

**Effizienz und Selektivität:
Annäherungen an der perfekten supramolekularen
Synthese**

Dissertation Zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie und Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Qi Wang
aus Tianjin, V. R. China

November, 2012

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2007 bis November 2012 am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Christoph A. Schalley angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. **Christoph A. Schalley**
2. Gutachter: Prof. Dr. **Christian P. R. Hackenberger**

Tag der Verteidigung: 28.01.2013

Für meine Frau und meine Eltern

"*Nihil est simul et inventum et perfectum.*" (Nichts ist zugleich sowohl erfunden als auch vollendet worden.) — Cicero, Brutus 18, 71. Übersetzt von Klaus Bartels

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ziel der Arbeit	3
3	Einführung in die supramolekulare Synthese	4
3.1	Supramolekulare Chemie	4
3.2	Zentrale Aspekte der supramolekularen Synthese	7
3.2.1	<i>Bindungen und Wechselwirkung</i>	7
3.2.2	<i>Supramolekulare Synthone</i>	10
3.2.2.1	<i>Durchgefädelt Synthone</i>	11
3.2.2.2	<i>Nichtdurchgefädelt Synthone</i>	16
3.2.3	<i>Aufbaustrategien der supramolekularen Synthese</i>	20
3.2.3.1	<i>Selbstorganisation</i>	20
3.2.3.2	<i>Selbstsortierung</i>	22
3.2.3.3	<i>Dynamisch-kombinatorische Chemie</i>	27
3.3	Analytische Methoden der supramolekularen Synthese	31
3.3.1	<i>NMR-Spektroskopie</i>	33
3.3.2	<i>Massenspektrometrie</i>	35
3.3.2.1	<i>Ionisierungsmethoden</i>	36
3.3.2.2	<i>Massenanalysatoren</i>	38
4	Selbstsortierung von Pseudorotaxanen	41
4.1	Cucurbituril-Pseudorotaxane	41
4.1.1	<i>Selbstsortierung von Cucurbituril-Pseudorotaxanen</i>	41
4.1.2	<i>Syntheseversuche von Cucurbituril-Gästen und Pseudorotaxanen</i>	57
4.2	Kronenether-Pseudorotaxane	73
4.3	Wasserlösliche Wirtmoleküle	91
5	Metallo-supramolekulare Komplexe	100
5.1	Komplexe aus dynamisch-kombinatorischen Bibliotheken	100
5.2	Synthese potenzieller Liganden	112
6	Charakterisierung durch Massenspektrometrie	120
7	Summary/Zusammenfassung	127
7.1	Zusammenfassung	127
7.2	Summary (English)	130

8	Ausblick	132
9	Experimenteller Teil	135
9.1	Allgemeine Angaben	135
9.1.1	<i>Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel</i>	135
9.1.2	<i>Chromatographie</i>	135
9.1.3	<i>NMR-Spektroskopie</i>	135
9.1.4	<i>Massenspektrometrie</i>	135
9.1.5	<i>Molekulare Modellierung</i>	136
9.2	Synthsevorschriften	136
9.3	Abkürzungen	200
10	Literaturverzeichnis	204
11	Danksagung	221
12	Lebenslauf	223

1 Einleitung

Wer ist der größte Lehrer der Menschheit? Es ist weder Sokrates, Platon oder Aristoteles, die alle großen Namen trugen und den Grundstein der heutigen Wissenschaft legten, noch Galileo Galilei, Isaac Newton oder Albert Einstein, die bahnbrechende Entdeckungen auf verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaften machte, sondern die Natur. In einer mehrere Milliarden Jahre dauernden Entwicklung hat sie alles perfektioniert und ihre Prozesse sind von den von Menschen erschaffenen Systemen kaum zu übertreffen. Dank der Natur hat die Naturwissenschaft ihren Namen bekommen. Die Wissenschaftler haben sich von der Natur inspirieren lassen und in ihr oft ein passendes Vorbild finden können.

Chemiker versuchen seit "Generationen", die Geheimnisse der Natur zu entschlüsseln, um Schritt für Schritt diese Perfektion zu erreichen und sogar zu übertreffen. Die Reaktionen, die sich im Körper von Lebewesen abspielen, sind von hoher Effizienz und Selektivität geprägt, die den Maßstab für künstliche Systeme setzen. Dafür werden zwei wichtige Prozesse von der Natur genutzt, nämlich Selbstorganisation und Selbstsortierung.

In der Welt der biologischen Makromoleküle verlaufen Selbstorganisationsprozesse mit faszinierender Genauigkeit. Sie führen zu klar definierten Strukturen, die bestimmte biologische Funktionen ausführen können, ohne funktionsunfähige Nebenprodukte zu produzieren. Ein Syntheseweg, der zur energetisch bevorzugten Produktbildung einer bestimmten Struktur führt und die anderen unerwünschten Produkte vermeidet, ist für supramolekulare Chemiker besonders erstrebenswert. Traditionell überwiegt in der organischen Chemie die Synthese organischer Verbindungen durch die Anwendung kinetisch kontrollierter Reaktionen, die zu irreversiblen kovalenten Bindungen führen. Dabei werden die Reagenzien und die Reaktionsbedingungen sorgfältig ausgewählt, um eine gute Ausbeute eines einzigen gewünschten Produkts zu erlangen. Eine thermodynamisch kontrollierte Produktbildung ist nur dann möglich, wenn eine kovalente Bindung gebildet, gebrochen und unter kontrollierten Gleichgewichtsbedingungen wieder neu geknüpft werden kann. Die kinetisch kontrollierten "Fehler" lassen sich bei der Gleichgewichtseinstellung korrigieren. In dieser Hinsicht kann dynamische kovalente Chemie zu einer effizienten Synthese von Bausteinen supramolekularer Strukturen führen.

Selbstsortierung ist ursprünglich ein biologischer Begriff, der das Selbstunterscheidungsverhalten der Zellen beschreibt.¹ In der biologischen Welt spielt Selbstsortierung eine unersetzliche Rolle, indem die Nukleotide in Nukleinsäuren (DNS und RNS) unter deren

1 Einleitung

Einfluss in der bestimmten Kombination (A und T/U, G und C) gepaart sind und dadurch genetische Information gespeichert, weitergegeben und in Proteine umgesetzt werden kann. Vor ca. 20 Jahren wurde das Prinzip der Selbstsortierung für die supramolekulare Synthese gefunden. Die Chemiker versuchen, von der Entwicklung der supramolekularen Chemie herausgefordert, noch kompliziertere Strukturen herzustellen. Dies sollte möglichst mit genau festgelegter Sequenz erfolgen, die mit klassischer organischer Synthese nicht immer leicht zu erhalten ist. In einem Selbstsortierungssystem sind die Komponenten in der Lage, selbst zu unterscheiden und somit bevorzugte Partner zu finden. Durch das Zusammenspiel dieser selbstsortierenden Komponenten kann eine programmierte Ordnung ermöglicht werden und damit zum erwünschten Komplex führen.

