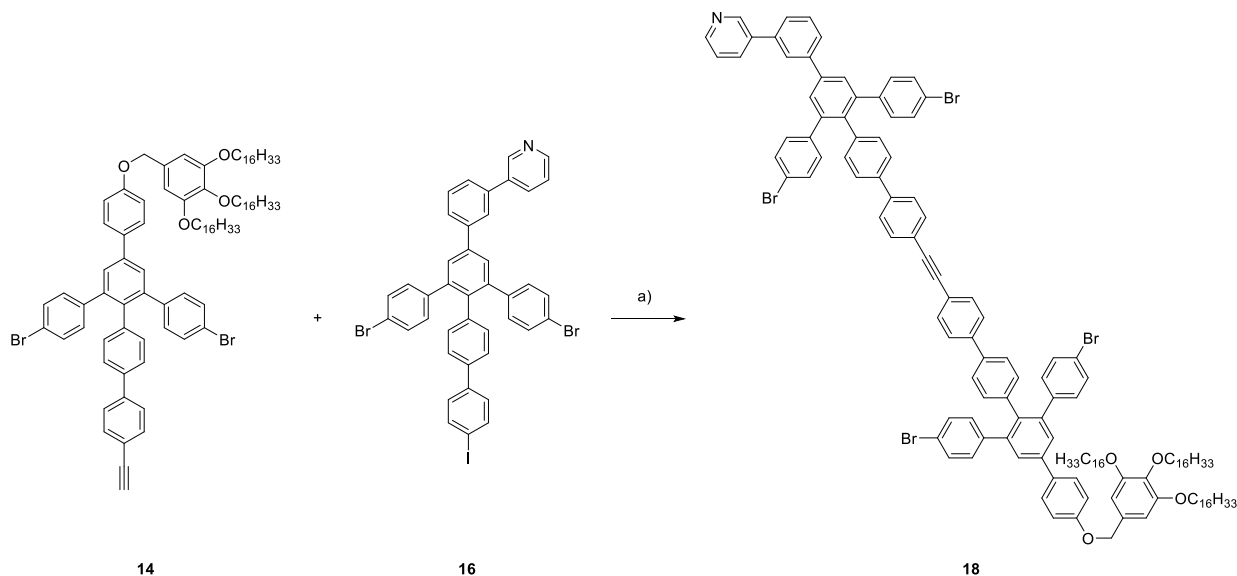
Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde die Kondensation von **3** mit Pyryliumsalz **9** ausschließlich in Essigsäureanhydrid durchgeführt und Ankerbaustein **16** wurde in 57 % Ausbeute erhalten.



**Schema 25:** a) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, CuI, THF/Piperidin, RT, 2 h.

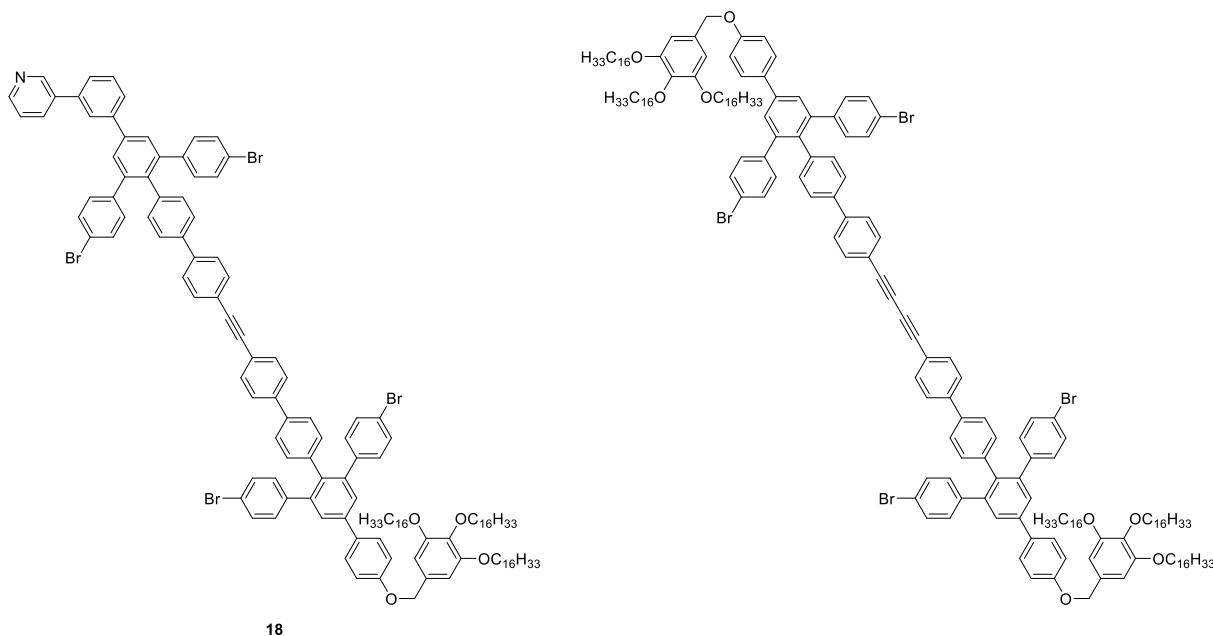
Im folgenden Schritt wurde **14** in einer *Sonogashira-Kupplung* mit **15** beziehungsweise **16** zu dem asymmetrischen Hantelbaustein **17** und **18** umgesetzt. Dabei wurde ein Katalysatorsystem aus Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub> und CuI in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Piperidin verwendet. Um 48

selektiv den Iodaromaten umzusetzen, fand die Reaktion bei RT statt. **17** wurde in 80 % Ausbeute erhalten.



**Schema 26:** a) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, CuI, THF/Piperidin, RT, 2 h.

Analog dazu wurde **18** in 84 % Ausbeute erhalten. Aufgrund der Polarität der Pyridylgruppe kann das *Glaser*-Produkt von **14**, welches in einer Nebenreaktion entsteht, leicht säulenchromatographisch abgetrennt werden. Dieses würde in den folgenden Syntheseschritten zu weiteren Nebenprodukten führen, welche nur schwer zu entfernen sind.

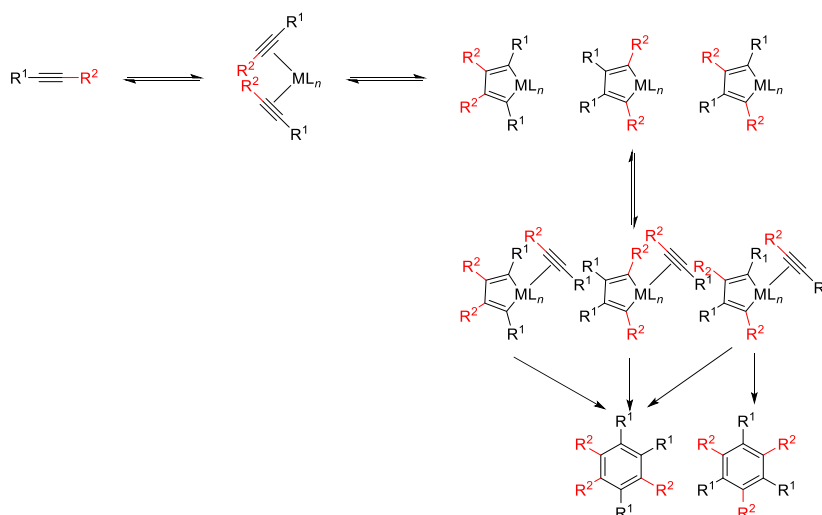


**Abbildung 62:** **18** (links) und *Glaser*-Produkt von **14** (Nebenprodukt, rechts).

#### 4.4. Synthese der offenen Vorläufer **19** und **20**

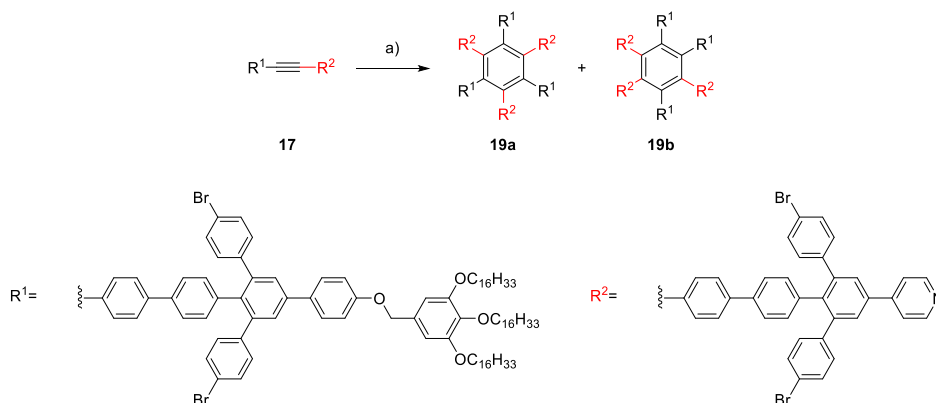
Die asymmetrischen Hantelbausteine wurden nun jeweils in einer Co(0)-katalysierten Reaktion nach *Vollhardt* cyclotrimerisiert.<sup>[34,126]</sup>

## Pyridyl-funktionalisierte MSWs



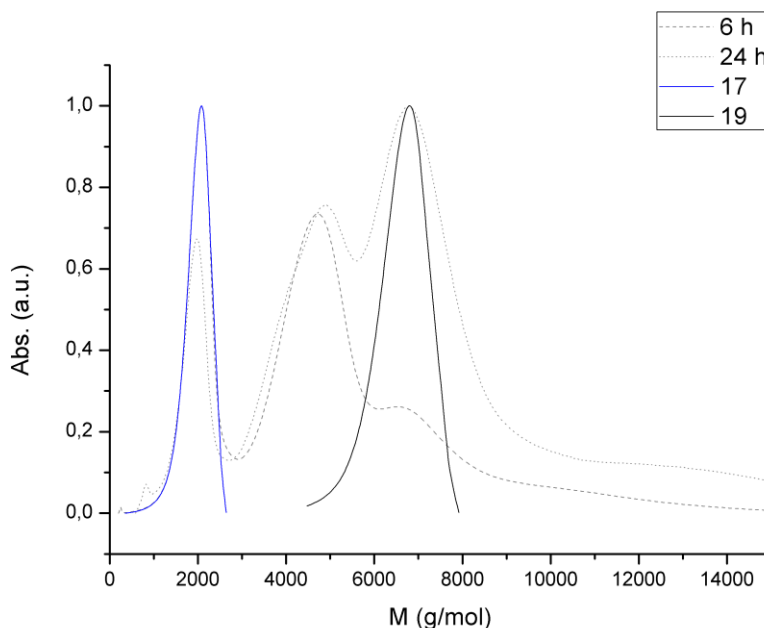
**Schema 27:** Vereinfachter Mechanismus der Cyclotrimerisierung unsymmetrisch substituierter Alkine.<sup>[126]</sup>

Aufgrund der unterschiedlichen Substituenten des Acetylens entstehen bei der dabei zwei Isomere, eines mit 1,3,5- und eines mit 1,2,4-Substitutionsmuster. Durch die relative Anordnung der Acetylene entstehen diese in einem Produktverhältnis von 1:3. Da diese unterschiedliche Dipolmomente aufweisen, ist eine Trennung über Säulenchromatographie an Kieselgel möglich.



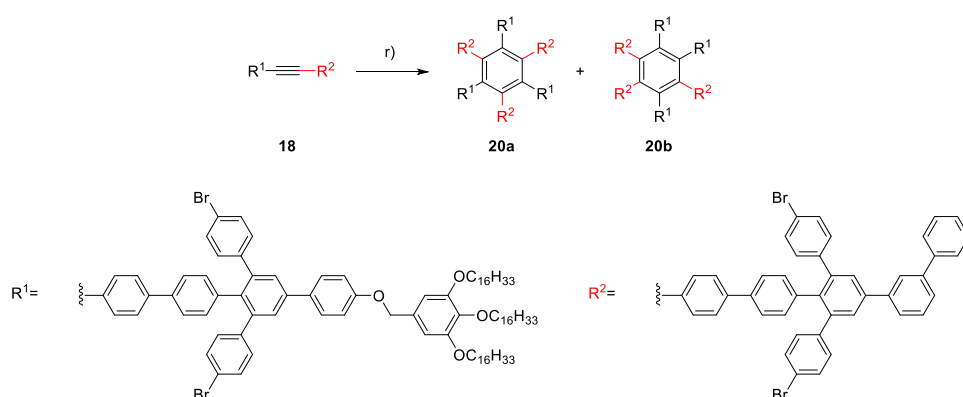
**Schema 28:** a)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , Toluol, reflux, 18 h.

**17** wurde mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Toluol zu den beiden Isomeren **19a** und **19b** des offenen Vorläufers cyclotrimerisiert. Eine Reaktionskontrolle nach 6 h, was sich als eine optimale Reaktionszeit für die MSWs von C. Sterzenbach etablierte, zeigte, dass der Anteil an Trimer noch sehr gering war. Daher wurde die Reaktion über Nacht fortgesetzt und nach insgesamt 24 h Reaktionszeit erneut auf Umsatz überprüft. Dies brachte eine höhere Intensität des Produktsignals, was auf eine erfolgreiche Steigerung des Umsatzes schließen lässt.



**Abbildung 63:** GPC-Elugramm der Trimerisierungsreaktion von **17** (blau) zu **19** (schwarz) nach 6 h (unterbrochen) und 24 h (gepunktet).

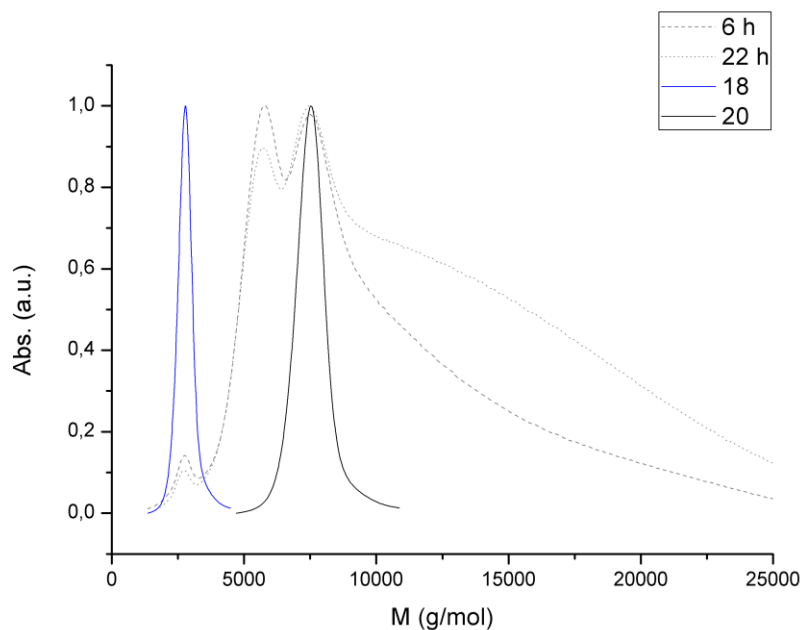
Nach Beendigung der Reaktion wurden die beiden Produkte zunächst mittels rezyklisierender GPC von verbliebenem Edukt sowie anderen entstandenen Oligomeren abgetrennt. Anschließend wurden die beiden Isomere säulenchromatographisch getrennt (Eluent: DCM:EE = 7:1,  $R_{fa}=0.99$ ,  $R_{fb}=0.48$ ), dabei wurde **19a** in 7 % und **19b** in 13 % Ausbeute erhalten. Die bevorzugte Bildung von **19b** entspricht den Erwartungen, da dieses statistisch bevorzugt ist (vgl. Schema 19), jedoch weicht das Produktverhältnis mit 1:2 von der Erwartung ab. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung ist die Koordination der Pyridylgruppen an den Co(0)-Katalysator, wodurch eine Vororientierung der Hantelbausteine erfolgen kann, welche die Bildung des Isomers **19a** leicht bevorzugt.



**Schema 29:** a) Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Toluol, reflux, 18 h.

Analog dazu wurde **18** zu den beiden Isomeren **20a** und **20b** umgesetzt. In der Reaktionskontrolle nach 6 h war zwar ein hoher Umsatz von **18** zu erkennen, jedoch war der Hauptpeak dem Dimer zuzuordnen, weshalb die Reaktion erneut über Nacht fortgesetzt wurde. Dabei war zu erkennen, dass der Hauptpeak nun dem Trimer zuzuordnen ist, jedoch ist auch ein breiter Peak im Bereich höherer Molekulargewichte

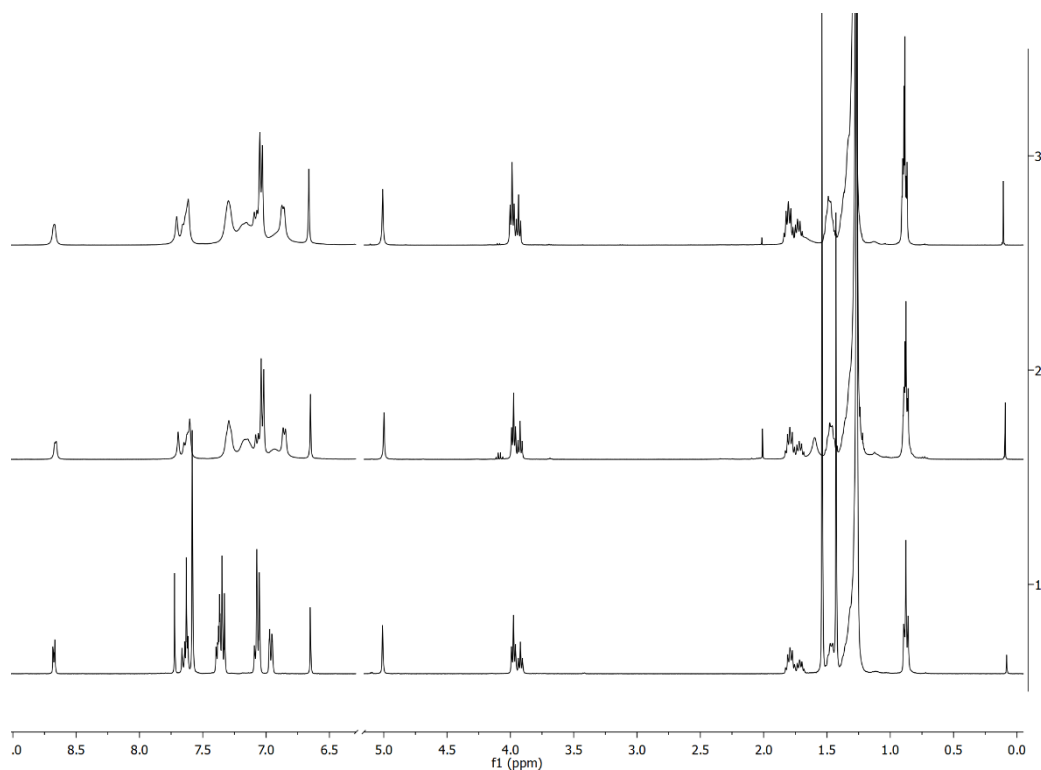
zu beobachten. Dies spricht für die Bildung größerer Oligomere, was nicht eindeutig zu erklären ist. Diese lassen sich jedoch gut mittels rezyklisierender GPC vom Produkt trennen.



**Abbildung 64:** GPC-Eluogramm der Trimerisierungsreaktion von **18** (blau) zu **20** (schwarz) nach 6 h (durchgehend) und 24 h (unterbrochen).

So wurde **20a** in 7 % und **20b** in 16 % Ausbeute sauber erhalten. Auch hier ist eine Abweichung des Produktverhältnisses von der Erwartung zu erkennen.

Trotz der längeren Reaktionszeit ist die Gesamtausbeute beider Trimerisierungsreaktionen niedriger als die Trimerisierungsreaktionen von *C. Sterzenbach*. Basierend auf Cyclotrimerisierungen von Pyridyl-funktionalisierten Acetylenen, welche ebenfalls geringe Ausbeuten liefern, kann sich dies auf die Koordination der Pyridylgruppe an den Co(0)-Katalysator zurückführen lassen.<sup>[94]</sup>



**Abbildung 65:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Hantelbausteins **17** (**1**) und den offenen Vorläufern **19a** (**2**) und **19b** (**3**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei RT.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Hantelbausteins **17** und den Isomeren des Vorläufers **19a** bzw. **19b** ist zu erkennen, dass nach der Trimerisierung eine Verbreiterung sowie leicht Verschiebungen der Signale im aromatischen Bereich erfolgt. Trotz der unterschiedlichen Symmetrien der Isomere sind die beiden NMR-Spektren nicht eindeutig der jeweiligen Symmetrie zuzuordnen. Die Signale des Spektrums von **19b** zeigen eine leichte Verbreiterung im Vergleich zu **19a**. Da die Integrale des NMR-Spektrums keine absoluten Werte sind, und kaum Änderung der Verschiebung der Signale erfolgt, bietet NMR keinen eindeutigen Nachweis auf die erfolgreiche Trimerisierung. Daher wurde dies mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie nachgewiesen.

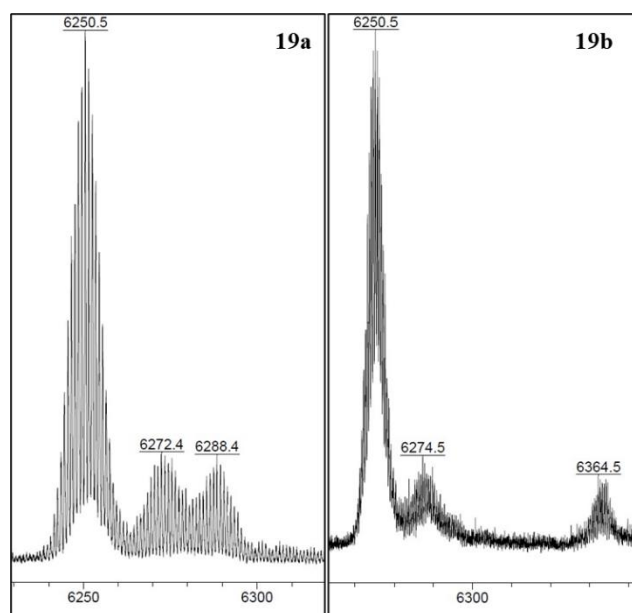
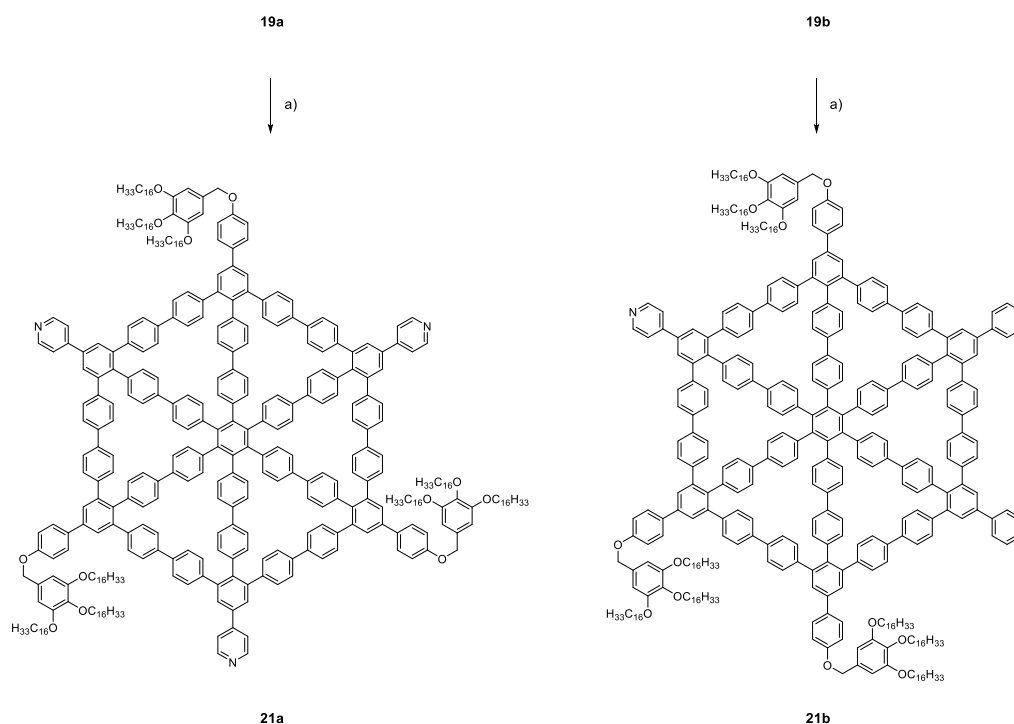


Abbildung 66: MALDI-TOF-Massenspektren der offenen Vorläufer **19a** und **19b** (matrix: DCTB).

Neben dem protonierten Molekülionenpeak  $[M+H]^+$  bei  $m/z = 6250.5$  sind Natrium- ( $m/z = 6272.4$ ), Kalium- ( $m/z = 6288.4$ ) und Silberaddukte ( $m/z = 6364.5$ ) zu sehen.

#### 4.5. Synthese der Speichenräder **21** und **22**

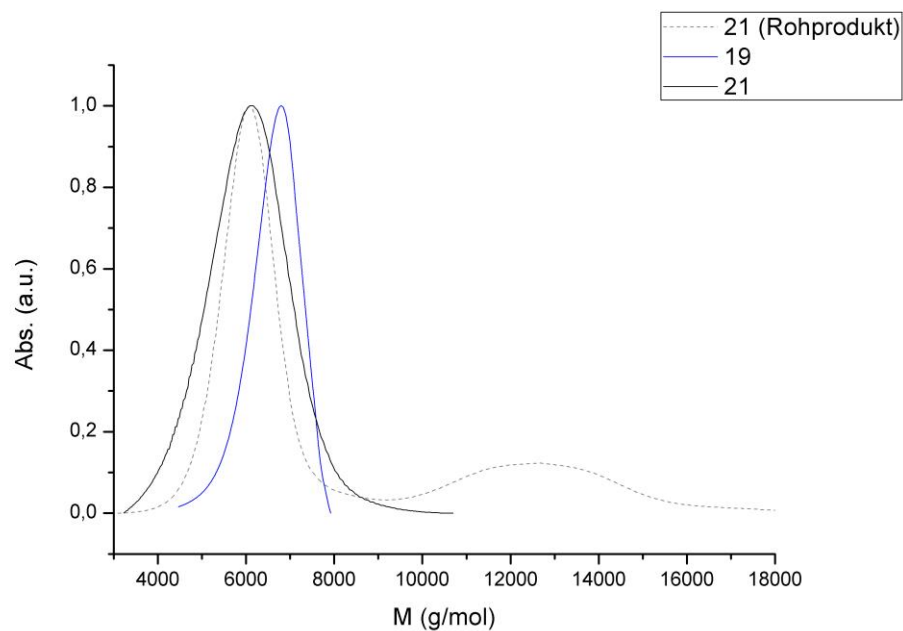
Die offenen Vorläufer wurden nun in einer Ni(0)-vermittelten *Yamamoto*-Kupplung zu dem Speichenrad umgesetzt.<sup>[77]</sup>



Schema 30: a) Ni(COD)<sub>2</sub>, BiPy, THF/COD, 120 °C, 300 W, 12 min.

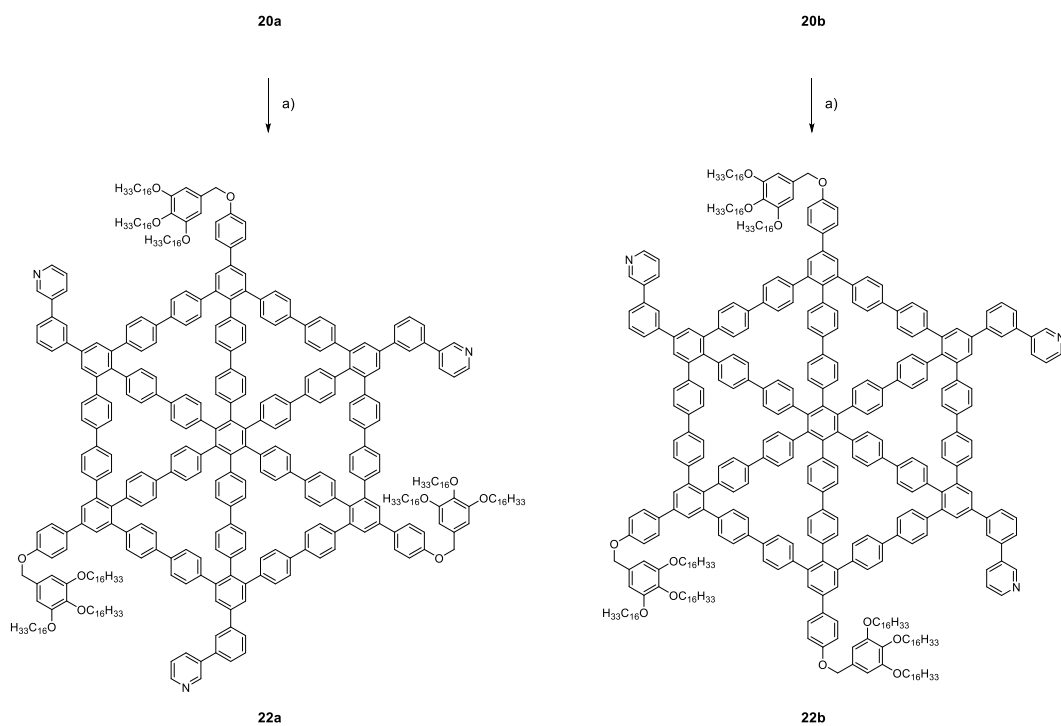
**19** wurde unter Hochverdünnungsbedingungen mit Ni(COD)<sub>2</sub> und BiPy in THF und COD bei 120 °C und 300 W in der Mikrowelle zu **21** umgesetzt.





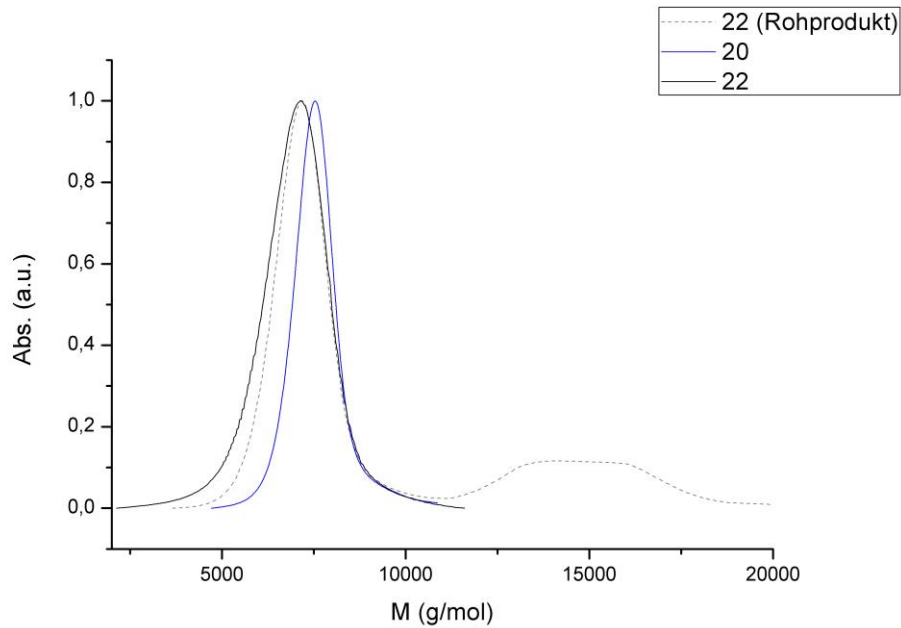
**Abbildung 67:** GPC-Elugramm der Yamamoto-Kupplung von **19** (blau) zu **21** (schwarz) und der Lösung des Rohprodukts nach Filtersäule (unterbrochen).

Anschließende Aufreinigung mittels rezyklisierender GPC brachte **21a** in 51 % und **21b** in 73 % Ausbeute.



**Schema 31:** a) Ni(COD)<sub>2</sub>, BiPy, THF/COD, 120 °C, 300 W, 12 min.

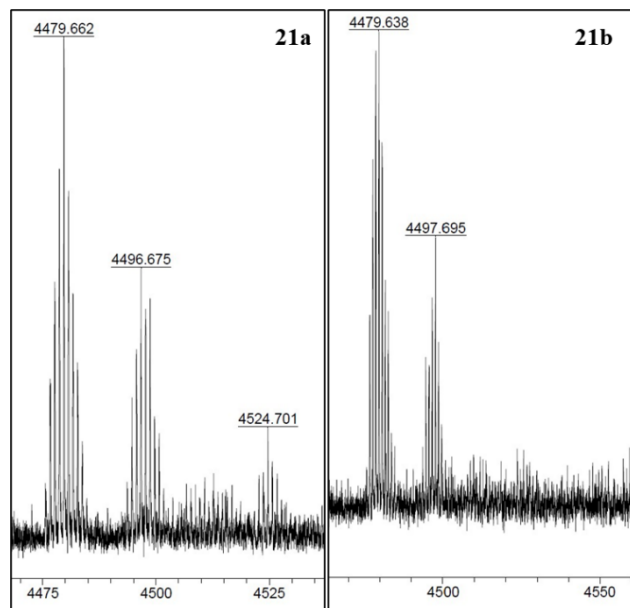
Analog dazu wurden **22a** in 56 % und **22b** in 63 % Ausbeute erhalten.



**Abbildung 68:** GPC-Elugramm der Yamamoto-Kupplung von **20** (blau) zu **22** (schwarz) und der Lösung des Rohprodukts nach Filtersäule (unterbrochen).

#### 4.6. Charakterisierung der Speichenräder und Unterscheidung der Isomere a und b

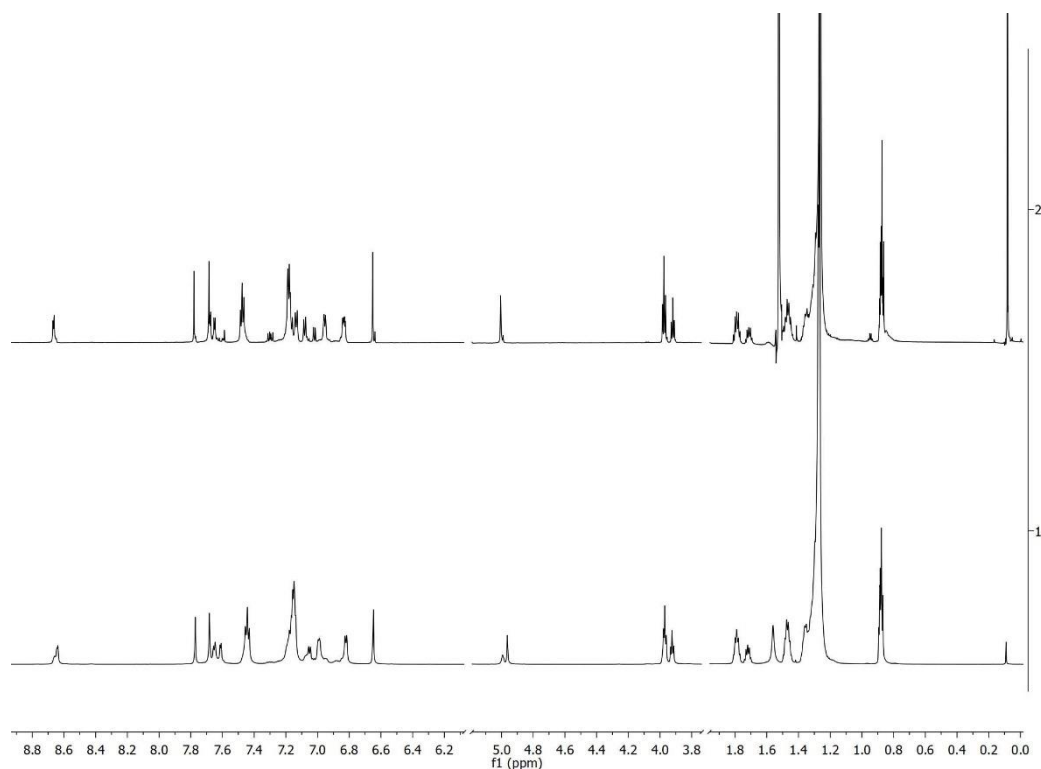
Die Charakterisierung der Speichenräder erfolgte über NMR und Massenspektrometrie. Eine Unterscheidung der Isomere ist nicht möglich, da das 1,2,4- und das 1,3,5-substituierte Isomer bei diesen Methoden identische Spektren vorweisen.



**Abbildung 69:** MALDI-TOF-Massenspektren der MSWs **21a** und **21b** (matrix: DCTB).

Neben dem protonierten Molekülionenpeak  $[M+H]^+$  bei  $m/z = 4479.7$  sind Kalium- ( $m/z = 4496.7$ ) sowie Matrixaddukte ( $m/z = 4524.7$ ) zu sehen. Ebenfalls zu erkennen ist, dass eine vollständige

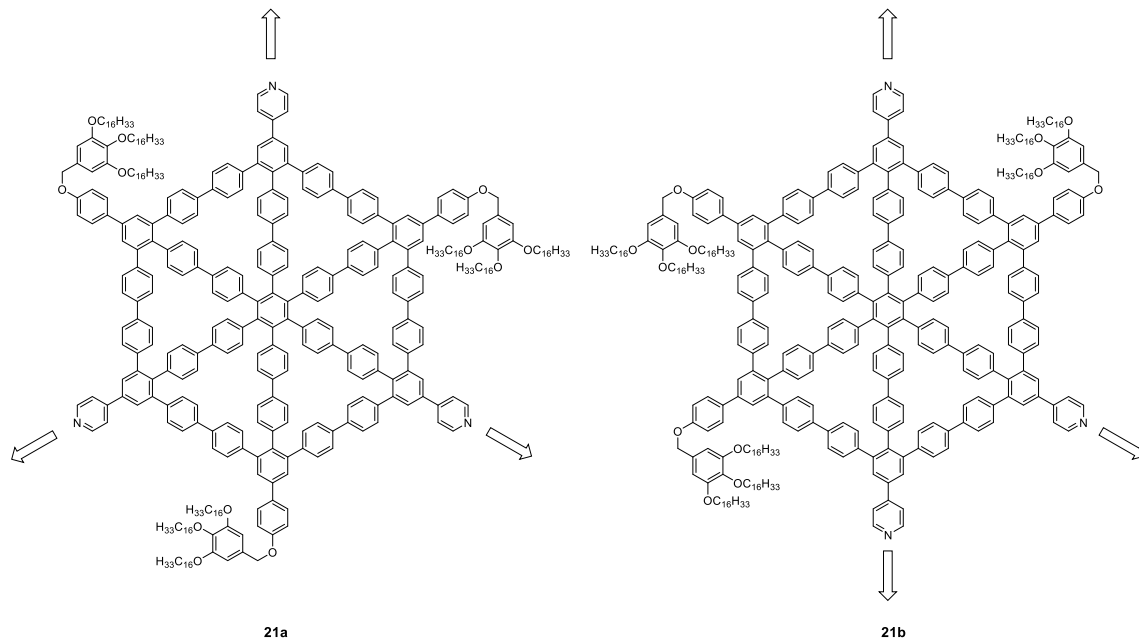
Schließung der Vorläufer erfolgt ist und keine Dehalogenierungsprodukte oder unvollständig geschlossene Nebenprodukte vorliegen.



**Abbildung 70:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der MSWs **21a** (**2**) und **21b** (**1**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei RT. Zur besseren Übersicht wurden die Bereiche, in denen sich keine Signale befinden, entfernt.

Wie bereits bei den Spektren der offenen Vorläufer **19a** und **19b** zu sehen war, unterscheiden sich die Spektren der beiden Isomere **21a** und **21b** lediglich durch eine leichte Verbreiterung einiger Signale von **21b**. Dies bringt jedoch keinen eindeutigen Nachweis zur Unterscheidung der beiden Isomere.

Um diese voneinander unterscheiden zu können, müssen daher andere Methoden gewählt werden. Ein erster Indikator ist der Retentionsfaktor, welcher sich aufgrund der unterschiedlichen Dipolmomente stark unterscheidet.

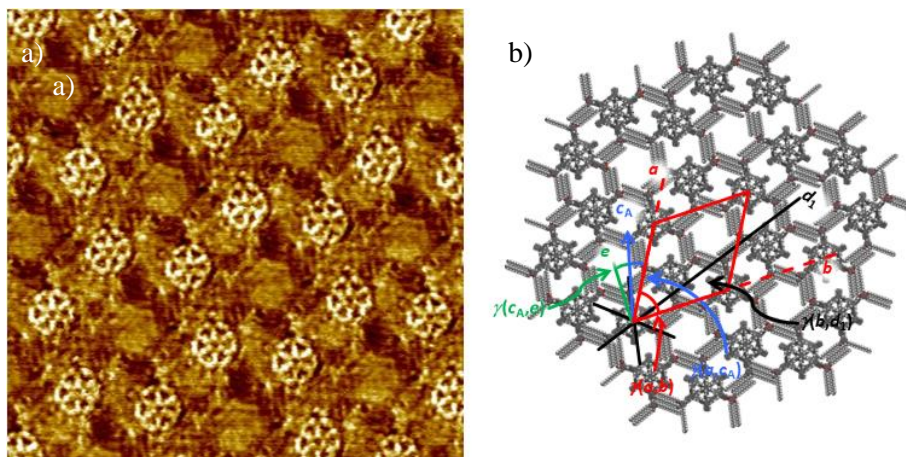


**Abbildung 71:** Dipolmoment der Speichenräder **21a** und **21b**.

Dadurch dass die polaren Pyridylgruppen in Isomer **21a** symmetrisch in drei Richtungen gerichtet sind, gleichen sich deren Dipolmomente gegenseitig aus, was zu einer niedrigen Polarität und daher zu einem hohen Retentionsfaktor führt. In Isomer **21b** sind die polaren Gruppen asymmetrisch verteilt, wodurch das Speichenrad ein netto-Dipolmoment aufweist. Der Retentionsfaktor von **21a** ist mit  $R_f = 0.99$  deutlich höher als der von **21b** mit  $R_f = 0.48$  (Eluent: DCM:EE = 7:1).

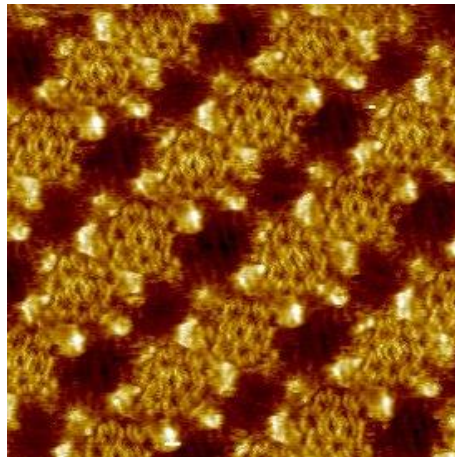
#### 4.7. Charakterisierung der Isomere mittels STM

Um einen eindeutigen Nachweis für die Zuordnung der Isomere zu erhalten, wurden im Arbeitskreis *Jester* Untersuchungen der Moleküle auf HOPG-Oberfläche mittels STM durchgeführt. Diese Methode liefert submolekulare Auflösung, wodurch die Symmetrie der MSWs sichtbar wird.



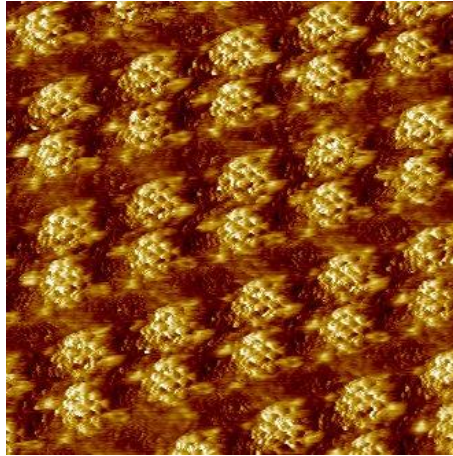
**Abbildung 72:** a) STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von **21a** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer  $c=10^{-6}$  M Lösung von **21a** in PHO, getempert bei 80 °C für 20 s, Bildgröße 26.1x26.1 nm<sup>2</sup>,  $V_s=-1.07$  V,  $I_t=22$  pA; b) supramolekulares Modell,  $a = b = 8.2 \pm 0.2$  nm,  $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^\circ$ .

**21a** bildet regelmäßige 2D-kristalline Strukturen, welche bereits von den ersten bekannten 1,3,5-substituierten Speichenrädern von *C. Sterzenbach* bekannt sind.<sup>[78,25,26]</sup> Die Moleküle bilden dabei eine hexagonale Packung und jedes Molekül ist von drei weiteren umgeben, Die Alkoxyketten der Dendronbausteine interagieren über *van der Waals* Wechselwirkungen miteinander. Zudem ist klar die 1,3,5-Symmetrie zu erkennen. Die Elementarzelle hat eine Kantenlänge von  $a = b = (8.2 \pm 0.2)$  nm und einen Winkel von  $\gamma = (60 \pm 2)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält jeweils zwei Moleküle. Die Annahme, dass die Packung durch die Alkoxyketten des Dendronbausteins bestimmt wird, konnte somit bestätigt werden.



