

## 6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Set von Grundbausteinen für formtreue Makrozyklen mit Donoratomen sowie die daraus resultierenden Zyklen selbst zugänglich zu machen. Damit sollte die Grundlage geschaffen werden für weitergehende Studien zu supramolekularen Aggregaten dieser Zyklen. Für die Donorpositionen wurden hier 2,2':6',2''-Terpyridineinheiten gewählt, und die Synthese und Zyklisierung des Rückgrats der Makrozyklen basiert auf der Aryl-Acetylen-Kupplungschemie (Sonogashira-Kupplung).

Eine Reihe von Bausteinen und Halbring-Vorläufern mit Terpyridin- oder Terphenyleinheiten wurde synthetisiert. Verschiedene Routen zu den Ringvorläufern wurden getestet. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Terpyridineinheit möglichst in einem späten Schritt der Synthesereoute erzeugt werden sollte. So kann die aufwendige Auftrennung unterschiedlich substituierter Terpyridine vermieden werden. Offenkettige Vorläufer bis hin zu **105** wurden synthetisiert, was für die Anwendbarkeit dieser Strategie auf noch größere Strukturen spricht. Für die Ringschlussreaktion waren Iodfunktionalitäten notwendig. Diese konnten durch statistische Kupplung mit zweifach iodierten Bausteinen eingeführt werden.

Ein Set von 9 Makrozyklen in verschiedenen Größen mit ein oder zwei Terpyridineinheiten und unterschiedlichem Seitenkettenmuster wurde durch Sonogashira-Kupplung von zwei Halbringvorläufern in bis zu 20% isolierter Ausbeute erhalten. Ein weiterer Zyklus wurde durch Glaser-Kupplung synthetisiert. Somit existieren nun strukturell vergleichbare Zyklen mit zwei Terpyridineinheiten und 34 (Lehmann),<sup>29</sup> 46, 50 and 58 Ringgliedern. Generell sind die 46- und 58-gliedrigen Zyklen, in denen jeweils eine Terpyridin- durch eine Terphenyleinheit ersetzt ist, besser löslich als solche mit 2 Terpyridineinheiten. Kleine Unterschiede in den Seitenketten, wie zwischen **95a** und **95b**, haben einen beträchtlichen Einfluss auf die Löslichkeit. Für alle hinreichend löslichen Zyklen wurde eine Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen im NMR der aromatischen Protonen beobachtet; das deutet auf Aggregation der Zyklen in Lösung hin.

Makrozyklus **95d** konnte als geordnete Monoschicht auf HOPG mittels STM visualisiert werden. Von allen 5 Makrozyklen mit einer Terpyridineinheit konnten Kristalle gezüchtet werden, und von 3 Verbindungen, **95a**, **95b** und **95d**, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Zyklen haben Innendurchmesser von  $1.2 \times 1.9$  nm und bilden Schichtstrukturen. **95a** und **95b** sind fast planar, jedoch zeigt das Rückgrat von

**95d** starke Abweichungen von der Planarität, was eine effektive Packung der Seitenketten ermöglicht.

Aus den Ringschlussansätzen wurden Oligomere mit der doppelten Masse der gewünschten Makrozyklen isoliert. Mittels NMR und MS wurde gezeigt, dass diese zyklisch sind. Die Frage, ob es sich dabei um Catenane oder um (tetramere) Makrozyklen doppelter Größe handelt, erfordert jedoch abbildende Verfahren wie STM oder Röntgendiffraktion und konnte bislang nicht beantwortet werden.

Einleitende Experimente zur Komplexbildung der Terpyridinverbindungen mit  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Ru}^{2+}$  wurden durchgeführt. Im MALDI-TOF konnte ein  $\text{Ru}^{2+}$ -Komplex von Makrozyklus **95a** nachgewiesen werden.