Während die zu erforschenden supramolekularen Komplexe immer komplizierter werden, wird deren Analyse eine immer größere Herausforderung. Neben der NMR-Spektroskopie hat sich die Massenspektrometrie (MS) zu einem neuen wichtigen Werkzeug der supramolekularen Analyse entwickelt. Nicht nur weil die Zusammensetzung des Komplexes mit deren Hilfe genau ermittelt werden kann, sondern auch wegen der geringen Menge der Substanz, die für eine Messung benötigt wird, kommt MS häufig bei der Charakterisierung eines Systems mit vielen Komponenten zum Einsatz. Hierbei können mittels Massenspektrometrie oft auch dann aussagekräftige Daten erhalten werden, wenn viele andere Analysemethoden an ihre Grenzen stoßen. Außerdem kann eine Momentaufnahme der Situation in einer Lösung mithilfe der schnellen Ionisation gemacht werden, sodass neben thermodynamischen auch kinetische Untersuchungen durchführbar sind. Des Weiteren kann Tandem-MS-Analyse durch Massen-selektion zur Verringerung der Komplexität eines Systems führen und eine erleichterte Auswertung ermöglichen. Fragmentierung eines von einem Analytmolekül stammenden Ions während Tandem-MS-Experimente kann zu dessen Strukturaufklärung beitragen.

2 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von verschiedenen Synthesestrategien für supramolekulare Architekturen. Zum einen sollen wasserlösliche selbstsortierende Systeme auf der Basis von Cucurbiturilen untersucht werden. Darüber hinaus sollen Komplexe nach dem Prinzip der integrativen Selbstsortierung konstruiert werden. Um die Einwirkung der Teilchenanzahl auf ein Multikomponenten-System zu erforschen, wird eine Reihe von Selbstsortierungsreaktionen durchgeführt. Außerdem werden neue wasserlösliche Wirte auf die Möglichkeit in der Selbstsortierung getestet. Zum anderen sollen dynamisch-kombinatorische Bibliotheken aus Imin-Liganden und Pd(II) zusammengestellt und untersucht werden. Des Weiteren sollen die bi- und trivalenten Liganden für metallo-supramolekulare Komplexe synthetisiert werden. Zuletzt werden Gasphasenuntersuchungen im Rahmen der Kooperationen mit der Arbeitsgruppe von Professor Xiyu Li an Metalloperylendiimid-komplexen zur Charakterisierung durchgeführt.

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Nach dem Vorbild der Natur suchen supramolekulare Chemiker seit mehr als 50 Jahren Wege, die zu übergeordneter struktureller Komplexität und zu wichtigen Funktionen führen. Die Synthese solcher Strukturen erfolgt dabei durch eine Kombination von klassischer organischer und supramolekularer (nicht-kovalenter) Synthese. Einige mutige Pioniere haben sich sehr früh mit nicht-kovalenten Wechselwirkungen befasst. Unter anderem hat C. J. Pedersen eine historische Publikation mit dem Titel "*Cyclic polyethers and their complexes with metal salts*"² veröffentlicht. Zusammen mit D. J. Cram³ und J.-M. Lehn⁴ hat er den Nobel-Preis "*for their development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity*"⁵ erhalten. Die Entdeckung von Kronenethern,^{2, 6} Kryptanden⁷ und Sphä-randen⁸ hat schließlich "Supramolekulare Chemie" als ein eigenes Gebiet etabliert und einen Startschuss für deren explosionsartige Entwicklung gegeben.

3.1 Supramolekulare Synthese

"Molecular chemistry, thus, has established its power over the covalent bond. The time has come to do the same for non-covalent intermolecular forces." – J.-M. Lehn⁹

Die klassische chemische Synthese, in welcher die kovalenten Bindungen verknüpft und gebrochen werden, ist eine fundamentale wissenschaftliche Disziplin und hat in fast jeder Hinsicht wichtige Einflüsse auf menschliches Leben. Ihre zentrale Frage ist die Bildung molekularer Strukturen mit sequenziellen kovalenten Bindungen. Im Laufe des letzten Jahrhunderts haben viele organische Chemiker sich mit der Entwicklung neuer Synthesemethoden beschäftigt. Dadurch ist eine enorm große Anzahl von Reaktionen erfunden, entdeckt und verbessert worden, was die Synthese immer komplizierterer Moleküle unter Verwendung außerordentlicher langer Syntheserouten erlaubt.¹⁰ Zahlreiche Naturprodukte, die biologische Funktionen haben, unter anderem Vitamin B₁₂,¹¹ Palytoxin,¹² Taxol,¹³ und Brevetoxin,¹⁴ wurden erfolgreich synthetisiert. Nichtsdestotrotz ist es immer noch äußerst schwierig, kovalente Moleküle herzustellen, die mehr als 5000 Da wiegen und größer als 5 nm sind, wobei Polymere und Dendrimere mit sich wiederholenden Einheiten eine Ausnahme sind. Der Bereich zwischen 1 und 100 nm auf der Größenskala, in dem die Supramoleküle mit

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

natürlichen Komponenten wie Proteinen, Nucleinsäuren (DNS) oder Enzymen vergleichbar sind, steht klar im Fokus der supramolekularen Chemie (Abb. 3.1).¹⁵

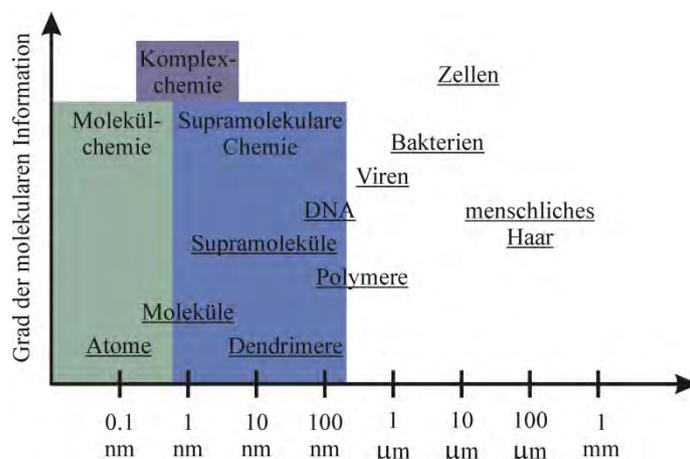


Abb. 3.1: Größenvergleich zwischen ausgewählten chemischen und biologischen Systemen.¹⁵

Im Gegensatz zur kovalenten Chemie beschäftigt sich die supramolekulare Chemie mit der Bildung einer supramolekularen Struktur durch die spontane Ausbildung vieler schwachen, nicht-kovalenten Wechselwirkungen (WW) oder reversiblen kovalenten Bindungen. Zu diesen Wechselwirkungen gehören Coulomb- und Van-der-Waals-WW, Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe sowie π - π -WW. Außerdem sind koordinative Bindungen für Übergangsmetallkomplexe von großer Bedeutung.