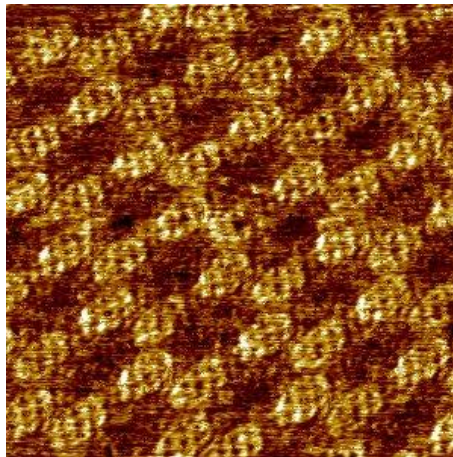
**Abbildung 73:** STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von **21a** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer  $c=10^{-6}$  M Lösung von **21a** in PHO, getempert bei  $80^\circ\text{C}$  für 20 s, Bildgröße  $18.3 \times 18.3$  nm<sup>2</sup>,  $V_s = -1.06$  V,  $I_t = 30$  pA, unkalibriert.

Zusätzlich dazu bildet **21a** eine weitere, bisher unbekannte, 2D-kristalline Struktur, bei der sich die Moleküle in Reihen anordnen. Dabei deuten innerhalb der Reihen jeweils Dendron und eine Pyridylgruppe zweier Moleküle aufeinander zu. Auch in diesem Packungsmuster ist die Symmetrie des MSWs eindeutig zu erkennen. Dieses Packungsmuster wurde in den Untersuchungen mittels STM weniger häufig beobachtet als die bekannte hexagonale Anordnung der MSWs, was darauf hindeutet, dass die hexagonale Packung die stabilere ist.



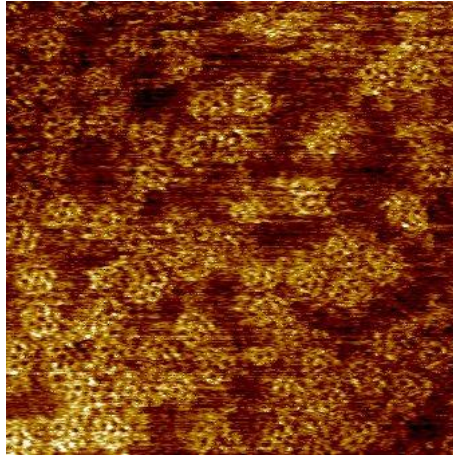
**Abbildung 74:** STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von **21b** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer  $c=10^{-6}$  M Lösung von **21b** in PHO, getempert bei 80 °C für 20 s, Bildgröße 32.3x32.3 nm<sup>2</sup>,  $V_s=-0.60$  V,  $I_t=38$  pA, unkalibriert.

Im Gegensatz dazu bildet **21b** nur eine einzige 2D-kristalline Struktur, bei der sich die Moleküle in Zweierreihen anordnen. Obwohl keine Kalibrierung der Aufnahme möglich war, ist die Symmetrie dennoch eindeutig erkennbar. Zusätzlich dazu konnten amorphe Anordnungen kleiner Molekülcluster beobachtet werden.



**Abbildung 75:** STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von **22a** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer  $c=10^{-6}$  M Lösung von **22a** in PHO, getempert bei 80 °C für 20 s, Bildgröße 29.3x29.3 nm<sup>2</sup>,  $V_s=-1.54$  V,  $I_t=6$  pA, unkalibriert.

**22a** bildet ebenfalls regelmäßige 2D-kristalline Strukturen, welche eine hexagonale Anordnung der Moleküle aufweisen. Verglichen mit der Packung von **21a** fällt jedoch auf, dass die Moleküle enger beieinander liegen und scheinbar weniger Ketten auf der HOPG-Oberfläche adsorbieren, was die Abbildbarkeit beeinträchtigt. Daher war eine Kalibrierung nicht möglich. Im Gegensatz zu den Aufnahmen von **21a** sind die Dendronen auf dieser Aufnahme nicht eindeutig zu erkennen, jedoch lässt die regelmäßige Anordnung stark auf die 1,3,5-Symmetrie schließen.

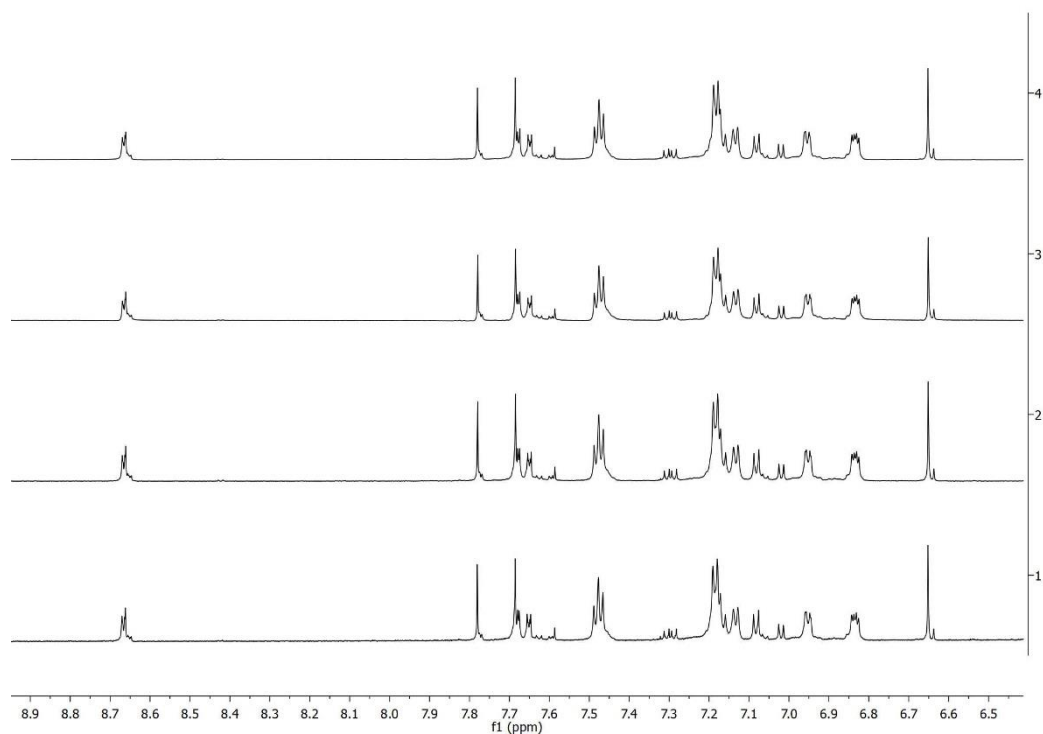


**Abbildung 76:** STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von **22b** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer  $c=10^{-5}$  M Lösung von **22b** in PHO, getempert bei 80 °C für 20 s, Bildgröße 38.0x38.0 nm<sup>2</sup>,  $V_s=-1.49$  V,  $I_t=4$  pA, unkalibriert.

**22b** zeigt bei STM-Untersuchungen keine 2D-kristallinen Packungen, sondern ausschließlich amorphe Anordnungen der Moleküle. Dies ist ein starker Hinweis auf ein asymmetrisches Molekül, und bestätigt somit die 1,2,4-Symmetrie des Moleküls.

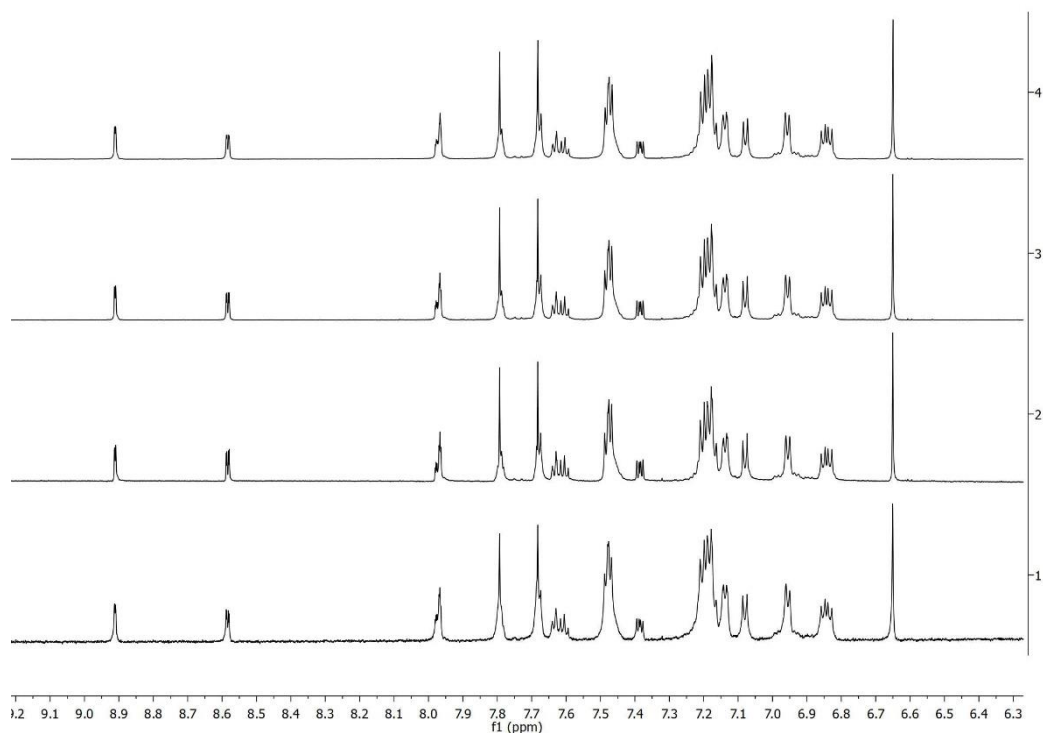
#### **4.8. Untersuchung konzentrationsabhängiger Aggregation mittels NMR**

Im Rahmen seiner Dissertation konnte *C. Sterzenbach* Aggregation von MSWs in Lösung mittels NMR-Spektroskopie nachweisen.<sup>[25]</sup> Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden für **21a** und **22a** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in verschiedenen Konzentrationen (1 mg/mL, 0.5 mg/mL, 0.25 mg/mL und 0.125 mg/mL) aufgenommen. Mögliche Aggregation der Moleküle würde unterschiedliche Verschiebungen von Signalen bei unterschiedlicher Konzentration verursachen.



**Abbildung 77:** <sup>1</sup>H-NMR Spektren von **21a** bei  $c = 0.125$  mg/mL (**1**),  $c = 0.25$  mg/mL (**2**),  $c = 0.5$  mg/mL (**3**) und  $c = 1.0$  mg/mL (**4**) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 298 K.

Wie in Abbildung 74 zu sehen ist, sind jedoch die Signale bei allen gemessenen Konzentrationen identisch. Dies deutet darauf hin, dass keine konzentrationsabhängige Aggregation der Moleküle in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorliegt.



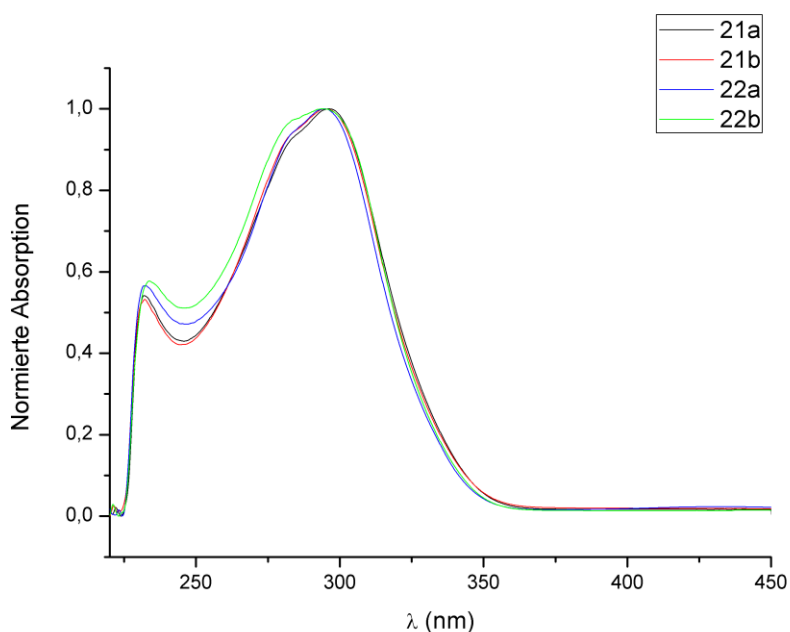
**Abbildung 78:** <sup>1</sup>H-NMR Spektren von **22a** bei  $c = 0.125$  mg/mL (**1**),  $c = 0.25$  mg/mL (**2**),  $c = 0.5$  mg/mL (**3**) und  $c = 1.0$  mg/mL (**4**) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 298 K.



Auch die Signale für **22a** weisen keine Unterschiede in der Verschiebung bei verschiedenen Konzentrationen auf. Dies kann darauf hindeuten, dass die beiden MSWs **21a** und **22a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zu weniger Aggregation neigen als die MSWs von *C. Sterzenbach*.

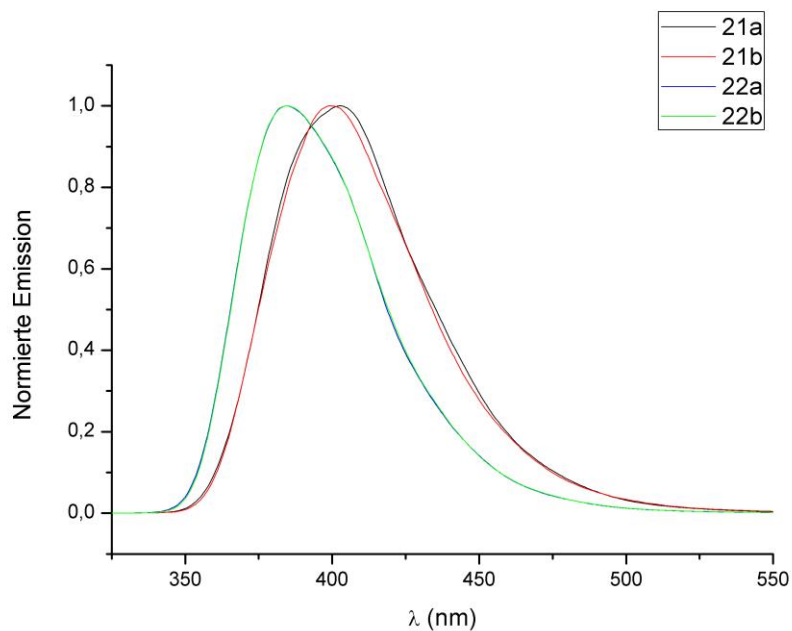
#### 4.9. Weitere Charakterisierung

Zur weiteren Charakterisierung der MSWs wurden die optischen sowie die thermischen und möglichen flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden in DCM bei RT gemessen.



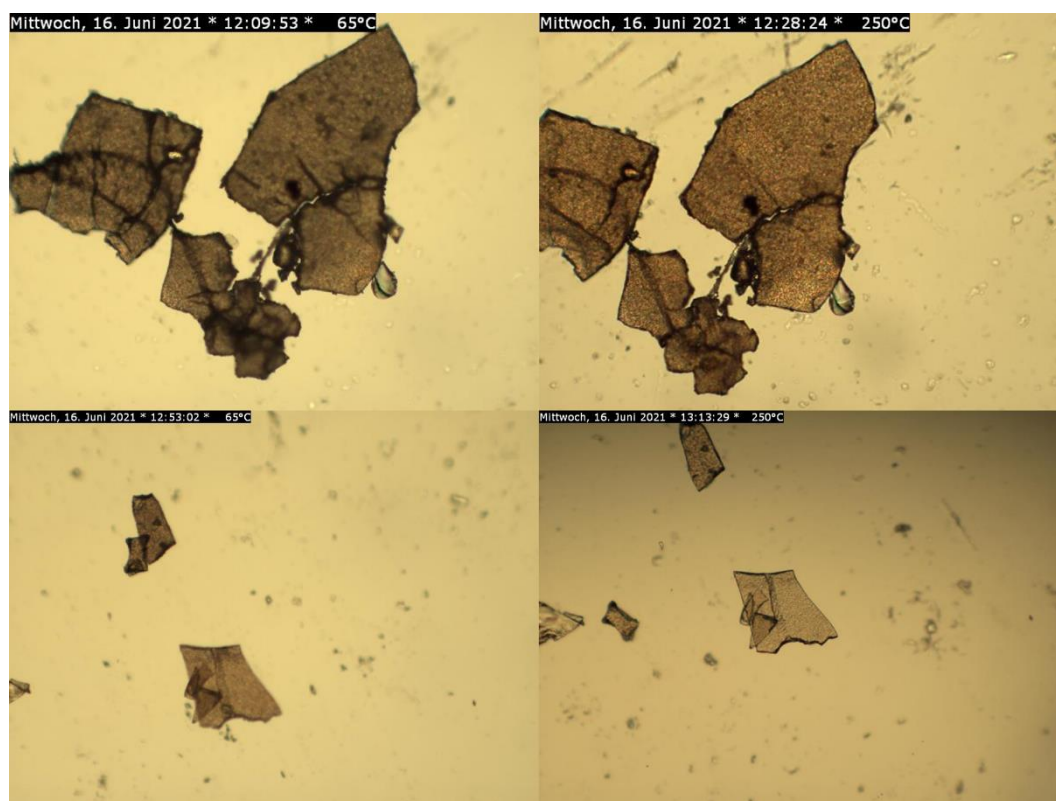
**Abbildung 79:** Absorptionsspektren von **21a** (schwarz), **21b** (rot), **22a** (blau) und **22b** (grün) in DCM bei RT.

Alle vier synthetisierten Pyridyl-funktionalisierten MSWs zeigen nahezu identische Verläufe in ihren Absorptionsspektren mit einem Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 302$  nm und einer Schulter bei  $\lambda = 285$  nm. Die Unterschiede in der Symmetrie der MSWs und der Anordnung der Pyridylgruppen hat demnach keinen Einfluss auf das optische Absorptionsverhalten der MSWs.



**Abbildung 80:** Fluoreszenzspektren von **21a** (schwarz), **21b** (rot), **22a** (blau) und **22b** (grün) in DCM bei RT.

Bei der Untersuchung der Fluoreszenz der MSWs ist zu erkennen, dass die Symmetrie keinen Einfluss auf die Fluoreszenz hat, die Substitution der Pyridylgruppen jedoch das Maximum verschiebt. **21a** und **21b** zeigen einen Verlauf mit einem Maximum bei  $\lambda = 402$  nm. Für **22a** und **22b** liegt das Maximum bei  $\lambda = 384,5$  nm.

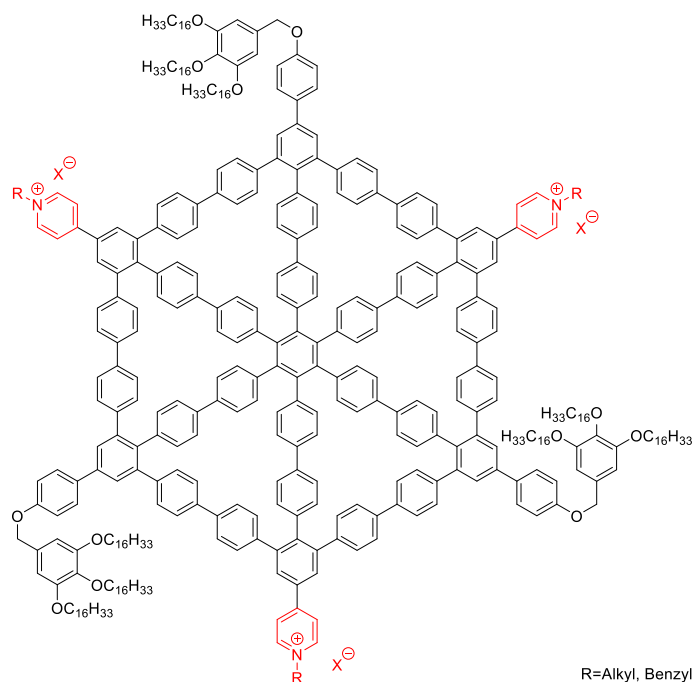


**Abbildung 81:** Thermische Untersuchung von **21a** (oben) und **21b** (unten) mittels Polarisationsmikroskop. Aufnahme bei 65 °C (links) und 250 °C (rechts).

Die Untersuchung der thermischen und flüssigkristallinen Eigenschaften erfolgte am Polarisationsmikroskop in einem Messbereich von RT bis 250 °C. Die Untersuchung der MSWs zeigte, dass **21a**, **21b**, **22a** und **22b** im gesamten Messbereich nicht schmelzen und keine Flüssigkristalle bilden.

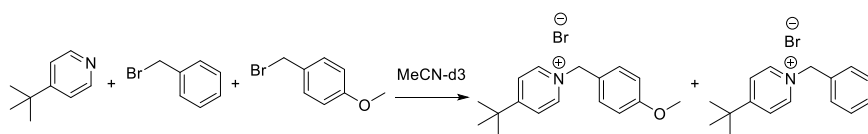
#### 4.10. Alkylierung der MSWs

Um den amphiphilen Charakter der Speichenräder zu verstärken, war das nächste Ziel, die Pyridylgruppen zu quaternisieren, wodurch positive Ladungen eingeführt werden.



**Abbildung 82:** Alkyliertes MSW (rot = polarer Teil, schwarz = unpolarer Teil).

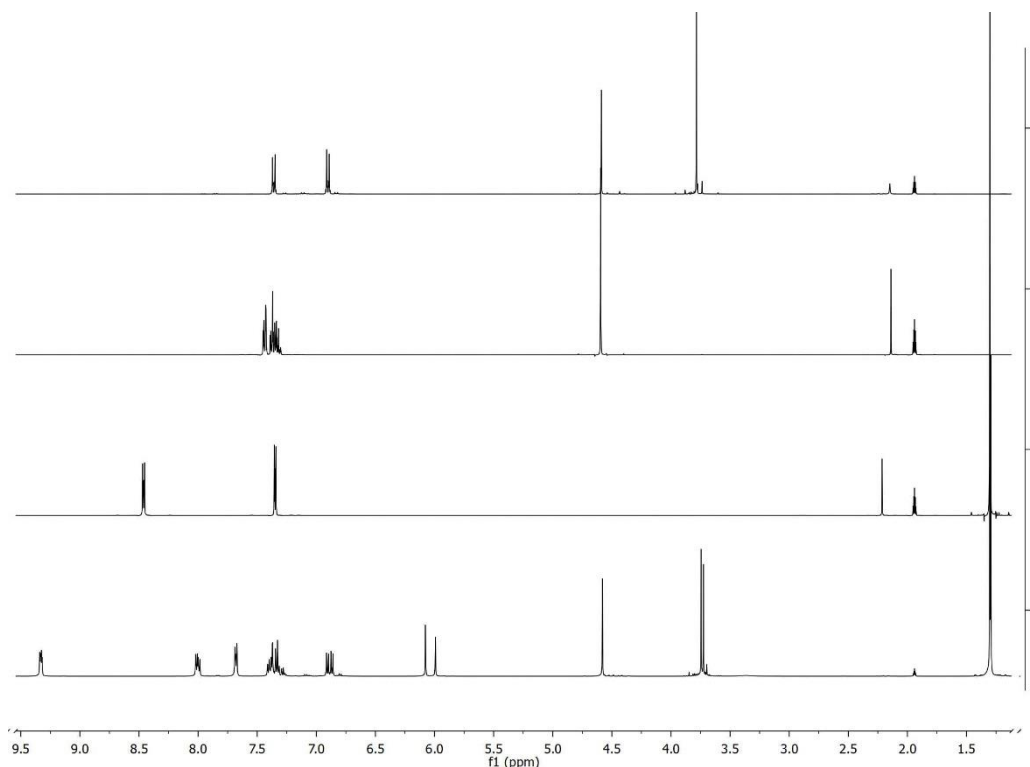
Dies geschieht über eine  $S_N2$ -Reaktion des nucleophilen Pyridins mit einem Halogenalkan. Erste Versuche wurden im NMR-Röhrchen in deuterierten polar aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt, um eine gute Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie zu ermöglichen. Als Alkylierungsmittel wurde 1-Iodhexadecan verwendet. Da **21b** jedoch weder in MeCN-d<sub>3</sub> noch in DMSO-d<sub>6</sub> oder in DMF-d<sub>7</sub> löslich ist, konnte unter diesen Bedingungen kein alkyliertes Produkt erhalten werden. Daher wurde in den folgenden Versuchen 1-Iodhexadecan sowohl als Reagens als auch als Lösungsmittel verwendet, allerdings konnte selbst nach drei Tagen Reaktionszeit bei 90 °C kein Alkylierungsprodukt erhalten werden. Daher mussten sowohl ein geeignetes Lösungsmittel als auch ein reaktiveres Reagens gefunden werden.



**Schema 32:** Testsystem zur Quaternisierung der Pyridylgruppe.

Da nur eine geringe Substanzmenge an **21a** und **21b** vorhanden war, wurde ein Testsystem gewählt, in dem die Reaktivität verschiedener Benzylbromid-Derivate verglichen wurden. Dazu wurde 1 Äq

4-*tert*-Butylpyridin in MeCN-d<sub>3</sub> mit je 1 Äq Benzylbromid und 4-Methoxybenzylbromid in MeCN-d<sub>3</sub> umgesetzt. Die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie zeigt eine starke Verschiebung der Pyridin-Signale ins Tieffeld. Es wurde jedoch kein Unterschied in der Reaktivität der beiden Benzylbromide festgestellt. Für weitere Untersuchungen wurde 4-Methoxybenzylbromid verwendet, da die Methoxygruppe NMR-Auswertungen erleichtert und außerdem weitere Möglichkeiten zur Funktionalisierung bietet.

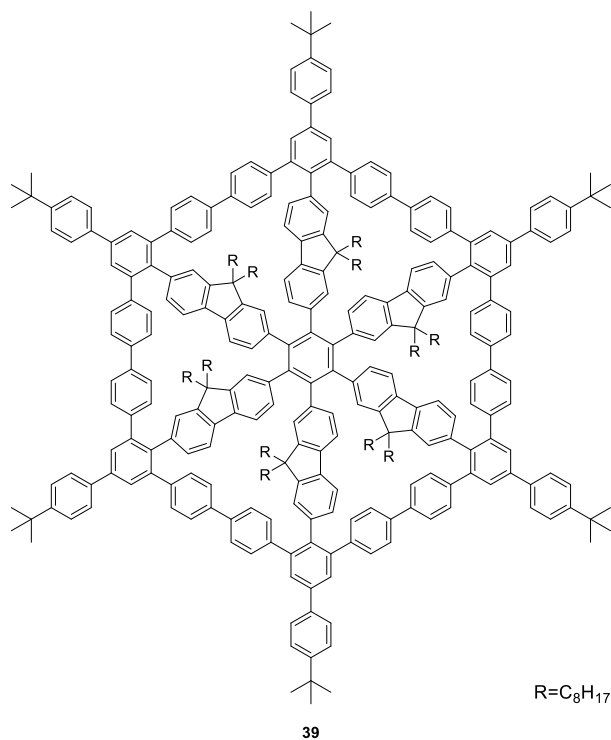


**Abbildung 83:** NMR-Spektren von 4-Methoxybenzylbromid (4), Benzylbromid (3), 4-*tert*-Butylpyridin (2) und der Reaktionskontrolle (1) in MeCN-d<sub>3</sub> bei RT.

Um die Löslichkeit des Speichenrades zu erhöhen, wurde ein aromatisches polar aprotisches Lösungsmittel gesucht. Dabei fiel die Wahl auf *N,N*-Dimethylbenzamid (DMB). Die Reaktion wurde bei 90 °C durchgeführt und die Reaktionskontrolle erfolgte über DC. Ein gelber Spot auf der Grundlinie gab einen Hinweis auf eine mögliche erfolgreiche Reaktion. Da DMB bei RT ein Feststoff ist, musste es durch Ausfällen entfernt werden. Es konnte jedoch kein Lösungsmittel gefunden werden, welches zwar DMB, aber nicht das Alkylierte Speichenrad löst, daher war es nicht möglich, das Lösungsmittel DMB zu entfernen. Deshalb wurde im nächsten Versuch erneut auf ein Lösungsmittel verzichtet, und die Reaktion in reinem 4-Methoxybenzylbromid durchgeführt. Als erneut ein gelber Spot auf der Grundlinie der Reaktionskontrolle über DC festgestellt wurde, wurde die Reaktion beendet. Allerdings ist eine schwarze hochviskose Substanz entstanden, welche nicht gereinigt werden konnte. Die *N*-Alkylierung des Speichenrads konnte dementsprechend nicht erfolgreich durchgeführt werden.

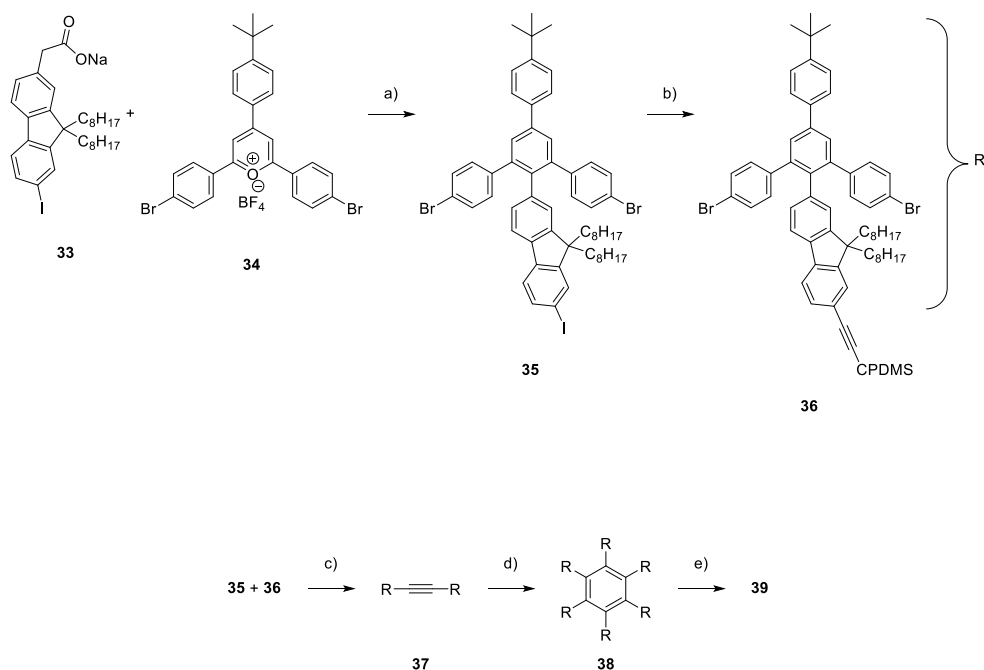
## 5. Fluoren-basiertes MSW 39

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, ein schalenförmiges Fluoren-basiertes MSW **39** zu synthetisieren. Nach der erfolgreichen Synthese wurde dies mittels NMR- und Massenspektren identifiziert und anschließend mittels Polarisationsmikroskop und UV/Vis- sowie Fluoreszenzspektren charakterisiert.



**Abbildung 84:** Fluoren-basiertes MSW **39**.

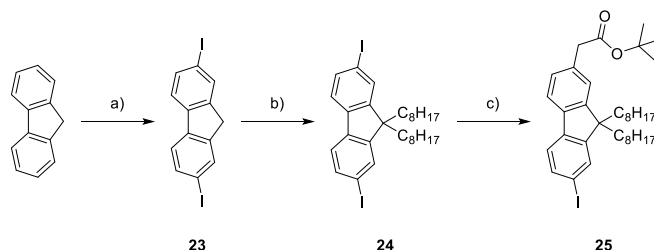
Um **39** zu erhalten, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Synthesestrategie für den Fluoren-basierten Speichenbaustein entwickelt. Für die Umsetzung der Speiche zum Ankerbaustein und die weitere Synthese wurden die etablierten Reaktionen zur Synthese Phenylen-basierter Speichenräder genutzt.



**Scheme 33:** a)  $Bz_2O$ , 150 °C, 4 h, b) CPDMS-Acetylen,  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ,  $PPh_3$ , CuI, THF, Piperidin, RT, 18 h, c)  $Pd(PPh_3)_4$ , CuI,  $Bu_4NF$ , THF, Piperidin, RT, 18 h, d)  $Co_2(CO)_8$ , Toluol, reflux, 22 h, e)  $Ni(COD)_2$ , BiPy, THF/COD, 120 °C, 300 W, 12 min.

## 5.1. Synthese der Speiche 33

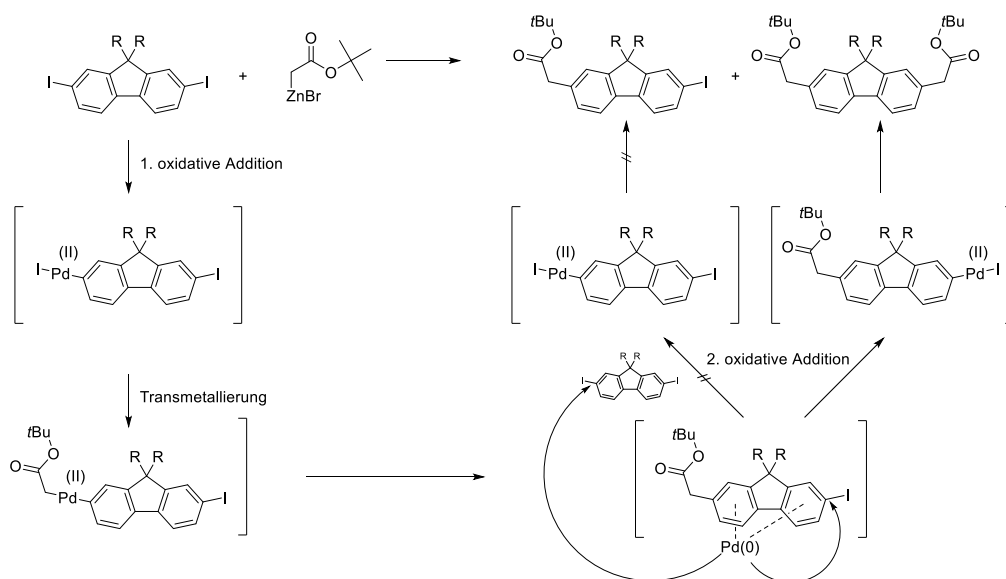
Für die Synthese der neuartigen Fluoren-basierten Speiche wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Syntheseroute entwickelt.



**Scheme 34:** a)  $I_2$ ,  $H_5IO_6$ , HOAc,  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ , b)  $KOtBu$ ,  $C_8H_{17}Br$ , DMF, c) Zn, Bromessigsäure-*tert*-butylester,  $P(tBu)_3$ ,  $Pd_2(dba)_3$ , 40 °C, 18 h.

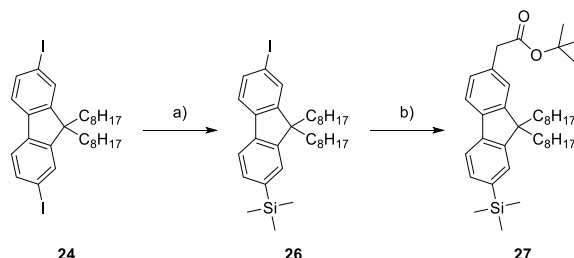
Im ersten Versuch wurde dabei das kommerziell erhältliche Fluoren mittels Periodsäure und elementarem Iod in Essigsäure, Wasser und Schwefelsäure in 58 % Ausbeute zu **23** umgesetzt. Dieses wurde anschließend mittels  $KOtBu$  und 1-Bromooctan in DMF zu **24** alkyliert. Aufgrund der schwachen C-I-Bindung musste mit  $KOtBu$  eine starke nicht nucleophile Base verwendet werden, um Nebenreaktionen zu verhindern. Um **24** sauber zu erhalten, waren mehrere Aufreinigungsschritte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel, Vakuumdestillation und einer erneuten Säulenchromatographie notwendig. Da die säulenchromatographische Aufreinigung nach der Vakuumdestillation eine deutlich bessere Trennung zeigte, wurde bei den folgenden Alkylierungen die Vakuumdestillation als erster Schritt der Aufreinigung durchgeführt. Im Anschluss sollte **24** mit dem Zinkorganyl, welches zuvor aus aktiviertem Zink und Bromessigsäure-*tert*-butylester *in situ* hergestellt wurde, und  $Pd_2(dba)_3$  und  $P(tBu)_3$  zu **25** umgesetzt werden.<sup>[127]</sup> Dabei wurde **24** in leichtem Überschuss zugegeben, und es sollte

statistisch nur eine der beiden reaktiven Stellen umgesetzt werden. Stattdessen wurden jedoch ausschließlich das zweifach umgesetzte Produkt sowie **24** erhalten. Dies wurde bereits bei der statistischen Umsetzung von Diiodfluoren in einer *Suzuki*-Kupplung durch *Weber et al.* untersucht.<sup>[116]</sup>



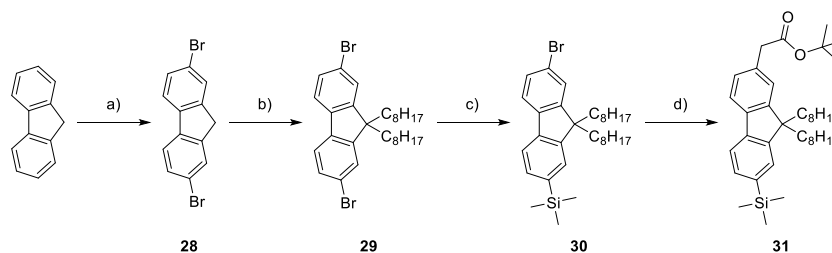
**Schema 35:** Mechanistische Betrachtung der einfachen und doppelten Umsetzung von **24** in einer Pd(0)-katalysierten Kreuzkupplung, R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>.<sup>[116](angepasst)</sup>

Aufgrund der planaren Anordnung der beiden Phenylringe durch die Verbrückung wird nach der ersten reduktiven Eliminierung des Pd-Katalysators ein  $\pi$ -Komplex an der Fluoren-Einheit gebildet. Dadurch ist eine oxidative Addition in die zweite C-I-Bindung schneller als die Diffusion der Pd(0) Spezies zu einem weiteren Diiodfluoren, weshalb ausschließlich das doppelt umgesetzte Produkt entsteht.



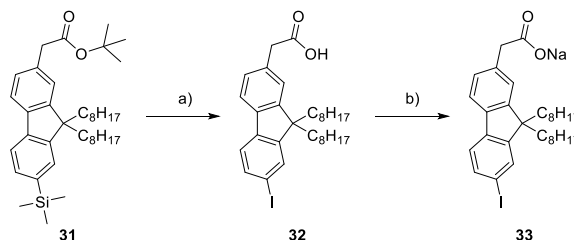
**Schema 36:** a) *n*-BuLi, THF, -78 °C, TMSCl, RT, 18 h, b) Zn, Bromessigsäure-*tert*-butylester, P(*t*Bu)<sub>3</sub>, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 40 °C, 18 h.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein einseitiger Iod-Silyl-Austausch durchgeführt. Die Lithiierung führt zu einer starken Desaktivierung des Aromaten, dadurch war zu erwarten, dass ausschließlich ein Iodid ausgetauscht wird. Allerdings wurde ebenfalls doppelt umgesetztes Produkt und nicht umgesetztes Edukt erhalten. Aufgrund zu geringer Unterschiede in der Polarität konnte **26** nicht sauber erhalten, jedoch mittels GCMS nachgewiesen werden. Die Kupplung des Esters würde jedoch genug Polarität erzeugen, weshalb eine Trennbarkeit von **27** und den Nebenprodukten zu erwarten war. Allerdings erwies sich die C-I-Bindung als zu labil, weshalb während der Reaktion und Aufreinigung eine Dehalogenierung beobachtet wurde, und **27** nicht sauber erhalten werden konnte.



**Schema 37:** a)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT, 3 h, b)  $\text{KOH}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ , Aceton, Wasser, reflux, 18 h, c)  $n\text{-BuLi}$ , THF,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{TMSCl}$ , RT, 18 h d)  $\text{Zn}$ , Bromessigsäure-*tert*-butylester,  $\text{P}(t\text{Bu})_3$ ,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 18 h.

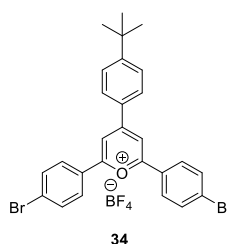
Im nächsten Ansatz wurde daher Dibromfluoren verwendet. Die C-Br-Bindung ist stärker als die C-I-Bindung, wodurch eine höhere Stabilität der Substanzen gewährleistet wird, allerdings sind in Pd-katalysierten Reaktionen höhere Temperaturen notwendig. Dazu wurde Fluoren über eine Lewis-Säure-katalysierte elektrophile aromatische Substitution mit elementarem Brom und  $\text{FeCl}_3$  in Chloroform zu **28** umgesetzt. Nach 3 h Reaktionszeit bei RT wurde **28** in 60 % Ausbeute erhalten. Dies wurde nun in einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zu **29** umgesetzt. Dazu wurde **28** durch  $\text{KOH}$  in Aceton und Wasser mit  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  als Phasentransferreagenz deprotoniert und mit 1-Bromooctan alkyliert. Um das überschüssige 1-Bromooctan zu entfernen, wurde nun zuerst eine Vakuumdestillation durchgeführt. Durch die anschließende Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel konnte **29** sauber in 84 % erhalten werden. Bei dem folgenden Br-TMS-Austausch wurden erneut kleine Mengen an doppelt umgesetztem Produkt mittels NMR festgestellt, welches sich nicht von dem gewünschten Produkt **30** trennen ließ. Nach der Umsetzung mit dem Zinkorganyl nach *Hartwig* konnte jedoch **31** sauber erhalten werden.



**Schema 38:** a)  $\text{ICl}$ , DCM, RT, 2 h, b)  $\text{NaOMe}$ , MeOH, RT, 2 h.

Der TMS-I-Austausch und die Entschützung des *tert*-Butylesters erfolgten in einem Schritt durch die Verwendung von 2 Äq Iodmonochlorid. **32** wurde ohne säulenchromatographische Aufreinigung in quantitativer Ausbeute erhalten. Die Umsetzung zu **33** erfolgte mit  $\text{NaOMe}$  in MeOH ebenfalls in quantitativer Ausbeute.

## 5.2. Synthese des Pyryliumsalzes 34



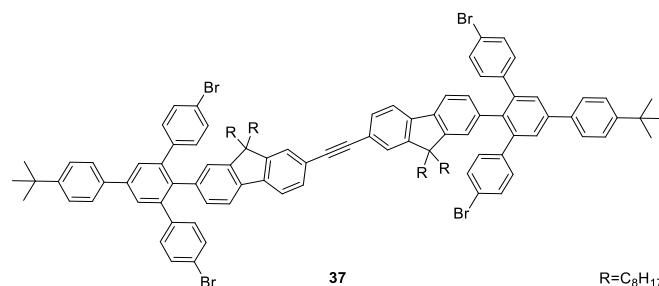
**Schema 39:** a)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , Dichlorethan,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 h.



Die Synthese des Pyryliumsalzes **34** erfolgte in einer Direktsynthese. Dazu wurden die kommerziell erhältlichen 4-*tert*-Butylbenzaldehyd und 4-Bromacetophenon in Dichlorethan gelöst und mit Bortrifluoriddiethyletherat umgesetzt. Nach drei Stunden Reaktionszeit bei 80 °C wurde **34** in 38 % Ausbeute erhalten.

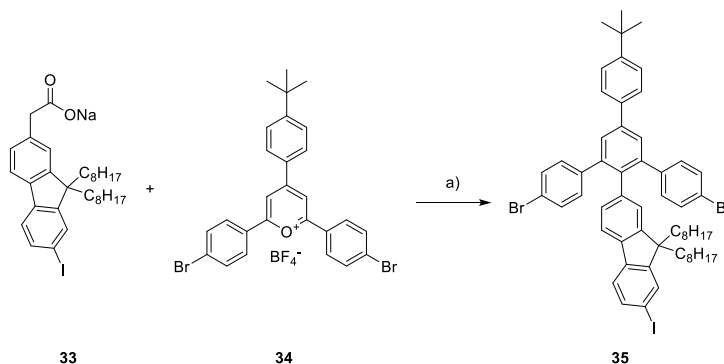
### 5.3. Synthese des Hantelbausteins **37**

Bei dem Zielmolekül handelt es sich um ein symmetrisches Speichenrad. Darum wird zur Synthese nur ein Ankerbaustein benötigt, der dann zu einem symmetrischen Hantelbaustein umgesetzt wird.



**Abbildung 85:** Hantelbaustein **37** mit Fluoren-basierter Speiche.

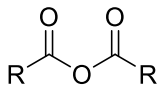
Die weitere Umsetzung des Hantelbausteins zum offenen Vorläufer und anschließend zum MSW erfolgte analog zu den symmetrischen Phenyl-basierten Speichenrädern.<sup>[24]</sup>



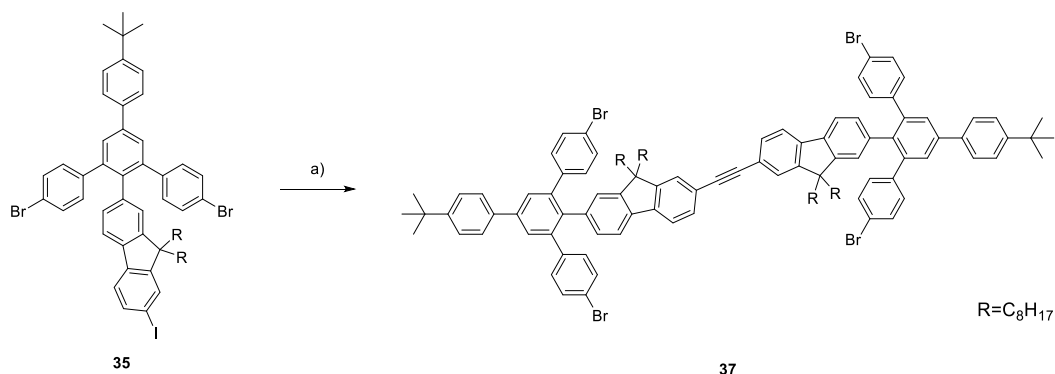
**Schema 40:** a) Anhydrid, 150 °C, 4 h.

