

2. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Im Forschungsfeld der *Supramolecules* und der *Moleculare Assemblies* sollten die bislang unbekannt formtreuen Macrocyclen mit Donorstellen breite Anwendung finden. Im Rahmen dieser Arbeit sollten deshalb solche Strukturen synthetisiert werden. Hauptaufgabe war hierbei die Entwicklung einer effizienten Aufbaustrategie, die eine Darstellung der Cyclen im Halb- oder Grammaßstab ermöglicht. Diese Mengen sind für physikalische Untersuchungen an den Cyclen selbst, sowie für die Darstellung von Komplexen und Aggregaten mit den Cyclen unbedingt erforderlich.

Vor diesem Hintergrund galt es, zunächst eine Zielstruktur mit den besten Voraussetzungen für derartige Untersuchungen zu entwerfen. Die starre Struktur der Cyclen kann durch direkte Verknüpfung von Phenylen- und Acetylenuntereinheiten gewährleistet werden. Die resultierenden Macrocyclen haben dadurch eine mehr oder weniger hexagonale Form. Für diese Strategie gibt es bereits einige Beispiele (Kapitel 3.1).

Als komplexierende Donorstellen sind vor allem 2,2'-Bipyridin und seine Abkömmlige interessant. Diese Verbindungen sind für ihre ausgeprägte Fähigkeit bekannt, Koordinationsverbindungen mit Metallionen aus fast allen Gruppen des Periodensystems einzugehen^{1f, 12}. Das außerordentliche Komplexierungsvermögen des 2,2'-Bipyridins ist auf den Chelateffekt und eine Delokalisierung der Elektronen im Chelating zurückzuführen. Deshalb ist es verständlich, daß 2,2'-Bipyridin ein häufig verwendeter molekularer Grundbaustein für Molekül- und Ionenaggregate ist.^{1,13} Ein weiterer häufig benutzter Donorbaustein ist das 2,2':6',2''-Terpyridin. Die Inkorporierung dieser Einheit in starre Cyclen wurde in einer Parallelarbeit erfolgreich abgehandelt.¹⁴

Der Einbau von 2,2'-Bipyridineinheiten in einen Cyclus kann auf verschiedene Weise erfolgen (Abb. 2). Die Frage nach der Art des Einbaus hat erhebliche Auswirkungen sowohl auf die synthetische Zugänglichkeit, als auch auf die erwarteten Komplexierungseigenschaften der resultierenden Cyclen. Für die Cyclen in (b) und (e) ist eine Komplexierung nur an der Außenseite denkbar, während die Cyclen in (a) und (d) eine Komplexierung nur im Inneren des Cyclus ermöglichen. Bei einer Inkorporierung nach (c) können keine Chelatkomplexe gebildet werden. In Struktur (f) ist der Einbau über die 5,5'-Positionen gezeigt, bei welchem durch freie Drehbarkeit der gesamten Bipyridineinheit optional ist, ob die Metallionen im Inneren oder an der Außenseite der Cyclen komplexiert werden.

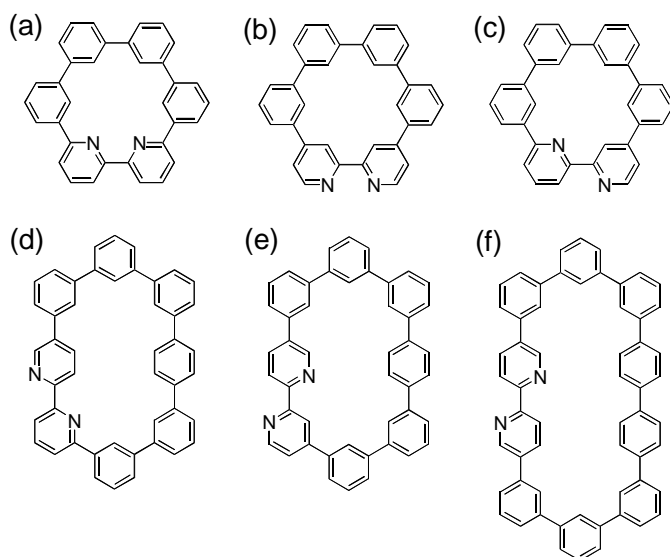


Abb. 2: Einbaumöglichkeiten der Bipyridineinheit.