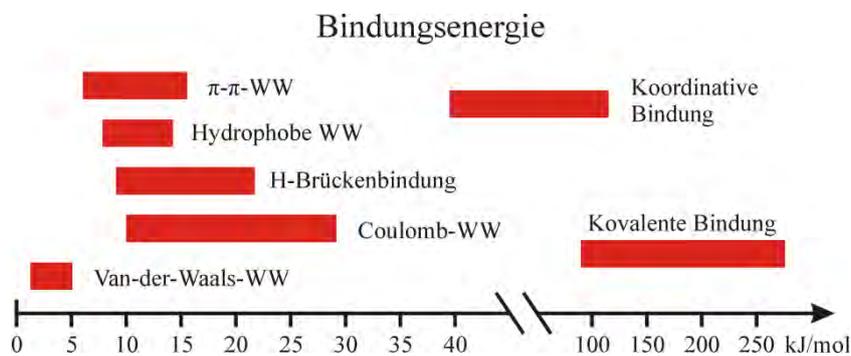


Abb. 3.2: Molekulare Wechselwirkungen und ihre Energiebeträge.¹⁶

In Abb. 3.2 werden die typischen Bindungsenergien für diverse Wechselwirkungen verglichen.¹⁶ Aus diesen Daten lässt sich ableiten, dass eine Stabilität, die mit einer einzigen kovalenten Bindung erreicht werden kann, nur durch Summieren einer größeren Anzahl von schwachen Wechselwirkungen zu erlangen ist. Jedoch besitzen diese mit ihrem reversiblen Charakter einen bedeutenden Vorteil gegenüber starren kovalenten Bindungen, weil dadurch Bildungsvorgänge dynamisch sein können und die Chemie wirklich "lebendig" wird.

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Mithilfe solcher nicht-kovalenter Wechselwirkungen kann eine wohldefinierte Struktur durch mit bestimmten Anordnungen und Informationen vorprogrammierter kovalenter "Bausteine" konstruiert werden. Die Bestandteile erkennen und formieren sich zu einem oder mehreren Komplexen. Die Schlüssel zur erfolgreichen supramolekularen Synthese sind deshalb die Programmierung der Bausteine durch kovalente organische Synthese und die präzise molekulare Erkennung. Obwohl der Aufwand der supramolekularen Synthese nicht immer kleiner ist als der der kovalenten Synthese, sind die Vorteile umso interessanter. Einerseits entstehen durch die supramolekulare Synthese statt kinetischer thermodynamische Produkte, die durch die Reversibilität der Wechselwirkungen und die daraus resultierte Selbstüberprüfung und Autokorrektur ermöglicht werden. Andererseits ist eine höhere bis nahezu quantitative Ausbeute erreichbar, sofern die richtigen Bausteine im passenden Verhältnis zur Verfügung stehen. Allerdings ist die Isolierung eines einzelnen Produkts aus einem Gemisch wegen der hohen Dynamik eines Systems oft nicht möglich. Eine anschließende kovalente oder mechanische Verknüpfung kann die dynamischen Vorgänge des Systems unterbrechen und es zu einem inerten Gemisch umwandeln, sodass das gewünschte Produkt isoliert werden kann.¹⁷ Das ist eine häufig verwendete Methode, um ein reines, stabiles Supramolekül zu erhalten.

Seit Jahren stehen eine Handvoll Klassen der Supramoleküle im Fokus der Wissenschaftler, besonders die mit ästhetischer Topologie,¹⁸ z. B. Catenane,¹⁹ Rotaxane²⁰ und Knotenane.²¹ Von der anfänglichen Neugier, neue topologische Strukturen zu verwirklichen, bis zu der Bemühung, bekannte Strukturen zusammensetzen und damit biologische Funktionen zu kopieren, stellen sich für Chemiker hier immer wieder neue Herausforderungen.²² Daraufhin wird die supramolekulare Synthese auch anspruchsvoller. Der Einsatz von Templaten ist eine ausgereifte Synthesetechnik.²³ Allerdings entwickeln sich ständig neue Konzepte und Techniken, wie z. B. die dynamische kombinatorische Chemie²⁴ und die Selbstsortierung,²⁵ um die Herstellung von Komplexen effizienter und selektiver gestalten zu können.

Wenn eine bestimmte Anzahl von Supramolekülen so angeordnet wird, dass die molekularen Komponenten als Reaktion auf geeignete externe Stimuli (input) maschinenähnliche Bewegungen (output) ausführen, kann diese Art der Anordnung als molekulare Maschine bezeichnet werden. Es ist ein wichtiges Ziel der supramolekularen Synthese, molekulare Maschinen aller Arten zu erschaffen, die aufgrund der bisherigen Erfolge eine blühende Zukunft vor sich zu haben scheinen.²⁶

3.2 Zentrale Aspekte der supramolekularen Synthese

Bei der Ausarbeitung einer Synthese ist es oft sehr hilfreich, sich die entsprechende Retrosynthese anzuschauen. Zu einer Retrosynthese gehört unter anderem eine sinnvolle Zerlegung des Zielmoleküls in Hinsicht auf Retrone und Synthone.^{10,27} Für den Entwurf eines Supramoleküls sind günstige Retrone und Syntrone enorm wichtig, weil in der supramolekularen Synthese in der Regel relativ komplexe Systeme generiert werden. In diesem Kapitel sollen die zentralen Aspekte der supramolekularen Synthese in der Reihenfolge einer Retrosynthese vorgestellt werden.

3.2.1 Bindungen und Wechselwirkungen

Nicht-kovalente Bindungen sind in der Regel schwächer als die kovalente Variante. Während die Bindungsenergie einer kovalenten Einfachbindung im Bereich von 140-595 kJ•mol⁻¹ liegt, kann die einer Dreifachbindung 1000 kJ•mol⁻¹ überschreiten.²⁸ Die stärkste nicht-kovalente Wechselwirkung ist die Ion-Ion-Wechselwirkung (100-350 kJ•mol⁻¹), welche auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern beruht und deren Anwendung auf den Aufbau geladener Spezies eingeschränkt ist.²⁹ Nichtsdestotrotz spielt sie eine wichtige Rolle bei der Konstruktion von Anionrezeptoren.³⁰

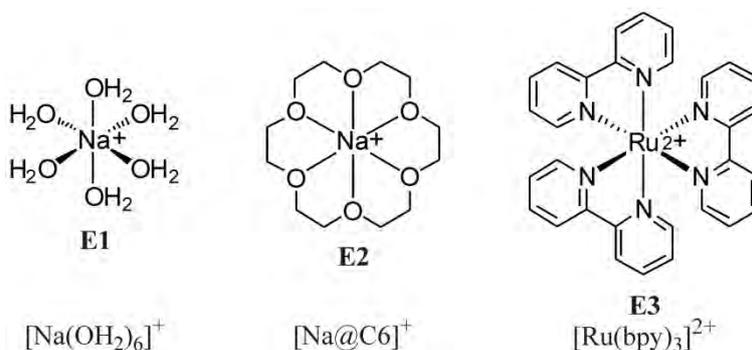


Abb. 3.3: Drei Beispiele der Ion-Dipol-Wechselwirkung.²⁹

Die Energie der Ion-Dipol-Wechselwirkung beträgt 50-200 kJ•mol⁻¹ und ist damit schwächer als die Wechselwirkung zwischen zwei Ionen. Eine der wichtigsten Ion-Dipol-Wechselwirkungen ist die koordinative Bindung, auf deren Basis abertausend natürliche und künstliche Komplexe bekannt sind.³¹ Die Wechselwirkung eines Metallions mit Lösungsmittelmolekülen beruht auf Ion-Dipol-Wechselwirkungen (**E1**), welche allerdings häufig