Die Umsetzung von **33** und **34** zum Ankerbaustein **35** mittels *Zimmermann-Fischer*-Kondensation wurde mit Essigsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid durchgeführt. Zusätzlich wurde auch 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid verwendet, welches in aktuellen Untersuchungen zu *Zimmermann-Fischer*-Kondensationen von *D. Grabowski* hohe Ausbeuten erzielte. Ziel dieses Reaktionsscreenings war es, das Anhydrid zu finden, welches sowohl hohe Ausbeuten liefert als auch eine zeit- und kostengünstige Aufarbeitung gewährleistet.

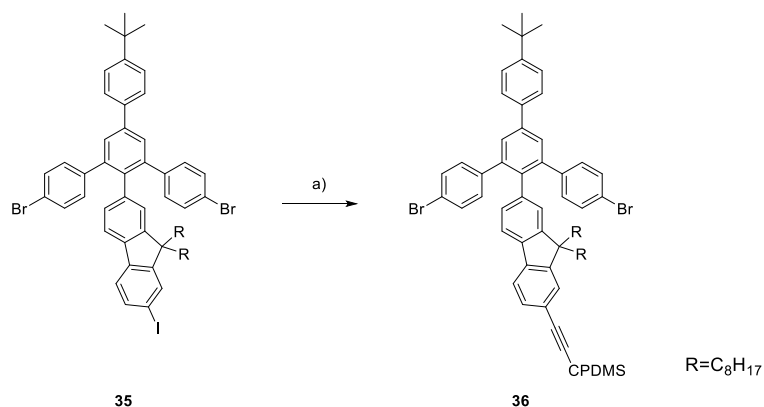
**Tabelle 1:** Zimmermann-Fischer-Kondensation in verschiedenen Anhydriden.

	Ausbeute
R=CH <sub>3</sub>	24 %
R=C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	26 %
R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	35 %

Die Ausbeuten bei der Verwendung von Essigsäureanhydrid und 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid waren mit 24 % bzw. 26 % vergleichbar, jedoch konnte die Reaktion in Essigsäureanhydrid leichter säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Benzoesäureanhydrid brachte mit 35 % die höchste Ausbeute und das Produkt **35** konnte ebenfalls gut mittels Säulenchromatographie aufgereinigt werden.

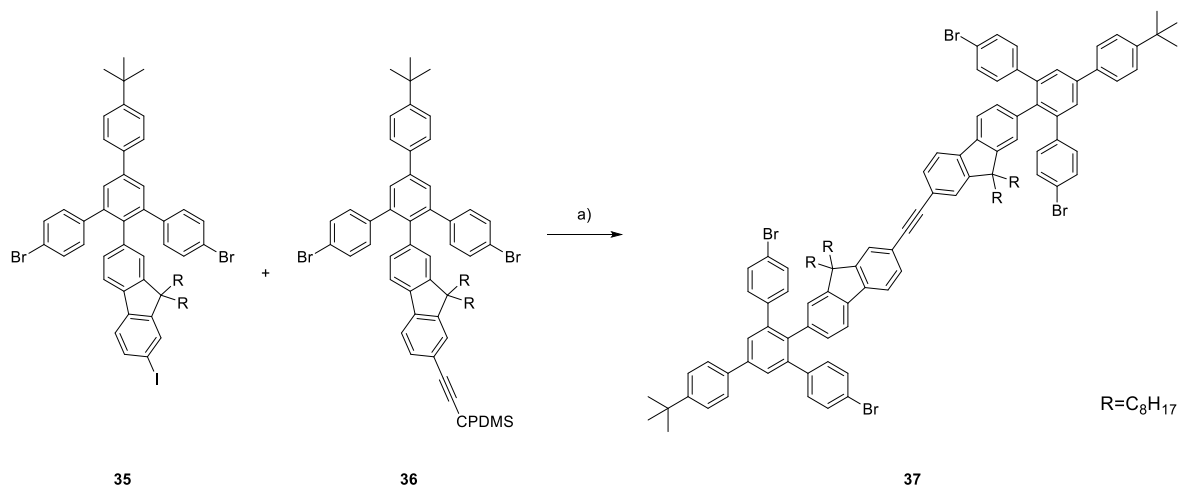
**Schema 41:** a) TMS-Acetylen, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CuI, THF, DBU, Wasser, RT, 18 h.

Für die Synthese des Hantelbausteins wurde **35** zunächst in einer adaptierten Synthese nach *Y. Zou et al.* umgesetzt.<sup>[93]</sup> Dabei erfolgen zwei *Sonogashira*-Kupplungen sowie die Entschützung des TMS-Acetylen zu **37** in einer Eintopfreaktion. Dazu wurden **35** und CuI in entgastem THF und DBU gelöst. Anschließend wurden Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, TMS-Acetylen und Wasser zu der Lösung gegeben und das Gemisch über Nacht bei RT gerührt. Diese Schritte in einer Reaktion durchzuführen hat den Vorteil, dass weniger Schritte erfolgen, bei denen Luftsauerstoff an die Reaktion gelangen und so eine *Glaser*-Kupplung als Nebenreaktion verursachen kann. Eine Reaktionskontrolle mittels DC zeigte jedoch, dass die Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist, sondern neben **37** mehrere mögliche Zwischenprodukte sowie **35** vorlagen. Eine Trennung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel war zwar möglich, jedoch war eine eindeutige Identifikation der gesammelten Fraktionen mittels NMR aufgrund der Ähnlichkeit der Produkte nicht möglich.



**Schema 42:** a) CPDMS-Acetylen, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, CuI, THF, Piperidin, RT, 18 h.

Daher wurde **35** in einer *Sonogashira*-Kupplung mit CPDMS-Acetylen zu **36** umgesetzt. Die Reaktion erfolgte analog zur Umsetzung von **12** zu **13** und so konnte **36** in 84 % Ausbeute erhalten werden. Um eine gute säulenchromatographische Trennbarkeit zu gewährleisten, wurde das polare CPDMS-Acetylen verwendet.

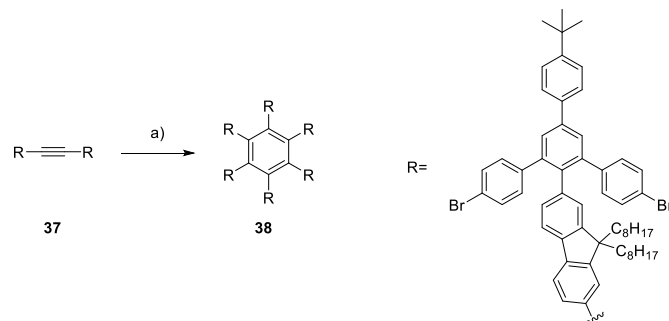


**Schema 43:** a) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CuI, Bu<sub>4</sub>NF, THF, Piperidin, RT, 18 h.

Um die *Glaser*-Nebenreaktion zu minimieren, wurden die CPDMS-Entschützung und die zweite *Sonogashira*-Kupplung in einer Eintopf-Reaktion durchgeführt. Dies basiert auf den Erfahrungen von *L. zur Horst*. Dazu wurden **35**, **36** und CuI in THF und Piperidin gelöst und 40 min mit Argon gespült. Anschließend wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und dann Bu<sub>4</sub>NF (1 M in THF) zugegeben und die Reaktion 18 h bei RT gerührt. Eine Reaktionskontrolle mittels DC zeigte, dass **36** vollständig umgesetzt wurde. Aufgrund der ähnlichen Polarität zu **35** konnte Hantelbaustein **37** nur in 45 % Ausbeute sauber erhalten werden. Zusätzlich wurde eine Mischfraktion aus **35** und **37** erhalten. Dennoch war genug saubere Substanz vorhanden, um die weitere Synthese fortzusetzen, weshalb die unsaubere Mischfraktion nicht weiter aufgereinigt wurde.

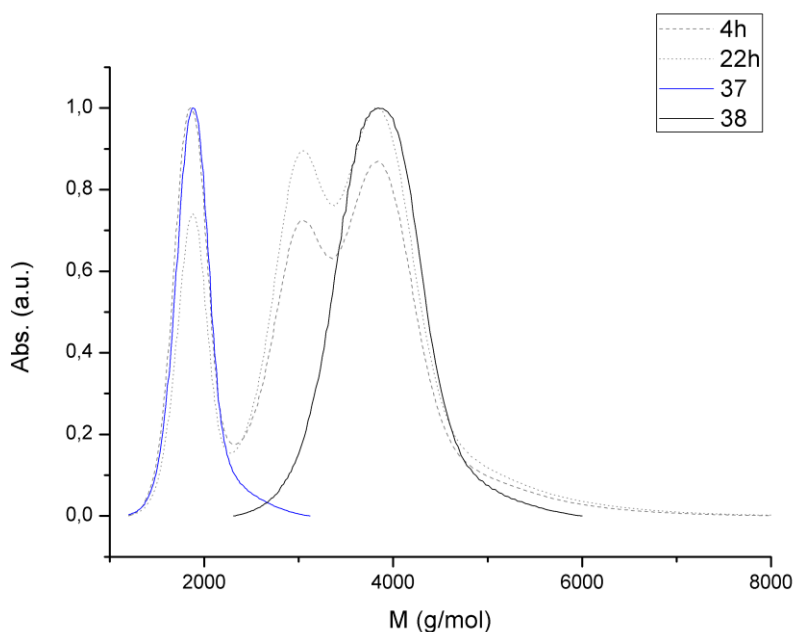
## 5.4. Synthese des offenen Vorläufers 38

Hantelbaustein **37** wurde in einer Co(0)-katalysierten Cyclotrimerisierung nach *Vollhardt* zum offenen Vorläufer **38** umgesetzt. Im Gegensatz zu den Vorläufern der Pyridyl-funktionalisierten MSWs handelt es sich hier um ein symmetrisches Acetylen, weshalb nur ein Produkt erhalten wird.



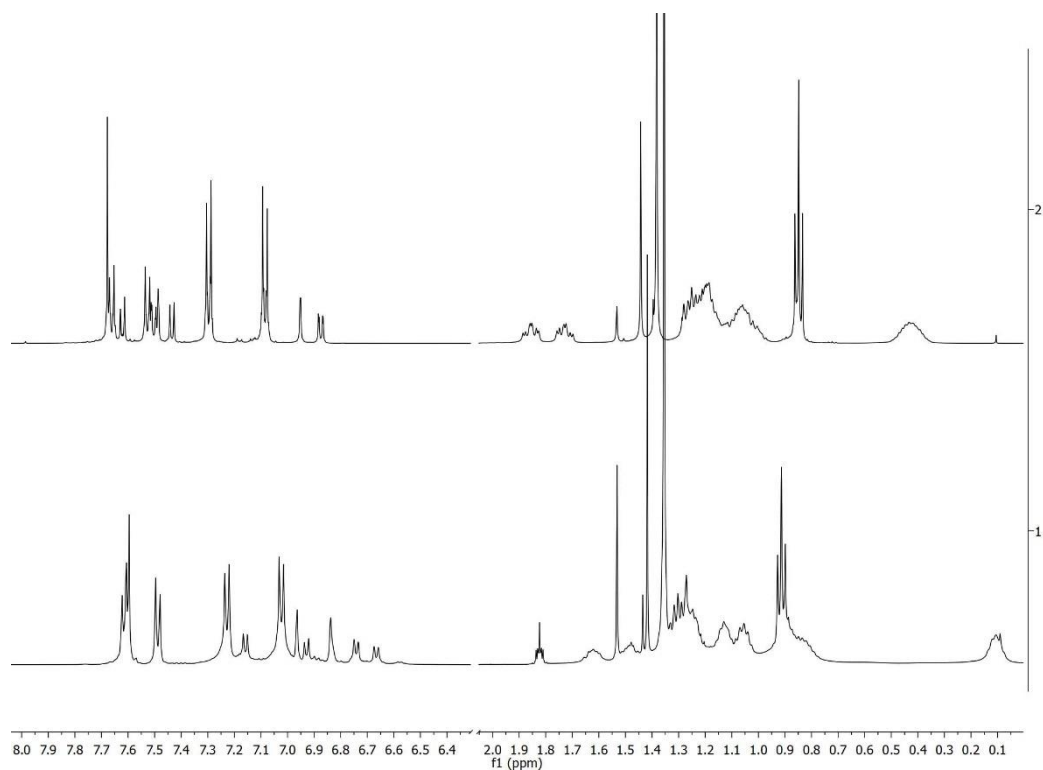
**Schema 44:** a) Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Toluol, reflux, 22 h.

**37** wurde mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> in Toluol zu dem offenen Vorläufer **38** cyclotrimerisiert. Eine Reaktionskontrolle mittels analytischer GPC nach 4 h zeigte noch einen Überschuss an **37**, weshalb die Reaktion über Nacht durchgeführt wurde.



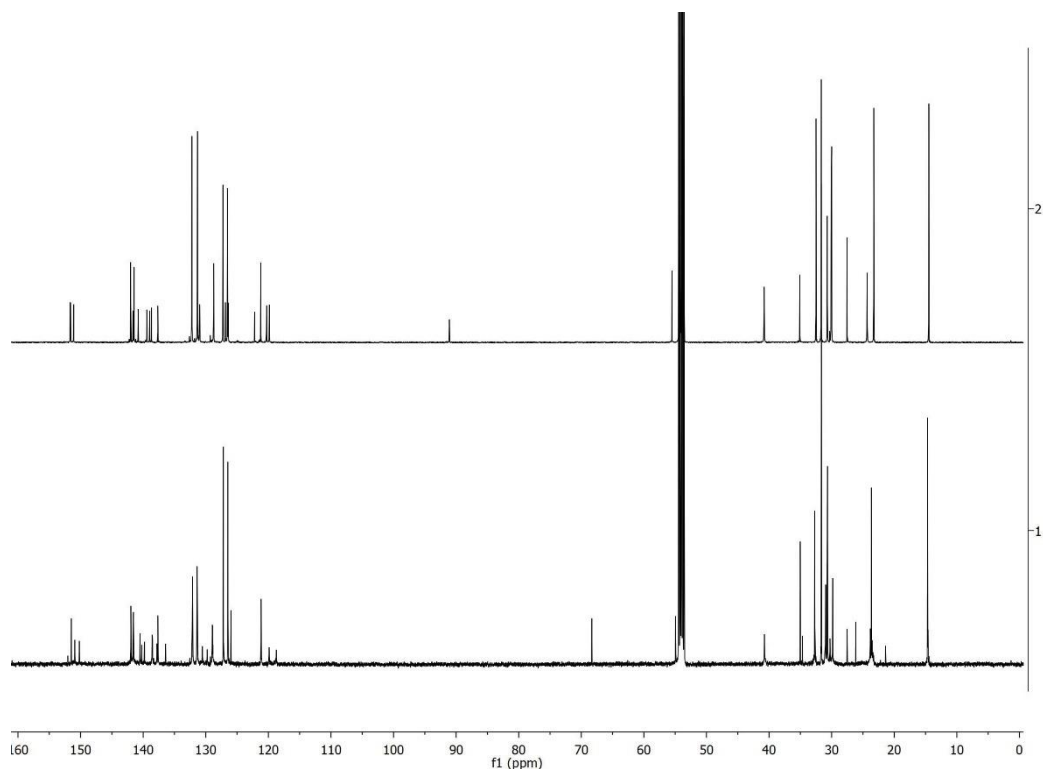
**Abbildung 86:** GPC-Eluogramm der Trimerisierungsreaktion von **37** (blau) zu **38** (schwarz) nach 4 h (unterbrochen) und 22 h (gepunktet).

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt mittels rezyklisierender GPC von verbliebenem Edukt sowie anderen entstandenen Oligomeren abgetrennt. Anschließend wurde das erhaltene Produkt aus MeOH ausgefällt, um den THF-Stabilisator BHT abzutrennen und **38** wurde in 31 % Ausbeute erhalten.



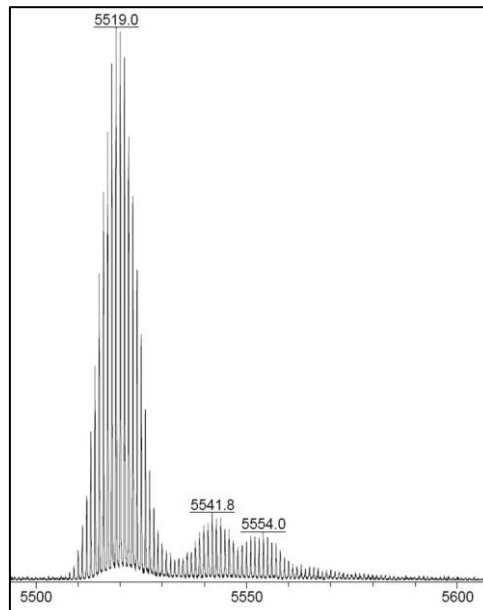
**Abbildung 87:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Hantelbausteins **37** (**2**) und des offenen Vorläufers **38** (**1**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei RT. Zur besseren Übersicht wurden die Bereiche, in denen sich keine Signale befinden, entfernt.

Im Gegensatz zu den Trimerisierungsreaktionen der Pyridyl-funktionalisierten Hantelbausteine ist zu erkennen, dass im Trimer **38** eine Verschiebung der Signale im aromatischen sowie im Alkylbereich im Vergleich zu Hantelbaustein **37** erfolgt.



**Abbildung 88:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Hantelbausteins **37** (**2**) und des offenen Vorläufers **38** (**1**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei RT.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass das Acetylsignal von **37** bei  $\delta = 91.1$  ppm im Spektrum von **38** nicht mehr vorhanden ist. Dies zeigt den Umsatz der Acetylene und dient als guter Indikator für die erfolgreiche Trimerisierung.

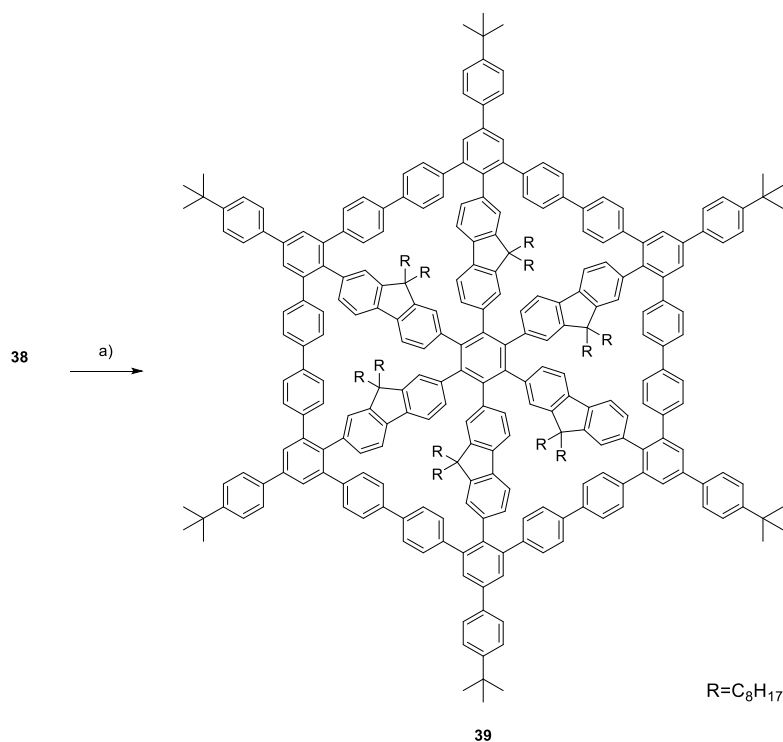


**Abbildung 89:** MALDI-TOF-Massenspektrum des offenen Vorläufers **38** (Matrix: DCTB).

Das MALDI-TOF Massenspektrum zeigt neben dem Molekülionenpeak  $[\text{M}]^+$  bei  $m/z = 5519.0$  ebenfalls das Natrium- ( $m/z = 5541.8$ ) und Kaliumaddukt ( $m/z = 5554.0$ ) und dient als eindeutiger Nachweis für die erfolgreiche Trimerisierung.

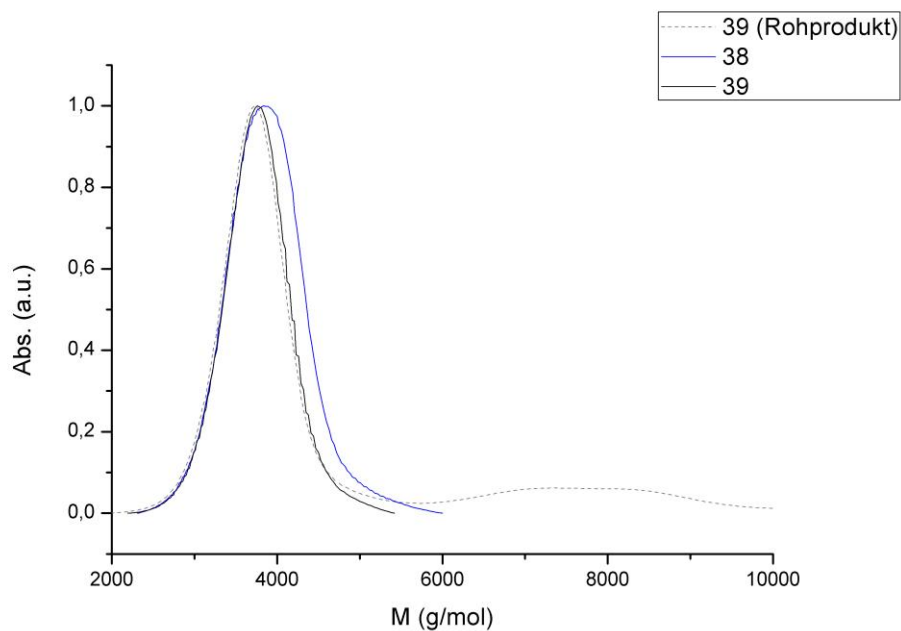
### 5.5. Synthese des Speichenrads 39

Im letzten Reaktionsschritt wurde der offene Vorläufer **38** in einer Ni(0)-vermittelten *Yamamoto*-Kupplung zu MSW **39** geschlossen.



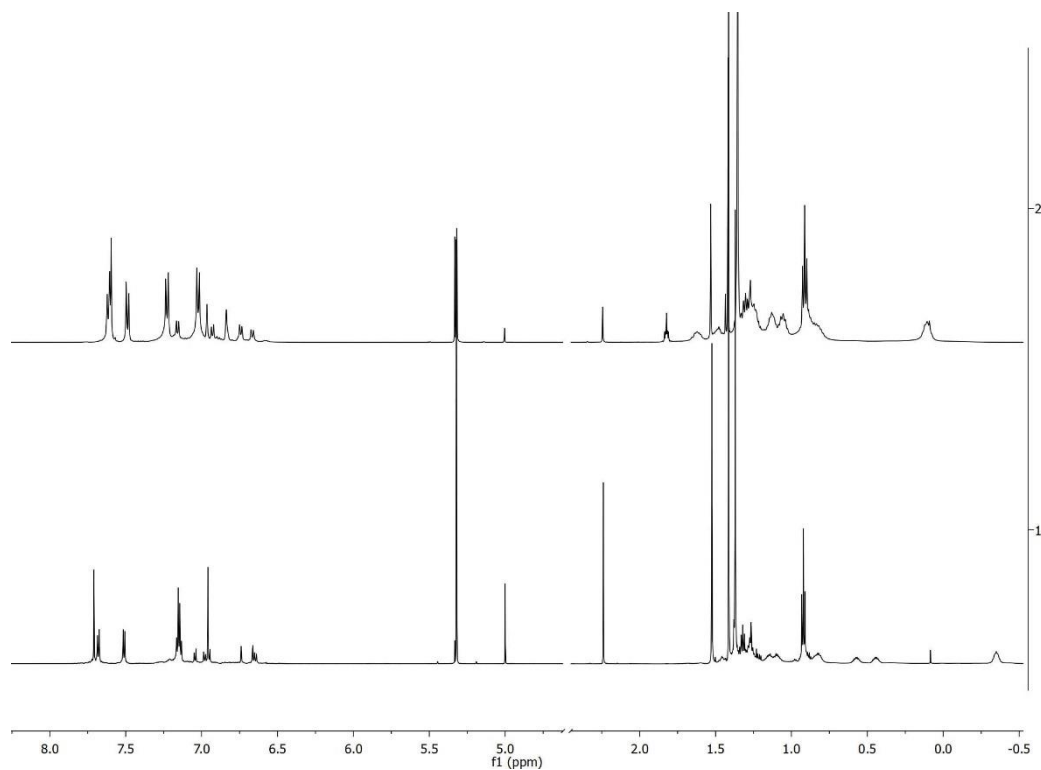
**Schema 45:** a) Ni(COD)<sub>2</sub>, BiPy, THF/COD, 120 °C, 300 W, 12 min.

**38** wurde unter Hochverdünnungsbedingungen mit Ni(COD)<sub>2</sub> und BiPy in THF und COD bei 120 °C und 300 W in der Mikrowelle zu **39** umgesetzt und anschließend mittels rezyklisierender GPC aufgereinigt. Nachdem das Produkt aus MeOH ausgefällt wurde, um den Stabilisator BHT abzutrennen, wurde **39** in 74 % Ausbeute erhalten.



**Abbildung 90:** GPC-Elugramm der *Yamamoto*-Kupplung von **38** (blau) zu **39** (schwarz) und der Lösung des Rohprodukts nach Filtersäule (unterbrochen).

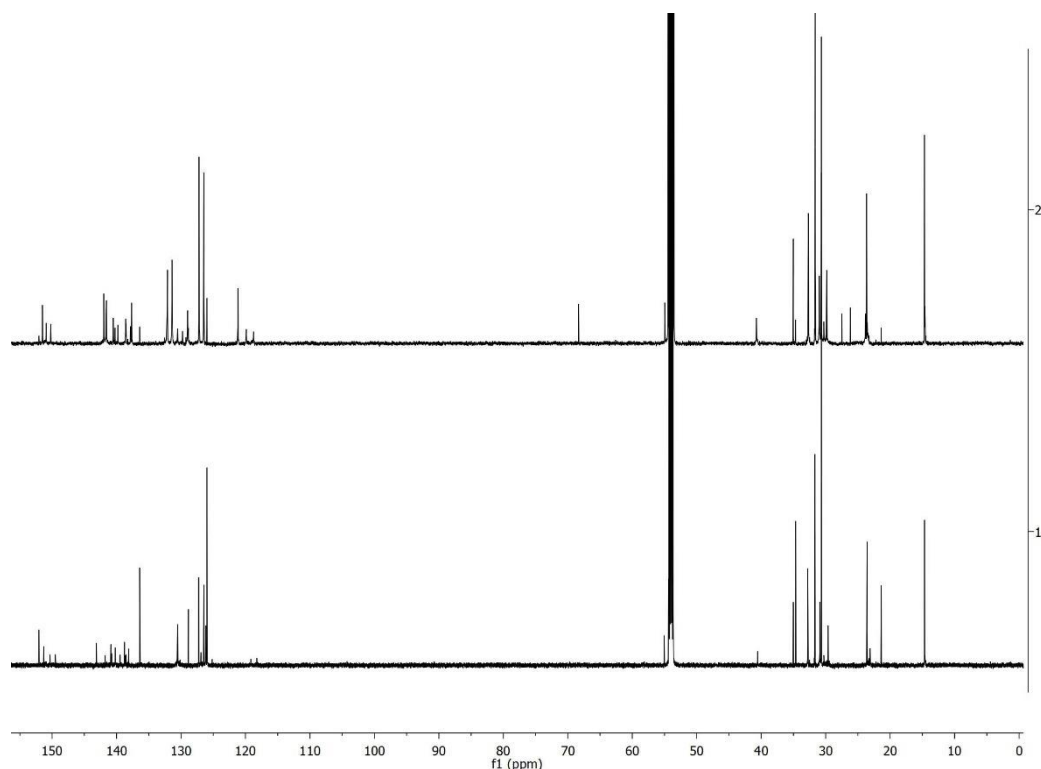
Das GPC-Elugramm zeigt neben dem Produktpeak nur geringe Mengen an Oligomeren, was darauf schließen lässt, dass die Alkylketten in der Speiche sowie die entstehende Schalenform des MSWs Aggregation erschweren und somit die intramolekulare Kupplung bevorzugt wird.



**Abbildung 91:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des offenen Vorläufers **38** (2) und des MSWs **39** (1) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei RT. Zur besseren Übersicht wurden die Bereiche, in denen sich keine Signale befinden, entfernt.

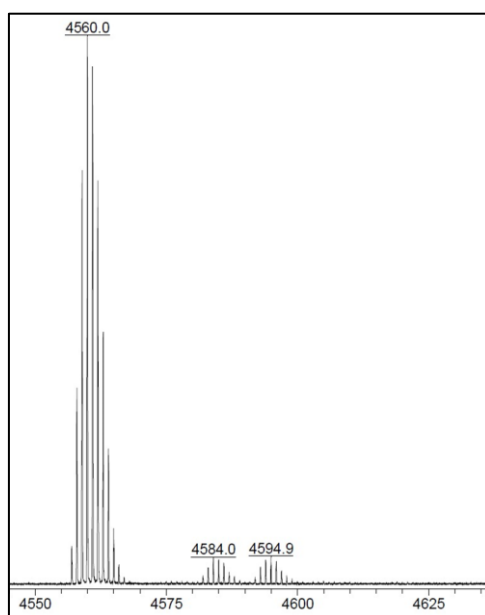


Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des MSWs **39** zeigt eine Reduktion der Signale im Vergleich zum offenen Vorläufer **38**. Dies entspricht der Erwartung aufgrund der höheren Symmetrie des MSWs durch den geschlossenen Radkranz. Die scharfen Signale sind zudem ein Indikator für ein sauberes Produkt.



**Abbildung 92:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des offenen Vorläufers **38** (2) und des MSWs **39** (1) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei RT. Zur besseren Übersicht wurden die Bereiche, in denen sich keine Signale befinden, entfernt.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des MSWs **39** ist ebenfalls eine Reduktion der Signale zu erkennen. Zudem ist das Signal bei  $\delta = 121.1$  ppm des offenen Vorläufers **38**, welches dem bromierten Kohlenstoffatom im Aromaten zuzuordnen ist, nicht in dem Spektrum des MSWs **39** vorhanden. Dies spricht für eine vollständige Schließung.

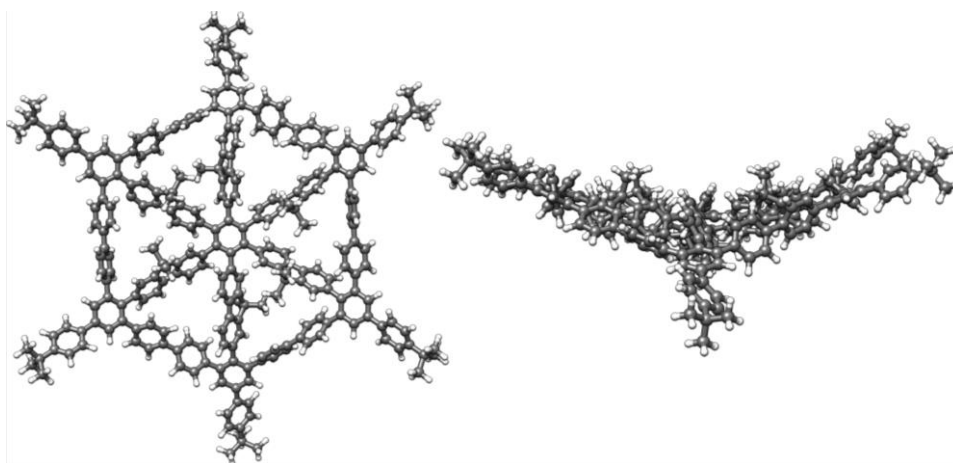


**Abbildung 93:** MALDI-TOF-Massenspektrum des MSWs **39** (Matrix: DCTB).

Das MALDI-TOF Massenspektrum zeigt neben dem Molekülionenpeak  $[M]^+$  bei  $m/z = 4560.0$  ausschließlich das Natrium- ( $m/z = 4584.0$ ) und Kaliumaddukt ( $m/z = 4594.9$ ). Auch dies ist ein weiterer Nachweis für ein sauberes MSW **39**.

### 5.6. Theoretische Berechnung der dreidimensionalen Struktur

Dadurch, dass die Fluoren-Speichen leicht gewinkelt sind, sind diese kürzer als die linearen Biphenyl Speichen. Daher sind Speiche und Radkranz nicht gleich lang, was zu einer Abweichung der Struktur zu einem schalenförmigen MSW führt. Das verbrückende Kohlenstoffatom der Fluorene kann dabei oberhalb oder unterhalb der Radkranzebene liegen. Die Ausrichtung beeinflusst die Struktur der MSWs. Theoretische Berechnungen der Struktur, durchgeführt von *P. Pracht* aus dem Arbeitskreis *Grimme* am *Mulliken Center* für Theoretische Chemie, ergeben eine zweizählige Symmetrie des MSWs. Zwei Fluorene sind dabei nach oben, zwei nach unten, eines nach oben und eines nach unten ausgerichtet.

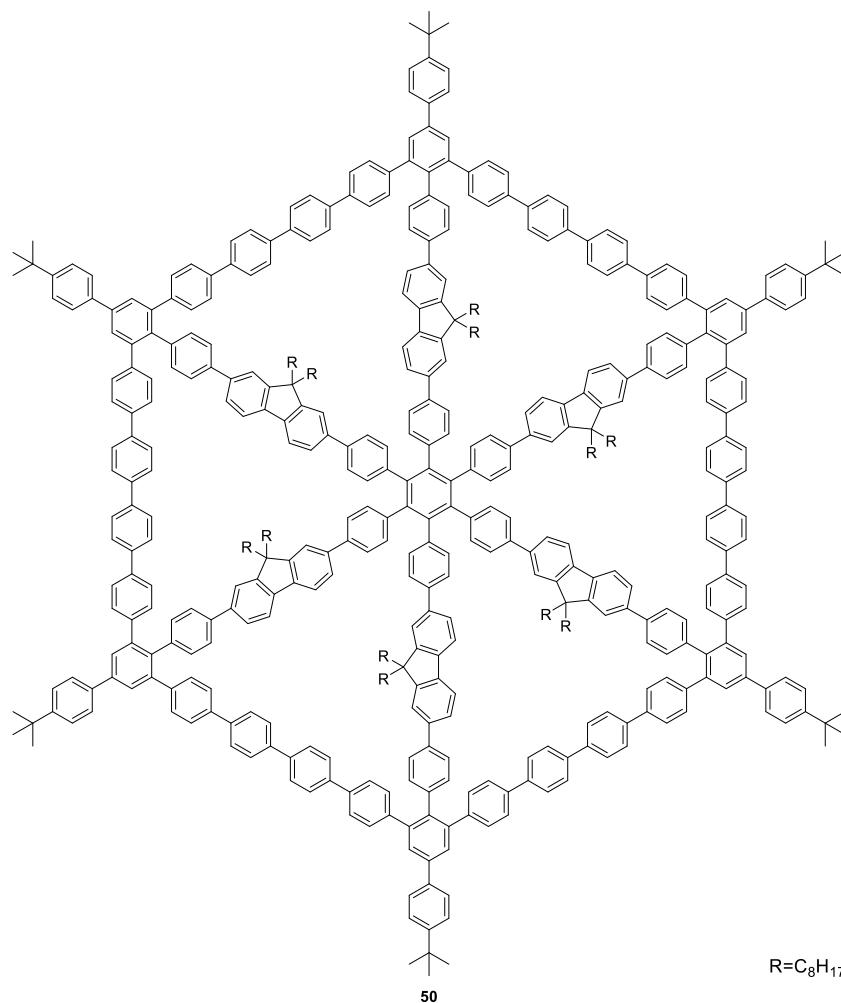


**Abbildung 94:** Kugel-Stab-Modell der quantenchemischen Berechnung der 3D-Struktur von **39**. Rechnung durchgeführt von *P. Pracht*

Die Konformere wurden zunächst mit der Kraftfeld Methode *GFN-FF* gesampelt und anschließend mit der semiempirischen quantenchemischen Methode *GFN2-xTB* optimiert.<sup>[128,129]</sup> Aufgrund der ohnehin schon großen Atomanzahl wurden die Octylketten durch Methylgruppen ersetzt. Dies verringert die benötigte Rechenleistung signifikant, jedoch werden mögliche sterische Wechselwirkungen der Ketten, die Einfluss auf die Ausrichtung der Fluorene haben, nicht miteinbezogen. Die gezeigte Ausrichtung der Fluorene ist energetisch günstiger als die alternierende Ausrichtung, jedoch ist diese nur um 0.3 kcal/mol stabiler. Diese geringe Differenz in der Stabilität sowie auch die Kristallstruktur bekannter Fluoren-Sterne lassen darauf hindeuten, dass im MSW mit Alkylketten von einer alternierenden Ausrichtung auszugehen ist, beziehungsweise die Fluorene dynamisch rotieren können.

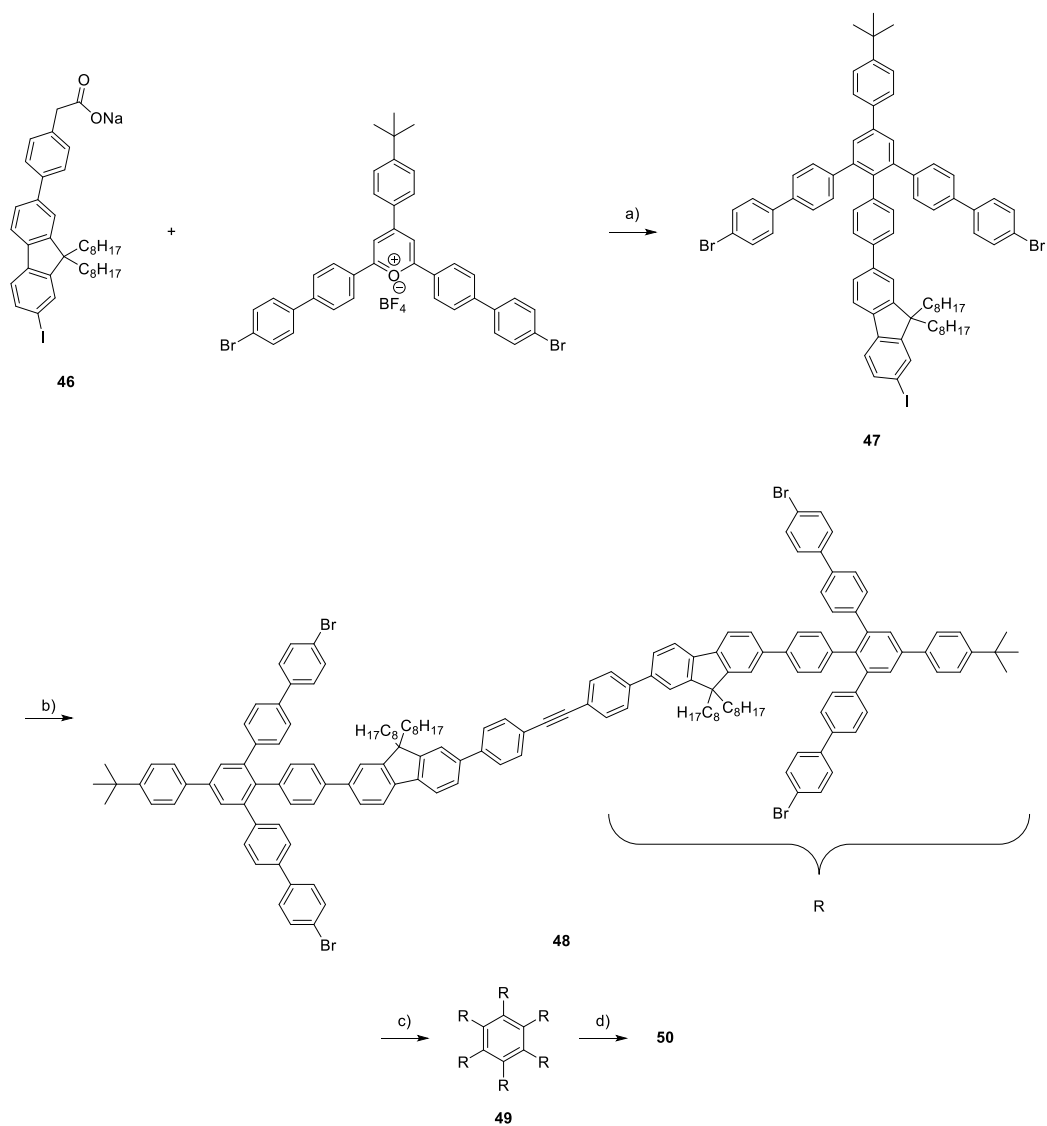
## 6. Vergrößerung des Fluoren-basierten MSWs

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es darüber hinaus, eine Syntheseroute zur Vergrößerung der Speichenräder auf Fluorenbasis zu entwickeln.



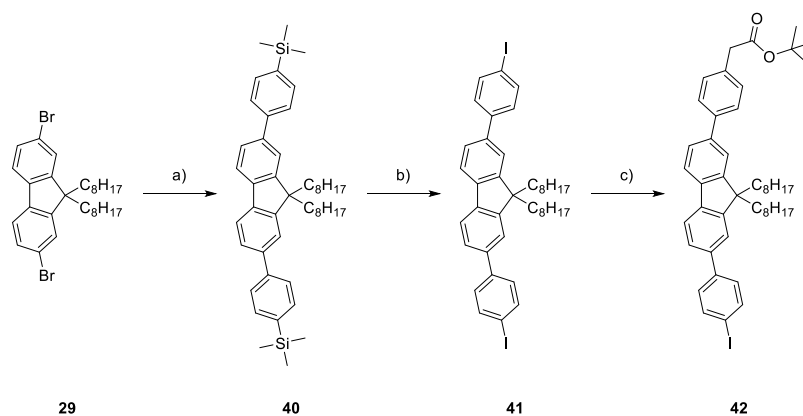
**Abbildung 95:** Vergrößertes Fluoren-basiertes Speichenrad **50**.

Dazu wurde die Syntheseroute für **39** angepasst. Speiche und Radkranz wurden um jeweils zwei Aromaten vergrößert. Für die Synthese wurden erfolgreiche Ansätze zur Vergrößerung von *C. Sterzenbach* mit der Synthese von **39** kombiniert, um **50** zu erhalten.



**Schema 46:** a) Bz<sub>2</sub>O, 150 °C, 4 h, b) 1,2-bis(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethin, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Toluol/H<sub>2</sub>O, 50 °C, 4 d, d) Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Toluol, reflux, 22 h, e) Ni(COD)<sub>2</sub>, BiPy, THF/COD, 120 °C, 300 W, 12 min.

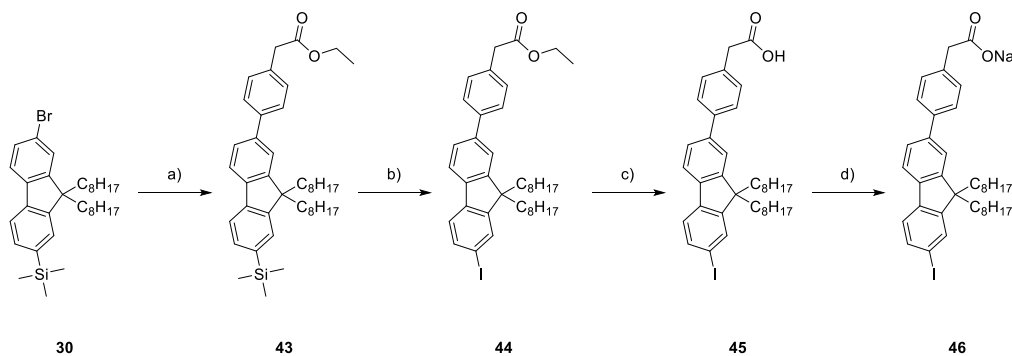
## 6.1. Synthese der Speiche 46



**Schema 47:** a) 4-TMS-Phenylboronsäure, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Toluol/EtOH, 70 °C, 18 h, b) ICl, DCM, 2 h, RT, c) Zn, Bromessigsäure-*tert*-butylester, P(*t*Bu)<sub>3</sub>, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 80 °C, 18 h

## Vergrößerung des Fluoren-basierten MSWs

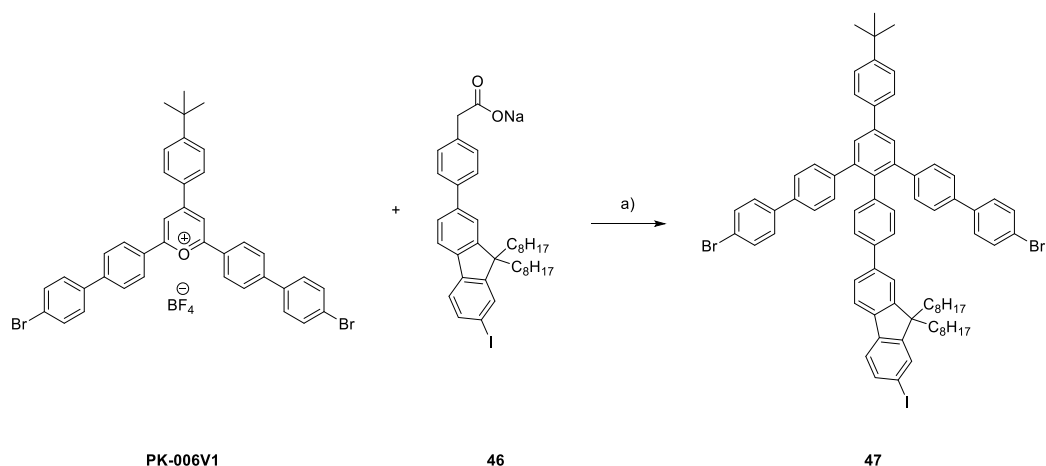
Die erste Reaktionsplanung sah eine gleiche Vorgehensweise wie bei der Synthese von **39** vor und erforderte daher die verlängerte Speiche **42**. Dazu wurde **29** mit 4-TMS-Phenylboronsäure in einer *Suzuki*-Kupplung in 61 % Ausbeute zu **40** umgesetzt. Im nächsten Schritt wurde dies in einem TMS-Iod Austausch mittels Iodmonochlorid zu **41** in 99 % Ausbeute umgesetzt. Da die Aromaten in **41** verdreht zueinander angeordnet sind und die räumliche Distanz der Halogene groß ist, sollte nun eine statistische Reaktion mit Bromessigsäure-*tert*-butylester und Zink möglich sein. Um die intramolekulare Umlagerung des Pd-Katalysators zu unterdrücken, wurden verschiedene Liganden untersucht. Das stärker koordinierende  $\text{PPh}_3$  brachte keinen Erfolg. Das schwächer koordinierende  $\text{P}(t\text{Bu})_3$  begünstigt zwar die intramolekulare Umlagerung<sup>[116]</sup>, zeigte jedoch in der Reaktionskontrolle mittels DC Umsatz sowohl zum einfach als auch zum zweifach umgesetzten Produkt. Obwohl die einzelnen Fraktionen in der Reaktionskontrolle mittels DC große Unterschiede in ihren Retentionsfaktoren aufwiesen, war eine säulenchromatographische Trennung nicht möglich.



