

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten funktionalisierte Pyridine, 2,2'-Bipyridine und Benzolderivate synthetisiert und durch die konsequente Ausnutzung verschiedener Chemo- und Regioselektivitäten gerichtet verknüpft werden. Das ermöglichte den Aufbau von gewinkelten und linearen Bausteinen mit inkorporierten Bipyridineinheiten, den Ausgangsverbindungen für formtreue Macrocyclen mit Donorstellen.

Die Sonogashira-Kreuzkupplung der Bausteine **69a** und **83a** lieferte den Macrocyclus **88a** mit Ausmaßen von ca. 2.0 x 1.2 nm. Der Macrocyclus besitzt zwei frei drehbare Bipyridindonorstellen und an der Peripherie löslichkeitsvermittelnde Hexyloxymethylseitenketten. Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte die Ringschlußausbeute auf 28% gesteigert werden, so daß nun der Cyclus **88a** über eine 18 stufige Synthese in Mengen von etwa einem halben Gramm zugänglich ist. Damit war ein wesentliches Ziel der Arbeit erreicht.

Anhand von Modellverbindungen gewonnene Erkenntnisse konnten für die Synthese von Rutheniumkomplexen der Cyclen **88a** und **88e** genutzt werden. Der Nachweis einer erschöpfenden Komplexierung wurde mit Maldi-Tof-Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie geführt. Besonders überzeugend war, daß die Symmetriegegebenheiten vollständig mit den Signalen und Kopplungsmustern der ¹H-NMR-Spektren korrelierten. Anhand von NOE-Experimenten in Acetonitril konnte festgestellt werden, daß sich das komplexierte Ruthenium im zeitlichen Mittel an der Außenseite des Cyclus **88a** befindet.

Darüber hinaus wurde die Synthese von Cyclus **88a** so variiert, daß verschiedene Seitenketten und Schutzgruppen (Hexyl-, MOM, THP) an die Peripherie angeknüpft werden konnten. Es wurden durch Kombination verschiedener Bausteine vier unterschiedliche Substitutionsmuster realisiert. Durch Abspaltung der Schutzgruppen gelang es, einen löslichen Rutheniumkomplex **88f** mit freien Alkoholfunktionalitäten zu erzeugen. Hier könnten nun in weiterführenden Arbeiten beliebige Seitenketten zur Beeinflussung des Löslichkeits- und Aggregationsverhalten eingeführt werden.

Einen besonderen Höhepunkt stellen die drei Einkristallstrukturanalysen der Cyclen **88a**, **88d** und **88e** mit unterschiedlichen Substitutionsmustern dar. Die Cyclen sind planar, wobei der Innenraum Abmaße von etwa 1.0 x 1.5 nm aufweist. Im Kristallgitter werden Kanäle ausgebildet, in denen sich die Seitenketten und eingeschlossene Lösemittelmoleküle befinden.

Die Cyclen **88a** und **88d** bilden bei Temperaturen von oberhalb 200°C flüssigkristalline Phasen aus. Das wurde anhand von DSC-Messungen und Texturbildern nachgewiesen. Die Art der Phasen konnte nicht bestimmt werden. Röntgenkleinwinkelstreuversuche an **88a** scheiterten, da sich das Material bei diesen hohen Temperaturen langsam zersetzte. Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen der Cyclen zeigten, daß diese an Graphitoberflächen Monoschichten ausbilden, die molekular aufgelöst werden konnten.

Zum Schluß wurden orientierende Versuche unternommen, um das erarbeitete Aufbauprinzip auf größere Strukturen zu übertragen. So gelang es aus Bausteinen wie **106** und **114**, die entsprechenden Cyclen **107** und **116** mit drei und vier Bipyridindonorstellen zu erhalten. Leider konnten diese Arbeiten im Rahmen der zur Verfügung stehenden Zeit nicht abgeschlossen werden. Sie zeigen aber nachhaltig auf, in welche Richtung die Forschung voranschreiten könnte.