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

ignoriert werden. Die Möglichkeit, Alkalimetallionen an Kronenether zu binden (**E2**), ist auch dieser Interaktion zu verdanken. Komplex-Typen wie $[\text{Ru}(\text{bpy})]^{2+}$ (**E3** in Abb. 3.3) können trotz ihres deutlich kovalenten Charakters ebenfalls ihre Anwendung in der supramolekularen Synthese finden.²⁹

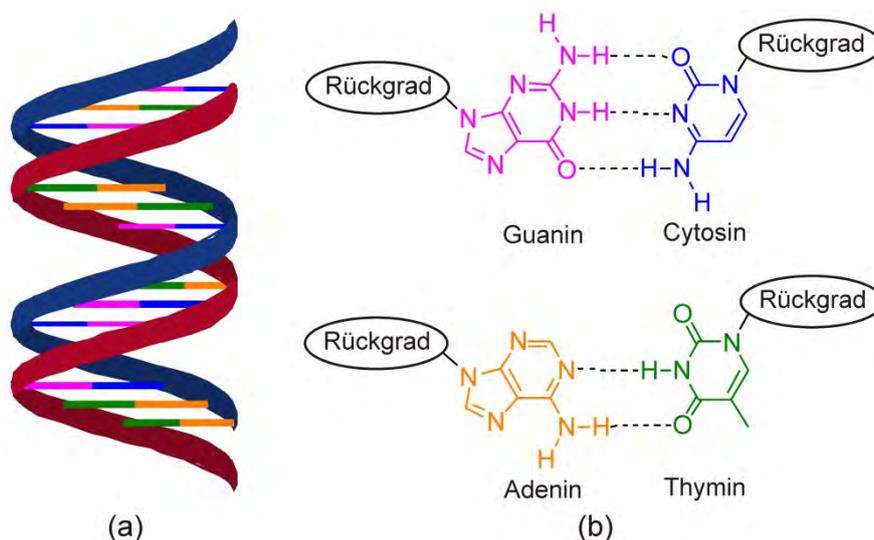


Abb. 3.4: (a) DNS-Doppelhelix und (b) Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Nucleobasen.

Die "magische" Kraft der Natur beruht zu einem Großteil auf Wasserstoffbrückenbindungen, die sich im unteren Bereich der Energieskala befinden ($4\text{-}120\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)²⁹ und stark richtungsabhängig ist. Die Länge, Stärke und Geometrie der Wasserstoffbrückenbindungen ist sehr variabel. Während die schwache Variante weniger als $12\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Bindungsenergie hat, beträgt die Energie der stärksten Wechselwirkungen $60\text{-}160\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Allerdings spielen mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen ($16\text{-}60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) die größte Rolle in der Natur. Statt eine zerbrechliche Verknüpfung aus einer einzigen H-Brückenbindung zu bilden, kann zum Beispiel eine Ansammlung von additiv, eventuell sogar positiv kooperativ wechselwirkenden Nucleobasenpaaren (Abb. 3.4b) der Schwäche einzelner Bindungen trotzen und die Basis für eine robuste Doppelhelix schaffen (siehe Abb. 3.4a). Nach deren Vorbild sind viele ebenso widerstandsfähige Supramoleküle in den letzten Jahren hergestellt worden, wie anhand der Beispiele der DNS-Origami (Abb. 3.5),³² Rosetten³³ und Kapseln deutlich wird.³⁴ Nicht-kovalente Bindungen mit relativ niedrigen Bindungsenergien sind Kation- π - ($5\text{-}80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), Dipol-Dipol- ($5\text{-}50\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), π - π - ($0\text{-}50\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und van-der-Waals-Wechselwirkungen ($< 5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), die zwar relativ schwach sind, aber trotzdem eine tragende Rolle bei der Stabilisierung einer supramolekularen Struktur spielen können.

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

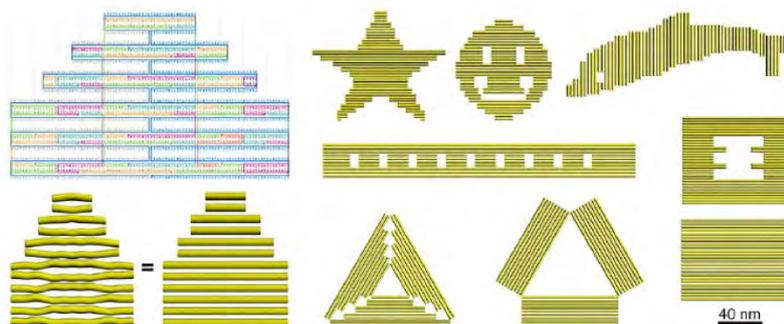


Abb. 3.5: Beispiele von 2D-DNS-Origami.^{32c}

Die Bindungsenergie verschiedener Wechselwirkungen ist auch von der direkten Umgebung (Temperatur, Lösungsmittel, usw.) beeinflusst. Weil die Forschungsobjekte oft als Lösung vorhanden sind und Experimente in dieser durchgeführt werden, ist das Lösungsmittel ein wichtiger Faktor, der starken Einfluss auf die entsprechende intermolekulare Wechselwirkungen ausübt. Während polare Lösungsmittelmoleküle selbst mit den zu erforschenden Substanzen interagieren, und damit die Stärke der Interaktion zwischen diesen Substanzen deutlich schwächen, stärken unpolare Lösemittel oft die Bindungsenergie. In der Gasphase lassen sich einige sehr schwache Wechselwirkungen wie die CH-Anion-³⁵ oder die Anion- π -Wechselwirkungen³⁶ mithilfe der Massenspektrometrie (MS) detektieren, während diese Wechselwirkungen in Lösung kaum wahrzunehmen sind.

$$\text{Gibbs-Gleichung:} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Gl. 1})$$

Neben verschiedenen Wechselwirkungen, deren Änderungen Bildungsenthalpie verursachen, spielt auch Entropie bei der supramolekularen Synthese eine wichtige Rolle. Während zwei Teilchen in Lösung aggregieren, was entropisch ungünstig ist, wird ein Teil der die Teilchen umhüllenden Lösungsmittelmoleküle freigesetzt, wobei die Entropie wiederum steigt. Des Weiteren beschränkt konformationelle Fixierung durch intermolekulare Wechselwirkungen die Bewegungsfreiheit einiger Bindungen eines Teilchens im Aggregationszustand und führt zum Entropieverlust.

Allgemein kann der Einfluss der Temperatur auf die Bindungsenergie mithilfe der Gibbs-Gleichung beschrieben werden. Wenn ΔH annähernd konstant bleibt, entscheidet $-T\Delta S$ die Größe von ΔG (Gl. 1). Bei der Bildung einer nicht-kovalenten Bindung geht die Bewegungsfreiheit des gesamten Systems teilweise verloren ($\Delta S < 0$). Der Entropiebeitrag ($-T\Delta S$) ist desto kleiner, je geringer die Temperatur ist. Deshalb ist die Bildung des größten Teils der nicht-kovalenten Wechselwirkungen durch niedrige Temperaturen begünstigt.