**Schema 48:** a) Methyl-2-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]acetat,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , Toluol/EtOH, 70 °C, 18 h; b)  $\text{ICl}$ , DCM, RT, 2 h; c)  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , THF/ $\text{H}_2\text{O}$ , 50 °C, 2 h; d) NaOMe, MeOH, RT, 1 h.

Als alternative Syntheseroute wurde **30** in einer *Suzuki*-Kupplung mit Methyl-2-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]acetat,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Toluol und Ethanol umgesetzt. Dabei erfolgte neben der gewünschten Kupplung eine Umesterung und **43** wurde in 71 % Ausbeute erhalten. Im Anschluss wurde ein TMS-Iod-Austausch mittels Iodmonochlorid in DCM durchgeführt und **44** in 99 % Ausbeute erhalten. Nach einer Esterverseifung mittels  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  in THF und  $\text{H}_2\text{O}$  wurde **45** in 97 % erhalten und anschließend mit NaOMe in MeOH zum Natriumarylacetat **46** in quantitativer Ausbeute umgesetzt.

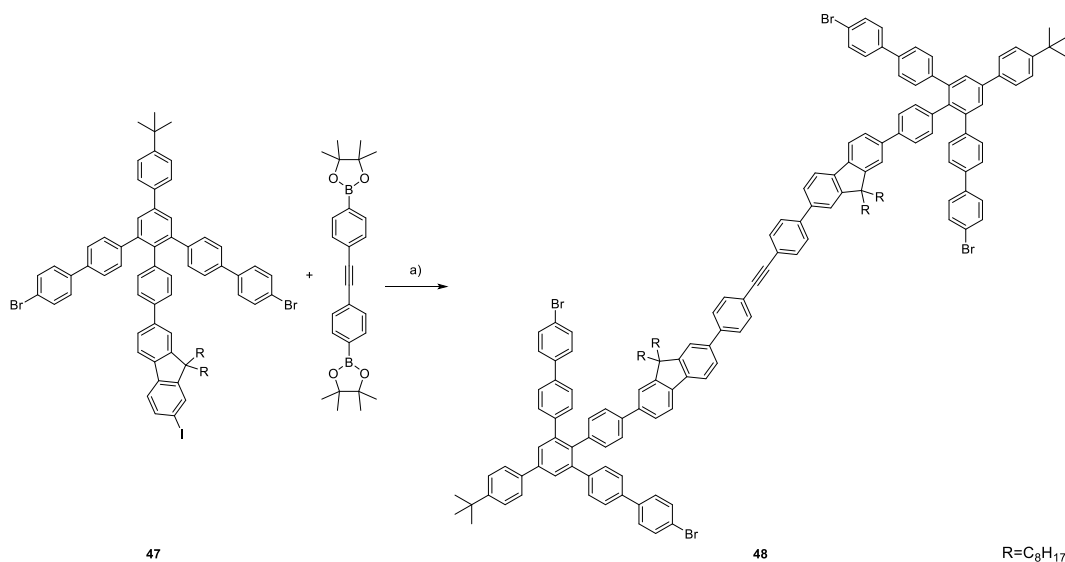
## 6.2. Synthese des Ankerbausteins 47



**Schema 49:** a) Bz<sub>2</sub>O, 150 °C, 4 h.

Um den Ankerbaustein zu erhalten, wurde **46** mit dem Pyryliumsalz **PK-006V1** in einer *Zimmermann-Fischer*-Kondensation umgesetzt. Das verwendete Pyryliumsalz wurde von *P. Krämer* im Rahmen seiner Masterarbeit aus den kommerziell erhältlichen 4-*tert*-Butylbenzaldehyd und 4'-(4-Bromphenyl)acetophenon in BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O und 1,2-Dichlorethan hergestellt.<sup>[47]</sup> Basierend auf den Erfahrungen bei der Synthese von **35** wurde die Reaktion in Bz<sub>2</sub>O durchgeführt und **47** wurde in 26 % Ausbeute.

## 6.3. Synthese des Hantelbausteins 48

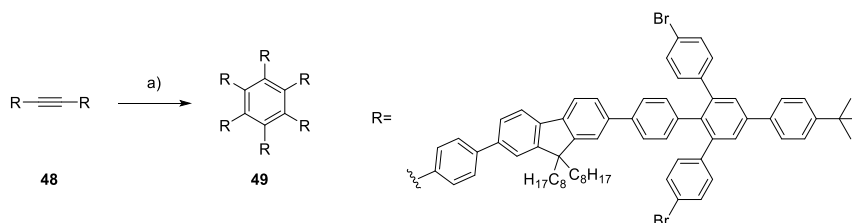


**Schema 50:** a) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Toluol/H<sub>2</sub>O, 50 °C, 4 d.

Hantelbaustein **48** wurde über eine doppelte *Suzuki*-Kupplung von **47** und 1,2-bis(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethin mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Toluol und Wasser in 47 % Ausbeute erhalten. Da eine säulenchromatographische Reinigung des Produkts nicht möglich war, musste es mittels rezyklisierender GPC aufgereinigt werden. 1,2-bis(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-

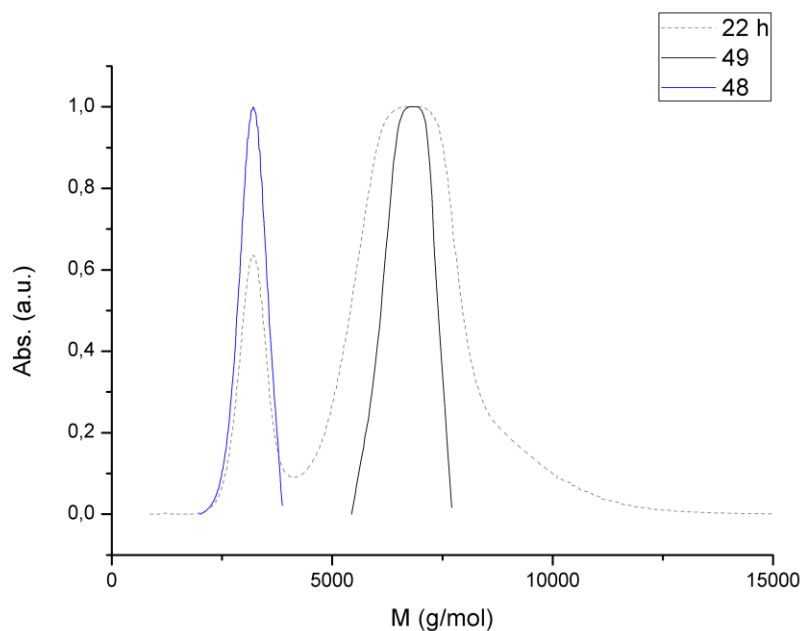
dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethin wurde von *C. Sterzenbach* im Rahmen seiner Doktorarbeit hergestellt.<sup>[25]</sup>

#### 6.4. Synthese des offenen Vorläufers 49



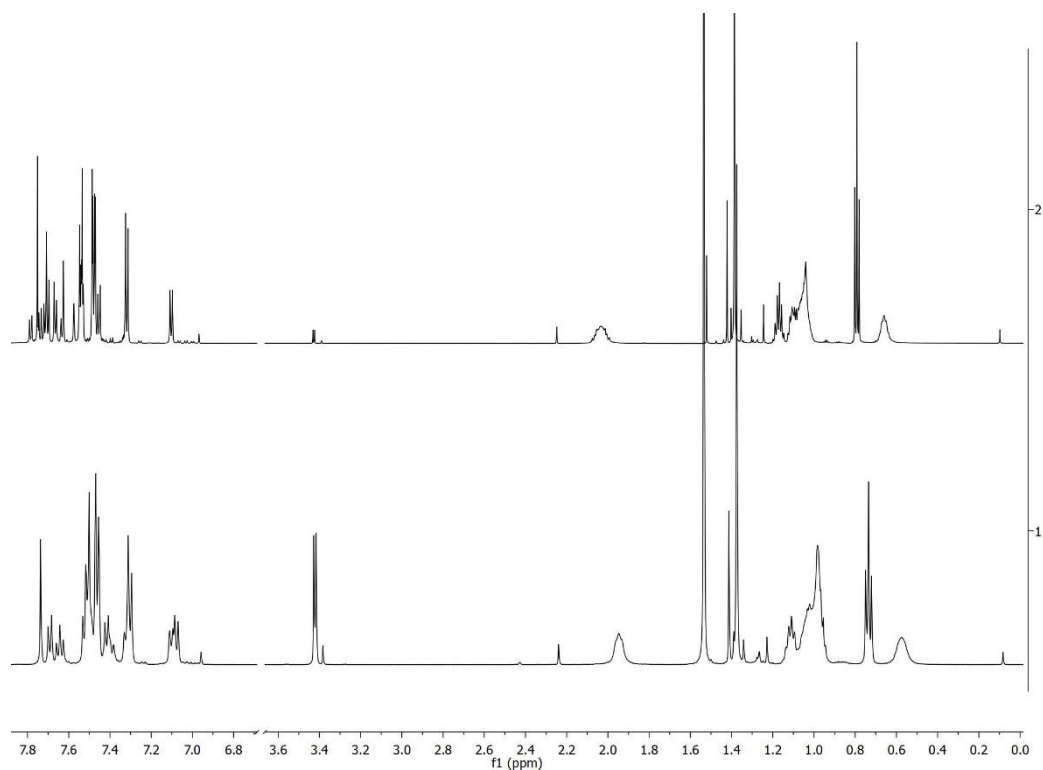
**Schema 51:** a)  $Co_2(CO)_8$ , Toluol, reflux, 22 h.

**48** wurde mit  $Co_2(CO)_8$  in Toluol zu dem offenen Vorläufer **49** cyclotrimerisiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt mittels rezyklisierender GPC von verbliebenem Edukt sowie anderen entstandenen Oligomeren abgetrennt.



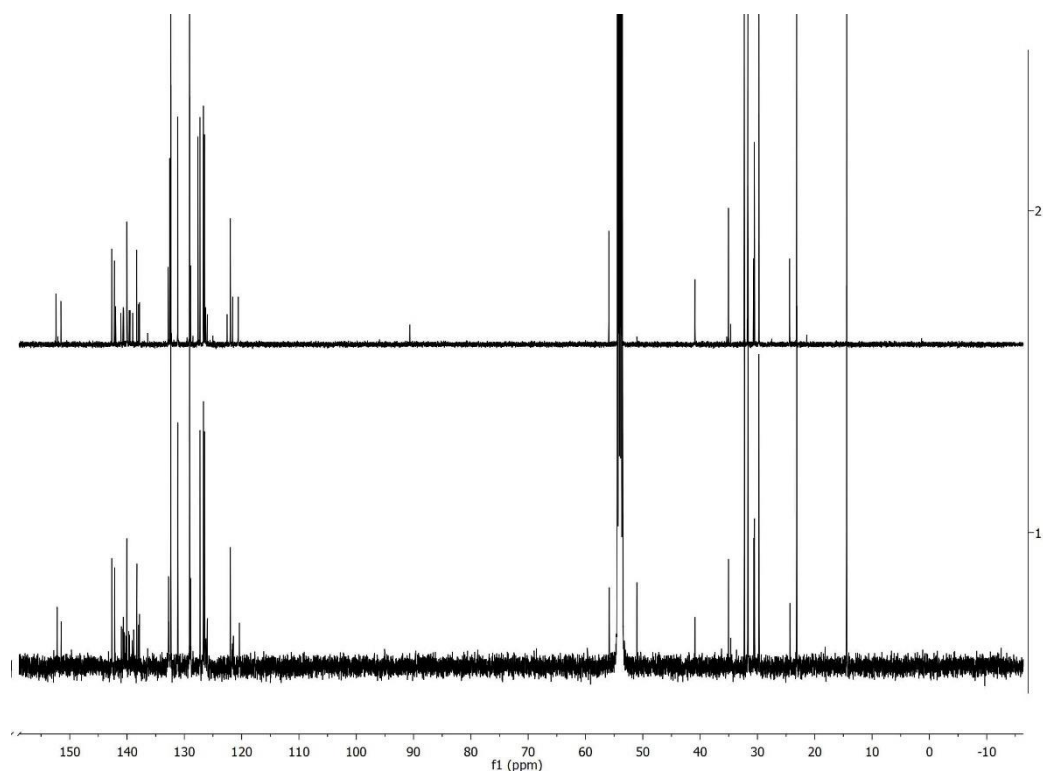
**Abbildung 96:** GPC-Eluogramm der Trimerisierungsreaktion von **48** (blau) zu **49** (schwarz) nach 24 h (unterbrochen).

Anschließend wurde das erhaltene Produkt aus MeOH ausgefällt, um den Stabilisator BHT abzutrennen und **49** wurde in 64 % Ausbeute erhalten. Die höhere Ausbeute im Vergleich zur Cyclotrimerisierung des kleineren Hantelbausteins **37** zu **38** lässt darauf schließen, dass der größere Abstand der Alkylketten vom zentralen Acetylen und die damit einhergehende Verringerung der sterischen Hinderung die Reaktion erleichtert.



**Abbildung 97:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Hantelbausteins **48** (**2**) und des offenen Vorläufers **49** (**1**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei RT. Zur besseren Übersicht wurden die Bereiche, in denen sich keine Signale befinden, entfernt.

Im  $^1\text{H}$ -NMR des offenen Vorläufers **49** ist eine Änderung der Verschiebung einiger Signale zu erkennen. Dies deutet auf eine erfolgreiche Reaktion hin, kann jedoch nicht allein als eindeutiger Nachweis dienen.

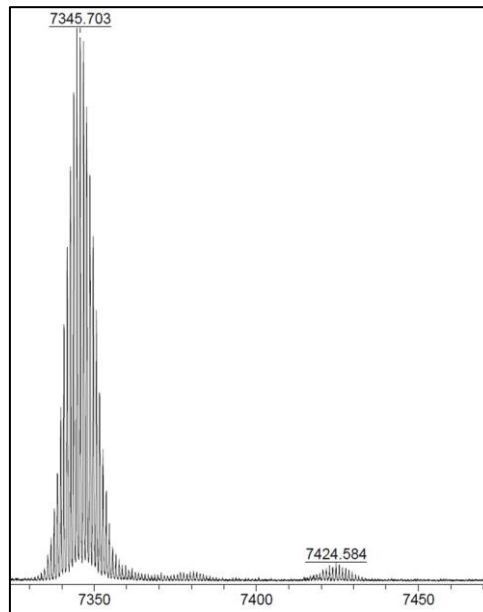


**Abbildung 98:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Hantelbausteins **48** (**2**) und des offenen Vorläufers **49** (**1**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei RT.



## Vergrößerung des Fluoren-basierten MSWs

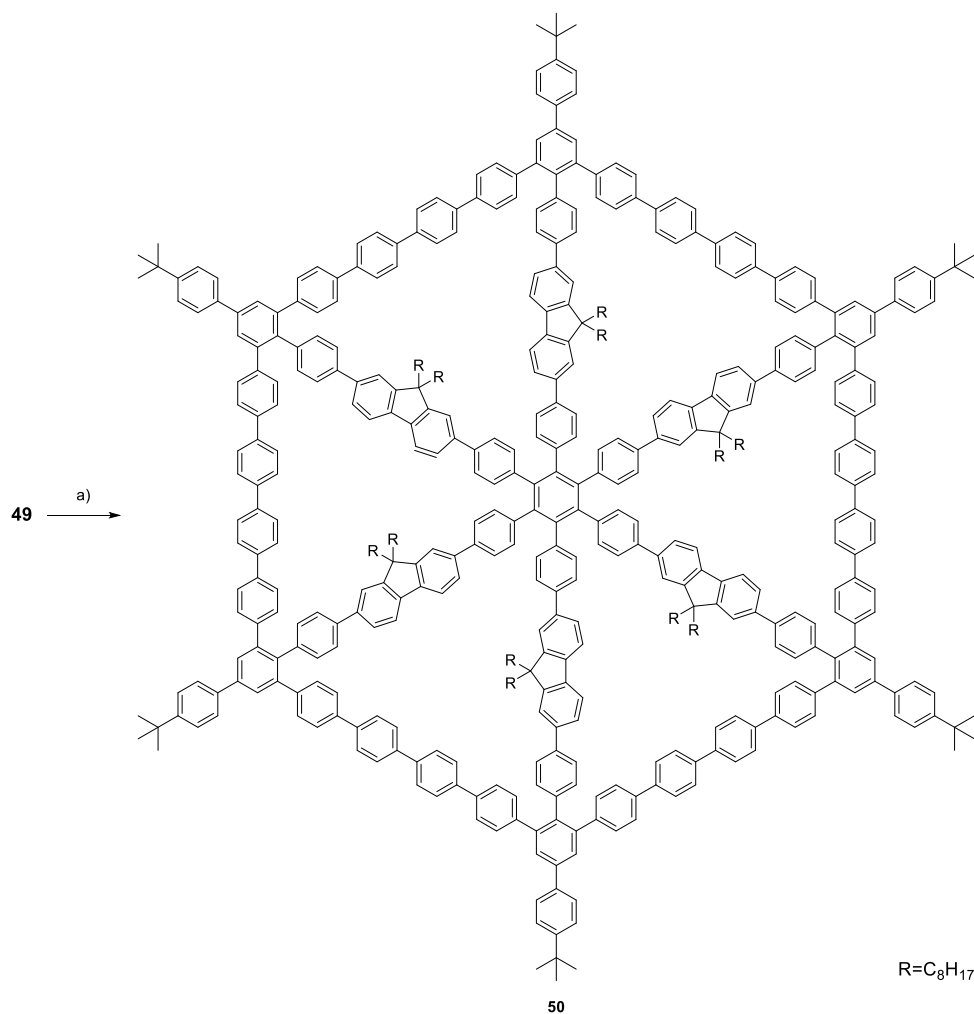
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR ist zu erkennen, dass das Signal bei  $\delta = 90.6$  ppm des Hantelbausteins **48**, welches dem Acetylen zuzuordnen ist, nicht mehr vorhanden ist. Dies ist ein weiterer Indikator für die erfolgreiche Reaktion.



**Abbildung 99:** MALDI-TOF-Massenspektrum des offenen Vorläufers **49**.

Im MALDI-TOF ist der Molekülionenpeak  $[\text{M}]^+$  bei  $m/z = 7345.703$  zu sehen. Dies ist in Verbindung mit den NMR-Spektren der Nachweis für die erfolgreiche Umsetzung zu **49**.

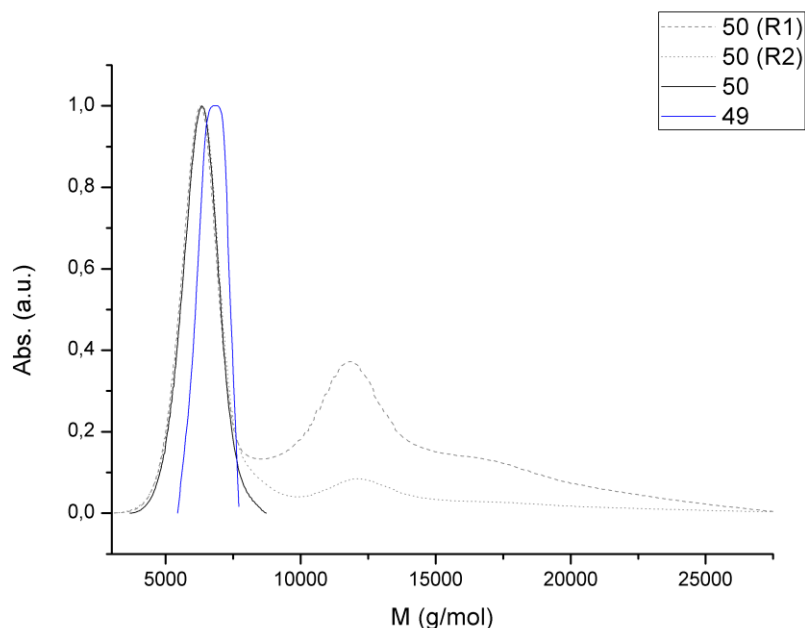
## 6.5. Synthese des Speichenrads **50**



**Schema 52:** k)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , BiPy, THF/COD, 120 °C, 300 W, 12 min.

**49** wurde unter Hochverdünnungsbedingungen mit  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  und BiPy in THF und COD bei 120 °C und 300 W in der Mikrowelle zu **50** umgesetzt. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnte nach der Filtersäule nur eine geringe Substanzmenge erhalten werden. Untersuchungen mittels analytischer GPC zeigen, dass die heruntergespülte Lösung nach 500 mL Lösungsmittel einen höheren Anteil an Oligomerisierungsprodukten enthält als die Lösung nach 3 L Lösungsmittel. Dies weist auf eine bessere Löslichkeit der Oligomere hin.

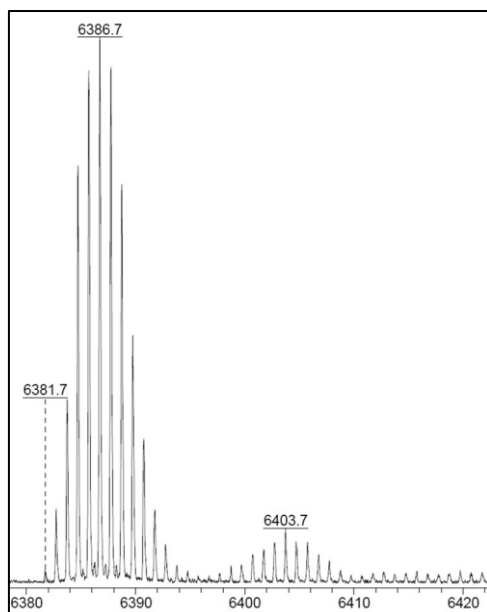
In früheren Versuchen zur Vergrößerung der MSWs von *C. Sterzenbach* wurden bei vergleichbarer Verdünnung der Reaktionslösung ausschließlich Oligomere beobachtet.<sup>[25]</sup>



**Abbildung 100:** GPC-Eluogramm der *Yamamoto*-Kupplung von **49** (blau) zu **50** (schwarz) und der Lösung des Rohprodukts nach Filtersäule mit einem Lösungsmittelvolumen  $V = 500$  mL (unterbrochen) und  $V = 3$  L (gepunktet).

Um mehr Substanz vom Kieselgel abzulösen, wurde das Kieselgel dreimal in 500 mL Toluol zum Sieden erhitzt und in der Hitze abfiltriert. Die Aufreinigung sollte über eine Umkristallisation aus Tetrachlorethan erfolgen. Dies war allerdings nicht erfolgreich, daher wurde ein Teil der Substanz mittels rezyklisierender GPC aufgereinigt. Auf diese Weise konnten nachweisbare Mengen an **50** sauber isoliert und mittels Massenspektrometrie und analytischer GPC nachgewiesen werden.

Vorherige Versuche zur Synthese größerer MSWs wurde durch die Bildung von Oligomeren erschwert. Für die Synthese von **50** deutet das Eluogramm der analytischen GPC auf lediglich geringe Mengen an Dimer oder höheren Oligomeren hin. Für einen eindeutigen Nachweis wurden kleine Mengen des Rohprodukts mittels rezyklisierender GPC aufgereinigt. Aufgrund der Löslichkeit konnte zwar kein NMR-Spektrum gemessen werden, jedoch war es möglich, **50** mittels Massenspektrometrie nachzuweisen.

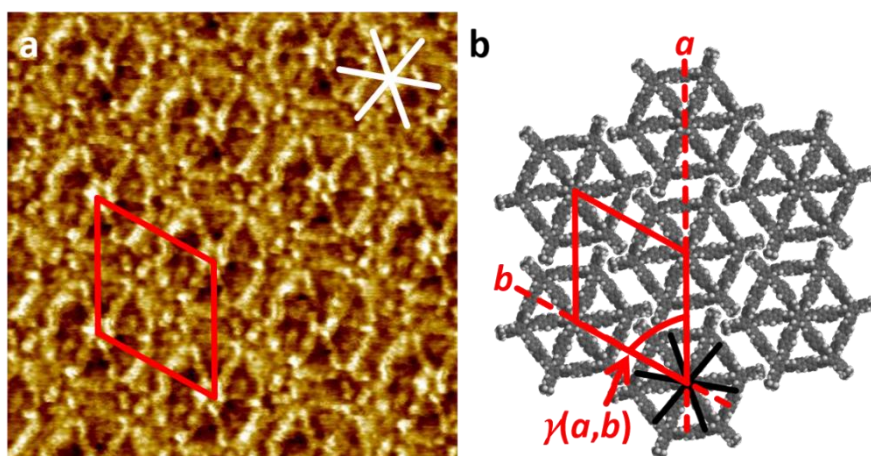


**Abbildung 101:** MALDI-TOF-Massenspektrum des MSWs **50**.

Im MALDI-TOF ist der Molekülionenpeak  $[M]^+$  bei  $m/z = 6386.7.703$  zu sehen. Das beobachtete Isotopenmuster entspricht dem berechneten Isotopenmuster und zeigt, dass keine anteilig offenen Dehalogenierungsprodukte vorliegen.

## 6.6. Charakterisierung mittels STM

Um neben einem Massenspektrum einen weiteren Nachweis zu erhalten, wurden STM-Untersuchungen vorgenommen. Obwohl keine Alkylketten in der Molekülebene vorhanden sind, adsorbierten die Moleküle auf der HOPG-Oberfläche.



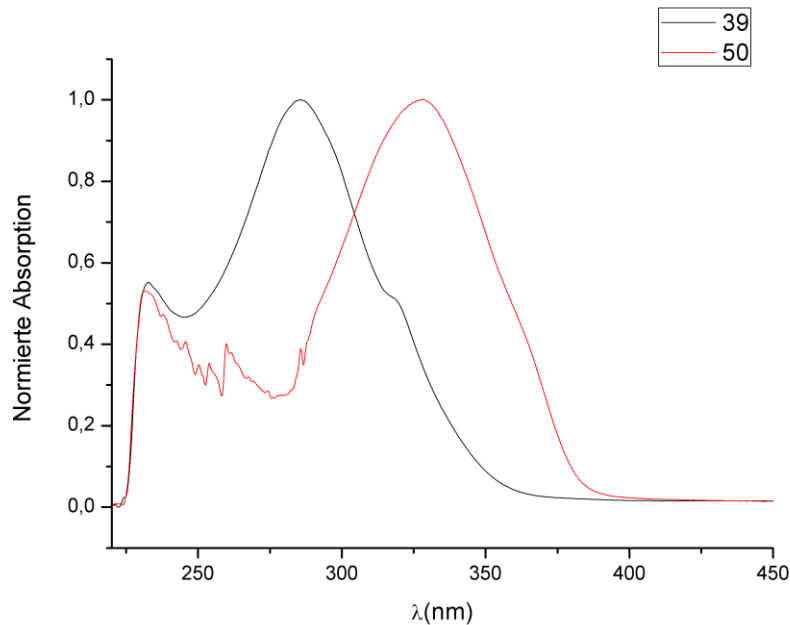
**Abbildung 102:** **a)** STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von **50** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer  $c = 3 \cdot 10^{-6}$  M Lösung von **50** in PHO, getempert bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  für 20 s, Bildgröße  $17 \times 17 \text{ nm}^2$ ,  $V_s = -2.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 35 \text{ pA}$ ; **b)** supramolekulares Modell,  $a = (5.3 \pm 0.2) \text{ nm}$ ,  $b = (4.9 \pm 0.2) \text{ nm}$ ,  $\gamma(a,b) = (59 \pm 2)^\circ$ , die an den Fluoren-Einheiten lokalisierten  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ -Ketten zeigen in die Volumenphase und sind zur Übersichtlichkeit nicht im Modell dargestellt.

Da **50** keine Dendronen oder Alkylketten in der Peripherie trägt, die das Packungsmuster bestimmen können, packen die Moleküle eng aneinander und bilden dabei ein hexagonales Packungsmuster und

haben alle die gleiche Ausrichtung. Die Elementarzelle hat eine Kantenlänge von  $a = (5.3 \pm 0.2)$  nm und  $b = (4.9 \pm 0.2)$  nm und einen Winkel von  $\gamma = (59 \pm 2)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält jeweils ein Molekül.

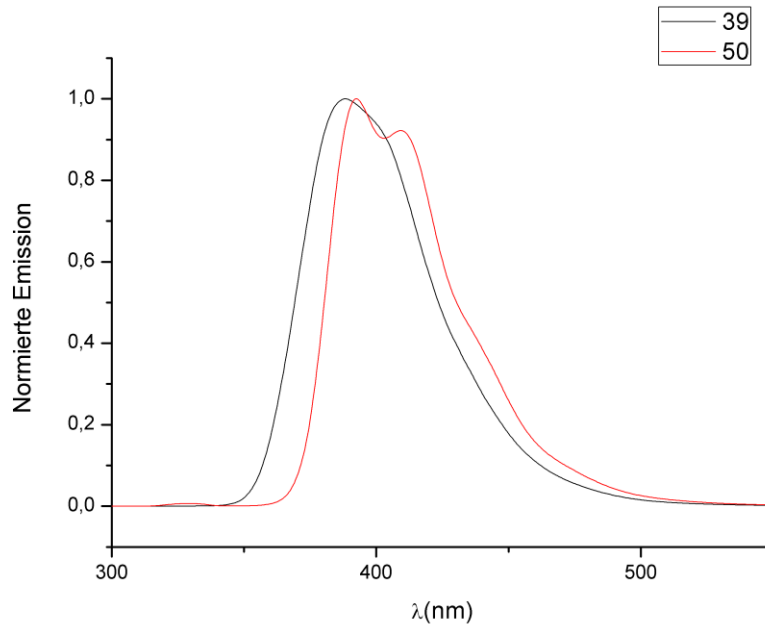
## 6.7. Weitere Charakterisierung

Zur weiteren Charakterisierung der MSWs wurden die optischen sowie die thermischen und möglichen flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden in DCM bei RT gemessen.



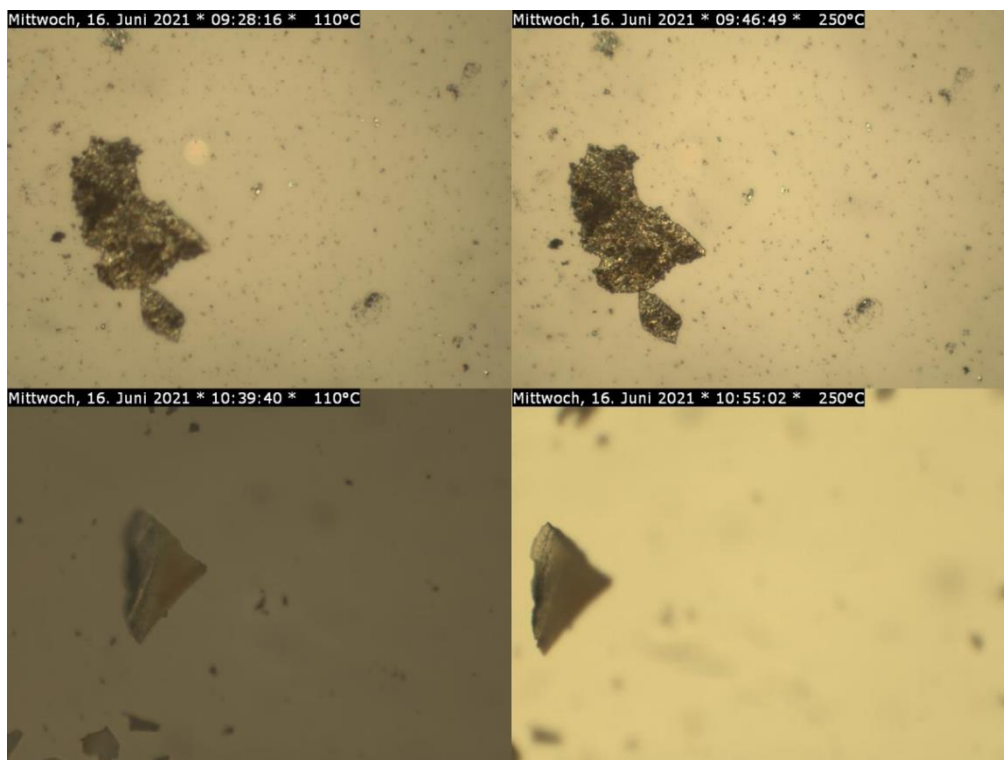
**Abbildung 103:** Absorptionsspektren von **39** (schwarz) und **50** (rot) in DCM bei RT.

Ein Vergleich der beiden Fluoren-MSWs zeigt, dass die Vergrößerung für eine Verschiebung des Absorptionsmaximums in höhere Wellenlängen sorgt. Die Absorption von **39** hat ein Maximum bei  $\lambda = 285.6$  nm und eine ausgeprägte Schulter bei  $\lambda = 315.0$  nm. In dem Absorptionsspektrum von **50** ist ein bathochromer Effekt zu sehen. Das Maximum liegt bei  $\lambda = 328.0$  nm mit einer leichten Schulter bei  $\lambda = 355.0$  nm.



**Abbildung 104:** Fluoreszenzspektren von **39** (schwarz) und **50** (rot) in DCM bei RT.

Im Fluoreszenzspektrum ist *Stokes-Shift* des Maximums zu höheren Wellenlängen durch die Vergrößerung erkennbar. Die Fluoreszenz von **39** hat ein Maximum bei  $\lambda = 388,5$  nm mit einer Schulter bei  $\lambda = 402,5$  nm. Die Bande von **50** hat zwei Maxima bei  $\lambda = 392,5$  nm und bei  $\lambda = 409,5$  nm. Dies entspricht den Erwartungen für die Eigenschaften der Vergrößerung von Makrozyklen.



**Abbildung 105:** Thermische Untersuchung von **39** (oben) und **50** (unten) mittels Polarisationsmikroskop. Aufnahme bei 110 °C (links) und 250 °C (rechts).

## Vergrößerung des Fluoren-basierten MSWs

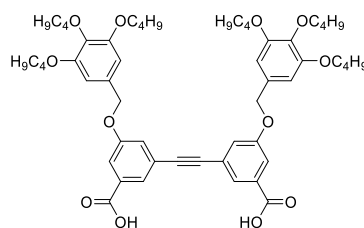
Untersuchungen des thermischen Verhaltens mittels Polarisationsmikroskop zeigen, dass die beiden Fluoren basierten MSWs **39** und **50** im gesamten Messbereich nicht schmelzen und keine flüssigkristallinen Phasen bilden.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, zwei Pyridyl funktionalisierte MSWs mit je zwei verschiedenen Isomeren zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Die Unterscheidung der Isomere erfolgte über den Retentionsfaktor sowie über STM-Aufnahmen. Die Synthesestrategie basiert auf der Synthese von MSWs mit geringerer Symmetrie, welche von *T. Schneiders* im Rahmen ihrer Bachelorarbeit etabliert wurde. Diese basiert auf der Synthese zweier Ankerbausteine, welche zum asymmetrischen Hantelbaustein gekuppelt werden. Dieser wird anschließend in einer Co(0)-katalysierten Cyclotrimerisierung zum offenen Vorläufer umgesetzt. Dabei werden zwei Isomere erhalten, welche säulenchromatographisch getrennt werden. In einer finalen Ni(0)-vermittelten *Yamamoto*-Kupplung wird das MSW erhalten. Eine anschließende *N*-Alkylierung der Pyridylgruppen der MSWs konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Darüber hinaus gelang es im Rahmen dieser Arbeit, eine Synthese für neuartige Fluoren-basierte MSWs zu entwickeln. In einer angepassten Synthese war es erstmals möglich, ein molekulares all-Phenylen-Speichenrad darzustellen, das einen Radkranz mit einer Länge von sechs Phenylenen hat. Vorhergehende Versuche, solch große MSWs darzustellen, sind allesamt missglückt, was mit einer Aggregation der Zwischenprodukte in der finalen *Yamamoto*-Kupplung begründet wird. Durch den Einsatz der alkylierten Fluoren-Speichen wird diese Aggregation unterdrückt und die intramolekulare *Yamamoto*-Kupplung verläuft in guten Ausbeuten.

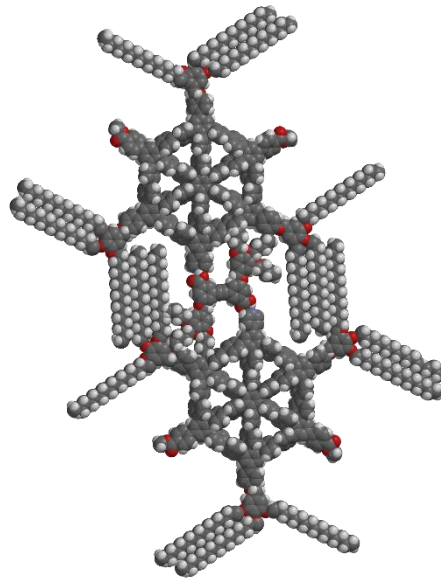
Die Pyridylgruppen können künftig für Mischungsexperimente genutzt werden. Da das MSW eine definierte Symmetrie aufweist, ist es als Baustein für supramolekulare Strukturen geeignet. Als Partner können beispielsweise Übergangsmetalle dienen, welche durch den Stickstoff koordiniert werden. Die Pyridylgruppen in **22a** sind so ausgerichtet, dass sie auf der HOPG-Oberfläche aufeinander zeigen. Somit können Metallionen mit linearer Ligandenbindung je zwei MSWs koordinieren.



**Abbildung 106:** Dicarbonsäure für Mischungsexperimente mit **21a** auf der HOPG-Oberfläche.

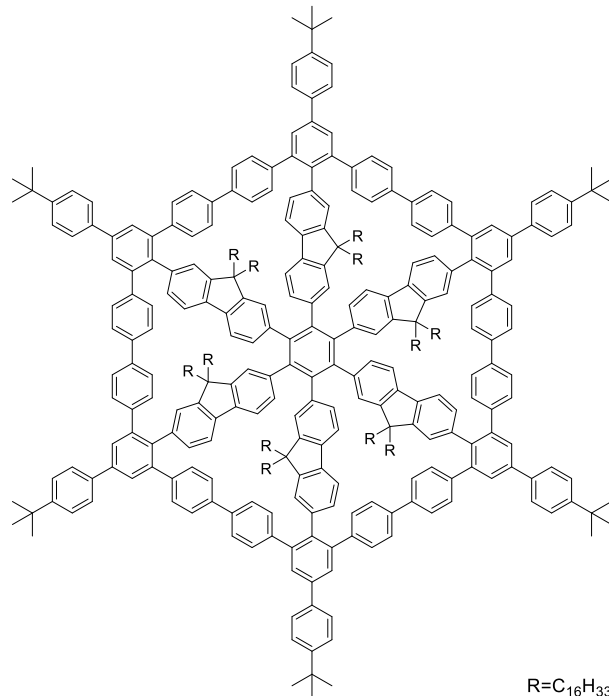
Zudem arbeitet *P. Tirpitz* im Rahmen seiner Masterarbeit an der Synthese einer Dicarbonsäure, deren Strukturentwurf darauf basiert, dass die beiden Carbonsäuren jeweils mit einer Pyridylgruppe von **21a** auf der HOPG-Oberfläche wechselwirken können, um so eine 2D-Vernetzung zu erhalten.





**Abbildung 107:** Supramolekulares Modell der Interkalation von **21a** mit der Dicarbonsäure.

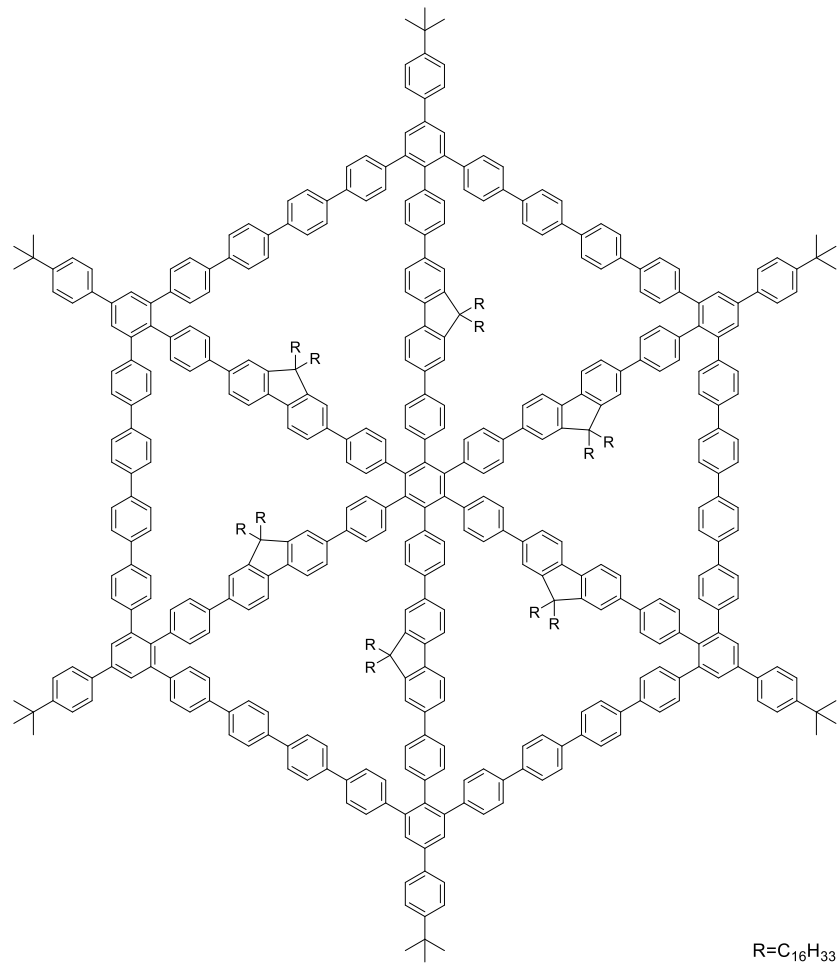
Die erfolgreiche Synthese des Fluoren-basierten MSWs bietet für zukünftige Arbeiten eine große Bandbreite an neuen Möglichkeiten. Eine Variationsmöglichkeit liegt in der Änderung der Kettenlänge und der Untersuchung der daraus resultierenden Eigenschaften. Wie bereits bei der Synthese der Phenylen-basierten MSWs von *A. Idelson* zu sehen war, haben die Alkylketten großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften wie beispielsweise Schmelzpunkt und Flüssigkristallinität. Die Synthese von Fluoren-basierten MSWs mit längeren Alkylketten ist Teil der Arbeit von *P. Krämer*.



**Abbildung 108:** Fluoren-basiertes MSW mit Hexadecylketten.

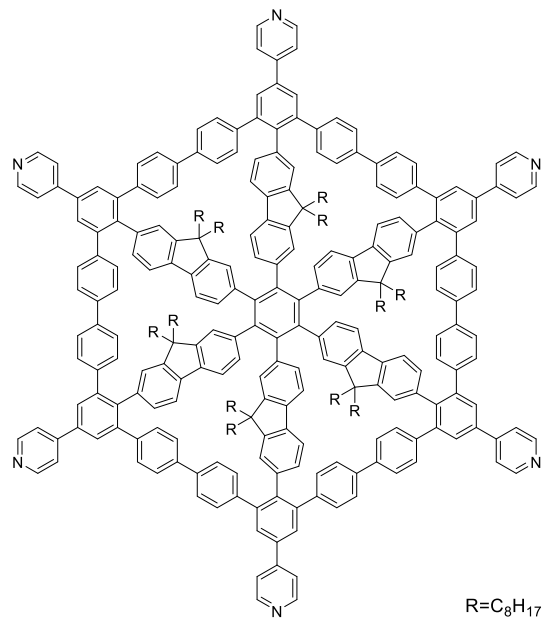
Um die Löslichkeitsprobleme zu verhindern, ist es ebenfalls von Interesse, das vergrößerte Fluoren-basierte MSW mit längeren Ketten zu synthetisieren. Auch hier sollen die weiteren Einflüsse

der Variation in der Kettenlänge auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des MSWs untersucht werden.