In Lösung liegt Bipyridin bevorzugt in einer anti-Konformation vor. Die Rotationsbarriere zwischen syn- und anti-Rotamer liegt in Abhängigkeit vom Lösemittel zwischen 7 und 40 kJ/mol.¹⁵ Wie Tilley et al feststellen konnten, werden deswegen bevorzugt Produkte gebildet, in denen 2,2'-Bipyridin in der anti-Konformation vorliegt.¹⁶ Aus Abb. 2 geht hervor, daß für die Fälle (a) und (b) etwaige Cyclenvorläufer in einer Konformation vorliegen, die den Ringschluß nicht begünstigen. Sollte die Beobachtung von Tilley et al auch hier zutreffen, dann würde der Einbau der Bipyridineinheit nach (a) und (b) einen Ringschluß zum Cyclus erschweren.

Da bei einem Einbau nach (f) im Gegensatz zu einem Einbau nach (d) oder (e) höhere Punktgruppen und damit Vereinfachungen bei der Synthese und Charakterisierung zu erwarten sind, wurden der Darstellung von Macrocyclen mit einer über die 5,5'-Positionen inkorporierten Bipyridineinheit die größten Chancen eingeräumt.

Es ist bekannt, daß die Einführung von Seitenketten die Löslichkeit rigider Strukturen entscheidend beeinflussen kann.¹⁷ Auch hier soll durch Anheften hydrophiler (z.B. Oligo(ethylenoxy)-) oder hydrophober (z.B. Alkyl-) Seitenketten an vorhandene Funktionalitäten in der Peripherie der Cyclen eine gute Löslichkeit in verschiedenen Solventien (Wasser, übliche organ. Lösemittel) gewährleistet werden. Die Seitenketten können zudem Einfluß auf das Aggregationsverhalten nehmen und sind damit ein integraler Bestandteil des Gesamtkonzepts.

Um eine große Varianz der Seitenketten zu ermöglichen, sollen diese so an den Macrocyclen geknüpft werden, daß sie einerseits leicht einführbar und andererseits am

Macrocyclus selbst gegeneinander austauschbar sind. Das ist von Bedeutung für die Synthese von Cyclen mit hydrophilen und empfindlichen Seitenketten. Bei diesen sollten, um die Synthese nicht unnötig zu erschweren, die Seitenketten erst auf der Stufe des fertigen Macrocyclus eingeführt werden. Austauschbarkeit wäre erreicht, wenn man die Ketten über hydrolytisch empfindliche Ether- oder Acetalbindungen anknüpft. Die Seitenketten selbst sollten an die Ecken der Cyclen angeheftet werden, da so eine Orientierung nach außen erzwungen werden kann.

Es sind bereits verschiedenartige formtreue Macrocyklen dargestellt worden. Die einzelnen Synthesen werden in Kapitel 3.1 beschrieben. Da es zweckmäßig ist, die bei der Synthese dieser Verbindungen gemachten Erfahrungen betreffs der Synthesestrategie und der für den Aufbau der Moleküle verwendeten Reaktionen zu nutzen, schien die Synthese von Macrocyklen der in Abb. 3 dargestellten Art vielversprechend zu sein.

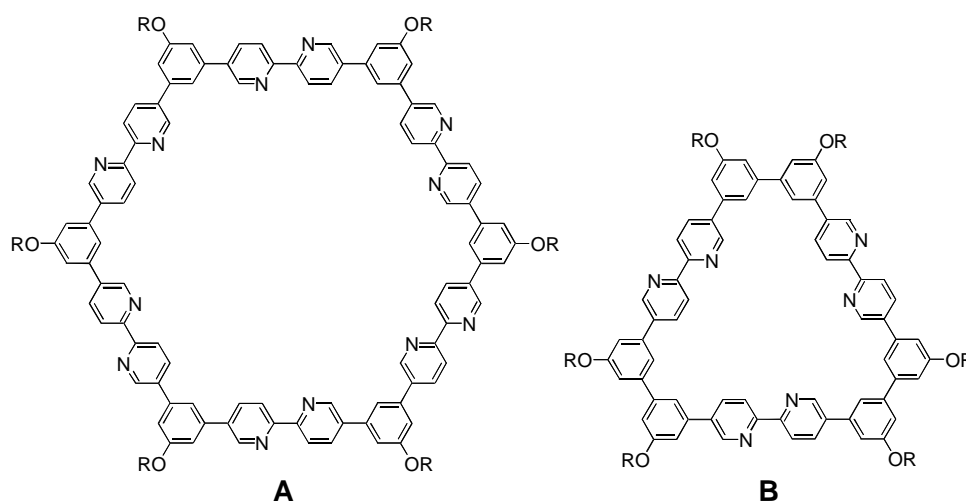


Abb. 3: Zielverbindungen (R= löslichkeitsvermittelnde Seitenkette).