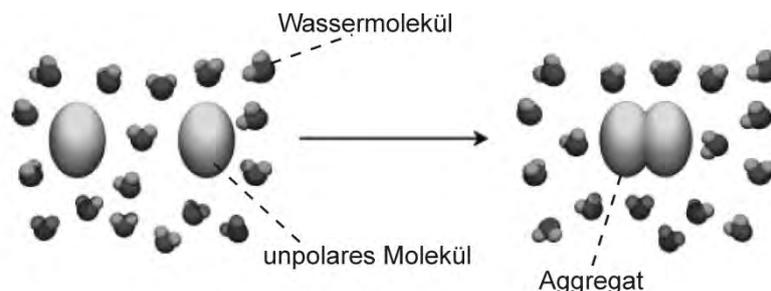


Abb. 3.6: Zwei unpolare Moleküle bilden ein Aggregat innerhalb einer wässrigen Phase. Dies wird durch den entropischen hydrophoben Effekt verursacht.³⁷

Der hydrophobe Effekt unterscheidet sich von den anderen intermolekularen Wechselwirkungen, da er keine Kraft zwischen zwei Molekülen, sondern eher eine Eigenschaft des gesamten Systems ist, wobei auch Lösungsmittelmoleküle involviert sind. Er tritt auf, wenn unpolare Gruppen oder Moleküle in wässriger Phase von Wassermolekülen ausgegrenzt werden (Abb. 3.6). Die Ursache dafür sind die ungünstigen Wechselwirkungen zwischen unpolaren Solvat- und polaren Lösungsmittelmolekülen. Unpolare Moleküle können als wasserfreie „Hohlräume“ betrachtet werden. Die Beweglichkeit der angrenzenden Wassermoleküle ist eingeschränkt. Die Anzahl solcher „Hohlräume“ wird durch die Koagulation der Solvate minimiert, was zu weniger Einschränkungen der Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle führt, wobei Entropie gewonnen wird. Deswegen ist der hydrophobe Effekt entropisch günstig ($\Delta S > 0$).³⁸ Der hydrophobe Effekt kann auch enthalpisch günstig ($\Delta H < 0$) sein, wenn zusätzliche, stärkere Wechselwirkungen entstehen wie die Verkapselung eines unpolaren Moleküls in der hydrophoben Kavität eines Käfigs oder einer Kapsel.³⁹

3.2.2 Supramolekulare Synthese

Synthon: "...structural units within molecules which can be formed and/or assembled by known or conceivable synthetic operations." – E. J. Corey^{27a}

Retron: "...structural subunits which represent the minimal 'keying' element for transform function." – E. J. Corey¹⁰

Corey's Definitionen von Retron und Synthon deuten vergleichbare Struktureinheiten an, die im Zielmolekül vorhanden sind und dessen Grundstruktur bestimmen. Der Begriff "Synthon" hat sich im Zusammenhang mit der supramolekularen retrosynthetischen Analyse weiterentwickelt und trotzdem die ursprüngliche Bedeutung beibehalten. Im supramolekularen Sinn sind "supramolekulare Synthone Struktureinheiten in Supramolekülen, die

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

über bekannte oder entworfene Syntheseschritte durch intermolekulare Wechselwirkungen gebildet und/oder zusammengesetzt werden können".⁴⁰ Der Begriff "Retron" könnte genauso verwendet werden. Jedoch haben sich die Chemiker bei der Wortwahl zugunsten von "Synthon" entschieden.

Supramolekulare Synthone spielen eine zentrale Rolle beim Design von supramolekularen Strukturen. Sie sind vor allem durch die räumlichen Anordnungen von intermolekularen Wechselwirkungen geprägt und sollen stabil genug sein, um synthetische Vorgänge zu überstehen. Synthone zu erkennen und zu entwickeln, ist einer der wichtigsten Schritte in der supramolekularen Synthese und hat einen entscheidenden Einfluss auf weitere Operationen. Aufgrund struktureller und topologischer Merkmale sind zwei Kategorien zu unterscheiden, nämlich durchgefädelt und nichtdurchgefädelt Synthone.

3.2.2.1 Durchgefädelt Synthone

Die einfachste topologische Struktur eines durchgefädelten Systems in der supramolekularen Chemie ist ohne Zweifel ein Pseudorotaxan, das mindestens aus einer linearen Einheit (Achse) und einem auf die Achse aufgefädelten Makrozyklus (Reif) besteht (Abb. 3.7a). Wenn Stopper an den beiden Enden der Achse angebracht sind und die Abfädelung des Reifs verhindert ist, entsteht aus einem Pseudorotaxan ein Rotaxan (Abb. 3.7b). Zwei oder mehrere mechanisch verknüpfte Reife bilden ein Catenan, in dem ein einzelner Reif ohne den Bruch einer chemischen Bindung nicht von der gesamten Struktur zu entfernen ist (Abb. 3.7c). Um solche Strukturen zu synthetisieren, muss zuerst die Frage beantwortet werden, warum ein Reif überhaupt auf eine Achse auffädelt.

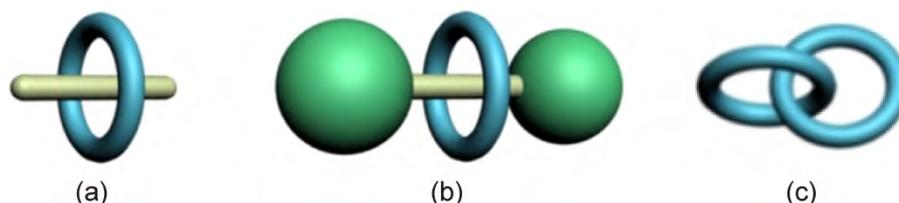


Abb. 3.7: Schematische Darstellungen eines Pseudorotaxans (a), eines Rotaxans (b) und eines Catenans (c).

Das Prinzip der Auffädeltung basiert auf den Prinzipien der Wirt-Gast-Chemie, mit denen sich die Chemiker in der Anfangsphase der supramolekularen Chemie intensiv beschäftigt haben. Der Nobelpreisträger von 1987 D. J. Cram hat "Wirt" und "Gast" klar definiert. Ein Wirt ist ein Molekül oder Ion, der einen entsprechenden Gast an sich binden kann und dessen

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Bindungsstellen im Komplex aufeinandertreffen. Dagegen besitzt ein Gast idealerweise divergierende Bindungsstellen.⁴¹ Die Gäste können aber sowohl organische Verbindungen oder Ionen, als auch Metalle oder Metallionen sein. Sogar Metallliganden-Komplexe sind als Gäste möglich.

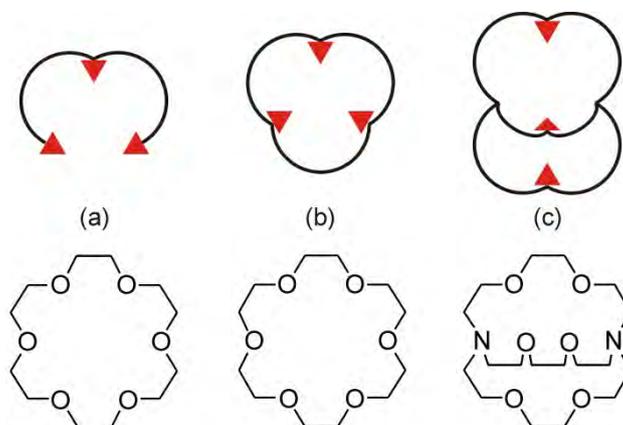


Abb. 3.8: Schematische Darstellungen (obere Reihe) eines Podanden (a), eines Coranden (b)^{8b} und eines Kryptanden (c)⁷ sowie entsprechende Beispiele (untere Reihe).