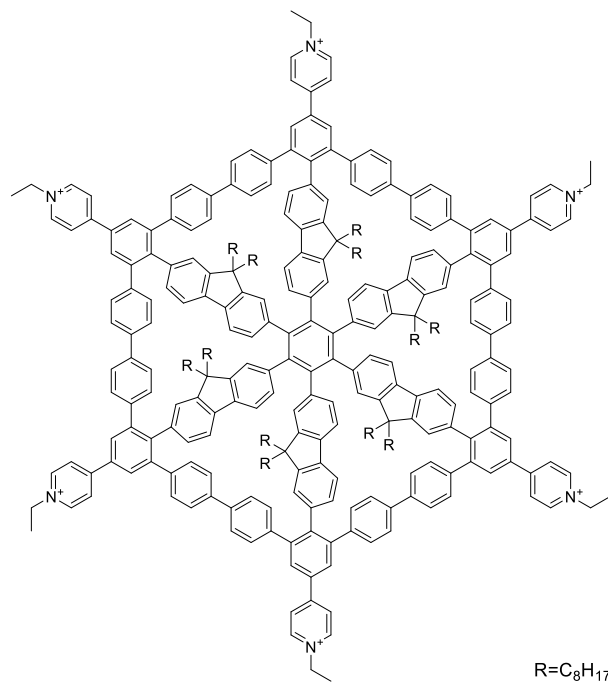
**Abbildung 109:** Vergrößertes Fluoren-basiertes MSW mit Hexadecylketten.

Da Fluoren-basierte MSWs in der Speiche Alkylketten tragen, sind keine Dendronen notwendig, um Löslichkeit zu gewährleisten. Dies bedeutet, dass alle sechs Ecken funktionalisiert werden können. So kann beispielsweise ein sechsfach Pyridyl-funktionalisiertes MSW synthetisiert werden, was mit Phenylen-basierten MSWs nicht erfolgreich war.



**Abbildung 110:** Fluoren-basiertes MSW mit Pyridyl-Funktionalisierung.

Durch Variation der Kettenlänge kann die Löslichkeit des MSWs angepasst werden, sodass eine S<sub>N</sub>2-Reaktion zur Quaternisierung der Pyridylgruppen in polar aprotischen Lösungsmitteln möglich werden kann. Die so erhaltenen amphiphilen Pyridiniumsalze können anschließend auf ihre elektronischen und optischen Eigenschaften und in *Langmuir-Blodgett*-Filmen untersucht werden.



**Abbildung 111:** Hexa-*N*-alkylpyridinium Fluoren-basiertes MSW.

## 8. Experimenteller Teil

### 8.1. Allgemeines

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien und p.a-Lösungsmittel wurden als solche bezogen und ohne weitere Aufreinigung für die Reaktionen und Aufarbeitungen verwendet. Lösungsmittel ohne p.a. Qualität wurden vor der Verwendung durch Destillation gereinigt (DCM, Cy und EE).

Sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter Argonschutzgasatmosphäre (Ar: 99.995 %) in ausgeheizten Glasgeräten (Schlenkbedingungen) unter Verwendung trockener Lösungsmittel durchgeführt. Triethylamin, Piperidin und Pyridin wurden entsprechend über CaH<sub>2</sub> unter Argonatmosphäre getrocknet. Für die Reaktionen in der Mikrowelle wurde ebenfalls trockenes unstabilisiertes THF von der Firma *TCI* erworben. Sonstige trockene Lösungsmittel (DCM, THF, DMF und Toluol) wurden über eine Lösungsmitteltrocknungsanlage (MB-SPS-800, Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH*) erhalten und erst unmittelbar vor den Reaktionen entnommen.

Die STM-Messungen, Auswertungen und Modellierungen wurden von *T. J. Keller, J. Bahr* und *D. A. Hofmeister* im Arbeitskreis *Jester* durchgeführt.

### 8.2. Geräte und Methoden

#### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker Avance I 300.1 MHz (<sup>1</sup>H: 300 MHz, <sup>13</sup>C: 75.5 MHz), Bruker Avance I 400 MHz (<sup>1</sup>H: 400.1 MHz, <sup>13</sup>C: 100.6 MHz), Bruker Avance I 500 MHz (<sup>1</sup>H: 500.1 MHz, <sup>13</sup>C: 125.8 MHz), Bruker Avance III HD 500.1 MHz (<sup>1</sup>H: 500 MHz, <sup>13</sup>C: 125.8 MHz), Bruker Avance III HD 700 MHz (<sup>1</sup>H: 700.1 MHz, <sup>13</sup>C: 176.0 MHz)

Referenz [ppm]<sup>[130]</sup>: CDCl<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H: 7.26, <sup>13</sup>C: 77.0), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (<sup>1</sup>H: 5.32, <sup>13</sup>C: 54.0), DMSO-d<sub>6</sub> (<sup>1</sup>H: 2.50, <sup>13</sup>C: 39.5), CD<sub>3</sub>CN (<sup>1</sup>H: 1.94, <sup>13</sup>C: 1.32 und 118.26)

Lösungsmittel: Deutero GmbH, oder Euriso-Top GmbH

Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit der Software MestReNova.<sup>[131]</sup>

#### Massenspektrometrie

EI: MAT 90 Sektorfeldgerät oder MAT 95 XL Sektorfeldgerät, Firma Thermo Finnigan (Bremen)

ESI: micrOTOF-Q Flugzeitspektrometer der Firma Bruker Daltonik (Bremen) mit HPLC-Anlage Agilent 1200 Series

MALDI-TOF: ultrafleXtreme TOF/TOF Flugzeitspektrometer der Firma Bruker Daltonik (Bremen)  
(Matrix: DCTB)

## Experimenteller Teil

### Glovebox

Gerät: Unilab 1200/780, O<sub>2</sub>-Sensor: MB-OX-SE1, H<sub>2</sub>O-Sensor MB-MO-SE1  
Inertgas: Argonatmosphäre

### Dünnschichtchromatographie

DC-Platten: Alugram SIL G/UV254 (0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator), Firma Macherey-Nagel  
Detektion: Eigenfluoreszenz der Substanzflecken bei ( $\lambda = 366$  nm) Fluoreszenzlöschung des Eigenindikators ( $\lambda = 254$  nm)

### Säulenchromatographie

Säulen: Glassäulen mit eingesetzter Glasfritte, verschiedene Durchmesser (1-10 cm)  
Stationäre Phase: Kieselgel 60 (40 - 63  $\mu$ m) der Firma Merck oder Kieselgel 60 (40 – 63  $\mu$ m) der Firma Acros Organics (Verunreinigungen wurden durch vorheriges Spülen des Kieselgels mit ausreichenden Mengen des genutzten Laufmittels und Verwerfen des Vorlaufs bereinigt)  
Mobile Phase: destilliertes DCM, Cy, EE oder NEt<sub>3</sub>

### Gelpermeationschromatographie

#### Gelpermeationschromatographie (analytisch, Anlage 1)

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

#### Gelpermeationschromatographie (analytisch, Anlage 1)

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

## Experimenteller Teil

Kalibrierung: Polystyrol-Standards der Firma PSS Polymer Standard Service GmbH, Mainz

### Rezyklisierende Gelpermeationschromatographie (präparativ)

Pumpe: Shimadzu LC-20 AD  
Entgaser: Shimadzu DGU-20 A3  
Autosampler: Shimadzu SIL-20 A HAT  
UV-Detektor: Shimadzu SPD-20A,  $\lambda_1 = 254 \text{ nm}$  und  $\lambda_2 = 366 \text{ nm}$  oder  $\lambda_2 = 300 \text{ nm}$   
Säulenofen: Shimadzu CTO-20A,  $35 \text{ }^\circ\text{C}$   
Fraktionssammler: Shimadzu FRC-10A  
Umschaltventile: Shimadzu FCV-20 AH2  
Säulen: 3 Säulen-Set (Polystyrol) PSS SDV präparativ in THF mit Porosität  $1000 \text{ \AA}$  (20 mm x 300 mm) mit Vorsäule PSS SDV präparativ (20 mm x 50 mm)  
Eluent: THF, stabilisiert mit 2.5 ppm BHT, Flussrate 5 mL/min oder THF, unstabilisiert, 3 % Pyridin, Flussrate 5 mL/min

### Optische Spektroskopie

UV/Vis: Lambda 18, Firma Perkin Elmer  
Fluoreszenz: LS 50B, Firma Perkin Elmer  
Küvetten: 10 mm-Quarzküvette QS, Firma Hellma Analytics

### Mikrowellengerät

Gerät: Discover SP, DC-8938, Firma CEM  
10 mL Druckgefäß mit Teflonseptum

### Polarisationsmikroskop/ Schmelzpunktbestimmung

Mikroskop: Leica DMLB  
Transformator: Leica LMW  
Digitalthermometer: Testo 965

### Rastertunnelmikroskopie

STM-Gerät: Agilent 5500 SPM System (Firma Agilent Technologies), auf aktiv geregelter Schwingungsdämpfer (Halcyonics Workstation, Firma Halcyonics) montiert in selbstgebaute Schalldämpfungsschrank  
Spitze: Pt/Ir (80/20)-Draht ( $\text{Ø} = 0.25 \text{ mm}$ ) mechanisch geschnitten  
Oberfläche: HOPG (ZYB-Qualität, Firma MikroMasch und Firma Tips-Nano) nach mechanischer Exfolierung mit Klebeband  
Basis-Spannung:  $-0.4 \text{ V} - -1.6 \text{ V}$

## Experimenteller Teil

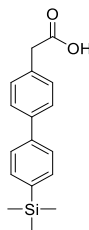
Soll-Stromwert: 3 pA - 100 pA

Software: SPIP 5.1.2 (scanning probe image processor), Image Metrology A/S

Modellierungs-  
software Spartan '08 (Version 1.2.0, Firma Wavefunction Inc.) und UCSF Chimera  
(Version 1.13rc)

### 8.3. Synthese

1



In einem Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 4-Trimethylsilylphenylboronsäure (4.727 g, 24.53 mmol, 1.00 Äq), 4-Bromacetophenon (5.256 g, 24.41 mmol, 1.00 Äq) und  $K_2CO_3$  (10.07 g, 73.08 mmol, 2.99 Äq) vorgelegt. Anschließend wurde ein entgastes Lösungsmittelgemisch aus Wasser (30 mL) und Toluol (60 mL) zugegeben. Im Anschluss wurde  $Pd_2(dba)_3$  (0.330 g, 0.360 mmol, 0.01 Äq) zugegeben und das Reaktionsgemisch 48 h bei 81 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM verdünnt, mit Salzsäure (10 %) neutralisiert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert und die organische Phase zweimal mit Wasser und einmal mit Brine gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: EE,  $R_f = 0.26$ ) wurde das Produkt als farbloser Feststoff in 97 % Ausbeute (6.706 g, 23.59 mmol) erhalten.

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

**Molare Masse:** 284.43 g/mol

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$ [ppm] =

7.61-7.56 (m, 6H), 7.37 (d, 2H,  $^3J = 8.3$  Hz), 3.71 (s, 2H), 0.32 (s, 9H).

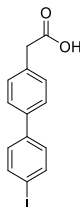
**$^{13}C$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$ [ppm] =

177.8, 141.2, 140.5, 139.5, 134.0, 132.4, 130.0, 127.6, 126.6, 40.8, 1.0.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

284.1(30)  $[M]^{++}$ , 269.1 (100)  $[M-CH_3]^+$ , 224.1 (6)  $[M-COOH]^+$ .

2



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde unter Argonatmosphäre **1** (6.706 g, 23.59 mmol, 1.00 Äq) in trockenem DCM (250 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde Iodmonochlorid (1.20 mL, 23.9 mmol, 1.02 Äq) zugetropft und das Gemisch 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von  $NaHSO_3$ -Lösung (10 %) bis zur Entfärbung beendet. Die Phasen wurden getrennt



## Experimenteller Teil

und die wässrige Phase so oft extrahiert, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Das Volumen des Lösungsmittels wurde unter vermindertem Druck so weit eingengt, bis das Produkt begann, auszukristallisieren. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abfiltriert und als farbloser Feststoff in 98 % Ausbeute (7.851 g, 23.21 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{14}H_{11}IO_2$

**Molare Masse:** 338.14 g/mol

**$^1H$ -NMR** (500 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

12.36 (s, 1H) 7.80 (d, 2H,  $^3J = 8.5$  Hz), 7.59 (d, 2H,  $^3J = 8.3$  Hz), 7.46 (d, 2H,  $^3J = 8.5$  Hz) 7.35 (d, 2H,  $^3J = 8.3$  Hz), 3.61 (s, 2H).

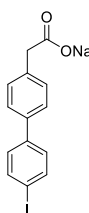
**$^{13}C$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

172.6, 139.4, 137.7, 137.3, 134.8, 130.1, 128.8, 126.4, 93.6, 40.3.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

337.9(100)  $[M]^+$ , 292.9 (80)  $[M-COOH]^+$ , 165.0 (20)  $[M-COOHI]^+$ .

### 3



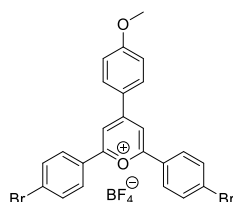
In einem Rundkolben wurde **2** (14.76 g, 43.65 mmol, 1.00 Äq) in Methanol (150 mL) suspendiert und mit Natriummethanolat (5.4 M in MeOH, 8.20 mL, 44.3 mmol, 1.01 Äq) eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute (15.70 g, 43.65 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{14}H_{10}INaO_2$

**Molare Masse:** 360.13 g/mol

Aufgrund der Ähnlichkeit von **2** und **3** wurde das Produkt nicht durch NMR- und Massenspektren charakterisiert.

### 4



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden unter Argon 4-Bromacetophenon (25,58 g, 128.5 mmol, 2.03 Äq) und 4-Methoxybenzaldehyd (7.70 mL, 63.40 mmol, 1.00 Äq) in Dichlorethan (15 mL) und Bortrifluoriddiethyletherat (20.00 mL, 157.8 mmol, 2.49 Äq) gelöst und 3 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM (150 mL) aufgenommen und aus

## Experimenteller Teil

Diethylether (500 mL) ausgefällt. Der ausgefallene Feststoff wurde erneut in DCM gelöst und aus Diethylether ausgefällt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff in 38 % Ausbeute (14.08 g, 24.10 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{24}H_{17}BBr_2F_4O_2$

**Molare Masse:** 584.01 g/mol

**$^1H$ -NMR** (500 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

9.05 (s, 2H) 8.69 (d, 2H,  $^3J = 8.9$  Hz), 8.45 (d, 4H,  $^3J = 8.6$  Hz), 7.99 (d, 4H,  $^3J = 8.6$  Hz) 7.31 (d, 2H,  $^3J = 8.9$  Hz), 4.00 (s, 3H).

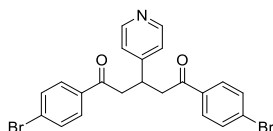
**$^{13}C$ -NMR** (101 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

167.9, 166.2, 163.7, 133.3, 132.8, 130.3, 129.1, 128.4, 124.3, 115.7, 113.5, 56.3.

**MS** (ESI+) m/z (%) =

496.958 (100)  $[M-BF_4]^{+}$ .

## 5



In einem Mörser wurden Isonicotinaldehyd (2.50 mL, 2.84 g, 26.5 mmol, 1.00 Äq), 4-Bromacetophenon (13.07 g, 65.57 mmol, 2.48 Äq), NaOH-Plätzchen (2.657 g, 66.44 mmol, 2.503 Äq) und Methanol (10 mL) 30 min vermengt. Das Gemisch wurde in DCM und Wasser aufgenommen und mit Salzsäure (10 %) neutralisiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Umkristallisation aus Isopropanol wurde das Produkt als farbloser Feststoff in 62 % Ausbeute (8.034 g, 16.49 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{22}H_{17}Br_2NO_2$

**Molare Masse:** 284.43 g/mol

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

8.52 (d, 2H,  $^3J = 5.5$  Hz), 7.78 (d, 4H,  $^3J = 8.6$  Hz), 7.60 (d, 4H,  $^3J = 8.6$  Hz), 7.32 (d, 2H,  $^3J = 5.5$  Hz), 4.07 (quint, 1H,  $^3J = 6.8$  Hz), 3.49 (dd, 2H,  $^2J = 17.3$  Hz,  $^3J = 6.8$  Hz), 3.34 (dd, 2H,  $^2J = 17.3$  Hz,  $^3J = 6.8$  Hz).

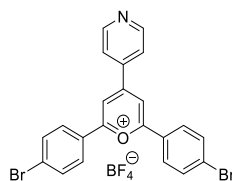
**$^{13}C$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

196.5, 154.2, 149.0, 135.3, 132.2, 129.7, 128.9, 125.1, 123.4, 43.7, 36.3.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

484.8 (2)  $[M]^{+}$ , 287.9 (100)  $[M - C_8H_6BrO]^{+}$ , 197.9 (28)  $[M - C_{14}H_{10}BrNO]^{+}$ , 182.8 (96)  $[M - C_{15}H_{13}BrNO]^{+}$ , 154.8 (26)  $[M - C_{16}H_{13}BrNO_2]^{+}$ .

## 6



In einem Schlenkkolben mit Rückflusskühler wurden **10** (5.010 g, 10.28 mmol, 1.00 Äq) und Chalkon (2.404 g, 11.54 mmol, 1.122 Äq) in Dichlorethan (15 mL) und Bortrifluoriddiethyletherat (25.0 mL, 197 mmol, 19.2 Äq) gelöst und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gemisch aus Diethylether ausgefällt. Der ausgefallene Feststoff wurde in Aceton aufgenommen und erneut aus Diethylether ausgefällt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in 53 % Ausbeute (3.008 g, 5.421 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{22}H_{14}BBr_2F_4NO$

**Molare Masse:** 554.97 g/mol

**$^1H$ -NMR** (400 MHz, DMS- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

8.74 (d, 2H,  $^3J = 6.7$  Hz), 7.99 (d, 2H,  $^3J = 6.7$  Hz), 7.87 (d, 4H,  $^3J = 8.6$  Hz), 7.77-7.73 (m, 6H).

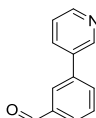
**$^{13}C$ -NMR** (101 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

196.9, 142.5, 135.2, 131.9, 131.8, 129.9, 127.6, 126.0, 43.0, 36.1.

**MS** (ESI, 70 eV)  $m/z$  (%) =

465.9 (20)  $[M-BF_4]^+$ .

## 7



In einem Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 3-Formylphenylboronsäure (10.02 g, 66.83 mmol, 1.01 Äq),  $K_2CO_3$  (27.53 g, 199.2 mmol, 3.00 Äq) und 3-Brompyridin (6.40 mL, 10.5 g, 66.4 mmol, 1.00 Äq) in einem entgasten Lösungsmittelgemisch aus Dioxan (225 mL) und Wasser (15 mL) gelöst. Im Anschluss wurde  $Pd(PPh_3)_4$  (1.202 g, 1.040 mmol, 0.02 Äq) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit DCM und Wasser aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Salzsäure (10 %) neutralisiert und dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser und Brine gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM:EE = 2:1,  $R_f = 0.38$ ) wurde das Produkt als gelbes Öl in 97 % Ausbeute (11.74 g, 64.08 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{12}H_9NO$

**Molare Masse:** 183.21 g/mol

## Experimenteller Teil

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

10.11 (s, 1H), 8.91 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz), 8.66 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz), 8.11 (dd, 1H, <sup>4</sup>J = <sup>4</sup>J = 1.6 Hz), 8.01-7.98 (m, 1H), 7.94 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz), 7.84 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz), 7.68 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = <sup>3</sup>J = 7.6 Hz), 7.49-7.46 (m, 1H).

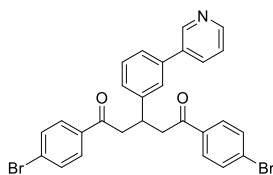
**<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

192.0, 148.4, 147.6, 137.3, 133.1, 132.3, 132.2, 130.1, 129.9, 128.7, 128.6, 128.1, 124.2.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

183.1(100) [M]<sup>+</sup>, 154.1 (53) [M-CHO]<sup>+</sup>, 127.1 (40) [M-CHO-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

## 8



In einem Mörser wurden **16** (1.549 g, 8.453 mmol, 1.00 Äq), 4-Bromacetophenon (3.512 g, 17.64 mmol, 2.09 Äq), NaOH-Plätzchen (0.757 g, 18.93 mmol, 2.24 Äq) und MeOH (5 mL) 30 min vermengt. Das Gemisch wurde in DCM und Wasser aufgenommen und mit Salzsäure (10 %) neutralisiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM:EE = 2:1,  $R_f$  = 0.63) und anschließender Umkristallisation aus Isopropanol wurde das Produkt als farbloser Feststoff in 58 % Ausbeute (2.376 g, 4.22 mmol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>

**Molare Masse:** 563.29 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

8.80 (s, 1H), 8.58 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz), 7.87 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz), 7.81 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz), 7.58 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz), 7.53 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 7.41-7.40 (m, 1H), 7.37 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.33-7.32 (m, 1H), 7.22 (s, 1H), 4.14-4.09 (m, 1H), 3.51 (dd, 2H, <sup>2</sup>J = 16.6 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz), 3.35 (dd, 2H, <sup>2</sup>J = 16.6 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz).

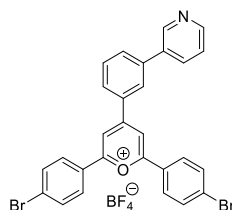
**<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

189.3, 148.5, 147.9, 144.8, 138.6, 135.8, 135.6, 135.1, 132.1, 130.2, 130.0, 129.8, 129.5, 127.3, 122.4, 44.8.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

563.0 (20) [M]<sup>+</sup>, 364.1 (60) [C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>BrNO]<sup>+</sup>, 183.0 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>BrO]<sup>+</sup>, 155.0 (30) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br]<sup>+</sup>.

9



In einem Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre **17** (1.413 g, 2.485 mmol, 1.00 Äq) und Chalkon (1.144 g, 5.282 mmol, 2.13 Äq) in Bortrifluoriddiethyletherat (7.00 mL, 39.5 mmol, 15.9 Äq) gelöst und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gemisch in Aceton aufgenommen und aus Diethylether ausgefällt. Der Feststoff wurde anschließend abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in 43 % Ausbeute (0.677 g, 1.07 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{28}H_{18}BBr_2F_4NO$

**Molare Masse :** 631.07 g/mol

**$^1H$ -NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

9.41 (d, 2H,  $^4J = 2.0$  Hz), 9.31 (s, 2H), 8.98-8.91 (m, 3H), 8.72 (d, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz), 8.53 (d, 4H,  $^3J = 8.7$  Hz), 8.34 (d, 1H,  $^3J = 7.7$  Hz), 8.13 (dd, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 5.5$  Hz), 8.05 (d, 4H,  $^3J = 8.7$  Hz), 8.00 (dd, 1H,  $^3J = ^3J = 7.8$  Hz).

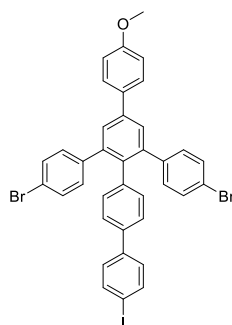
**$^{13}C$ -NMR** (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

169.5, 164.7, 143.6, 142.8, 141.6, 136.7, 136.3, 133.9, 133.4, 133.0, 130.9, 130.8, 130.7, 129.8, 128.8, 128.3, 126.4, 116.1.

**MS** (ESI+) m/z (%) =

543.974 (100)  $[M-BF_4]^{+}$ .

10



In einen Rundkolben mit *Zimmermann-Fischer-Rohr* wurden **3** (8.589 g, 23.67 mmol, 1.24 Äq), **4** (11.18 g, 19.12 mmol, 1.00 Äq) und Benzoesäureanhydrid (44.52 g, 196.8 mmol, 10.28 Äq) gegeben und 4 h bei 150 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Produkt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM,  $R_f = 0.56$ ) und anschließender Umkristallisation aus DCM aufgereinigt und als farbloser Feststoff in 44 % Ausbeute (6.555 g, 8.49 mmol) erhalten.

## Experimenteller Teil

**Summenformel:**  $C_{37}H_{25}Br_2IO$

**Molare Masse:** 772.32 g/mol

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

7.72 (d, 2H,  $^3J = 8.4$  Hz) 7.61 (d, 2H,  $^3J = 8.8$  Hz), 7.61 (s, 2H), 7.33-7.27 (m, 8H), 7.03-6.98 (m, 6H), 6.89 (d, 2H,  $^3J = 8.4$  Hz), 3.87 (s, 3H).

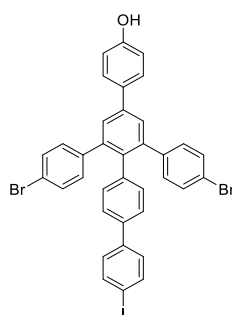
**$^{13}C$ -NMR** (176 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

159.7, 141.5, 140.8, 140.4, 140.0, 138.4, 137.9, 137.7, 136.8, 132.6, 132.3, 131.6, 131.1, 128.8, 128.3, 128.2, 126.1, 121.0, 114.5, 93.1, 55.6.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

769.9 (100)  $[M]^+$ .

## 11



Unter Schlenkbedingungen wurde **5** (0.575 g, 0.745 mmol, 1.00 Äq) in trockenem DCM (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde bei  $-78$  °C langsam mit Bortribromid (1.00 M in DCM, 1.49 mL, 1.49 mmol, 2.00 Äq) versetzt, langsam auf RT erwärmt und 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser und einmal mit Brine gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM,  $R_f = 0.16$ ) wurde das Produkt als farbloser Feststoff in 94 % Ausbeute (0.401 g, 0.53 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{36}H_{23}Br_2IO_2$

**Molare Masse:** 758.29 g/mol

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

7.72 (d, 2H,  $^3J = 8.5$  Hz) 7.62 (d, 2H,  $^3J = 8.7$  Hz), 7.60 (s, 2H), 7.32-7.27 (m, 8H), 7.02-6.98 (m, 6H), 6.89 (d, 2H,  $^3J = 8.4$  Hz).

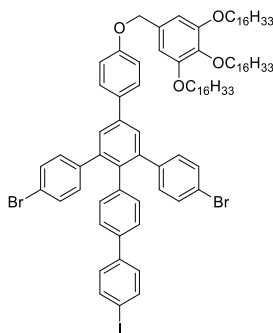
**$^{13}C$ -NMR** (176 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

155.7, 141.5, 140.8, 140.3, 140.0, 138.3, 138.0, 137.7, 136.8, 132.9, 132.2, 131.6, 131.1, 128.8, 128.6, 128.2, 126.1, 121.0, 116.0, 93.1.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

758.0 (100)  $[M]^+$ .

## 12



In einem Rundkolben wurden **6** (1.178 g, 1.554 mmol, 1.00 Äq), 3,4,5-Trishexadekyloxybenzylchlorid (2.558 g, 3.016 mmol, 1.94 Äq) und  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.535 g, 4.710 mmol, 3.03 Äq) in Aceton (250 mL) gelöst und 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Die Lösung wurde mit Salzsäure (10 %) neutralisiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser und einmal mit Brine gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM: Cy = 1:1,  $R_f = 0.63$ ) wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Da das Produkt nicht vollständig von 3,4,5-Trishexadekyloxybenzylchlorid trennbar war, konnte keine Ausbeute bestimmt werden.

3,4,5-Trishexadekyloxybenzylchlorid wurde von *C. Sterzenbach* im Rahmen seiner Doktorarbeit hergestellt.<sup>[25]</sup>

**Summenformel:**  $\text{C}_{91}\text{H}_{125}\text{Br}_2\text{IO}_2$

**Molare Masse:** 1569.71 g/mol

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

7.74 (d, 2H,  $^3J = 8.6$  Hz) 7.65 (d, 2H,  $^3J = 8.8$  Hz), 7.62 (s, 2H), 7.34-7.29 (m, 8H), 7.08 (d, 2H,  $^3J = 8.8$  Hz), 7.05 (d, 4H,  $^3J = 8.5$  Hz), 6.94, (d, 2H,  $^3J = 8.5$  Hz), 6.65 (s, 2H), 5.00 (s, 2H), 4.00-3.93 (m, 6H), 1.80-1.79 (m, 6H), 1.49-1.45 (m, 6H), 1.29-1.25 (m, 72H), 0.88 (t, 9H,  $^3J = 6.8$  Hz).

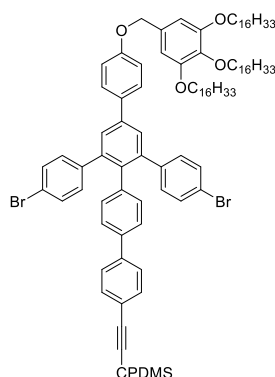
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (176 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

159.0, 153.5, 141.5, 140.8, 140.3, 140.0, 138.4, 138.2, 137.9, 137.7, 136.8, 132.8, 132.2, 131.8, 131.6, 131.1, 128.8, 128.3, 128.2, 126.1, 121.0, 115.5, 106.4, 93.1, 73.6, 70.7, 69.3, 32.1, 30.5, 29.9, 29.9, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 26.3, 26.3, 22.9, 14.3, 0.2.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

1569.4(5)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 811.8 (15)  $[\text{M}-\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{IO}]^+$ , 756.9 (100)  $[\text{M}-\text{C}_{55}\text{H}_{103}\text{O}_3]^+$ .

## 13



In einem Schlenkkolben wurden unter Argon **7** (2.439 g, 1.554 mmol, 1.00 Äq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25.1 mg, 35.8 µmol, 0.02 Äq), PPh<sub>3</sub> (24.4 mg, 93.0 µmol, 0.06 Äq) und CuI (18.1 mg, 95.0 µmol, 0.06 Äq) in THF (35 mL) und Piperidin (70 mL) gelöst und 30 min entgast. Im Anschluss wurde CPDMS-Acetylen (0.386 g, 2.55 mmol, 1.64 Äq) zugegeben und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in DCM und Salzsäure (10 %) aufgenommen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser, EDTA-Lösung (0.1 M), Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM: Cy = 1:1, R<sub>f</sub> = 0.19) wurde das Produkt als gelber glasartiger Feststoff in 97 % Gesamtausbeute über zwei Stufen (2.399 g, 1.51 mmol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>99</sub>H<sub>137</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>Si

**Molare Masse:** 1593.08 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

7.65 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 7.62 (s, 2H), 7.53 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.49 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.35-7.32 (m, 6H), 7.08 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 7.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 6.95 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 6.65 (s, 2H), 5.01 (s, 2H), 3.98 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 3.93 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 2.44 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.0), 1.85-1.78 (m, 4H), 1.74-1.70 (m, 2H), 1.33-1.24 (m, 72H), 0.89-0.87 (m, 6H), 0.27 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

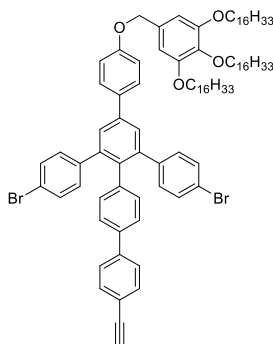
159.4, 153.9, 142.0, 141.4, 141.1, 140.5, 139.1, 138.3, 138.2, 137.4, 133.2, 132.9, 132.8, 132.5, 132.3, 132.2, 131.4, 128.7, 128.5, 127.2, 126.5, 126.5, 122.3, 121.2, 120.3, 115.9, 115.9, 106.5, 73.9, 71.0, 69.6, 32.5, 32.5, 30.4, 30.4, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.2, 30.0, 30.0, 30.0, 27.5, 27.5, 26.7, 23.3, 21.3, 21.0, 16.2, 14.5, -1.6.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

1593.08 (100) [M]<sup>+</sup>.



14



In einem Rundkolben wurden **8** (2.399 g, 1.506 mmol, 1.00 Äq) und  $K_2CO_3$  (2.280 g, 16.50 mmol, 11.0 Äq) in THF (60 mL) und MeOH (30 mL) gelöst und 18 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch in DCM und Salzsäure (10 %) aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM:CH = 2:3,  $R_f = 0.23$ ) wurde das Produkt als farbloser Feststoff in 91 % Ausbeute (2.002 g 12.36 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{93}H_{126}Br_2O_4$

**Molare Masse:** 1467.84 g/mol

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

7.62 (m, 4H), 7.52 (s, 4H), 7.31 (m, 6H), 7.08 (d, 4H,  $^3J = 8.7$  Hz), 7.01 (d, 4H,  $^3J = 8.4$  Hz), 6.90 (d, 2H,  $^3J = 8.3$  Hz), 6.64 (s, 2H), 5.00 (s, 2H), 3.97 (m, 6H), 3.12 (s, 1H), 1.77 (m, 6H), 1.48 (m, 6H), 1.26 (m, 72H), 0.88 (t, 9H,  $^3J = 6.6$  Hz).

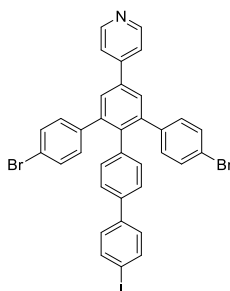
**$^{13}C$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

158.9, 153.5, 141.5, 140.8, 140.8, 140.3, 138.4, 138.2, 137.9, 136.8, 132.8, 132.7, 132.2, 131.82, 131.6, 131.1, 131.1, 128.3, 128.2, 126.8, 126.2, 121.1, 121.0, 115.5, 106.4, 105.2, 83.7, 73.6, 70.7, 69.3, 32.1, 30.5, 29.9, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 27.1, 26.3, 26.3, 22.9, 14.3.

**MS** (EI, 70 eV, 350 °C) m/z (%) =

1442.0 (100)  $[M-C_2H]^+$ , 1398.5 (32)  $[M-C_5H_7]^+$ , 756.9 (10)  $[M-C_{55}H_{103}O_3]^+$ .

15



## Experimenteller Teil

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden **6** (2.717 g, 4.895 mmol, 1.00 Äq) und **3** (4.056 g, 12.51 mmol, 2.56 Äq) in Essigsäureanhydrid (18.0 mL, 190.4 mmol, 38.9 Äq) gelöst und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit kaltem MeOH gewaschen. Das Produkt wurde als blass beigefarbener Feststoff in 30 % Ausbeute (1.213 g, 1.480 mmol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>35</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>IN

**Molare Masse:** 743.28 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

8.67 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz), 7.74 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 7.71 (s, 2H), 7.62 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz), 7.34 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 7.33-7.30 (m, 4H), 7.05 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 6.94 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz).

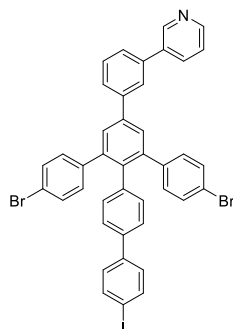
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] =

151.0, 147.6, 142.4, 140.9, 140.3, 139.7, 138.6, 138.4, 138.4, 138.1, 132.6, 132.1, 131.5, 129.2, 128.8, 126.4, 122.1, 121.5, 93.5.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

743.9 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

## 16



In einem Rundkolben wurden **9** (3.373 g, 5.345 mmol, 1.00 Äq) und **3** (5.984 g, 16.61 mmol, 3.11 Äq) in Essigsäureanhydrid (22.0 mL, 23.8 g, 232 mmol, 43.5 Äq) gelöst und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit kaltem MeOH gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als hellbeigefarbener Feststoff in 57 % Ausbeute (2.492 g, 3.041 mmol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>41</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>IN

**Molare Masse :** 819.38 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] =

8.95 (s, 1 H), 8.65 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz), 8.08 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz), 7.86 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz), 7.74-7.70 (m, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.63-7.59 (m, 2H), 7.36-7.30 (m, 4H), 7.28 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz), 7.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 6.91 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz).

## Experimenteller Teil

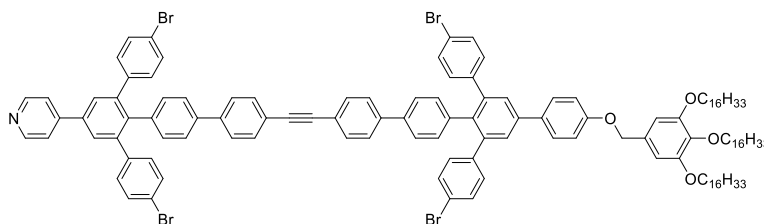
**<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

147.1, 146.9, 141.8, 141.3, 140.5, 140.1, 139.9, 138.1, 137.9, 137.9, 132.2, 131.6, 131.2, 130.0, 128.8, 128.7, 127.5, 126.2, 126.1, 121.1.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

819.0 (100) [M]<sup>+</sup>, 1066.2 (8) [M+Ma]<sup>+</sup>, 1320.3 (6) [M+2Ma]<sup>+</sup>.

## 17



In einem Schlenkkolben wurden unter Argon **15** (350 mg, 452  $\mu$ mol, 1.00  $\text{\AA}$ q), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7.2 mg, 10.3  $\mu$ mol, 0.02  $\text{\AA}$ q), PPh<sub>3</sub> (6.9 mg, 26.3  $\mu$ mol, 0.06  $\text{\AA}$ q) und CuI (4.4 mg, 23.1  $\mu$ mol, 0.05  $\text{\AA}$ q) in THF (10 mL) und Piperidin (18 mL) gelöst und 30 min entgast. In einem weiteren Schlenkkolben wurde unter Argon **14** (738 mg, 503  $\mu$ mol, 1.11  $\text{\AA}$ q) in THF (6 mL) gelöst und 30 min entgast. Im Anschluss wurde die Lösung von **14** zu der Lösung von **15** gegeben und 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in DCM und Salzsäure (10 %) aufgenommen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser, EDTA-Lösung (0.1 M), Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM: Cy = 3:1, R<sub>f</sub> = 0.09) wurde das Produkt als ockerfarbener glasartiger Feststoff in 79 % Ausbeute (741 mg, 356  $\mu$ mmol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>128</sub>H<sub>147</sub>Br<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>

**Molare Masse:** 2083.20 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

8.68 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz), 7.72 (s, 2H), 7.66 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 7.63-7.62 (m, 4H), 7.59-7.58 (m, 6H), 7.39-7.33 (m, 12H), 7.10-7.03 (m, 12H), 6.96 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 6.65 (s, 2H), 5.01 (s, 2H), 3.98 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 3.92 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 1.82-1.77 (m, 4H), 1.74-1.69 (m, 2H), 1.50-1.45 (m, 6H), 1.33-1.26 (m, 72H).

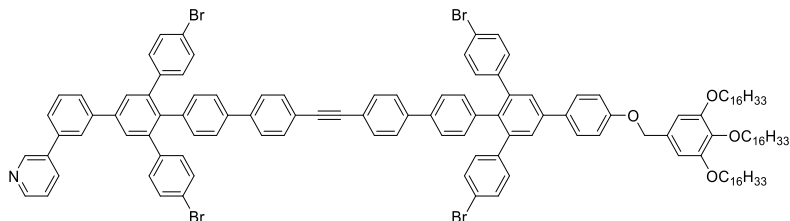
**<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

159.4, 153.9, 151.0, 147.6, 142.4, 142.0, 141.4, 140.9, 140.7, 140.6, 140.5, 139.8, 139.0, 138.6, 138.6, 138.3, 138.1, 137.4, 133.2, 132.8, 132.6, 132.5, 132.5, 132.5, 132.5, 132.2, 132.1, 131.5, 131.4, 128.8, 128.7, 128.5, 127.3, 127.3, 126.6, 126.5, 122.8, 122.7, 122.1, 121.5, 121.2, 115.9, 106.5, 90.6, 90.5, 73.9, 71.0, 69.6, 32.5, 30.9, 30.4, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.0, 30.0, 30.0, 26.7, 26.7, 23.3, 14.5.

## Experimenteller Teil

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =  
2083.8 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

### 18



In einem Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre **16** (552 mg, 674  $\mu$ mol, 1.00 Äq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (18.0 mg, 25.6  $\mu$ mol, 0.04 Äq), PPh<sub>3</sub> (16.0 mg, 61.0  $\mu$ mol, 0.09 Äq) und CuI (9.0 mg, 47.3  $\mu$ mol, 0.07 Äq) in THF (25 mL) und Piperidin (30 mL) gelöst und 30 min mit Argon gespült. In einem weiteren Schlenkcolben wurde unter Argon **14** (1121 mg, 763.5  $\mu$ mol, 1.13 Äq) in THF (15 mL) gelöst und 30 min mit Argon gespült. Im Anschluss wurde die Lösung von **14** zu der Lösung von **16** gegeben und 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in DCM und Salzsäure (10 %) aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser, EDTA-Lösung (0.1 M), Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM, R<sub>f</sub> = 0.56) wurde das Produkt als rotbrauner glasartiger Feststoff in 84 % Ausbeute (1.219 g, 564.7  $\mu$ mol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>134</sub>H<sub>151</sub>Br<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>

**Molare Masse:** 2159.30 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

8.92 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz), 8.60 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz), 7.97 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz), 7.94 (dd, 1H, <sup>4</sup>J = <sup>4</sup>J = 1.6 Hz), 7.76 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = <sup>4</sup>J = 1.4 Hz), 7.74 (s, 2H), 7.41-7.37 (m, 4H), 7.36-7.33 (m, 8H), 7.11-7.04 (m, 12H), 6.98 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 6.96 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 6.66 (s, 2H), 5.01 (s, 2H), 3.98 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 3.93 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 1.82-1.77 (m, 4H) 1.75-1.70 (m, 2H), 1.51-1.44 (m, 6H), 1.35-1.26 (m, 72H), 0.90-0.87 (m, 9H).

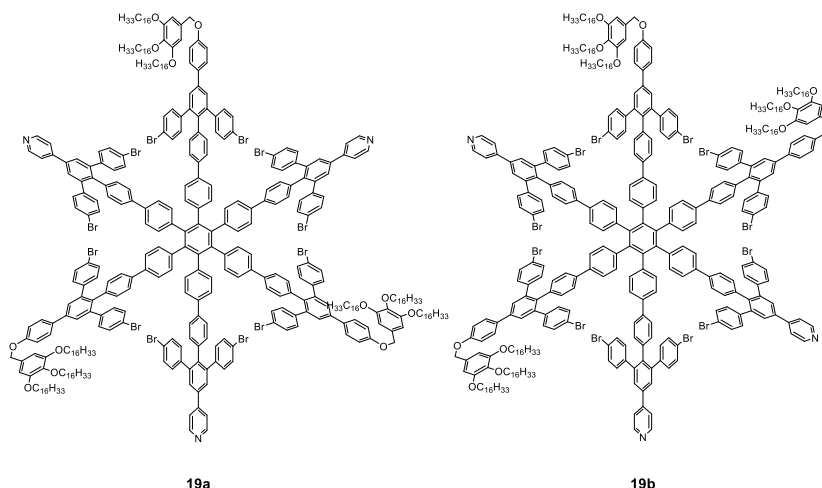
**<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

159.4, 153.9, 149.3, 148.9, 142.2, 142.0, 141.4, 141.3, 140.6, 140.6, 140.5, 139.3, 139.0, 138.8, 138.4, 138.4, 138.3, 138.3, 137.4, 136.9, 134.9, 133.2, 132.7, 132.7, 132.5, 132.5, 132.2, 131.5, 131.4, 130.3, 129.0, 128.7, 128.5, 127.3, 127.3, 127.2, 126.5, 126.5, 126.5, 124.1, 122.7, 121.3, 121.2, 115.8, 106.4, 73.9, 71.0, 69.6, 32.5, 32.5, 30.9, 30.4, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.2, 30.0, 30.0, 29.9, 26.7, 26.7, 23.3, 14.5.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

2159.3 (100) [M]<sup>+</sup>, 2407.9 (30) [M+Ma]<sup>+</sup>.

19



In einem ausgeheizten Schlenkcolben mit Passivkühler wurde **17** (373 mg, 179  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq) in Toluol (25 mL) gelöst und 30 min mit Argon gespült. Anschließend wurde  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (14.7 mg, 43.0  $\mu\text{mol}$ , 0.24 Äq) zugegeben und das Gemisch 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Katalysator mittels Filtrationssäulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: EE) abgetrennt. Nach Aufreinigung mittels rezyklisierender GPC und anschließender Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM:EE = 7:1,  $R_{\text{fa}} = 0.99$ ,  $R_{\text{fb}} = 0.48$ ) wurde **19a** in 7 % Ausbeute (25.3 mg, 4.05  $\mu\text{mol}$ ) und **19b** in 13 % Ausbeute (47.4 mg, 7.58  $\mu\text{mol}$ ) als blassgelbe glasartige Feststoffe erhalten.

**Summenformel:**  $\text{C}_{384}\text{H}_{441}\text{Br}_{12}\text{N}_3\text{O}_{12}$

**Molare Masse:** 6249.61 g/mol

**19a**

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

8.66 (br. s, 6H), 7.69 (br. s, 6H), 7.67-7.58 (m, 24H), 7.33-7.26 (m, 24H), 7.21-7.10 (m, 24H), 7.08-7.03 (m, 6H), 7.05-7.01 (m, 24H), 6.99-6.89 (m, 24H), 6.88-6.84 (m, 12H), 6.65 (s, 6H), 5.00 (s, 6H), 3.97 (t, 12H,  $^3J = 6.5$  Hz), 3.92 (t, 12H,  $^3J = 6.5$  Hz), 1.81-1.77 (m, 12H), 1.74-1.70 (m, 6H), 1.50-1.43 (m, 24H), 1.28-1.25 (m, 189H), 0.92-0.86 (m, 42H).