Es sind hauptsächlich zwei Kategorien von Wirtmolekülen vertreten. Zum einen die azyklischen Podanden (Abb. 3.8a),⁴² und zum anderen die zyklischen Makrozyklen (Abb. 3.8b),^{8b} Makrobizyklen oder Makrotrizyklen (Abb. 3.8c).⁷ Obwohl ein Leerraum gewisser Größe in beiden Arten von Wirten vorhanden oder zu bilden ist, sind die Bindungskonstante von Wirt-Gast-Komplexen mit zyklischen Wirten deutlich höher als die von Wirt-Gast-Komplexen mit azyklischen Wirten. Dieses Phänomen kann über den Chelat-Effekt,⁴³ den makrozyklischen Effekt⁴⁴ und mittels Präorganisation^{8b, 45} erklärt werden. Diese Begriffe sind im Laufe der Erforschung der Koordinationschemie entwickelt worden und stellten sich als besonders hilfreich bei Design neuer Wirt- und Gastmoleküle heraus.

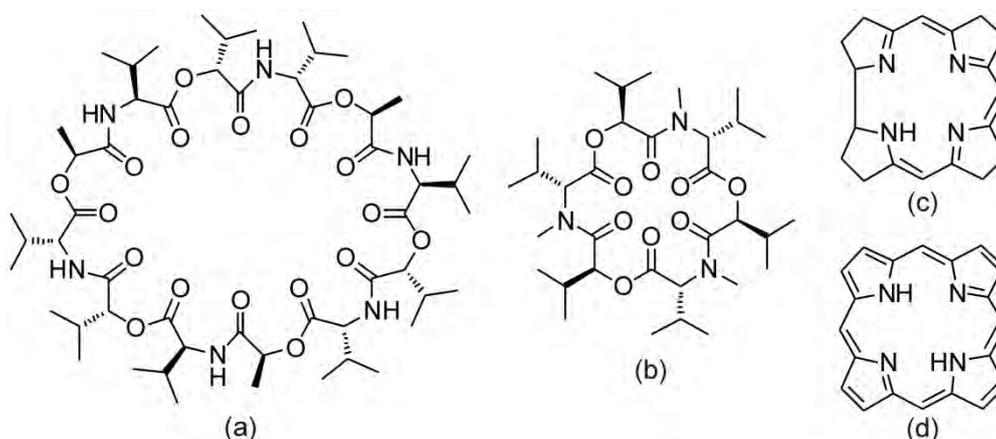


Abb. 3.9: Natürliche Makrozyklen: (a) Valinomycin, (b) Enniatin B, (c) Corrin und (d) Porphyrin.

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Wegen dieser Effekte weisen zyklische Wirte bei der Komplexierung mit entsprechenden Gästen sehr gute Bindungsaffinitäten auf. Die Bildung eines Komplexes aus einem Makrozyklus und einem bestimmten Gast kann selektiv und extrem effizient sein. Ein passendes Beispiel ist ein von D. J. Cram erfundener Sphärand, der Li^+ und Na^+ nicht nur stark, sondern auch selektiv an sich bindet.⁸

Auch hier liefert die Natur viele geniale Beispiele in Form von Makrozyklen. Valinomycin und Enniatin (Abb. 3.9a und b) gehören zu den natürlichen Ionophoren,⁴⁶ die Ionen durch Membranen transportieren. Sie binden K^+ -Ionen sehr stark, wobei dies vor allem selektiv gegenüber Na^+ geschieht. Weiterhin zeigen sie eine antibiotische Wirkung.⁴⁷ Corrin und Porphyrin (Abb. 3.9c und d) sind die Gerüste vieler natürlicher funktioneller Moleküle. Metallkomplexe und ihrer Derivate sind in einigen wichtigen biologischen Prozessen von größter Bedeutung, wie z. B. Vitamin B₁₂, Chlorophyll und nicht zuletzt das Hämoglobin.

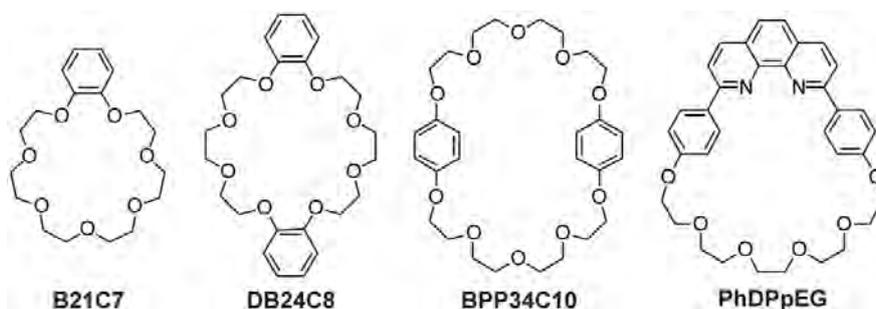


Abb. 3.10: Ausgewählte Beispiele der Kronenether-Familie

Die meisten künstlichen Makrozyklen sind Derivate bestimmter Grundstrukturen. Einige davon bestehen aus wiederholten Einheiten und sind deswegen in verschiedenen Größen vorhanden. Die Makrozyklen, die auf der gleichen Einheit basieren, bilden eine "Familie". Die berühmteste Familie ist außer Frage die der Kronenether. Die Synthese und Anwendung des ersten Kronenethers, Dibenzo[18]-Krone-6 wurde von C. J. Pedersen als zufälliges Nebenprodukt berichtet.² Seitdem hat die Familie der Kronenether sich rasant weiterentwickelt und ist zu einer großen Familie gewachsen.⁶ Zu dieser Familie gehören nicht nur Kronenether, sondern auch Azakronenether und Kronenether mit funktionellen Seitenketten. Ein Kryptand kann auch als ein 3D-Derivat des Kronenethers interpretiert werden (Abb. 3.8c). Heutzutage sind Kronenether aus der supramolekularen Chemie nicht mehr wegzudenken, unter anderem auch, weil große Kronenether in der Lage sind, organische Gäste zu binden.

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

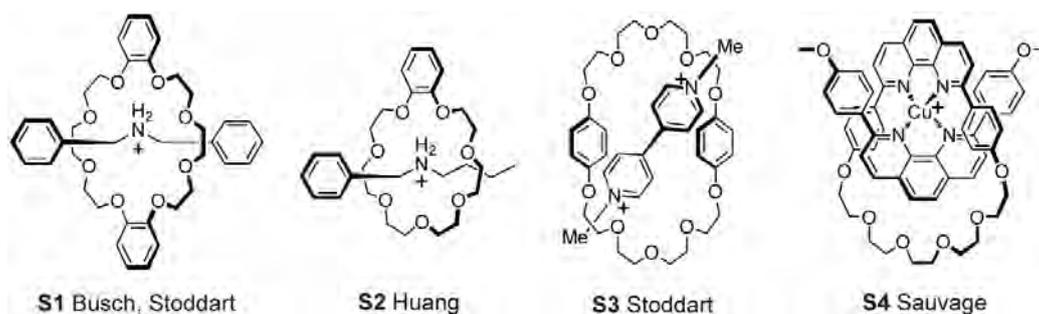


Abb. 3.11: Ausgewählte Beispiele von Kronenether-basierten Synthonen.