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

6250.5 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**19b**

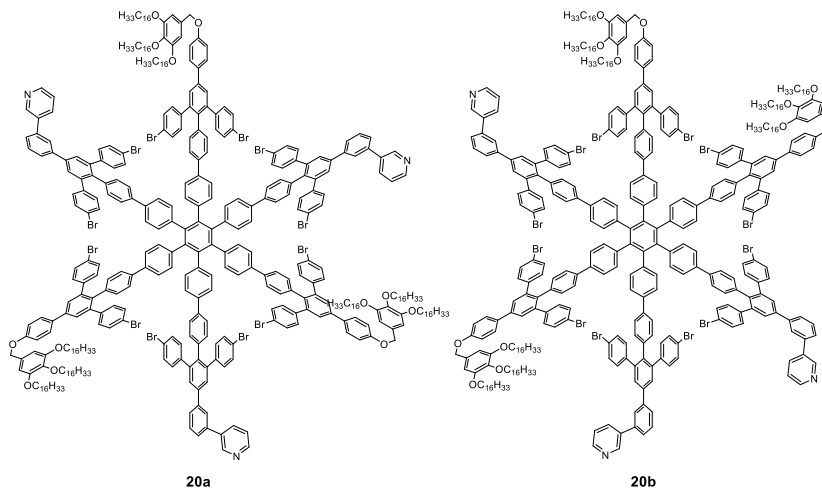
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

8.66 (br. s, 6H), 7.69 (br. s, 6H), 7.67-7.58 (m, 24H), 7.33-7.26 (m, 24H), 7.21-7.10 (m, 24H), 7.08-7.03 (m, 6H), 7.05-7.01 (m, 24H), 6.99-6.89 (m, 24H), 6.88-6.84 (m, 12H), 6.65 (s, 6H), 5.00 (s, 6H), 3.97 (t, 12H,  $^3J = 6.5$  Hz), 3.92 (t, 12H,  $^3J = 6.5$  Hz), 1.81-1.77 (m, 12H), 1.74-1.70 (m, 6H), 1.50-1.43 (m, 24H), 1.28-1.25 (m, 189H), 0.92-0.86 (m, 42H).

## Experimenteller Teil

**MS** (MALDI-pos, DCTB)  $m/z$  (%) =  
6250.5 (100)  $[M+H]^+$ .

### 20



In einem ausgeheizten Schlenkcolben mit Passivkühler wurde **18** (551.9 mg, 255.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}q$ ) in Toluol (25 mL) gelöst und 30 min entgast. Anschließend wurde  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (21.6 mg, 63.2  $\mu\text{mol}$ , 0.25  $\text{\AA}q$ ) zugegeben und das Gemisch 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Katalysator mittels Filtrationssäulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: EE) abgetrennt. Nach Aufreinigung mittels rezyklisierender GPC und anschließender Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM:EE = 5:1,  $R_{fa} = 0.95$ ,  $R_{fb} = 0.31$ ) wurde **20a** in 7 % Ausbeute (40.6 mg, 6.27  $\mu\text{mol}$ ) und **20b** in 16 % Ausbeute (88.4 mg, 13.6  $\mu\text{mol}$ ) als blaugelbe glasartige Feststoffe erhalten.

**Summenformel:**  $\text{C}_{402}\text{H}_{453}\text{Br}_{12}\text{N}_3\text{O}_{12}$

**Molare Masse:** 6477.90 g/mol

### 20a

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

8.92 (br. s, 3H), 8.60 (br. s, 3H), 7.99-7.90 (m, 6H), 7.79-7.69 (m, 12H), 7.65-7.58 (m, 18H), 7.44-7.36 (m, 6H), 7.34-7.26 (m, 24H), 7.20-7.13 (m, 18H), 7.09-7.02 (m, 36H), 6.92-6.84 (m, 18H), 6.96 (d, 12H,  $^3J = 8.3$  Hz), 6.66 (s, 6H), 5.01 (s, 6H), 3.98 (t, 12H,  $^3J = 6.5$  Hz), 3.93 (t, 6H,  $^3J = 6.5$  Hz), 1.82-1.77 (m, 12H), 1.75-1.70 (m, 6H), 1.51-1.44 (m, 18H), 1.33-1.26 (m, 204H), 0.90-0.87 (m, 27H).

**MS** (MALDI-pos, DCTB)  $m/z$  (%) =

6477.4 (100)  $[M]^+$ , 6501.4  $[M+\text{Na}]^+$ , 6516.5  $[M+\text{K}]^+$ .

**20b**

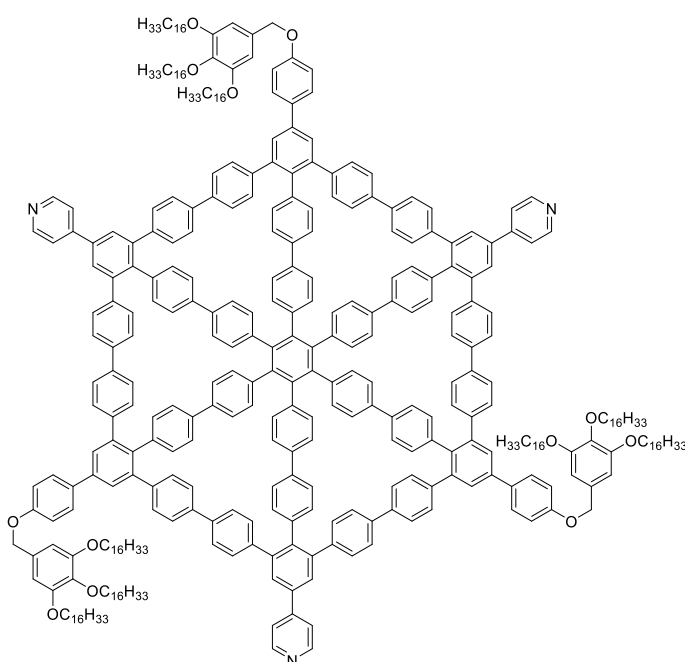
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

8.92 (br. s, 3H), 8.60 (br. s, 3H), 7.99-7.90 (m, 6H), 7.79-7.69 (m, 12H), 7.65-7.58 (m, 18H), 7.44-7.36 (m, 6H), 7.34-7.26 (m, 24H), 7.20-7.13 (m, 18H), 7.09-7.02 (m, 36H), 6.92-6.84 (m, 18H), 6.96 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 6.66 (s, 6H), 5.01 (s, 6H), 3.98 (t, 12H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 3.93 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 1.82-1.77 (m, 12H) 1.75-1.70 (m, 6H), 1.51-1.44 (m, 18H), 1.33-1.26 (m, 204H), 0.90-0.87 (m, 27H).

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

6477.4 (100) [M]<sup>+</sup>, 6501.4 [M+Na]<sup>+</sup>, 6516.5 [M+K]<sup>+</sup>.

**21a**



**19a** (25.3 mg, 4.05  $\mu$ mol) wurde gleichmäßig auf drei Mikrowellenröhrchen verteilt und anschließend wurden in einer Glovebox unter Argon Ni(COD)<sub>2</sub> (je 8.0 mg, 29  $\mu$ mol) und BiPy (je 4.0 mg, 25  $\mu$ mol) zugegeben. Unter Lichtausschluss wurde ein Lösungsmittelgemisch aus THF und COD (32:1, je 8 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch sofort in der Mikrowelle 12 min bei 300 W auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Katalysator mittels Filtrationssäulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: EE) abgetrennt. Nach Aufreinigung mittels rezyklisierender GPC wurde das Produkt als blassgelber Feststoff in 51 % Ausbeute (10.8 mg, 2.04  $\mu$ mol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>384</sub>H<sub>441</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

**Molare Masse:** 5290.76 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

8.67-8.66 (m, 6H), , 7.78 (s, 6H), 7.69-7.64 (m, 18H), 7.49-7.44 (m, 24H), 7.19-7.13 (m, 48H), 7.09-7.01 (m, 12H), 6.95 (dd, 12H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz), 6.85-6.82 (m, 12H), 6.65 (s, 6H),

## Experimenteller Teil

5.00 (s, 6H), 3.97 (t, 12H,  $^3J = 6.5$  Hz), 3.92 (t, 6H,  $^3J = 6.5$  Hz), 1.80-1.77 (m, 12H) 1.73-1.69 (m, 6H), 1.49-1.45 (m, 24H), 1.34-1.26 (m, 189H), 0.89-0.86 (m, 42H).

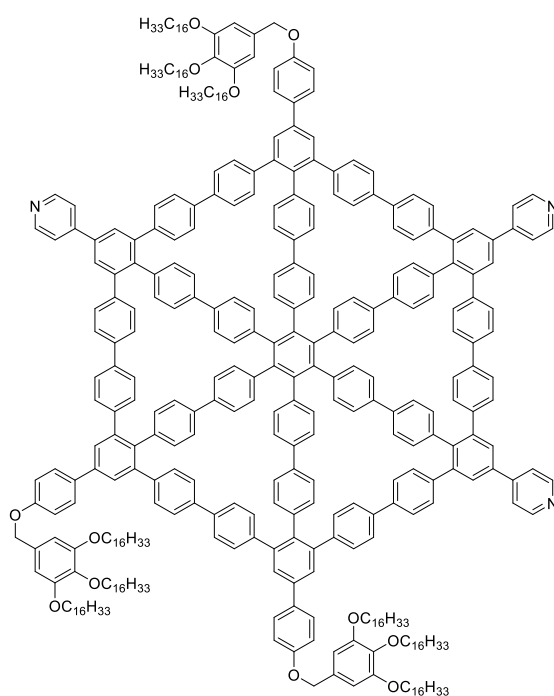
$^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

159.3, 153.8, 150.9, 148.0, 143.3, 141.3, 138.3, 137.7, 132.5, 132.0, 131.8, 131.6, 130.9, 130.8, 128.7, 126.1, 126.0, 125.6, 125.5, 125.0, 122.0, 115.8, 106.4, 73.9, 71.0, 69.6, 32.5, 32.5, 30.9, 30.9, 30.4, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.2, 30.2, 30.0, 30.0, 30.0, 29.9, 27.5, 26.7, 26.7, 26.7, 23.3, 14.5, 1.3.

**MS** (MALDI-pos, DCTB)  $m/z$  (%) =

5291.426 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

## 21b



**18b** (47.4 mg, 7.58  $\mu\text{mol}$ ) wurde gleichmäßig auf sechs Mikrowellenröhrchen verteilt und anschließend wurden in einer Glovebox unter Argon  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (je 8.0 mg, 29  $\mu\text{mol}$ ) und BiPy (je 4.0 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben. Unter Lichtausschluss wurde ein Lösungsmittelgemisch aus THF und COD (32:1, je 8 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch sofort in der Mikrowelle 12 min bei 300 W auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Katalysator mittels Filtrationssäulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: EE) abgetrennt. Nach Aufreinigung mittels rezyklisierender GPC wurde das Produkt als leicht gelber Feststoff in 73 % Ausbeute (29.2 mg, 5.51  $\mu\text{mol}$ ) erhalten.

**Summenformel:**  $\text{C}_{384}\text{H}_{441}\text{N}_3\text{O}_{12}$

**Molare Masse:** 5290.76 g/mol



## Experimenteller Teil

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

8.67-8.62 (m, 6H), , 7.78 (s, 6H), 7.69-7.60 (m, 18H), 7.50-7.40 (m, 24H), 7.20-7.13 (m, 48H), 7.11-7.01 (m, 12H), 7.00-6.95 (m, 12H), 6.86-6.80 (m, 12H), 6.65 (s, 6H), 5.00-4.95 (m, 6H), 3.97 (t, 12H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 3.92 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 1.81-1.77 (m, 12H) 1.73-1.69 (m, 6H), 1.49-1.45 (m, 24H), 1.34-1.26 (m, 189H), 0.89-0.86 (m, 42H).

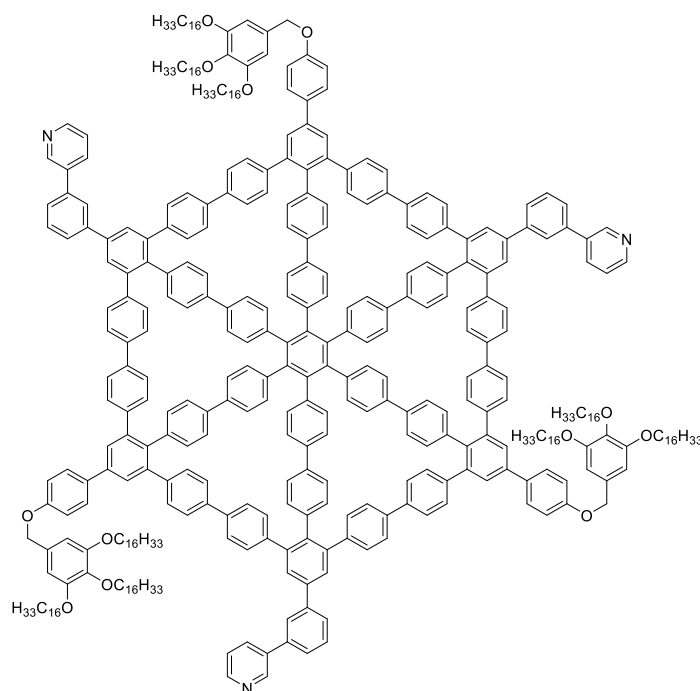
**<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

159.3, 153.8, 150.9, 148.0, 143.3, 141.3, 138.3, 137.7, 132.5, 132.0, 131.8, 131.6, 130.9, 130.8, 128.7, 126.1, 126.0, 125.6, 125.5, 125.0, 122.0, 115.8, 106.4, 73.9, 71.0, 69.6, 32.5, 32.5, 30.9, 30.9, 30.4, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.2, 30.2, 30.0, 30.0, 30.0, 29.9, 27.5, 26.7, 26.7, 26.7, 23.3, 14.5, 1.3.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

5291.422 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

### 22a



**20a** (47.7 mg, 7.37 μmol) wurde gleichmäßig auf fünf Mikrowellenröhrchen verteilt und anschließend wurden in einer Glovebox unter Argon Ni(COD)<sub>2</sub> (je 8.0 mg, 29 μmol) und BiPy (je 4.0 mg, 25 μmol) zugegeben. Unter Lichtausschluss wurde ein Lösungsmittelgemisch aus THF und COD (32:1, je 8 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch sofort in der Mikrowelle 12 min bei 300 W auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Katalysator mittels Filtrationssäulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: EE) abgetrennt. Nach Aufreinigung mittels rezyklisierender GPC wurde das Produkt als blassgelber Feststoff in 56 % Ausbeute (22.70 mg, 4.113 μmol) erhalten.

## Experimenteller Teil

**Summenformel:**  $C_{402}H_{453}N_3O_{12}$

**Molare Masse:** 6477.90 g/mol

**$^1H$ -NMR** (700 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

8.91 (d, 3H,  $^4J = 1.7$  Hz), 8.58 (dd, 3H,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz), 7.98-7.96 (m, 6H), 7.81-7.77 (m, 9H), 7.70-7.66 (m, 12H), 7.64-7.59 (m, 6H), 7.51-7.44 (m, 24H), 7.38 (dd, 3H,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 4.8$  Hz), 7.29-7.16 (m, 42H), 7.14 (d, 12H,  $^3J = 6.9$  Hz), 7.08 (d, 6H,  $^3J = 8.8$  Hz), 6.96 (d, 12H,  $^3J = 8.3$  Hz), 6.89-6.80 (m, 12H), 6.65 (s, 6H), 5.00 (s, 6H), 3.97 (t, 12H,  $^3J = 6.5$  Hz), 3.92 (t, 6H,  $^3J = 6.5$  Hz), 1.81-1.77 (m, 12H) 1.73-1.69 (m, 6H), 1.48-1.45 (m, 18H), 1.33-1.26 (m, 237H).

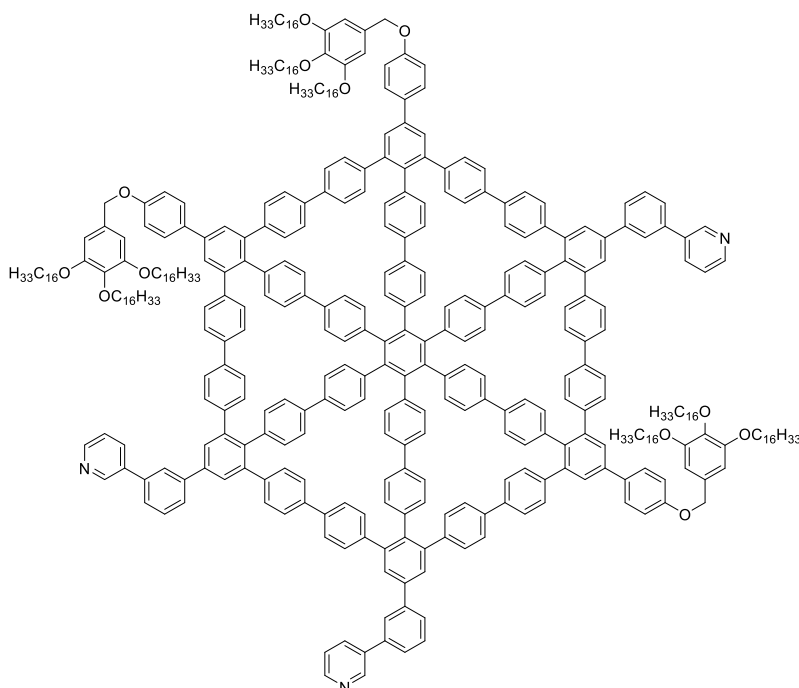
**$^{13}C$ -NMR** (176 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

159.3, 153.9, 149.3, 148.9, 143.1, 142.9, 141.9, 141.8, 141.7, 140.5, 140.2, 140.0, 139.9, 138.9, 138.3, 138.0, 137.8, 137.3, 137.1, 136.7, 134.9, 133.6, 132.5, 132.0, 131.6, 130.9, 130.7, 130.3, 128.7, 128.2, 127.7, 127.3, 126.9, 126.5, 126.1, 125.6, 125.0, 124.1, 115.8, 106.5, 73.9, 71.0, 69.6, 32.5, 32.5, 31.0, 30.4, 30.4, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.0, 30.0, 30.0, 30.0, 26.8, 26.7, 26.7, 26.7, 23.3, 23.3, 14.5.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

6477.4 (100)  $[M]^+$ , 6501.4  $[M+Na]^+$ , 6516.5  $[M+K]^+$ .

## 22b



**20b** (138.2 mg, 21.34  $\mu$ mol) wurde gleichmäßig auf fünf Mikrowellenröhrchen verteilt und anschließend wurden in einer Glovebox unter Argon  $Ni(COD)_2$  (je 8.0 mg, 29  $\mu$ mol) und BiPy (je 4.0 mg, 25  $\mu$ mol) zugegeben. Unter Lichtausschluss wurde ein Lösungsmittelgemisch aus THF und COD (32:1, je 8 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch sofort in der Mikrowelle 12 min auf 300 W

## Experimenteller Teil

und 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Katalysator mittels Filtrationssäulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: EE) abgetrennt. Nach Aufreinigung mittels rezyklisierender GPC wurde das Produkt als blassgelber Feststoff in 56 % Ausbeute (65.86 mg, 11.93  $\mu\text{mol}$ ) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (700 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

8.91 (d, 3H,  $^4J = 1.7$  Hz), 8.58 (dd, 3H,  $^3J = 4.7$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz), 7.98-7.96 (m, 6H), 7.81-7.77 (m, 9H), 7.70-7.66 (m, 12H), 7.64-7.59 (m, 6H), 7.51-7.44 (m, 24H), 7.38 (dd, 3H,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 4.8$  Hz), 7.29-7.16 (m, 42H), 7.14 (d, 12H,  $^3J = 6.9$  Hz), 7.08 (d, 6H,  $^3J = 8.8$  Hz), 6.96 (d, 12H,  $^3J = 8.3$  Hz), 6.89-6.80 (m, 12H), 6.65 (s, 6H), 5.00 (s, 6H), 3.97 (t, 12H,  $^3J = 6.5$  Hz), 3.92 (t, 6H,  $^3J = 6.5$  Hz), 1.81-1.77 (m, 12H) 1.73-1.69 (m, 6H), 1.48-1.45 (m, 18H), 1.33-1.26 (m, 237H).

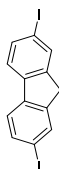
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (176 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

159.3, 153.9, 149.3, 148.9, 143.1, 142.9, 141.9, 141.8, 141.7, 140.5, 140.2, 140.0, 139.9, 138.9, 138.3, 138.0, 137.8, 137.3, 137.1, 136.7, 134.9, 133.6, 132.5, 132.0, 131.6, 130.9, 130.7, 130.3, 128.7, 128.2, 127.7, 127.3, 126.9, 126.5, 126.1, 125.6, 125.0, 124.1, 115.8, 106.5, 73.9, 71.0, 69.6, 32.5, 32.5, 31.0, 30.4, 30.4, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.0, 30.0, 30.0, 30.0, 26.8, 26.7, 26.7, 26.7, 23.3, 23.3, 14.5.

**MS** (MALDI-pos, DCTB)  $m/z$  (%) =

6477.4 (100)  $[\text{M}]^+$ , 6501.4  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 6516.5  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .

## 23



Die Synthese wurde nach der Vorschrift von *Hempe et al.* durchgeführt.<sup>[132]</sup>

In einem Rundkolben wurde Fluoren (10.36 g, 62.36 mmol, 1.00 Äq) in einem Gemisch aus Essigsäure (160 mL), Wasser (33 mL) und Schwefelsäure (5 mL) gelöst und auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden Iod (10.19 g, 40.14 mmol, 0.64 Äq) und Periodsäure (5.166 g, 22.66 mmol, 0.36 Äq) zugegeben und das Gemisch 4 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus Chloroform wurde das Produkt als farbloser Feststoff in 38 % Ausbeute (9.789 g, 23.42 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{I}_2$

**Molare Masse:** 418.02 g/mol

**$^1\text{H-NMR}$**  (700 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

7.87 (s, 2H), 7.70 (d, 2H,  $^3J = 8.3$  Hz), 7.49 (d, 2H,  $^3J = 8.3$  Hz), 3.83 (s, 2H).

## Experimenteller Teil

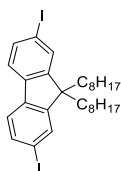
**<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

140.6, 136.2, 134.3, 121.7, 92.6, 36.4.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

417.9(100) [M]<sup>++</sup>, 291.0 (55) [M-I]<sup>+</sup>, 164.1 (40) [M-I<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

## 24



Die Synthese wurde nach der Vorschrift von *Maji et al.* durchgeführt.<sup>[133]</sup>

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre **23** (9.789 g, 23.42 mmol, 1.00 Äq) und 1-Bromooctan (12.00 mL 13.32 g, 68.97 mmol, 2.95 Äq) in trockenem DMF (150 mL) gelöst. Anschließend wurde unter Rühren KO<sup>t</sup>Bu (6.617 g, 58.97 mmol, 2.52 Äq) zugegeben und das Gemisch 35 min bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser beendet. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen dreimal mit Wasser und einmal mit Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cy, R<sub>f</sub> =0.92) und Vakuumdestillation, um das überschüssige 1-Bromooctan zu entfernen, wurde das Produkt als farbloses Öl, das über Nacht auskristallisierte, in 48 % Ausbeute (7.198 g, 11.20 mmol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>I<sub>2</sub>

**Molare Masse:** 642.45 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

7.66-7.63 (m, 4H), 7.41 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 1.91-1.87 (m, 4H), 1.26-1.19 (m, 4H), 1.18-1.02 (m, 16H), 0.83 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz), 0.60-0.54 (m, 4H).

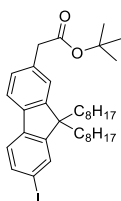
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

152.7, 139.9, 136.2, 132.2, 121.6, 93.3, 55.7, 40.2, 31.9, 30.0, 29.3, 29.3, 23.8, 22.8, 14.2.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

642.1(100) [M]<sup>++</sup>, 516.2 (35) [M-I]<sup>+</sup>, 416.8 (30) [M-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>]<sup>+</sup>.

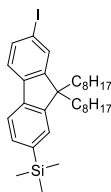
## 25



## Experimenteller Teil

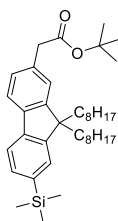
1 g Zinkstaub wurde 30 min in verdünnter Salzsäure gerührt, anschließend abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. In einem ausgeheizten Schlenk Kolben wurde dieser aktivierte Zinkstaub (0.323 g, 4.940 mmol, 0.91 Äq) unter Argonatmosphäre in trockenem THF (9 mL) suspendiert, 2-Bromessigsäure-*tert*-butylester (0.73 mL, 0.96 g, 4.94 mmol, 0.91 Äq) zugegeben und das Gemisch leicht erwärmt. Dabei löste sich unter Sieden das Zink auf. Zu dem Gemisch wurde eine Lösung von **24** (3.500 g, 5.448 mmol, 1.00 Äq) in trockenem THF (6 mL) sowie Tri-*tert*-butylphosphin (0.021 g, 0.107 mmol, 0.02 Äq) und anschließend Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.080 g, 0.087 mmol, 0.02 Äq) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gemisch in DCM und Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser, einmal mit Salzsäure (10 %), Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM: Cy = 1:1) konnte nicht das gewünschte Produkt, sondern das doppelt umgesetzte Produkt erhalten werden.

## 26



In einem ausgeheizten Schlenk Kolben wurde unter Argonatmosphäre **25** (3.480 g, 5.416 mmol, 1.00 Äq) in trockenem THF (60 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und langsam *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 2.40 mL, 6.00 mmol, 1.11 Äq) zugegeben und die Lösung 1 h gerührt. Im Anschluss wurde Chlortrimethylsilan (1.40 mL, 1.20 g, 11.0 mmol, 2.03 Äq) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und DCM aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: CH) konnte kein sauberes Produkt erhalten werden. **26** wurde allerdings mittels GCMS nachgewiesen und daher weiter umgesetzt, um Nebenprodukte im nächsten Reaktionsschritt abzutrennen.

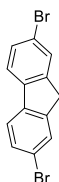
## 27



## Experimenteller Teil

1 g Zinkstaub wurde 30 min in verdünnter Salzsäure gerührt, anschließend abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. In einem ausgeheizten Schlenk Kolben wurde dieser aktivierte Zinkstaub (0.400 g, 6.118 mmol, 1.62 Äq) unter Argon in trockenem THF (10 mL) suspendiert, 2-Bromessigsäure-*tert*-butylester (0.90 mL, 1.19 g, 6.09 mmol, 1.61 Äq) zugegeben und das Gemisch leicht erwärmt. Dabei löste sich unter Sieden das Zink auf. Zu dem Gemisch wurde eine Lösung von **26** (2.226 g, 3.781 mmol, 1.00 Äq) in trockenem THF (6 mL) sowie Tri-*tert*-butylphosphin (0.030 g, 0.148 mmol, 0.04 Äq) und anschließend Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.080 g, 0.087 mmol, 0.02 Äq) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gemisch in DCM und Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser, einmal mit Salzsäure (10 %), Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnte kein Produkt erhalten werden.

## 28



Die Synthese wurde nach der Vorschrift von *He et al.* durchgeführt.<sup>[134]</sup>

In einem Dreihalskolben wurden Fluoren (10.06 g, 60.55 mmol, 1.00 Äq) und FeCl<sub>3</sub> (0.165 g, 1.018 mmol, 0.02 Äq) in Chloroform (50 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde unter Rühren tropfenweise eine Lösung von Brom (6.50 mL, 20.3 g, 127 mmol, 2.10 Äq) in Chloroform (20 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von NaHSO<sub>3</sub>-Lösung (40 %) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Volumen des Lösungsmittels wurde unter vermindertem Druck so weit eingeeengt, bis das Produkt begann, auszukristallisieren. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abfiltriert und als farbloser Feststoff in 60 % Ausbeute (11.74 g, 36.23 mmol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>

**Molare Masse:** 324.02 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

7.67 (s, 2H), 7.60 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.50 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 3.87 (s, 2H).

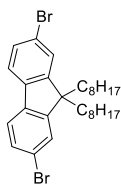
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

144.9, 139.9, 130.3, 128.5, 121.3, 121.1, 36.7.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

323.8 (60) [M]<sup>+</sup>, 242.9 (100) [M-Br]<sup>+</sup>, 163.0 (40) [M-Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

## 29



Die Synthese wurde nach der Vorschrift von *He et al.* durchgeführt.<sup>[134]</sup>

In einem Rundkolben wurden **28** (4.010 g, 12.38 mmol, 1.00 Äq) und Bu<sub>4</sub>NBr (0.403 g, 1.250 mmol, 0.10 Äq) in Aceton (60 mL) gelöst und eine wässrige KOH-Lösung (3.081 g, 54.91 mmol, 4.44 Äq, in 6 mL) und 1-Bromooctan (5.00 mL, 5.55 g, 28.74 mmol, 2.32 Äq) zugegeben und das Gemisch über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM und Wasser aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser, Salzsäure (10 %) und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das überschüssige 1-Bromooctan wurde mittels Vakuumdestillation bei 13 mbar und einer Kopftemperatur von 80 °C entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cy, R<sub>f</sub> = 0.92) wurde das Produkt als farbloses Öl, das langsam auskristallisiert, in 84 % Ausbeute (5.693 g, 10.38 mmol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>Br<sub>2</sub>

**Molare Masse:** 548.45 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

7.52 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.7), 7.46-7.43 (m, 4H), 1.94-1.89 (m, 4H), 1.25-1.19 (m, 4H), 1.16-1.04 (m, 16H), 0.83 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 0.62-0.56 (m, 4H).

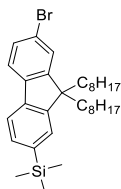
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

152.7, 139.2, 130.3, 126.3, 121.6, 121.3, 55.8, 40.3, 31.9, 30.0, 29.3, 29.3, 23.8, 22.7, 14.2.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

548.1 (100) [M]<sup>+</sup>, 435.0 (10) [M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>, 322.8 (52) [M-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>]<sup>+</sup>.

## 30



Die Synthese wurde nach der Vorschrift von *Ren et al.* durchgeführt.<sup>[135]</sup>

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde unter Argonatmosphäre **29** (1.280 g, 2.335 mmol, 1.00 Äq) in trockenem THF (50 mL) gelöst, auf -78 °C gekühlt und langsam *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.60 mL, 2.56 mmol, 1.10 Äq) zugegeben und die Lösung 1 h gerührt. Im Anschluss wurde Chlortrimethylsilan (0.60 mL, 0.51 g, 4.72 mmol, 2.02 Äq) zugegeben und das Reaktionsgemisch 4 h

## Experimenteller Teil

bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und DCM aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cy,  $R_f = 0.86$ ) wurde das Produkt im Gemisch mit dem Edukt als farbloses Öl erhalten.

**Summenformel:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{BrSi}$

**Molare Masse:** 541.73 g/mol

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

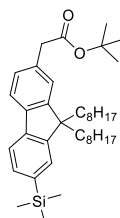
7.65 (d, 1H,  $^3J = 7.5$ ), 7.56 (d, 1H,  $^3J = 7.9$  Hz), 7.51-7.45 (m, 4H), 2.00-1.89 (m, 4H), 1.25-1.20 (m, 4H), 1.13-1.03 (m, 16H), 0.83 (t, 6H,  $^3J = 7.3$  Hz), 0.69-0.61 (m, 4H), 0.32 (s, 9H).

Da im NMR Spuren an Edukt, welches nicht abtrennbar ist, zu sehen sind, wurde kein  $^{13}\text{C-NMR}$  gemessen.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

542.3 (40)  $[\text{M}]^+$ , 462.4 (60)  $[\text{M-Br}]^+$ , 390.4 (50)  $[\text{M-Br-C}_3\text{H}_8\text{Si}]^+$ , 277.3 (90)  $[\text{M-Br-C}_3\text{H}_8\text{Si-C}_8\text{H}_{16}]^+$ , 165.2 (50)  $[\text{C}_{13}\text{H}_9]^+$ , 73.2 (95)  $[\text{C}_3\text{H}_8\text{Si}]^+$ .

## 31



1 g Zinkstaub wurde 30 min in verdünnter Salzsäure gerührt, anschließend abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde dieser aktivierte Zinkstaub (0.718g, 10.98 mmol, 3.44 Äq) unter Argon in trockenem THF (15 mL) suspendiert, 2-Bromessigsäure-*tert*-butylester (1.70 mL, 2.24 g, 11.5 mmol, 3.61 Äq) zugegeben und das Gemisch leicht erwärmt. Dabei löste sich unter Sieden das Zink auf. Zu dem Gemisch wurde eine Lösung von **30** (1.728 g, 3.190 mmol, 1.00 Äq) in trockenem THF (5 mL) sowie Tri-*tert*-butylphosphin (0.082 g, 0.405 mmol, 0.13 Äq) und anschließend  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.080 g, 0.088 mmol, 0.03 Äq) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gemisch in DCM und Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser, einmal mit Salzsäure (10 %), Wasser und Brine gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM: Cy = 1:1,  $R_f = 0.54$ ) wurde das Produkt als gelbes Öl in 37 % Ausbeute (0.675 g, 1.169 mmol) erhalten.



## Experimenteller Teil

**Summenformel:** C<sub>38</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub>Si

**Molare Masse:** 576.44 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

7.69-7.64 (m, 2H), 7.50-7.49 (m, 1H), 7.31-7.21 (m, 3H), 3.58 (s, 2H), 2.00-1.95 (m, 4H), 1.43 (s, 9H), 1.23-1.18 (m, 4H), 1.14-1.04 (m, 16H), 0.83 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 0.62-0.56 (m, 4H), 0.32 (s, 9H).

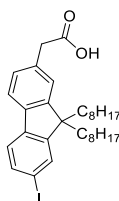
**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

171.4, 151.8, 151.6, 151.4, 150.5, 142.1, 141.5, 140.4, 140.4, 139.5, 134.7, 134.6, 132.4, 128.4, 128.3, 128.2, 127.5, 127.3, 124.3, 124.2, 123.5, 120.1, 120.1, 120.0, 119.4, 81.0, 55.5, 43.8, 41.0, 40.8, 32.4, 32.4, 30.6, 30.5, 29.9, 29.8, 29.8, 28.3, 27.524.4, 24.4, 23.2, 23.2, 14.4, 0.6.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

576.436 (20) [M]<sup>+</sup>, 521.381 (100) [M-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 449.341 (80) [M-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>Si]<sup>+</sup>, 114.071 (95) [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>.

## 32



In einem ausgeheizten Schlenk Kolben wurde unter Argon **31** (0.6745 g, 1.169 mmol, 1.00 Äq) in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde Iodmonochlorid (0.12 mL, 0.39 g, 2.40 mmol, 2.05 Äq) zugetropft und das Gemisch 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von NaHSO<sub>3</sub>-Lösung (10 %) bis zur Entfärbung beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als hellbraunes Öl in quantitativer Ausbeute (0.672 g, 1.169 mmol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>31</sub>H<sub>43</sub>IO<sub>2</sub>

**Molare Masse:** 574.59 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

7.70-7.69 (m, 1H), 7.67-63 (d, 1H, <sup>3</sup>J=7.9), 7.46-7.43 (m, 4H), 3.73 (s, 2H), 1.95-1.91 (m, 4H), 1.23-1.19 (m, 4H), 1.14-1.03 (m, 16H), 0.83 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 0.62-0.59 (m, 4H).

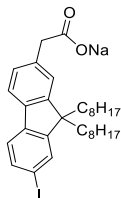
**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

171.4, 151.8, 151.6, 151.4, 150.5, 142.1, 141.5, 140.4, 140.4, 139.5, 134.7, 134.6, 132.4, 128.4, 128.3, 128.2, 127.5, 127.3, 124.3, 124.2, 123.5, 120.1, 120.1, 120.0, 119.4, 81.0, 55.5, 43.8, 41.0, 40.8, 32.4, 32.4, 30.6, 30.5, 29.9, 29.8, 29.8, 28.3, 27.524.4, 24.4, 23.2, 23.2, 14.4, 0.6.

## Experimenteller Teil

**MS** (MALDI-pos, DCTB)  $m/z$  (%) =  
574.2 (100)  $[M]^+$ .

### 33



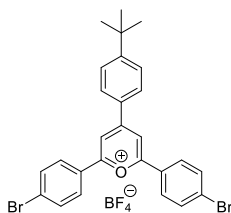
In einem Rundkolben wurde **32** (0.672 g, 1.169 mmol, 1.00 Äq) in 50 mL MeOH suspendiert und mit Natriummethanolat (5.4 M in MeOH, 0.22 mL, 1.188 mmol, 1.02 Äq) eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als brauner amorpher Feststoff in quantitativer Ausbeute (0.698 g, 1.169 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{31}H_{42}INaO_2$

**Molare Masse:** 596.57 g/mol

Aufgrund der Ähnlichkeit von **32** und **33** wurde das Produkt nicht durch NMR- und Massenspektren charakterisiert.

### 34



In einem Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 4-*tert*-Butylbenzaldehyd (16.00 mL, 15.57 g, 95.96 mmol, 1.00 Äq), 4-Bromacetophenon (40.96 g, 205.8 mmol, 2.14 Äq) in Bortrifluoriddiethyletherat (38 mL, 42.56 g, 299.9 mmol, 3.13 Äq) und Dichlorethan (9.00 mL) gelöst und 4 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gemisch in wenig DCM aufgenommen und aus Diethylether ausgefällt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in 38 % Ausbeute (22.26 g, 36.48 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{27}H_{23}BBr_2F_4O$

**Molare Masse :** 610.09 g/mol

**$^1H$ -NMR** (700 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

9.17 (s, 2H), 8.55 (d, 2H,  $^3J = 8.7$  Hz), 8.50 (d, 4H,  $^3J = 8.7$  Hz), 8.03 (d, 4H,  $^3J = 8.7$  Hz), 7.80 (d, 2H,  $^3J = 8.7$  Hz), 1.39 (s, 9H).

**$^{13}C$ -NMR** (176 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

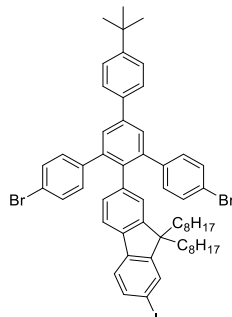
169.0, 132.9, 130.5, 130.3, 129.4, 128.4, 126.9, 115.1, 35.4, 30.6.

Experimenteller Teil

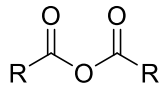
MS (ESI+) m/z (%) =

523.010 (100) [M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

35



In einem Rundkolben wurden **33**, **34** und das Anhydrid vorgelegt und 4 h bei 150 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde ggf. der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cy, *R<sub>f</sub>* = 0.27) wurde das Produkt als farbloser amorpher Feststoff erhalten.

<b>33</b>	<b>34</b>		<b>Ausbeute</b>
502.1 mg (0.841 mmol, 1.00 Äq)	796.6 mg (1.306 mmol, 1.55 Äq)	R=CH <sub>3</sub> (0.90 mL, 0.97 g, 9.52 mmol, 11.3 Äq)	24 % (208.2 mg, 0.202 mmol)
495.6 mg (0.830 mmol, 1.00 Äq)	722.6 mg (1.184 mmol, 1.43 Äq)	R=C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> (2.929 g, 8.086 mmol, 9.74 Äq)	26 % (220.0 mg, 0.213 mmol)
513.9 mg (0.861 mmol, 1.00 Äq)	778.5 mg (1.276 mmol 1.48 Äq)	R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (2.079 g 9.188 mmol, 10.7 Äq)	35 % (309.0 mg, 0.299 mmol)

**Summenformel:** C<sub>57</sub>H<sub>63</sub>Br<sub>2</sub>I

**Molare Masse :** 1034.84 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ [ppm] =

7.76-7.62 (m, 6H), 7.52 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8.5 Hz), 7.40 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 7.37 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz),  
7.28 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.06 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 6.91 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz), 6.86 (dd, 1H,  
<sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz), 1.81-1.66 (m, 4H), 1.38 (s, 9H), 1.27-1.00 (m, 20H), 0.86 (t, 6H,  
<sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 0.44-0.33 (m, 4H).

## Experimenteller Teil

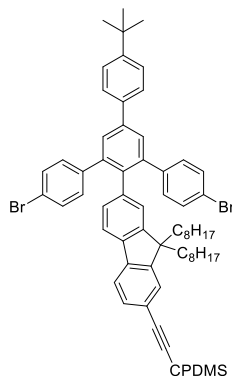
**<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

154.0, 151.6, 150.2, 142.0, 141.4, 141.1, 140.8, 139.1, 139.1, 138.6, 137.6, 136.3, 132.6, 132.2, 131.3, 131.0, 128.7, 127.2, 126.8, 126.5, 122.0, 121.2, 119.7, 92.9, 40.6, 35.1, 32.5, 31.7, 30.6, 30.0, 30.0, 27.5, 24.2, 23.3, 14.5.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

1034.232 (100) [M]<sup>+</sup>.

## 36



In einem Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre **35** (243.4 mg, 0.236 mmol, 1.00 Äq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7.4 mg, 10.5  $\mu$ mol, 0.05 Äq), PPh<sub>3</sub> (5.5 mg, 21.0  $\mu$ mol, 0.09 Äq) und CuI (3.4 mg, 17.9  $\mu$ mol, 0.08 Äq) in THF (10 mL) und Piperidin (20 mL) gelöst und 30 min mit Argon gespült. Im Anschluss wurde CPDMS-Acetylen (40.0 mg, 0.264 mmol, 1.12 Äq) zugegeben und das Gemisch 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in EE und Salzsäure (10 %) aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit EE extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser, EDTA-Lösung (0.1 M), Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM: Cy = 1:4, R<sub>f</sub> = 0.19) wurde das Produkt als gelber amorpher Feststoff in 84 % Ausbeute (208.7 mg, 0.197 mmol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>65</sub>H<sub>75</sub>Br<sub>2</sub>NSi

**Molare Masse :** 1058.22 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

7.65 (s, 2H), 7.64 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 7.55 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 7.51 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.40 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 7.36 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz), 7.27 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.06 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 6.92 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz), 6.85 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz), 2.44 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz), 1.86-1.77 (m, 4H), 1.72-1.64 (m, 2H), 1.37 (s, 9H), 1.26-1.21 (m, 4H), 1.19-0.95 (m, 16H), 0.88-0.82 (m, 8H), 0.40-0.31 (m, 4H), 0.27 (s, 6H).

## Experimenteller Teil

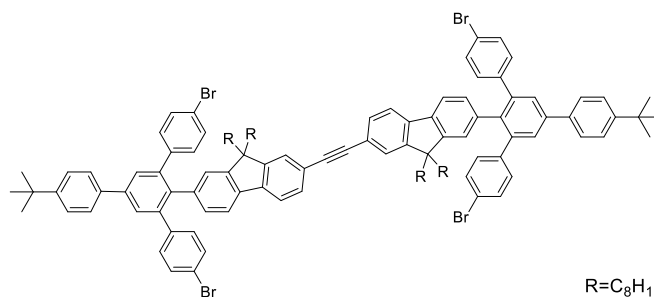
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

151.6, 151.5, 151.1, 142.1, 142.0, 141.4, 140.8, 139.2, 139.1, 138.6, 137.6, 132.2, 131.5, 131.3, 131.0, 128.7, 127.2, 126.9, 126.7, 126.5, 121.5, 121.2, 120.3, 120.1, 119.9, 107.8, 92.5, 40.7, 35.1, 32.5, 31.6, 30.6, 30.0, 30.0, 27.5, 24.3, 23.2, 21.2, 21.0, 16.3, 14.4, -1.5.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

1057.402 (100) [M]<sup>+</sup>.

37



In einem Schlenkkolben wurden **36** (208.7 mg, 197.2  $\mu$ mol, 1.00 Äq), **35** (259.2 mg, 251.1  $\mu$ mol, 1.27 Äq) und CuI (3.4 mg, 17.9  $\mu$ mol, 0.09 Äq) in trockenem THF (10 mL) und Piperidin (20 mL) gelöst und 30 min mit Argon gespült. Anschließend wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (6.8 mg, 5.88  $\mu$ mol, 0.03 Äq) und im Anschluss Bu<sub>4</sub>NF (1M in THF, 0.500 mL, 500  $\mu$ mol, 2.54 Äq) zugegeben und das Gemisch 18 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit EE und Salzsäure (10 %) aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit EE extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser, EDTA-Lösung (0.1 M), Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM: Cy = 1:19, R<sub>f</sub> = 0.19) wurde das Produkt als blassgelber amorpher Feststoff in 45 % Ausbeute (163.8 mg, 89.03  $\mu$ mol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>116</sub>H<sub>126</sub>Br<sub>4</sub>

**Molare Masse :** 1839.66 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

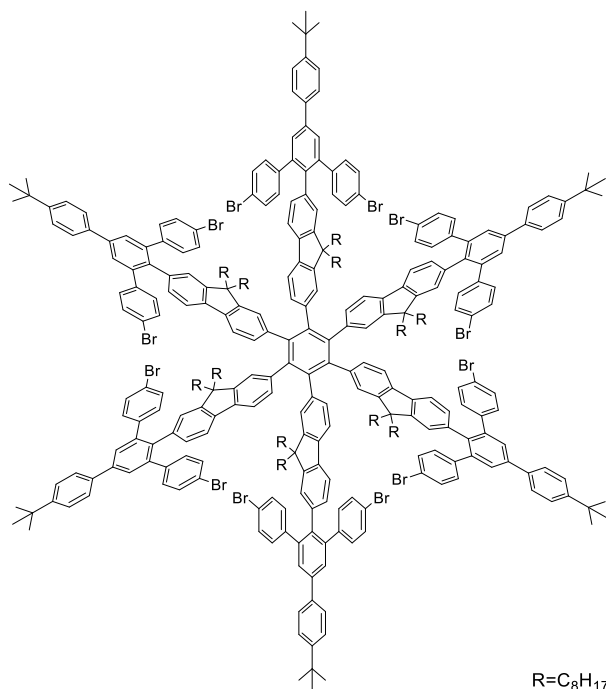
7.68 (s, 4H), 7.66 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.62 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 7.53 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.51-7.49 (m, 4H), 7.43 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 7.30 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.09 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 6.95 (d, 2H, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz), 6.87 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz), 1.89-1.70 (m, 8H), 1.38 (s, 18H), 1.26-1.03 (m, 40H), 0.85 (t, 12H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 0.48-0.30 (m, 8H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

151.6, 151.6, 151.1, 142.0, 141.6, 141.5, 140.8, 139.4, 139.0, 138.7, 137.7, 132.2, 132.2, 131.4, 131.3, 131.0, 131.0, 128.7, 127.3, 126.9, 126.5, 126.4, 122.2, 121.2, 120.3, 119.9, 91.1, 40.8, 35.1, 32.5, 31.7, 30.7, 30.1, 30.0, 27.5, 24.3, 23.3, 14.5.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

1839.643 (100) [M]<sup>+</sup>.



In einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Passivkühler wurde **37** (163.8 mg, 89.03  $\mu$ mol, 1.00 Äq) in Toluol (25 mL) gelöst und 30 min mit Argon gespült. Anschließend wurde Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (7.2 mg, 21.06  $\mu$ mol, 0.24 Äq) zugegeben und das Gemisch 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Katalysator mittels Filtrationssäulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) abgetrennt. Nach Aufreinigung mittels rezyklisierender GPC wurde **38** aus MeOH ausgefällt und abfiltriert und in 31 % Ausbeute (50.8 mg, 9.07  $\mu$ mol) als blaugelber glasartiger Feststoff erhalten.

**Summenformel:** C<sub>348</sub>H<sub>378</sub>Br<sub>12</sub>

**Molare Masse :** 5519.70 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm]

7.62-7.59 (m, 24H), 7.49 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.23 (d, 24H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.16 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 7.02 (d, 24H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 6.97-6.91 (m, 12H), 6.84-6.83 (m, 6H), 6.74 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz), 6.67 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 1.66-1.56 (m, 12H), 1.51-1.46 (m, 12H), 1.35 (s, 54H), 1.32-1.29 (m, 24H), 1.15-1.03 (m, 48H), 0.96-0.78 (m, 84H), 0.19-0.04 (m, 24H).

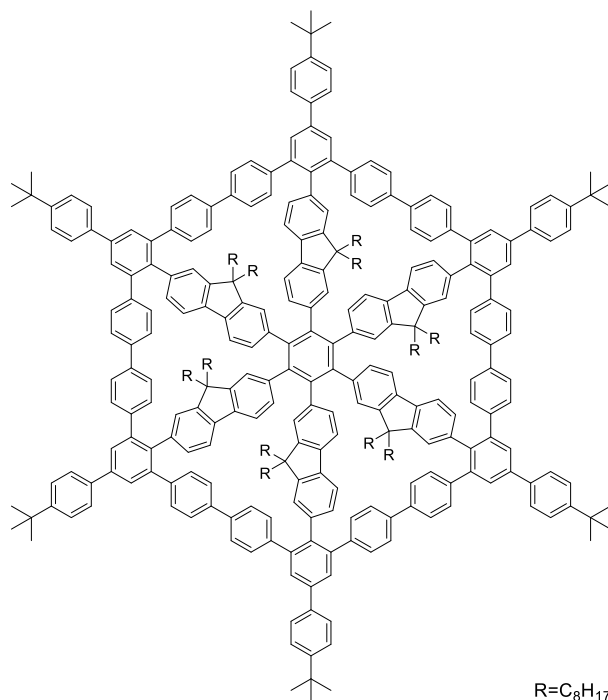
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

151.5, 150.9, 150.2, 142.0, 141.6, 141.6, 140.5, 140.2, 139.8, 138.6, 138.5, 137.8, 137.7, 136.4, 132.1, 131.4, 129.0, 127.2, 126.5, 126.0, 121.2, 68.3, 40.7, 35.0, 34.7, 32.7, 31.6, 31.0, 30.7, 30.7, 30.3, 29.8, 27.5, 26.2, 23.8, 23.6, 21.4, 14.7, 14.6.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

5519.017 (100) [M]<sup>+</sup>.

## 39



**38** (50.8 mg, 9.07  $\mu\text{mol}$ ) wurde gleichmäßig auf sieben Mikrowellenröhrchen verteilt und anschließend wurden in einer Glovebox unter Argon Ni(COD)<sub>2</sub> (je 8.0 mg, 29  $\mu\text{mol}$ ) und BiPy (je 4.0 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben. Unter Lichtausschluss wurde ein Lösungsmittelgemisch aus THF und COD (32:1, je 8 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch sofort in der Mikrowelle 12 min bei 300 W auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Katalysator mittels Filtrationssäulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) abgetrennt. Nach Aufreinigung mittels rezyklisierender GPC wurde das **39** aus MeOH ausgefällt und abfiltriert und als blassgelber Feststoff in 71 % Ausbeute (29.41 mg, 6.45  $\mu\text{mol}$ ) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>348</sub>H<sub>378</sub>

**Molare Masse :** 4560.85 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm]

7.71 (s, 12H), 7.68 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 7.51 (d, 12H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 7.16-7.13 (m, 36H), 7.04 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 6.98 (dd, 6H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz), 6.96-6.94 (m, 18H), 6.74 (d, 6H, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz), 6.66 (d, 6H, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz), 6.64 (dd, 6H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz), 1.37 (s, 54H), 1.33-1.28 (m, 48H), 1.20-1.03 (m, 48H), 0.93-0.80 (m, 84H).

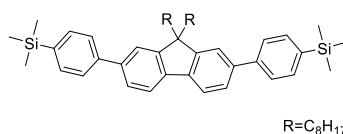
**<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

152.0, 151.3, 150.3, 149.5, 143.1, 141.8, 140.9, 140.8, 140.2, 139.5, 138.8, 138.7, 138.5, 138.1, 136.4, 130.5, 128.9, 127.3, 126.9, 126.5, 126.2, 126.0, 125.2, 119.2, 118.2, 40.5, 35.0, 34.7, 32.8, 31.7, 30.9, 30.9, 30.6, 30.3, 29.6, 23.6, 23.1, 21.4, 14.6, 14.6.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

4559.967 (100) [M]<sup>+</sup>.

## 40



In einem Schlenk Kolben wurden **30** (3.699 g, 6.744 mmol, 1.00 Äq), 4-Trimethylsilylphenylboronsäure (2.650 g, 13.65 mmol, 2.02 Äq) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.012 g, 36.27 mmol, 5.38 Äq) vorgelegt, in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol (30 mL) und Ethanol (24 mL) gelöst und eine Stunde mit Argon gespült. Im Anschluss wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.212 g, 0.184 mmol, 0.03 Äq) zugegeben und das Reaktionsgemisch 18 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM und Salzsäure (10 %) aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser und einmal mit Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cy, R<sub>f</sub> = 0.37) wurde das Produkt als farbloser Feststoff in 61 % Ausbeute (2.817 g, 4.099 mmol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>47</sub>H<sub>66</sub>Si<sub>2</sub>

**Molare Masse:** 687.2 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] =

7.80 (d, 2H, <sup>3</sup>J=8.6 Hz), 7.68 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.2), 7.64 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8.1 Hz), 7.64-7.61 (m, 4H), 2.09-2.03 (m, 4H), 1.20-1.05 (m, 20H), 0.79 (t, 6H, <sup>3</sup>J=7.3 Hz), 0.75-0.68 (m, 4H), 0.32 (s, 18H).

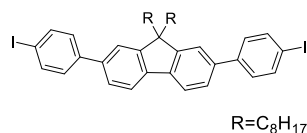
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ [ppm] =

152.4, 142.4, 140.7, 140.6, 139.8, 134.4, 126.9, 126.5, 122.2, 120.5, 32.3, 30.5, 29.8, 29.8, 24.4, 23.2, 14.4, -0.9.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

686.47 (100) [M]<sup>+</sup>.

## 41



In einem ausgeheizten Schlenk Kolben wurde unter Argonatmosphäre **40** (2.817 g, 4.099 mmol, 1.00 Äq) in trockenem Dichlormethan (100 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde Iodmonochlorid (0.42 mL, 8.382 mmol, 2.05 Äq) zugetropft und das Gemisch 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von NaHSO<sub>3</sub>-Lösung (10 %) bis zur Entfärbung beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel



## Experimenteller Teil

(Eluent: DCM: Cy = 1:5,  $R_f = 0.75$ ) wurde das Produkt als farbloser Feststoff in 99 % Ausbeute (1.101 g, 1.386 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{41}H_{48}I_2$

**Molare Masse:** 794.64 g/mol

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

7.82-7.78 (m, 6H), 7.59-7.57 (m, 4H), 7.44 (d, 4H,  $^3J = 8.5$ ), 2.08-2.03 (m, 4H), 1.20-1.15 (m, 4H), 1.13-1.02 (m, 16H), 0.79 (t, 6H,  $^3J = 7.3$  Hz), 0.71-0.65 (m, 4H).

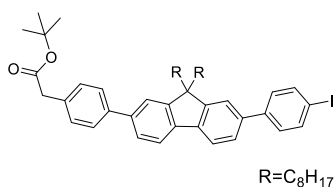
**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

152.5, 141.6, 141.0, 139.5, 138.4, 129.6, 126.4, 121.9, 120.8, 93.2, 56.0, 40.8, 32.3, 30.5, 29.7, 24.4, 23.2, 14.4.

**MS** (MALDI, 70 eV) m/z (%) =

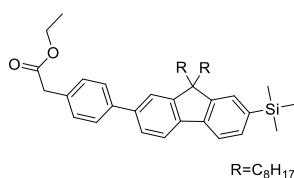
794.2 (100)  $[M]^+$ .

## 42



1 g Zinkstaub wurde 30 min in verdünnter Salzsäure gerührt, anschließend abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. In einem ausgeheizten Schlenk Kolben wurde dieser aktivierte Zinkstaub (0.282 g, 4.316 mmol, 0.99 Äq) unter Argonatmosphäre in trockenem THF (10 mL) suspendiert, 2-Bromessigsäure-*tert*-butylester (0.64 mL, 0.845 g, 4.331 mmol, 1.00 Äq) zugegeben und das Gemisch leicht erwärmt. Dabei löste sich unter Sieden das Zink auf. Zu dem Gemisch wurde eine Lösung von **41** (3.455 g, 4.348 mmol, 1.00 Äq) in trockenem THF (50 mL) sowie  $Pd_2(dba)_3$  (0.235 g, 0.257 mmol, 0.06 Äq) und  $PtBu_3$  (0.321 g, 1.587 mmol, 0.37 Äq) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gemisch in DCM und Salzsäure (10 %) aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser, einmal mit Salzsäure (10 %), Wasser und Brine gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Da eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel nicht möglich war, konnte kein sauberes Produkt erhalten werden.

## 43



## Experimenteller Teil

In einem Schlenkkolben wurden **31** (2.800 g, 5.169 mmol, 1.00 Äq), Methyl 2-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]acetat (1.875 g, 6.788 mmol, 1.31 Äq) und  $K_2CO_3$  (2.082 g, 15.06 mmol, 2.10 Äq) vorgelegt, in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol (20 mL) und Ethanol (15 mL) gelöst und eine Stunde mit Argon gespült. Im Anschluss wurde  $Pd(PPh_3)_4$  (0.142 g, 0.123 mmol, 0.02 Äq) zugegeben und das Reaktionsgemisch 18 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittelgemisch unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan und Salzsäure (10 %) aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser und einmal mit Brine gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cy,  $R_f = 0.37$ ) wurde das Produkt als farbloser Feststoff in 71 % Ausbeute (2.300 g, 3.680 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{42}H_{60}O_2Si$

**Molare Masse:** 625,03 g/mol

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

7.77 (d, 1H,  $^3J = 8.5$  Hz), 7.72 (d, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz), 7.64 (d, 2H,  $^3J = 8.2$  Hz), 7.60-7.57 (m, 2H), 7.53-7.50 (m, 2H), 7.38 (d, 2H,  $^3J = 8.2$  Hz), 4.16 (q, 2H,  $^3J = 7.2$  Hz), 3.67 (s, 2H), 2.02 (t, 4H,  $^3J = 8.4$  Hz), 1.27 (t, 3H,  $^3J = 7.2$  Hz), 1.23-1.17 (m, 4H), 1.14-1.04 (m, 16H), 0.81 (t, 6H,  $^3J = 7.3$  Hz), 0.71-0.63 (m, 4H), 0.32 (s, 9H).

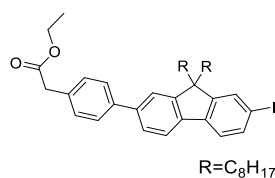
**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

172.0, 152.3, 150.7, 141.9, 141.0, 140.9, 140.3, 139.8, 134.0, 132.4, 130.3, 130.3, 128.3, 127.8, 127.7, 126.3, 122.2, 122.2, 120.6, 119.5, 61.4, 41.5, 41.2, 40.7, 32.3, 30.5, 29.7, 29.7, 27.5, 24.4, 23.2, 14.6, 14.4, -0.6.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

624.441 (100)  $[M]^+$ .

## 44



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde unter Argonatmosphäre **43** (2.300 g, 3.680 mmol, 1.00 Äq) in trockenem DCM (50 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde Iodmonochlorid (0.20 mL, 3.991 mmol, 1.09 Äq) zugetropft und das Gemisch 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von  $NaHSO_3$ -Lösung (10 %) bis zur Entfärbung beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent:

## Experimenteller Teil

DCM: Cy = 1:5,  $R_f = 0.75$ ) wurde das Produkt als farbloser amorpher Feststoff in 99 % Ausbeute (2.467 g, 3.635 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{39}H_{51}IO_2$

**Molare Masse:** 678,74 g/mol

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

7.75 (d, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz), 7.72 (d, 1H,  $^4J = 1.4$  Hz), 7.68 (dd, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz), 7.64 (d, 2H,  $^3J = 8.2$  Hz), 7.59 (dd, 2H,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz), 7.57 (d, 1H,  $^4J = 1.2$  Hz), 7.50 (d, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz), 7.38 (d, 2H,  $^3J = 8.2$  Hz), 4.16 (q, 2H,  $^3J = 7.2$  Hz), 3.67 (s, 2H), 2.06-1.92 (m, 4H), 1.27 (t, 3H,  $^3J = 7.2$  Hz), 1.24-1.17 (m, 4H), 1.16-1.04 (m, 16H), 0.81 (t, 6H,  $^3J = 7.3$  Hz), 0.68-0.60 (m, 4H).

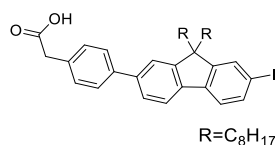
**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

172.0, 154.1, 151.5, 141.1, 140.8, 140.7, 140.0, 136.4, 134.2, 132.8, 130.3, 130.3, 127.8, 127.7, 126.5, 122.0, 122.0, 122.0, 120.6, 93.0, 61.4, 56.1, 54.4, 54.2, 54.0, 53.8, 53.6, 41.5, 40.8, 32.3, 30.5, 29.8, 29.7, 27.5, 24.3, 23.2, 14.6, 14.4.

**MS** (EI, 70 eV) m/z (%) =

678.2 (100)  $[M]^+$ , 664.1 (20)  $[M-CH_3]^+$ .

## 45



In einem Rundkolben wurden **44** (2.467 g, 3.635 mmol, 1.00 Äq) und  $LiOH \cdot H_2O$  (2.073 g, 49.41 mmol, 13.6 Äq) in THF (BHT-frei, 50 mL) und Wasser (10 mL) gelöst und 2 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gemisch mit DCM und 10 % Salzsäure aufgenommen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: EE,  $R_f = 0.67$ ) wurde das Produkt als blass ockerfarbener amorpher Feststoff in 97 % Ausbeute (2.283 g, 3.509 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{37}H_{47}IO_2$

**Molare Masse:** 650,69 g/mol

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

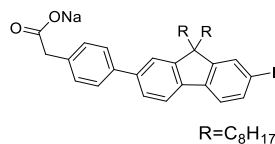
7.75 (d, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz), 7.72 (d, 1H,  $^4J = 1.4$  Hz), 7.68 (dd, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz), 7.64 (d, 2H,  $^3J = 8.2$  Hz), 7.59 (dd, 2H,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz), 7.56 (d, 1H,  $^4J = 1.2$  Hz), 7.49 (d, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz), 7.39 (d, 2H,  $^3J = 8.2$  Hz), 3.73 (s, 2H), 2.01-1.92 (m, 4H), 1.20-1.02 (m, 20H), 0.81 (t, 6H,  $^3J = 7.3$  Hz), 0.66-0.60 (m, 4H).

## Experimenteller Teil

**MS** (EI, 70 eV)  $m/z$  (%) =

650.2 (100)  $[M]^+$ , 537.1 (15)  $[M-I]^+$ , 516.2 (10)  $[M-C_9H_8O_2]^+$ .

**46**



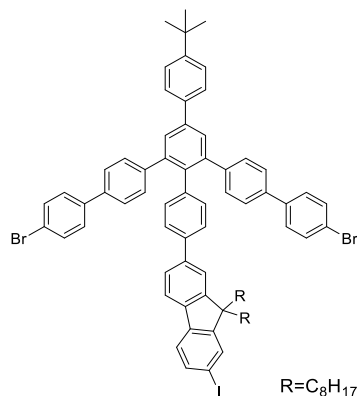
In einem Rundkolben wurde **45** (2.283 g, 3.509 mmol, 1.00 Äq) in 50 mL Methanol suspendiert und mit Natriummethanolat (5.4 M in MeOH, 0.67 mL, 3.618 mmol, 1.03 Äq) 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als hellbrauner amorpher Feststoff in quantitativer Ausbeute (2.360 g, 3.509 mmol) erhalten.

**Summenformel:**  $C_{37}H_{46}INaO_2$

**Molare Masse:** 672,67 g/mol

Aufgrund der Ähnlichkeit von **45** und **46** wurde das Produkt nicht durch NMR- und Massenspektren charakterisiert.

**47**



In einem Rundkolben wurden **46** (1.143 g, 1.700 mmol, 1.00 Äq), **PK-006V1** (1.994 g, 2.616 mmol, 1.54 Äq) und Benzoesäureanhydrid (4.727 g, 20.89 mmol, 12.3 Äq) vorgelegt und 4 h bei 150 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde ein Großteil des Anhydrids sowie übriges Pyryliumsalz mittels Filtersäule an Kieselgel (Eluent: DCM) abgetrennt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cy:DCM = 9:1,  $R_f$  = 0.27) wurde das saubere Produkt als blassgelber amorpher Feststoff in 26 % Ausbeute (0.567 g, 0.449 mmol) erhalten.

Pyryliumsalz **PK-006V1** wurde von *P. Krämer* im Rahmen seiner Masterarbeit synthetisiert.<sup>[47]</sup>

**Summenformel:**  $C_{75}H_{75}BrI$

**Molare Masse:** 1263.14 g/mol

## Experimenteller Teil

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

7.74 (s, 2H), 7.71-7.64 (m, 6H), 7.55-7.51 (m, 8H), 7.48-7.45 (m, 8H, <sup>3</sup>J = 8.5), 7.42 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.30 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.09 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 1.96-1.92 (m, 4H), 1.38 (s, 9H), 1.20-1.15 (m, 4H), 1.10-1.00 (m, 16H), 0.80 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 0.60-0.55 (m, 4H).

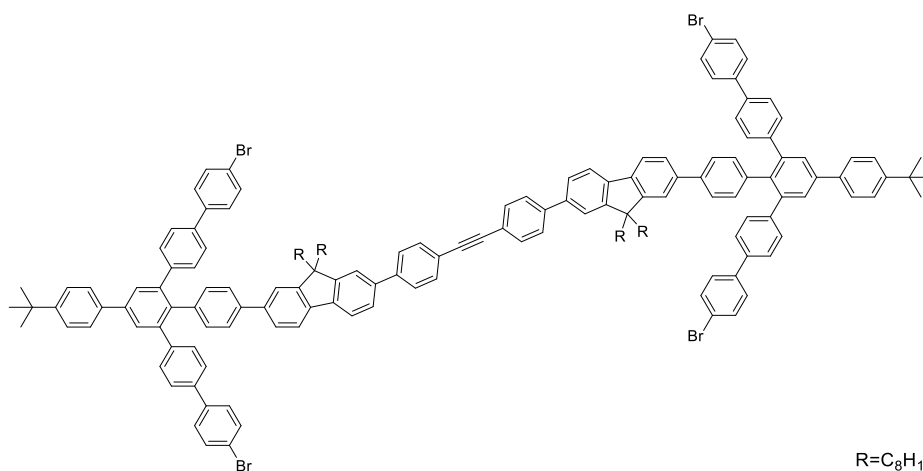
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

154.0, 151.5, 151.5, 142.6, 142.2, 141.0, 140.7, 140.5, 140.0, 140.0, 139.4, 139.1, 138.3, 137.9, 137.8, 136.4, 132.8, 132.7, 132.4, 131.2, 129.1, 128.9, 128.4, 127.3, 126.7, 126.5, 126.5, 126.4, 122.0, 122.0, 121.5, 120.6, 92.9, 40.7, 35.1, 32.3, 31.7, 30.4, 29.7, 29.7, 27.5, 24.3, 23.2, 14.4.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

1262.329 (100) [M]<sup>+</sup>.

48



In einem Schlenkcolben wurden **47** (479.0 mg, 3.792  $\mu$ mol, 2.01  $\ddot{A}$ q), 1,2-bis(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethin (81.0 mg, 188.3  $\mu$ mol, 1.00  $\ddot{A}$ q) und Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (400.0 mg, 1228  $\mu$ mol, 6.52  $\ddot{A}$ q) in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol (7.5 mL) und Wasser (0.2 mL) gelöst und eine Stunde mit Argon gespült. Anschließend wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (15.5 mg, 13.4  $\mu$ mol, 0.07  $\ddot{A}$ q) zugegeben und das Gemisch 5 d bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gemisch mit DCM und Salzsäure (10 %) aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cy:DCM = 3:1) und rezyklisierender GPC wurde das Produkt als blass ockerfarbener amorpher Feststoff in 47 % Ausbeute (214.9 mg, 87.8  $\mu$ mol) erhalten.

**Summenformel:** C<sub>164</sub>H<sub>158</sub>Br<sub>4</sub>

**Molare Masse:** 2448.68 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] =

7.78 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 7.75 (s, 4H), 7.75-7.70 (m, 10H), 7.67 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.64-7.62 (m, 4H), 7.58 (d, 2H, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz), 7.55-7.53 (m, 14H), 7.49-7.47 (m, 16H), 7.45 (d, 4H,

## Experimenteller Teil

$^3J = 8.2$  Hz), 7.32 (d, 8H,  $^3J = 8.3$  Hz), 7.10 (d, 4H,  $^3J = 8.1$  Hz), 2.07-1.99 (m, 8H), 1.39 (s, 18H), 1.19-1.14 (m, 8H), 1.12-1.03 (m, 32H), 0.79 (t, 12H,  $^3J = 7.3$  Hz), 0.68-0.64 (m, 8H).

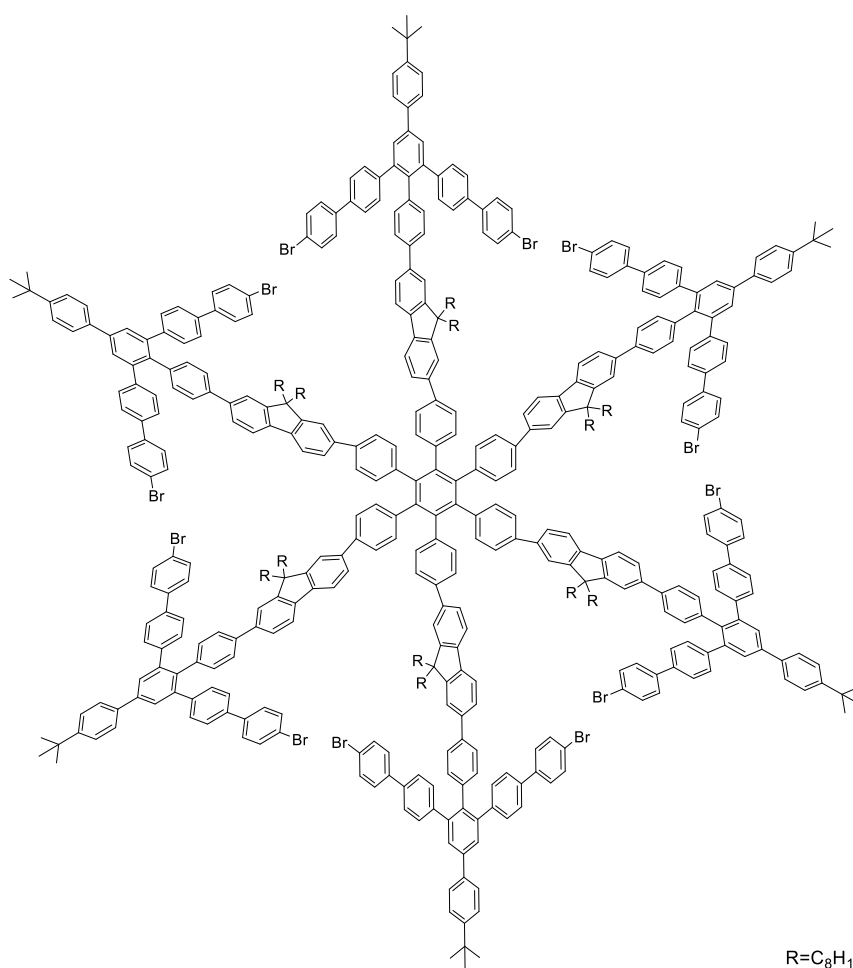
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

152.4, 152.4, 151.5, 142.7, 142.2, 142.0, 141.1, 140.7, 140.6, 140.0, 140.0, 139.6, 139.5, 138.3, 138.0, 137.8, 132.8, 132.5, 132.4, 131.2, 129.1, 128.9, 127.6, 127.3, 126.7, 126.5, 126.5, 126.5, 126.3, 126.0, 122.5, 122.0, 121.9, 121.6, 120.6, 120.6, 90.6, 55.9, 40.9, 35.1, 32.3, 31.7, 30.7, 30.5, 29.7, 24.4, 23.2, 14.4.

**MS** (MALDI-pos, DCTB)  $m/z$  (%) =

2448.914 (100)  $[\text{M}]^{++}$ .

49



In einem ausgeheizten Schlenkcolben mit Passivkühler wurde **48** (194.9 mg, 79.59  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}q$ ) in Toluol (25 mL) gelöst und 30 min mit Argon gespült. Anschließend wurde  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (7.2 mg, 21.06  $\mu\text{mol}$ , 0.27  $\text{\AA}q$ ) zugegeben und das Gemisch 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Katalysator mittels Filtrationssäulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) abgetrennt. Nach Aufreinigung mittels rezyklisierender GPC wurde **49** in 64 % Ausbeute (123.9 mg, 16.86  $\mu\text{mol}$ ) als blassgelber glasartiger Feststoff erhalten.

## Experimenteller Teil

**Summenformel:**  $C_{492}H_{474}Br_{12}$

**Molare Masse :** 7346.05 g/mol

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm]

7.74 (s, 12H), 7.69 (d, 12H,  $^3J = 8.4$  Hz), 7.66-7.62 (m, 12H), 7.53-7.45 (m, 102 H), 7.43-7.38 (m, 18H), 7.33-7.29 (m, 36H), 7.12-7.06 (m, 24H), 2.00-1.89 (m, 24H), 1.37 (s, 54H), 1.14-1.08 (m, 24H), 1.05-0.95 (m, 96H), 0.74 (t, 36H,  $^3J = 7.3$  Hz), 0.62-0.53 (m, 24H).

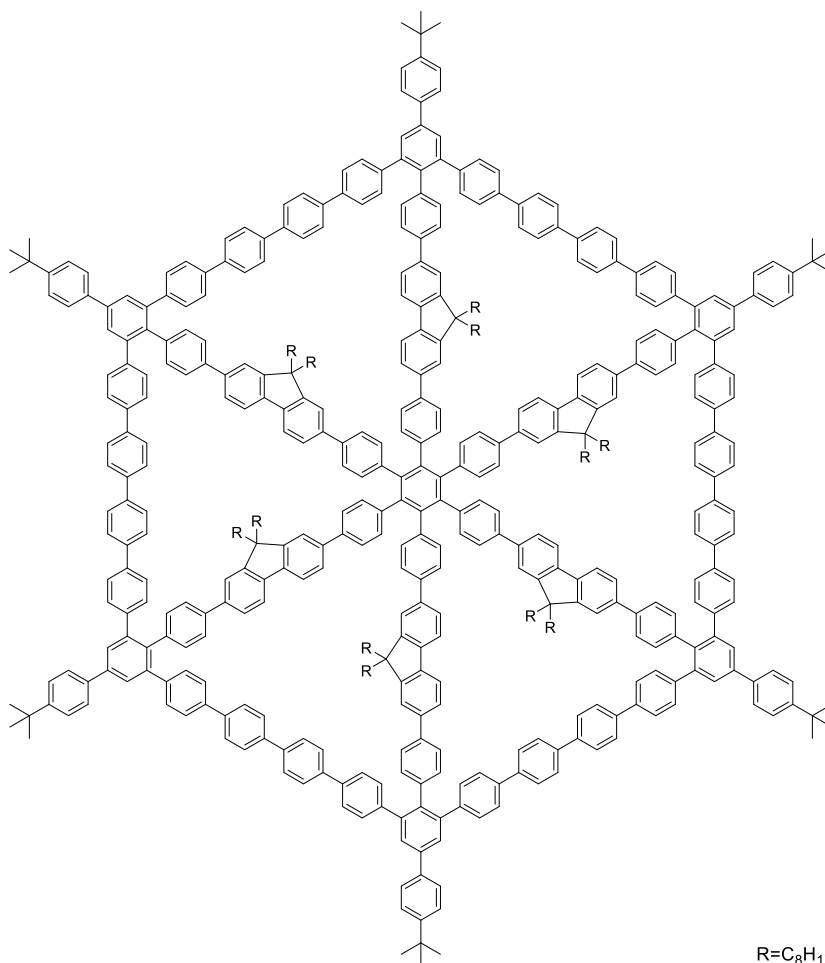
**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] =

152.2, 151.5, 142.6, 142.2, 141.0, 140.7, 140.6, 140.5, 140.4, 140.1, 140.0, 139.7, 139.5, 139.1, 138.9, 138.3, 138.0, 137.8, 136.4, 132.8, 132.7, 132.4, 132.4, 131.1, 129.1, 129.0, 128.9, 127.3, 126.7, 126.5, 126.4, 121.9, 121.5, 120.4, 55.9, 51.0, 40.9, 35.1, 32.3, 31.6, 30.6, 30.5, 29.7, 29.7, 24.3, 23.2, 14.5.

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

7345.703 (100)  $[M]^+$ .

## 50



**49** (123.88 mg, 16.864  $\mu$ mol, 1.00  $\text{\AA}$ q) wurde gleichmäßig auf sieben Mikrowellenröhrchen verteilt und anschließend wurden in einer Glovebox unter Argon  $Ni(COD)_2$  (je 8.0 mg, 29  $\mu$ mol) und BiPy (je 4.0 mg, 25  $\mu$ mol) zugegeben. Unter Lichtausschluss wurde ein Lösungsmittelgemisch aus THF und

## Experimenteller Teil

COD (32:1, je 8 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch sofort in der Mikrowelle 12 min bei 300 W und 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Katalysator mittels Filtrationssäulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) abgetrennt. Das Kieselgel wurde dreimal in 400 mL Toluol zum Sieden erhitzt und heiß abfiltriert. Nach entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene Rohprodukt mittels rezyklisierender GPC aufgereinigt. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnten nur nachweisbare Mengen an **50** erhalten werden.

**Summenformel:**  $C_{492}H_{474}$

**Molare Masse :** 6387.20 g/mol

**MS** (MALDI-pos, DCTB) m/z (%) =

6386.7 (100)  $[M]^{+}$ .

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein NMR-Spektrum gemessen werden.



## 9. Literaturverzeichnis

- [1] W. H. Bragg, L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1913**, *89*, 277–291.
- [2] W. H. Bragg, L. Bragg, *Nature* **1913**, *91*, 557.
- [3] C. Heinisch, E. Dreisigacker, *Phys. Bl.* **1990**, *46*, 363.
- [4] R. Hoffmann, A. A. Kabanov, A. A. Golov, D. M. Proserpio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10962–10976.
- [5] M. Choucair, P. Thordarson, J. A. Stride, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 30–33.
- [6] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- [7] A. W. Hull., *Phys. Rev.* **1917**, *10*, 661–696.
- [8] Mitsutaka Fujita, Riichiro Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus.
- [9] J. Nelson, *Materials Today* **2011**, *14*, 462–470.
- [10] A. Hirsch, *Nature Mater* **2010**, *9*, 868–871.
- [11] S. W. Cranford, D. B. Brommer, M. J. Buehler, *Nanoscale* **2012**, *4*, 7797–7809.
- [12] M. M. Haley, S. C. Brand, J. J. Pak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 836–838.
- [13] C. A. Johnson, Y. Lu, M. M. Haley, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3725–3728.
- [14] K. Tahara, T. Yoshimura, M. Sonoda, Y. Tobe, R. V. Williams, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1437–1442.
- [15] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [16] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342–348.
- [17] R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177–3195.
- [18] G. Brizius, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2829–2831.
- [19] D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 86804.
- [20] Q. Peng, A. K. Dearden, J. Crean, L. Han, S. Liu, X. Wen, S. De, *Nanotechnol. Sci. Appl.* **2014**, *7*, 1–29.
- [21] K. Cocq, N. Saffon-Merceron, Y. Coppel, C. Poidevin, V. Maraval, R. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15133–15136.
- [22] C. Sterzenbach, T. J. Keller, D. Kraus, J. M. Lupton, S.-S. Jester, S. Höger, *Org. Chem. Front.* **2021**.
- [23] Y. Liu, A. Narita, J. Teyssandier, M. Wagner, S. de Feyter, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15539–15542.
- [24] A. Idelson, C. Sterzenbach, S.-S. Jester, C. Tschierske, U. Baumeister, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4429–4434.
- [25] C. Sterzenbach, *Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* **2019**.
- [26] T. J. Keller, C. Sterzenbach, J. Bahr, T. L. Schneiders, M. Bursch, J. Kohn, T. Eder, J. M. Lupton, S. Grimme, S. Höger et al., *Chem. Sci.* **2021**.
- [27] L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472.

- [28] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [29] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132–145.
- [30] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558–1565.
- [31] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 101–105.
- [32] R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687–6699.
- [33] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [34] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 1–8.
- [35] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98–122.
- [36] L. Zhi, J. Wu, J. Li, M. Stepputat, U. Kolb, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1492–1496.
- [37] R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenböck, *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 2202–2209.
- [38] R. Weitzenböck, C. Seer, *Chem. Ber.* **1913**, *46*, 1994–2000.
- [39] F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15349–15366.
- [40] M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099–2109.
- [41] J. Wu, L. Gherghel, M. D. Watson, J. Li, Z. Wang, C. D. Simpson, U. Kolb, K. Müllen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7082–7089.
- [42] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216–4217.
- [43] V. Gold, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [44] Z. Liu, S. K. M. Nalluri, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2459–2478.
- [45] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [46] S. Höger, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2685–2698.
- [47] P. Krämer, *Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* **2020**.
- [48] H. A. Staab, K. Neunhoffer, *Synthesis* **1974**, *1974*, 424.
- [49] J. S. Moore, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 922–924.
- [50] C. Glaser, *Chem. Ber.* **1869**, *2*, 422–424.
- [51] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320–3321.
- [52] S. Höger, V. Enkelmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *34*, 2713–2716.
- [53] S. Höger, A.-D. Meckenstock, S. Müller, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2423–2434.
- [54] S. Höger, S. Rosselli, A.-D. Ramminger, V. Enkelmann, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4269–4272.
- [55] S. Höger, A.-D. Meckenstock, H. Pellen, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4556–4557.
- [56] R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 375–384.
- [57] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469–475.
- [58] N. Shabelina, *Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* **2010**.
- [59] S. T. Howard, I. A. Fallis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 2501–2506.

- [60] A. L. Casalnuovo, L. H. Pignolet, J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5957–5958.
- [61] C. L. Liotta, J. Berkner in *Encyclopedia of reagents for organic synthesis* (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, Chichester, **1995**.
- [62] M. Sonoda, Y. Yamaguchi, K. Tahara, K. Hirose, Y. Tobe, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11490–11494.
- [63] K. Tahara, S. Lei, W. Mamdouh, Y. Yamaguchi, T. Ichikawa, H. Uji-I, M. Sonoda, K. Hirose, F. C. de Schryver, S. de Feyter et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6666–6667.
- [64] Tobe, Nagano, Kawabata, Sonoda, Naemura, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3265–3268.
- [65] S. Kobayashi, Y. Yamaguchi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, K. Sugimoto, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1469–1472.
- [66] Y. Yamaguchi, Z. Yoshida, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5430–5440.
- [67] S.-S. Sun, A. J. Lees, *Organometallics* **2001**, *20*, 2353–2358.
- [68] N. Shabelina, S. Klyatskaya, V. Enkelmann, S. Höger, *Comptes Rendus Chimie* **2009**, *12*, 430–436.
- [69] T. Zimmermann, G. W. Fischer, *J. Prakt. Chem.* **1987**, *329*, 975–984.
- [70] T. Kudernac, N. Shabelina, W. Mamdouh, S. Höger, S. de Feyter, *Beilstein. J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 674–680.
- [71] S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11062–11065.
- [72] D. Mössinger, J. Hornung, S. Lei, S. de Feyter, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6802–6806.
- [73] D. Mössinger, D. Chaudhuri, T. Kudernac, S. Lei, S. de Feyter, J. M. Lupton, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1410–1423.
- [74] A. V. Aggarwal, S.-S. Jester, S. M. Taheri, S. Förster, S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4480–4495.
- [75] R. May, S.-S. Jester, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16732–16735.
- [76] S.-S. Jester, A. V. Aggarwal, D. Kalle, S. Höger, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2783–2788.
- [77] T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223–237.
- [78] T. Schneiders, *Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* **2017**.
- [79] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421–441.
- [80] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832–4887.
- [81] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel et al., *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4916–4973.
- [82] S. Höger, V. Enkelmann, K. Bonrad, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2355–2358.
- [83] S. Höger, V. Enkelmann, K. Bonrad, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2267–2270.

- [84] B. Liu, W.-L. Yu, Y.-H. Lai, W. Huang, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1984–1991.
- [85] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 629–631.
- [86] F. Huang, Y. Zhang, M. S. Liu, Y.-J. Cheng, A. K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3808–3815.
- [87] M. Kreyenschmidt, G. Klaerner, T. Fuhrer, J. Ashenurst, S. Karg, W. D. Chen, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1099–1103.
- [88] Q. Zhao, S.-J. Liu, W. Huang, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1580–1590.
- [89] M.-C. Hung, J.-L. Liao, S.-A. Chen, S.-H. Chen, A.-C. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14576–14577.
- [90] S. Gong, C. Yang, J. Qin, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4797–4807.
- [91] Y. Han, Z. Fei, M. Sun, Z. Bo, W.-Z. Liang, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1017–1023.
- [92] Y. Zou, J. Zou, T. Ye, H. Li, C. Yang, H. Wu, D. Ma, J. Qin, Y. Cao, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1781–1788.
- [93] Y. Zou, T. Ye, D. Ma, J. Qin, C. Yang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23485.
- [94] X. Yin, J. Miao, Y. Xiang, H. Wu, Y. Cao, C. Yang, *Macromol. Rapid. Commun.* **2015**, *36*, 1658–1663.
- [95] W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux, *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*, Springer, New York, NY, **1994**.
- [96] *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1954**, *56*, 170–176.
- [97] A.D. Bangham, R.W. Horne, *J. Mol. Biol.* **1964**, 660–668.
- [98] G. Sessa, G. Weissmann, *J. Lipid Res.* **1968**, *9*, 310–318.
- [99] D. W. Deamer, *FASEB journal : official publication of the Federation of American Societies for Experimental Biology* **2010**, *24*, 1308–1310.
- [100] B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter in *Molecular Biology of the Cell. 4th edition* (Hrsg.: B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter), Garland Science, **2002**.
- [101] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 495.
- [102] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007–1022.
- [103] Katharine B. Blodgett and Irving Langmuir, *Phys. Rev.* **1937**, 964–982.
- [104] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221–2295.
- [105] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848–1906.
- [106] J. A. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnæs, D. K. Schwartz, *Science* **1994**, *263*, 1726–1733.
- [107] L. M. Blinov, *Sov. Phys. Usp.* **1988**, *31*, 623–644.
- [108] J. B. Wittenberg, L. Isaacs in *Supramolecular Chemistry*.
- [109] R. P. Matthews, T. Welton, P. A. Hunt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3238–3253.

- [110] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478–3483.
- [111] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430–3434.
- [112] K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, D. G. Golovanov, S. Y. Ketkov, M. Y. Antipin, *J. Phys. Chem. A.* **2006**, *110*, 6545–6551.
- [113] C.-G. Dong, Q.-S. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10006–10007.
- [114] I. Larrosa, C. Somoza, A. Banquy, S. M. Goldup, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 146–149.
- [115] D. J. Sinclair, M. S. Sherburn, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3730–3733.
- [116] S. K. Weber, F. Galbrecht, U. Scherf, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4039–4041.
- [117] D. Schmitz, S. Höger, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3726–3729.
- [118] J. Rath, *Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* **2021**.
- [119] P. Krämer, *Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* **2020**.
- [120] G.-J. Wu, J. Guan, F.-S. Han, Y.-L. Zhao, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1589–1593.
- [121] C. Mahler, *Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* **2011**.
- [122] P. Krämer, *Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* **2018**.
- [123] B. M. Rosen, C. J. Wilson, D. A. Wilson, M. Peterca, M. R. Imam, V. Percec, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6275–6540.
- [124] S. Höger, K. Bonrad, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2243–2245.
- [125] G. Gaefke, S. Höger, *Synthesis* **2008**, *2008*, 2155–2157.
- [126] M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49–92.
- [127] T. Hama, S. Ge, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8250–8266.
- [128] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*.
- [129] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 7169–7192.
- [130] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [131] Mestrelab Research S.L., *MestReNova*, Mestrelab Research S.L.
- [132] M. Hempe, L. Schnellbacher, T. Wiesner, M. Reggelin, *Synthesis* **2017**, *28*, 4489–4499.
- [133] M. S. Maji, T. Pfeifer, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5872–5875.
- [134] X. He, L. Yin, Y. Li, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 6577–6586.
- [135] S. Ren, D. Zeng, H. Zhong, Y. Wang, S. Qian, Q. Fang, *J. Phys. Chem. B.* **2010**, *114*, 10374–10383.

## 10. Anhang

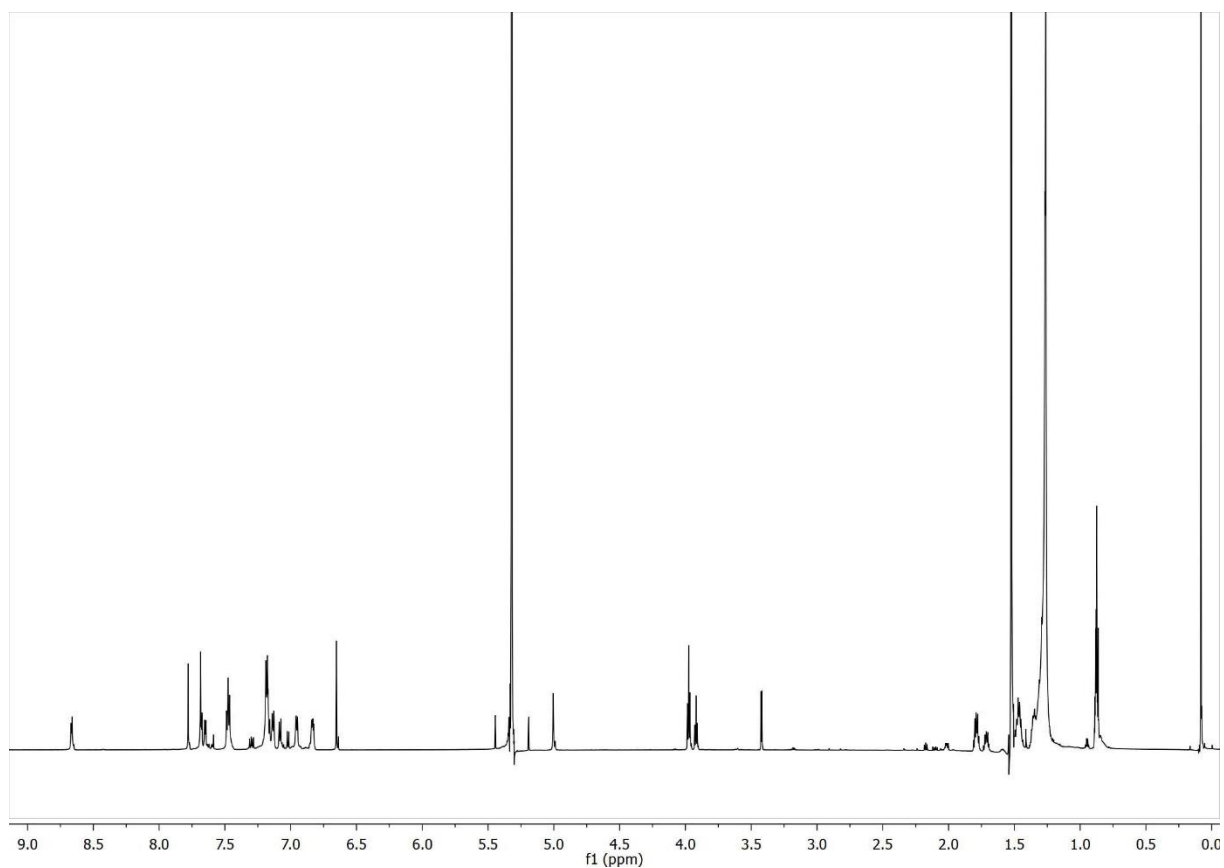


Abbildung A1: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von MSW **21a** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 298 K.