Aufgrund ihrer Variabilität ist die Kronenether-Familie einer der am meisten erforschten Makrozyklus-Klassen und bildet eine Grundlage für viele interessante Synthone (Abb. 3.11). Durch Einfädung eines passenden Gastes in den Kronenetherring wird ein Pseudorotaxan erhalten. 18-Krone-6 und seine kleineren Geschwister sind als durchfädelbare Wirte deswegen uninteressant, weil es unmöglich ist, einen organischen Gast zu finden, der zu dem kleinen Hohlraum von 18-Krone-6 passt. **S1**⁴⁸ ist ein Paradebeispiel für ein durchgefädeltes System. Einerseits ist Dibenzo[24]-Krone-8 (**DB24C8**) groß genug um den Gast ein- und ausfädeln zu lassen, andererseits bleiben Wirt und Gast in engem Kontakt, sodass die Wechselwirkungen (in diesem Fall H-Brückenbindungen) nicht nachlassen. **S2**⁴⁹ ist erst viel später entdeckt worden. Obwohl die Komplexbildung langsamer als die mit **DB24C8** ist, bindet Benzo[21]-Krone-7 (**B21C7**) den Gast viel stärker.

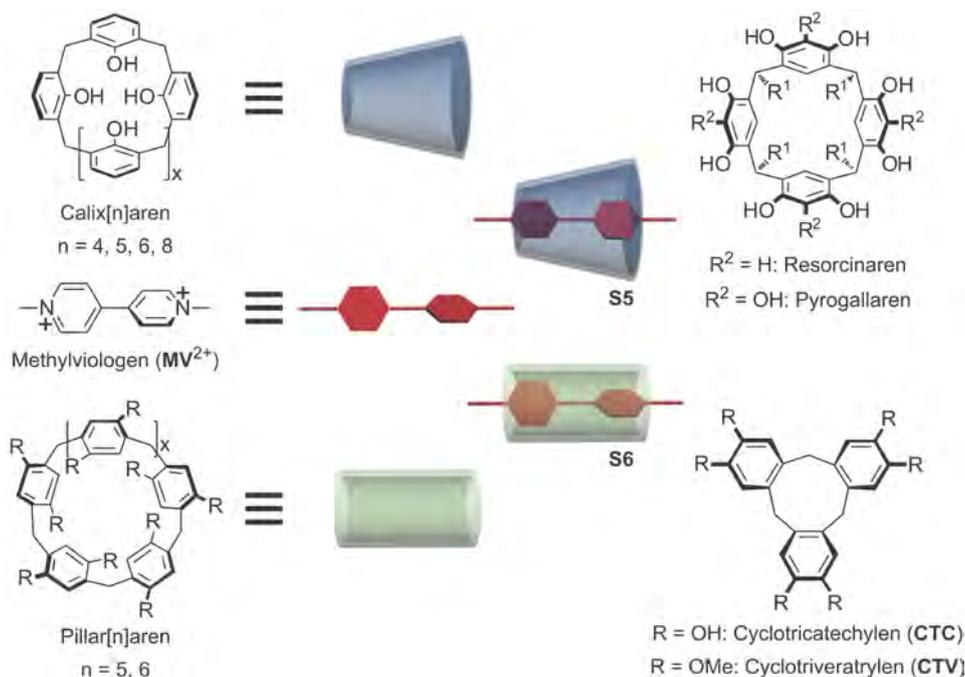


Abb. 3.12: Chemische Strukturen einiger Wirte und schematische Darstellungen von zwei Synthonen (**S5**⁵⁰, **S6**⁵¹).

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Neben Kronenethern werden auch einige andere Wirtmoleküle häufig verwendet. Zu einer Klasse aus Mono-, Di- oder Trihydroxybenzol als Wiederholungseinheit bestehender Makrozyklen gehören neben den relativ bekannten Calix[n]arenen^{34b, 52} und Resorcinarenen⁵³ auch Cyclotricatechylene (CTC)⁵⁴ und vor allem die noch recht junge Pillar[n]arene (Abb. 3.12).^{51, 55}

Ein durchfädeltbarer Makrozyklus benötigt eine Öffnung, die mindestens so groß wie ein zwanziggliederiger Ring ist. **B21C7** ist der kleinste Kronenether, der als Reif eines Synthons geeignet ist. Analog dazu können nur Calix[n]arene und Pillar[n]arene mit $n > 4$ auf passende Gäste auffädeln. Ähnlich wie bei großen Kronenethern sind ionische Gäste wie Ammoniumionen mit langen Alkylketten,⁵⁶ Pyridiniumionen und Viologene^{50-51, 57} bevorzugt, weil solche organische Kationen unter anderem Ion-Dipol- und Kation- π -Interaktionen und eventuell H-Brückenbindungen zu den Wirt-Molekülen ausbilden können. **S5** und **S6** in Abb. 3.12 stellen die Komplexe aus Methylviologen und Calix[n]aren bzw. Pillar[n]aren schematisch dar. Außerdem wird diese Klasse von Makrozyklen häufig als Grundstruktur eines biomimetischen Rezeptors^{52c} oder einer molekularen Kapsel^{34b, 54b, 58} verwendet.

Eine weitere Gruppe von potenziellen Wirten wird aus Amininen synthetisiert und besitzt entweder Amide oder Imine als Bindungsstellen. In Abb. 3.13 sind zwei prominente Beispiele dieser Wirte dargestellt, die über H-Brückenbindungen zu den Carbonylgruppe der Achse diese an sich binden. Die Tetralactam-Reife können Dicarboxylgäste mit passendem Abstand und geeigneter Geometrie binden und somit die Rotaxan- oder Catenan-Bildung ermöglichen (wie **S7**⁵⁹ und **S8**⁶⁰).

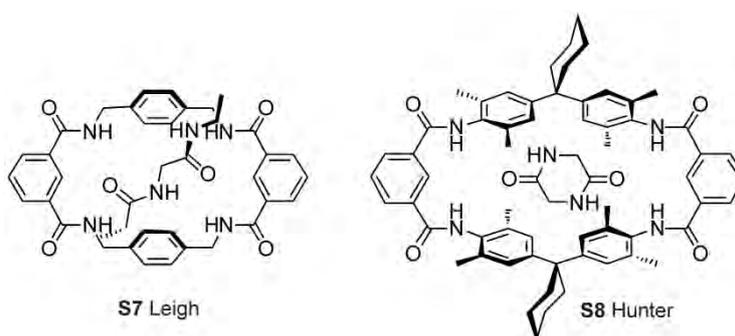


Abb. 3.13: Synthese von Tetralactammakrozyklen (**S7**^{59b} und **S8**^{60c}).