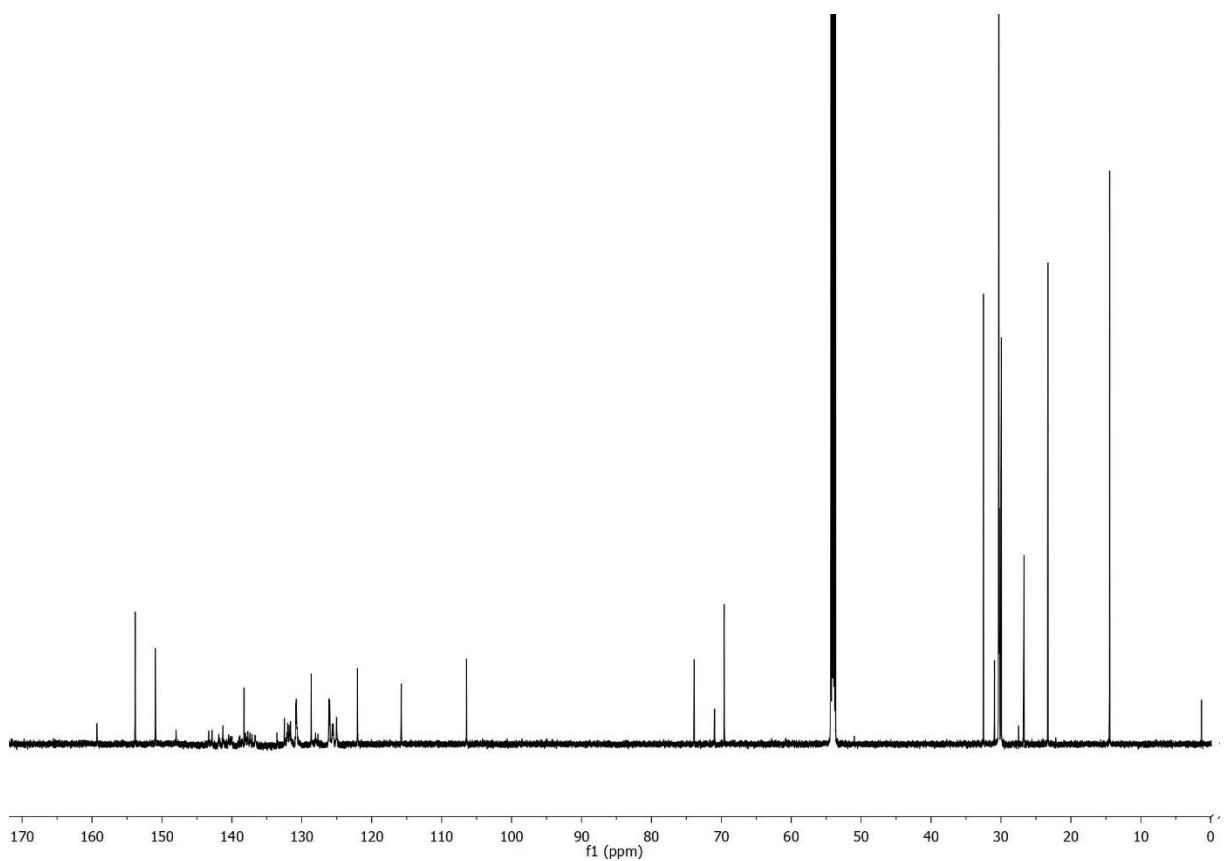
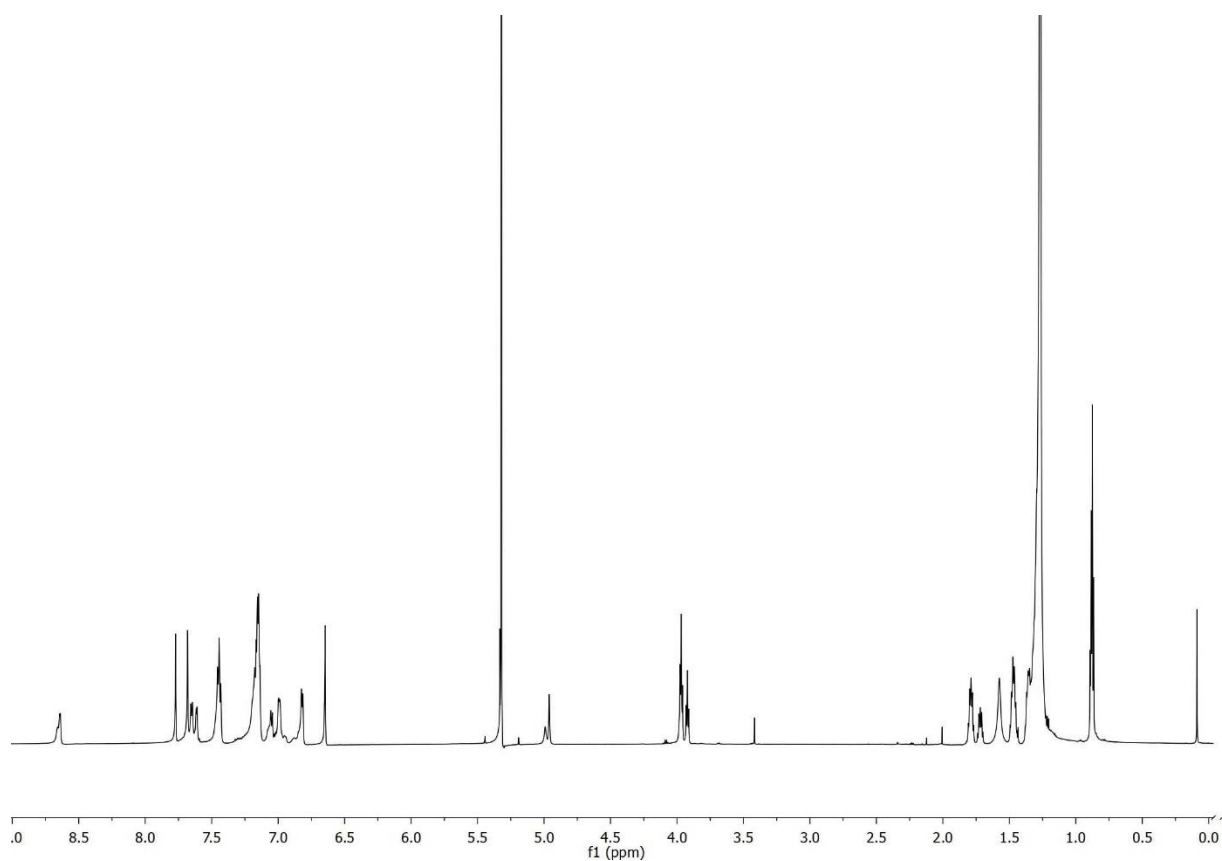
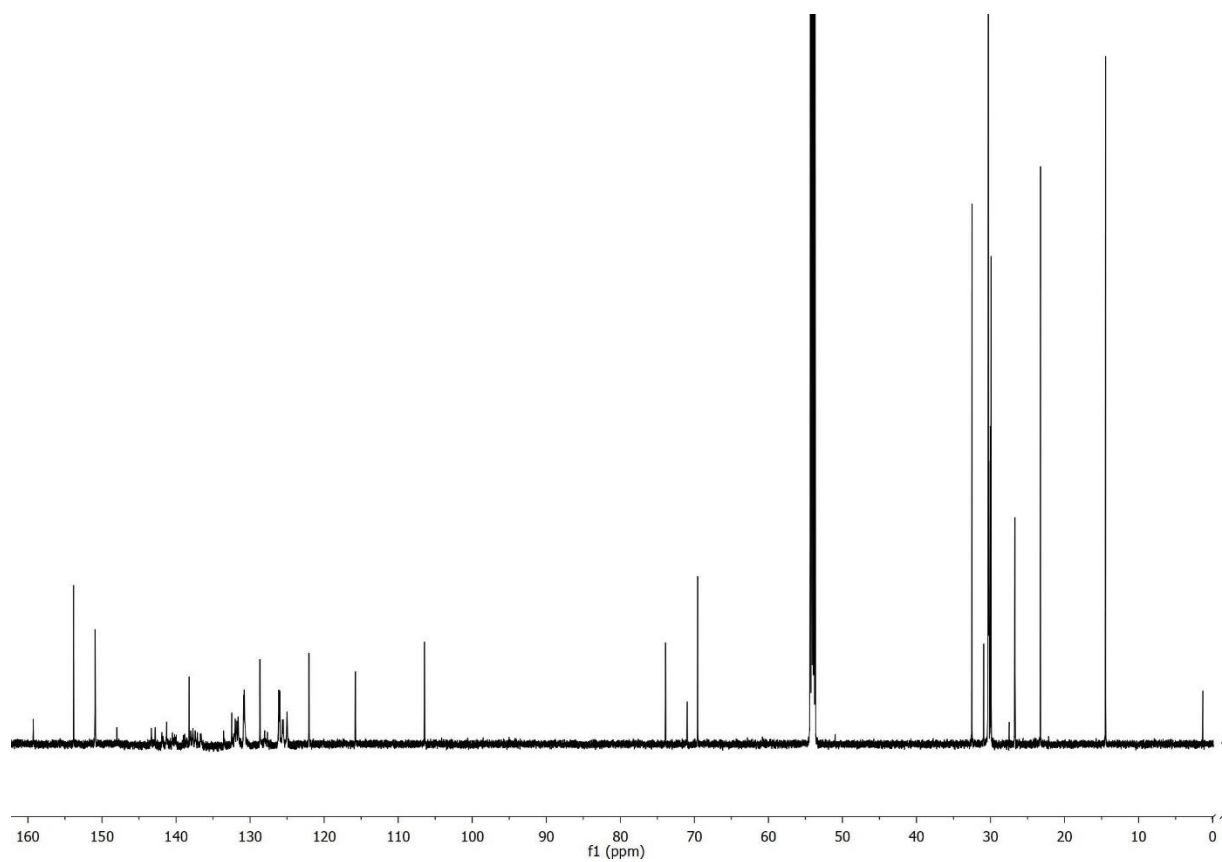


Abbildung A2: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von MSW **21a** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 298 K.

## Anhang



**Abbildung A3:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von MSW 21b in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 298 K.



**Abbildung A4:**  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von MSW 21b in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 298 K.

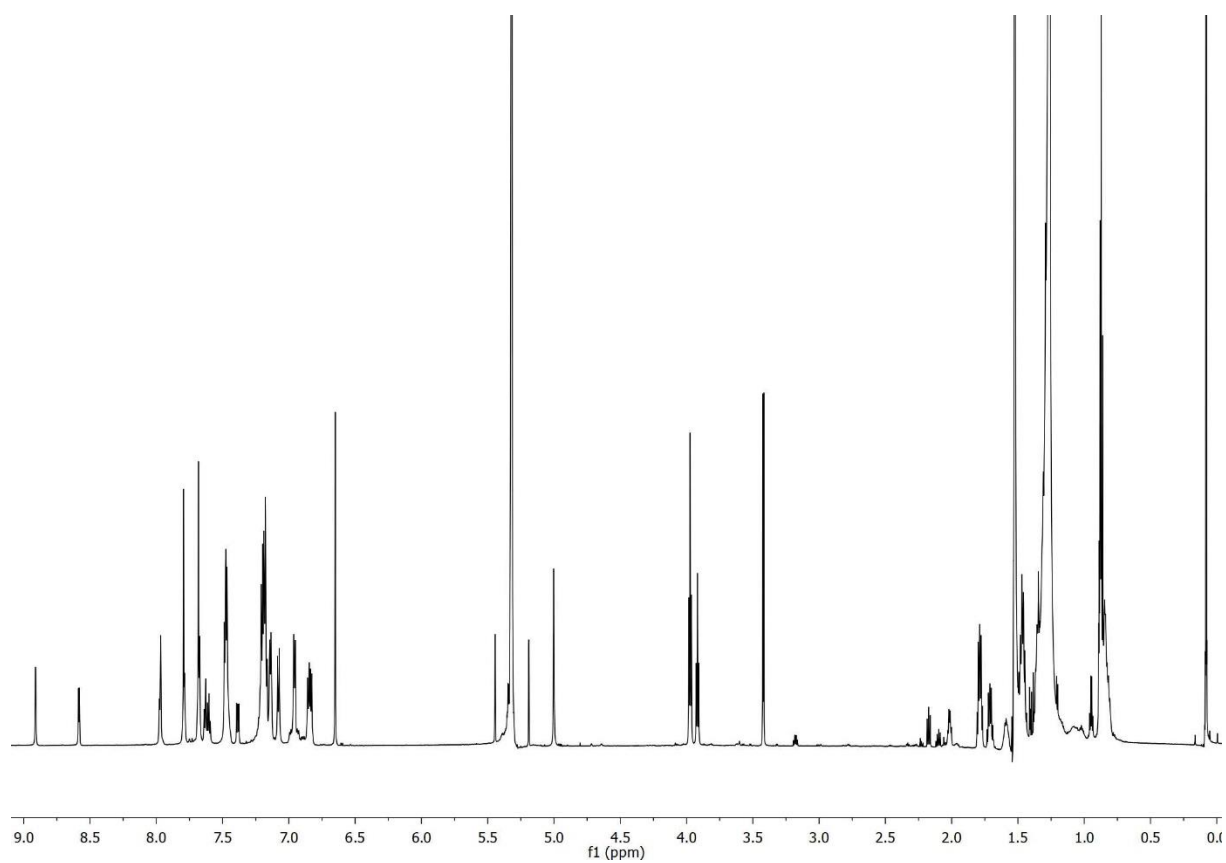


Abbildung A5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von MSW 22a in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 298 K.

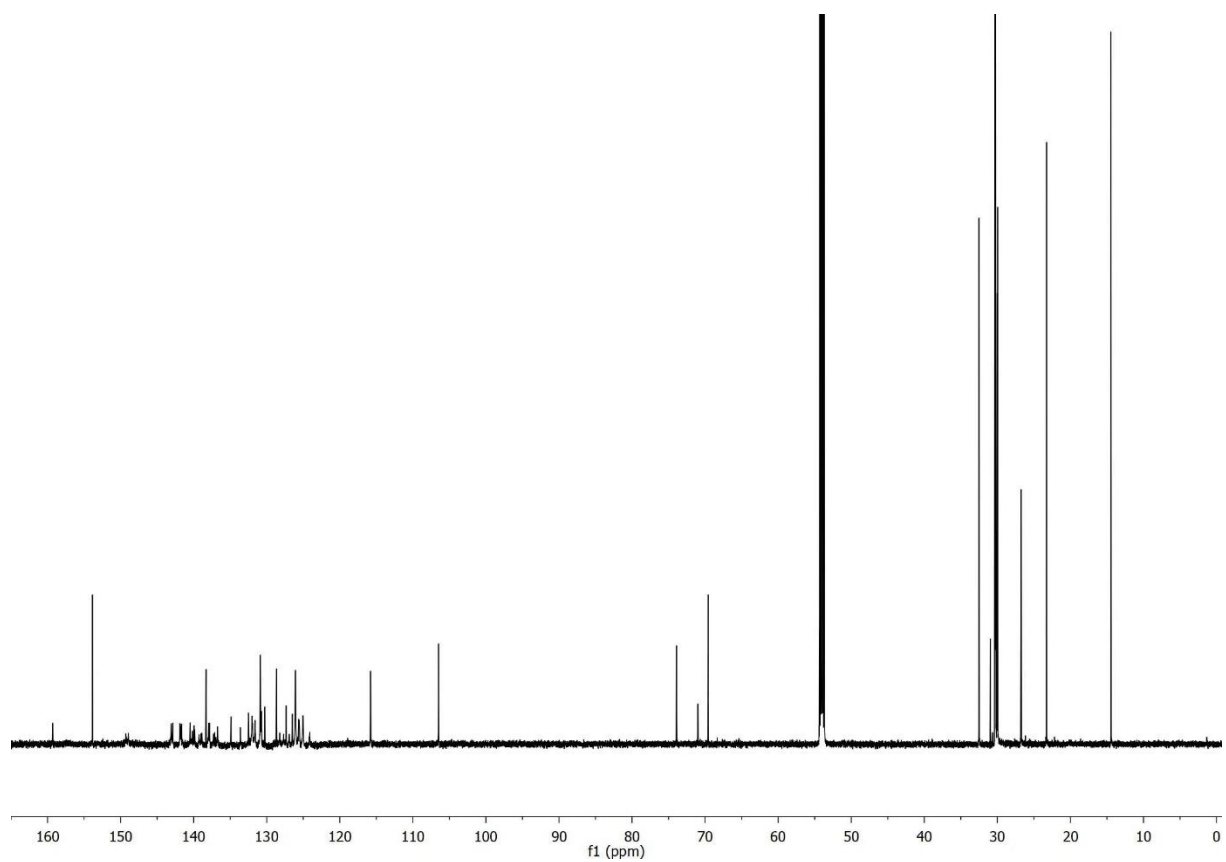
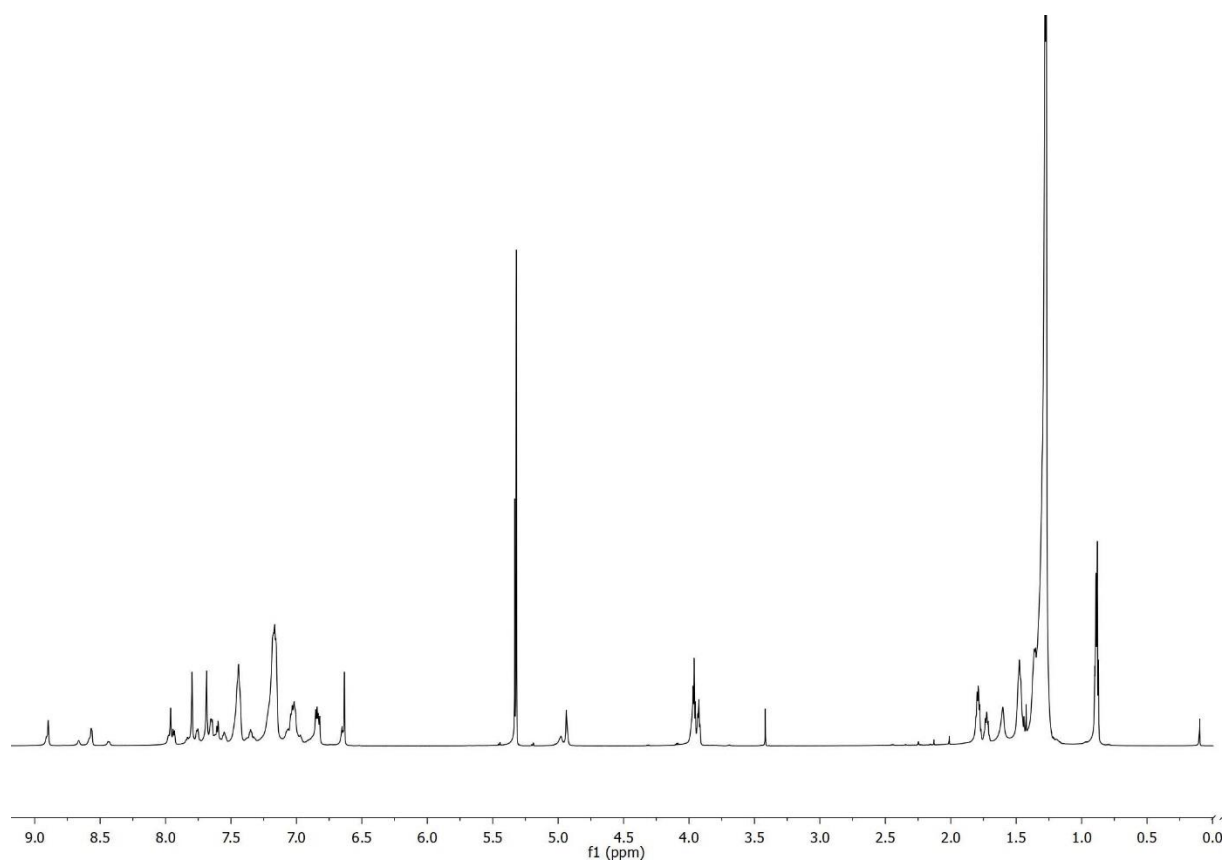
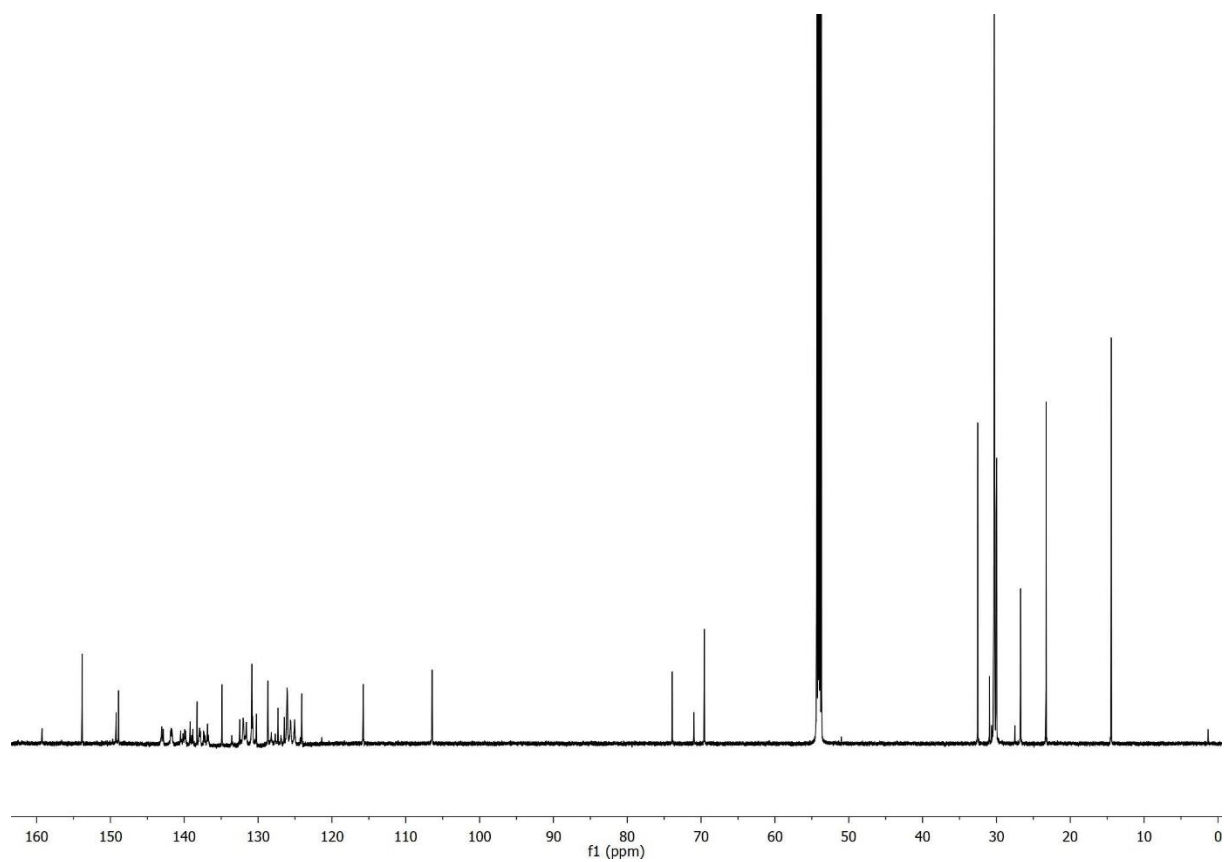


Abbildung A6:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von MSW 22a in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 298 K.

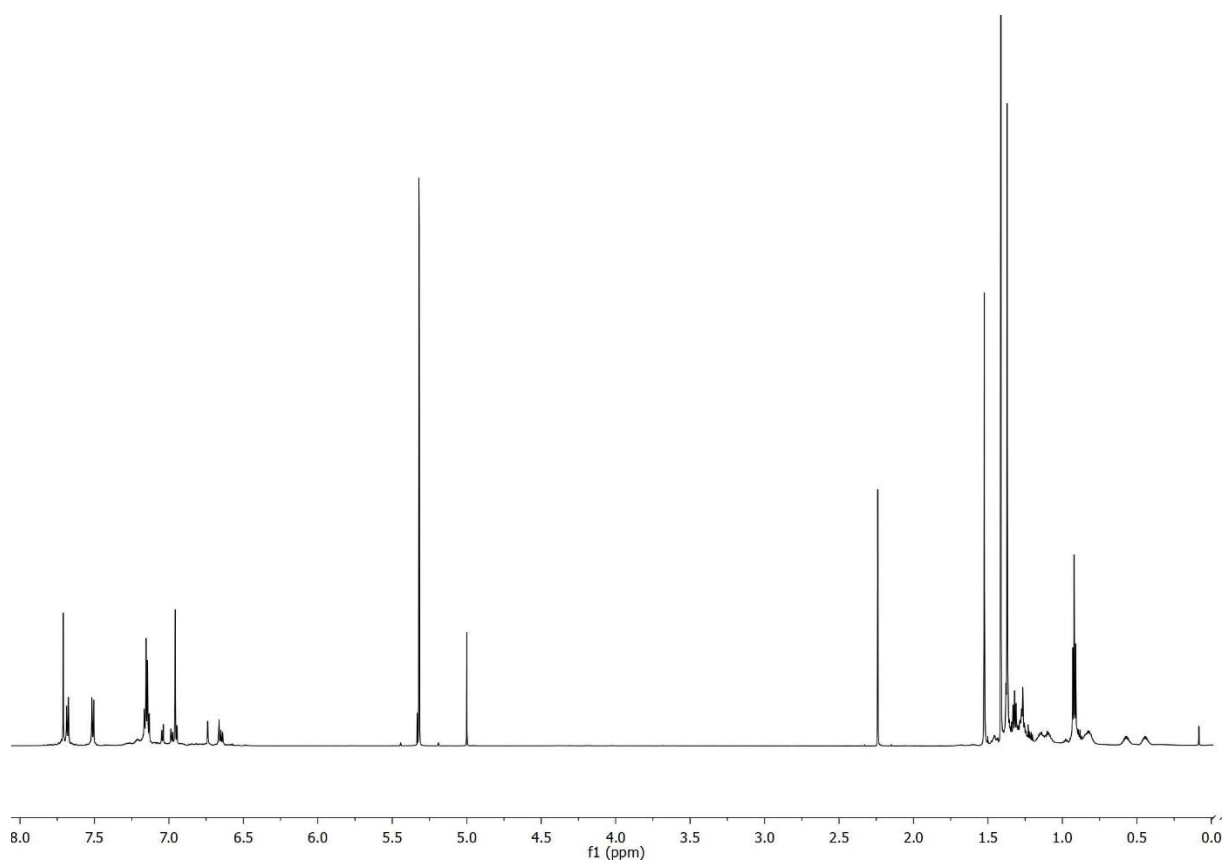




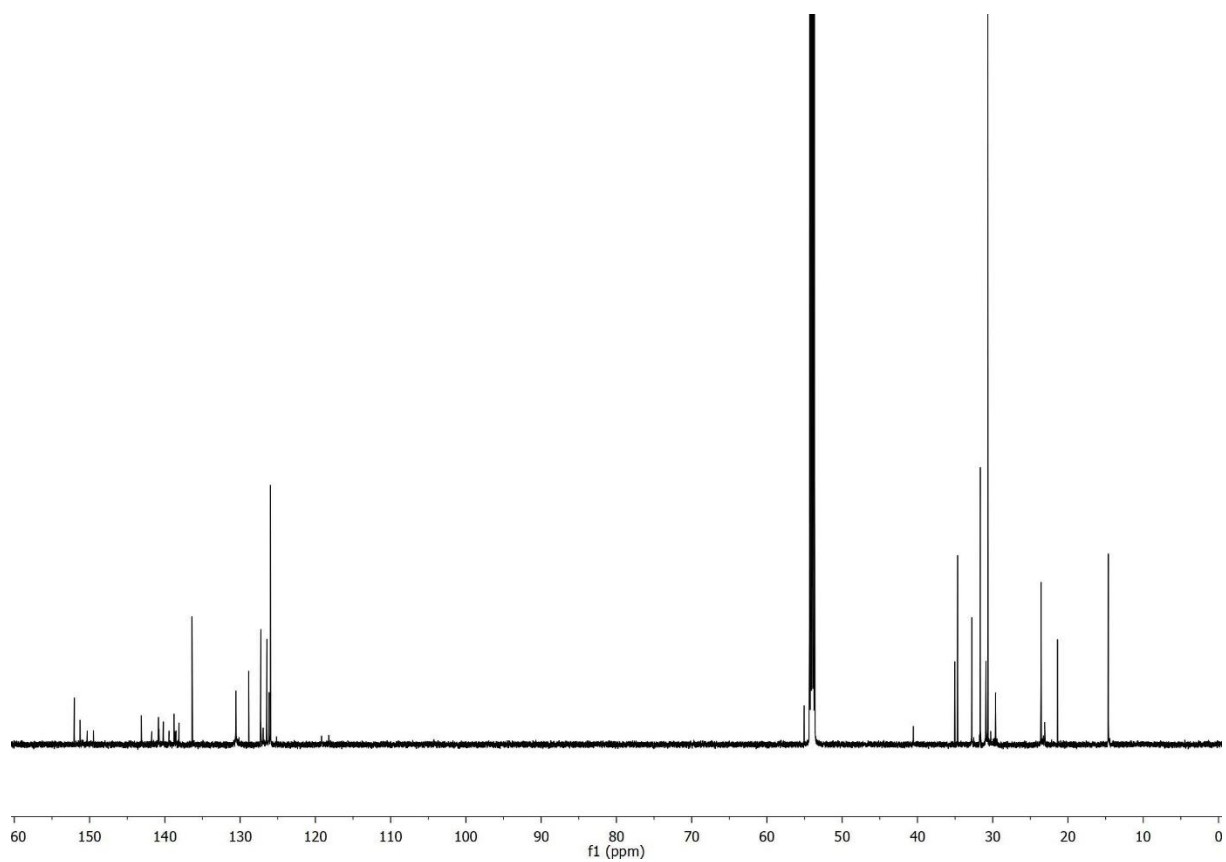
**Abbildung A7:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von MSW **22b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 298 K.



**Abbildung A8:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von MSW **22b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 298 K.



**Abbildung A9:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von MSW **39** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 298 K.



**Abbildung A10:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von MSW **39** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 298 K.

## Anhang

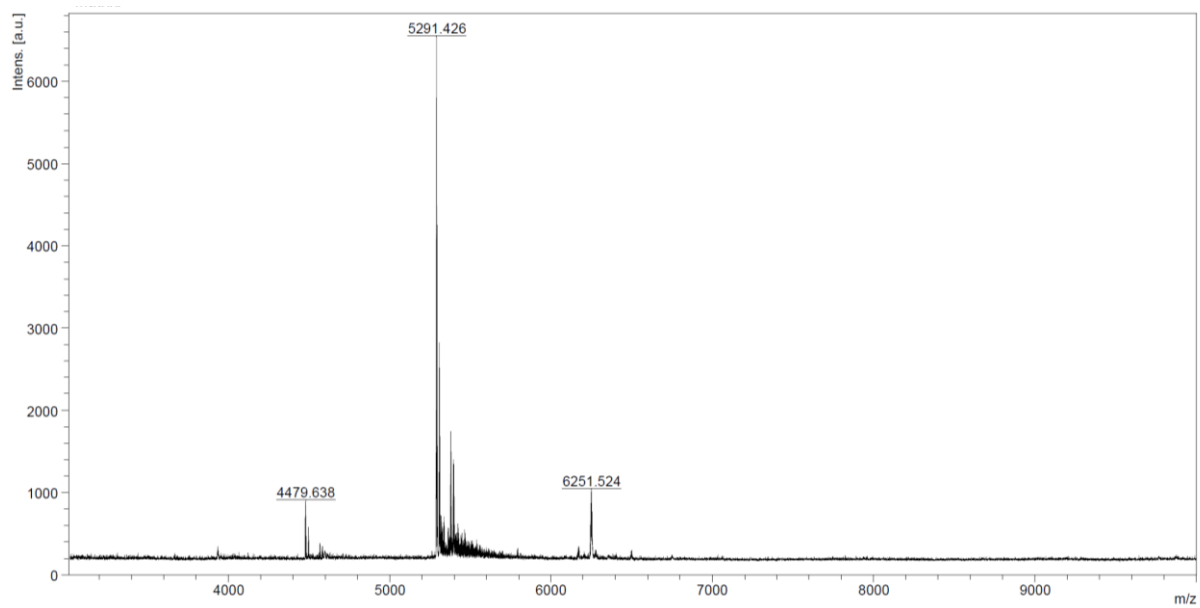


Abbildung A11: MALDI-TOF-Massenspektrum von MSW 21a (Matrix: DCTB).

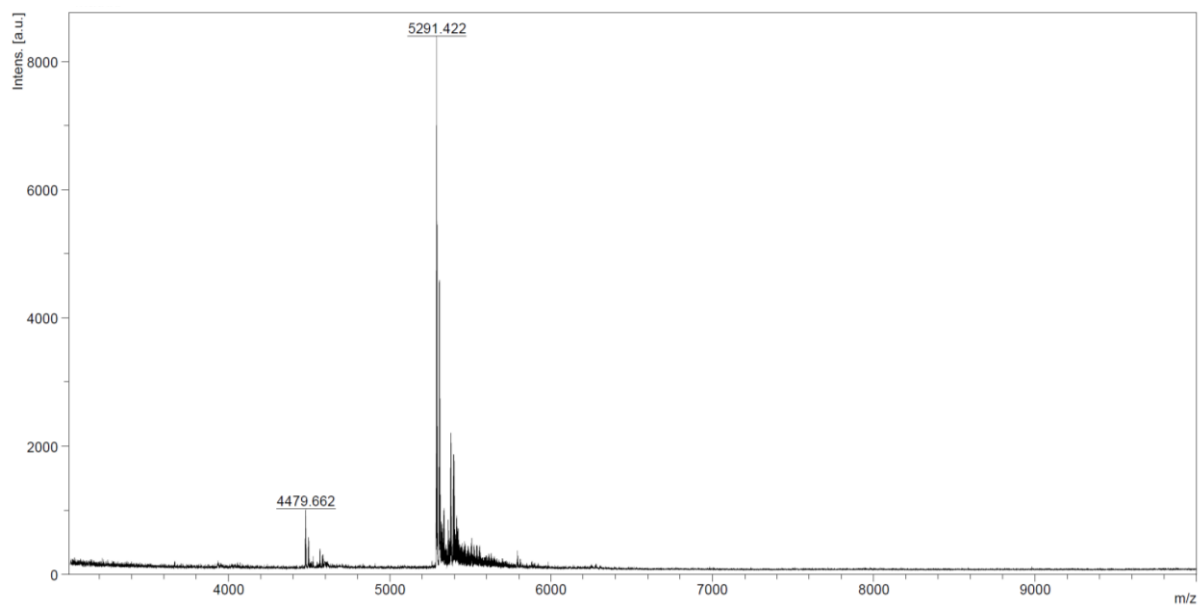


Abbildung A12: MALDI-TOF-Massenspektrum von MSW 21b (Matrix: DCTB).

## Anhang

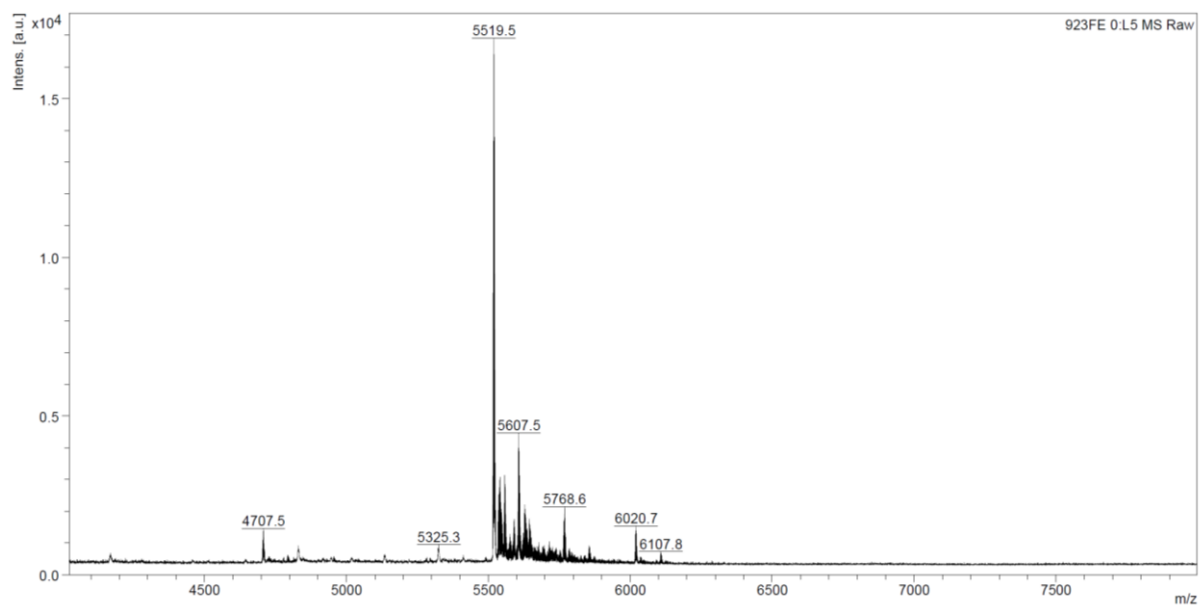


Abbildung A13: MALDI-TOF-Massenspektrum von MSW 22a (Matrix: DCTB).

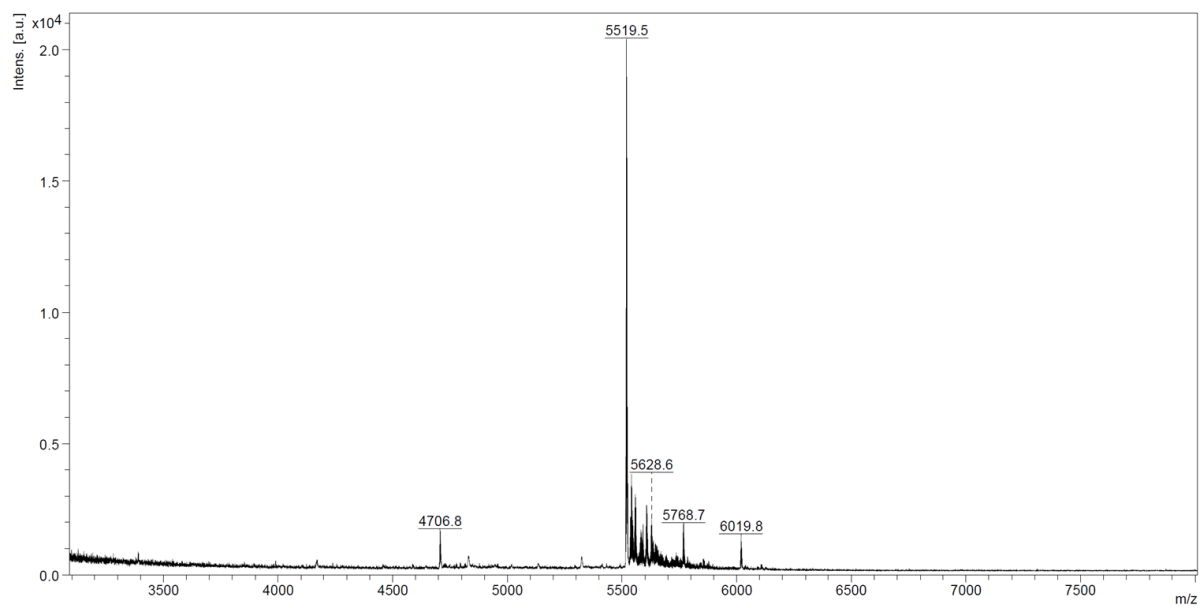
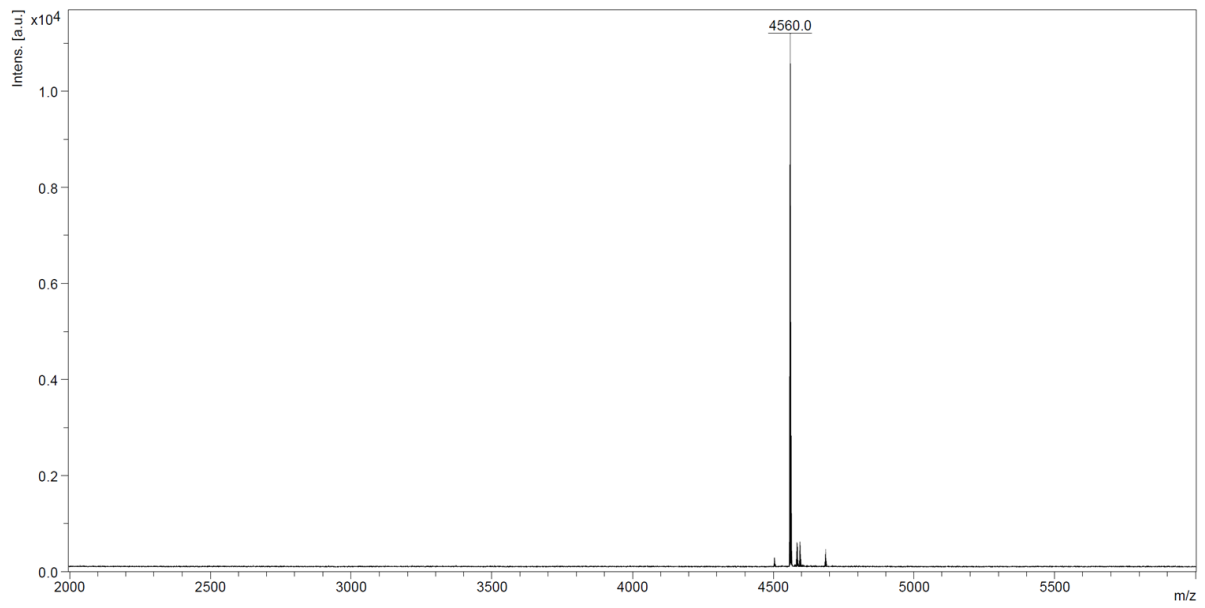
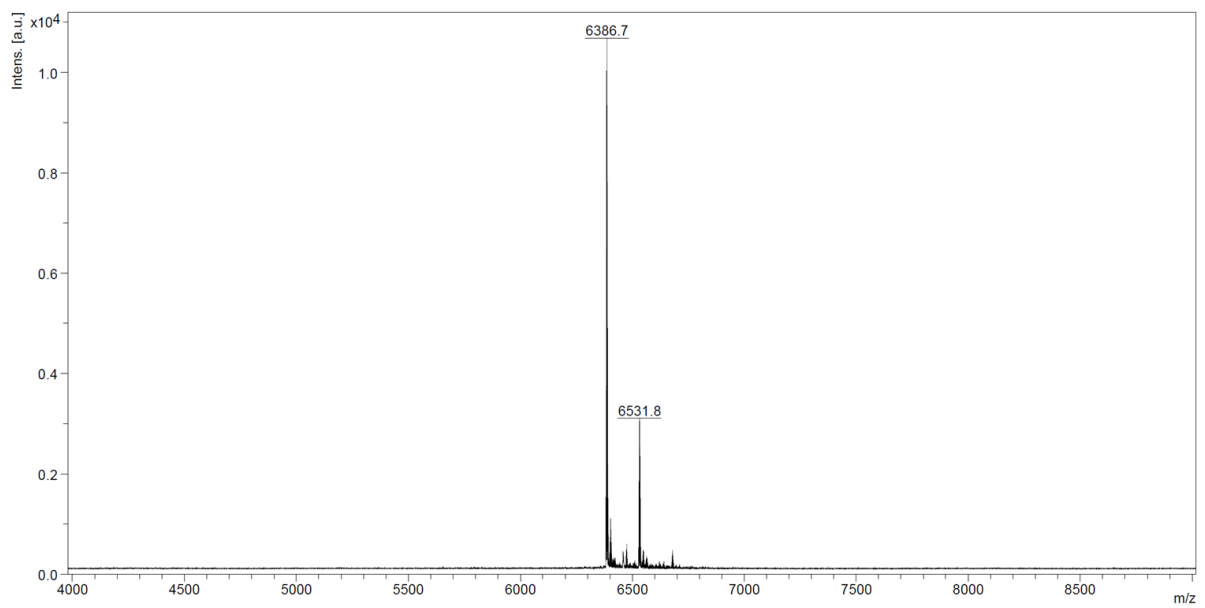


Abbildung A14: MALDI-TOF-Massenspektrum von MSW 22b (Matrix: DCTB).

## Anhang



**Abbildung A15:** MALDI-TOF-Massenspektrum von MSW 39 (Matrix: DCTB).



**Abbildung A16:** MALDI-TOF-Massenspektrum von MSW 50 (Matrix: DCTB).