Wasserlösliche Synthone sind für das Design biokompatibler funktioneller supramolekularer Systeme sehr wichtig. Neben Kronenethern können Cyclodextrine⁶¹ und Cucurbit[n]urile⁶² diese Aufgabe erfüllen. Cyclodextrine sind zyklische Oligosaccharide, die sechs bis neun Glucosemoleküle beinhalten, während Cucurbit[n]urile (Abb. 3.14) die Produkte der

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Kondensationsreaktion von Glycoluril und Formaldehyd sind. Organische Kationen können mit dem trommelförmigen Wirt an dessen Portal durch Ion-Dipol-Wechselwirkung interagieren. Außerdem bietet der relativ unpolare Hohlraum ideale Bedingung an, organische Moleküle oder Gruppen in wässriger Lösung unter Ausnutzung des hydrophoben Effektes einzubinden.

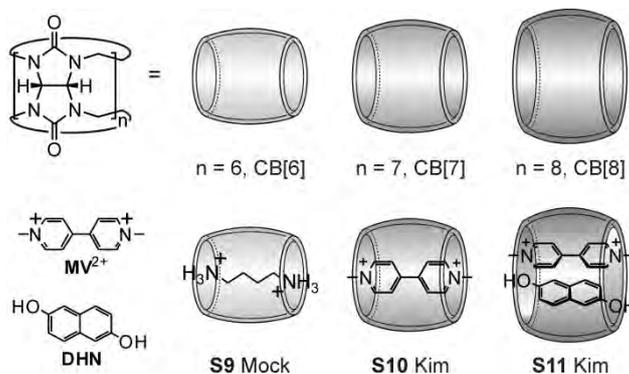


Abb. 3.14: Synthone von Cucurbit[n]urilen (n = 6, 7, 8; **S9**⁶³, **S10**⁶⁴, **S11**⁶⁵).

Durch Kombination der oben genannten Synthone können noch mehr Synthone-"Mischlinge" mit speziellen Funktionen konstruiert werden. Beim Verankern eines Gastes in einem Reif leisten sowohl die stärkeren intramolekularen Wechselwirkungen wie Ion-Dipol-Interaktionen oder H-Brückenbindungen als auch die schwächeren Kräfte wie π - π -Wechselwirkungen ihren Beitrag. Auf der Basis von durchgefädelt Synthonen hergestellte Rotaxane und Catenane besitzen großes Potenzial, als Teil molekularer Maschinen Verwendung zu finden.^{26e, f}

3.2.2.2 Nichtdurchgefädelte Synthone

Bei der Konstruktion nichtdurchgefädelter Synthone sind starke und direktionale H-Brückenbindungen und koordinative Bindungen bevorzugt, mit denen eine größere topologische Vielfalt zu erwarten ist. Von einfachen zweidimensionalen Quadraten bis zu komplexen DNS-Helices bieten nichtdurchgefädelte Synthone ein breites Spektrum von Möglichkeiten der Komplexbildung, nicht nur strukturell, sondern auch funktionell.¹⁵

Ein nichtdurchgefädelt Synthon besteht aus mindestens zwei Komponenten, die nicht klar als Wirten oder Gästen klassifiziert werden können. In metallo-supramolekularen Komplexen sind Metallzentren und Liganden die nötigen Bausteine, deren Wahl zur Vorhersage diskreter Strukturen dienen kann.

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

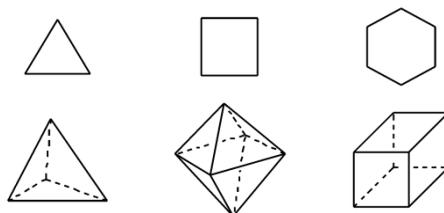


Abb. 3.15: Ausgewählte zwei- und dreidimensionale geometrische Strukturen.

In der kovalenten Synthese gelten organische Dreiecke und Quadrate wegen der Ringspannung als schwer herstellbar und instabil. Die analogen zwei- und dreidimensionalen metallo-supramolekularen Strukturen (Abb. 3.15) lassen sich jedoch ohne große Hindernisse synthetisieren.^{31e, 66} Zum Beispiel gelang es B. Lippert und Mitarbeitern, ein molekulares Dreieck darzustellen.⁶⁷ Das erste koordinative Tetraeder, das anfangs als Adamantanoid bezeichnet wurde,⁶⁸ gehört nun zum "M₄L₆"-Typ der Familie der metallo-supramolekularen Tetraeder. Auch Tetraeder im Stil von "M₄L₄"⁶⁹ oder "M₆L₄"⁷⁰ und Oktaeder⁷¹ sowie Würfel⁷² sind konstruiert worden.

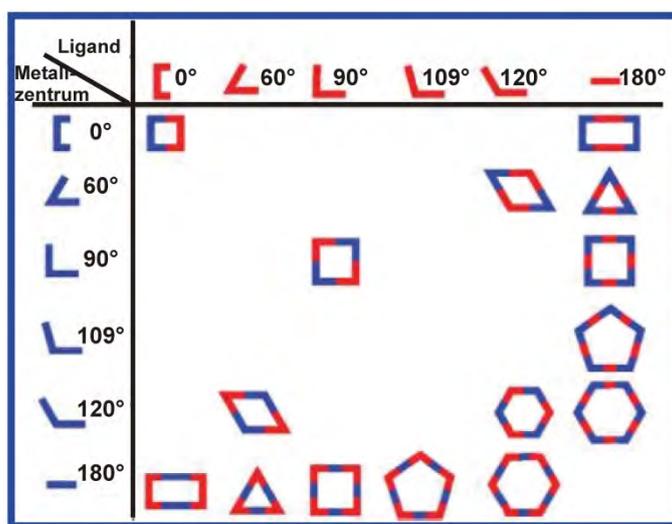


Abb. 3.16: Kombination verschiedener Bausteine für unterschiedliche 2D-Strukturen.⁷³

Um unterschiedliche Strukturen effizienter entwerfen und synthetisieren zu können, ist eine Art von molekularem Werkzeugkasten entwickelt worden, durch den die Produkte der Kombination verschiedener Metallzentren und Liganden vorhergesagt werden können (Abb. 3.16 und 3.17). Wichtig ist nicht nur die Konfiguration, sondern auch eine günstige Konformation des Liganden in der erwünschten Architektur. Wenn die Komplexbildung eine ungeeignete Konformation benötigt, könnte die gesamte freie Enthalpie wegen der Konformationsumwandlung größer werden ($\Delta G > 0$), sodass die Komplexbildung unmöglich wird.

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

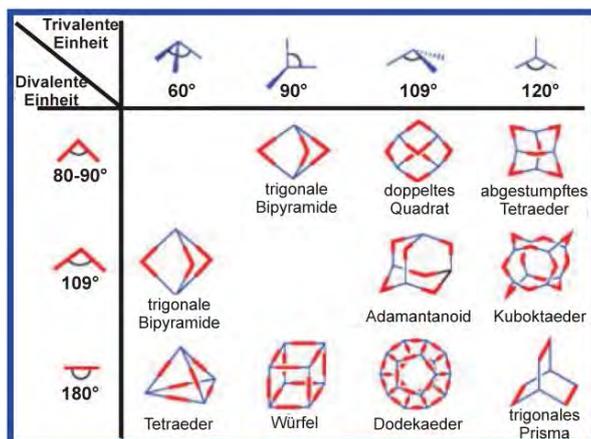


Abb. 3.17: Dreidimensionale Architekturen, die durch Kombination di- und trivalenter Einheiten gebildet werden können.⁷³

Die verschiedenen Arten von Liganden werden durch kovalente Synthesen bereitgestellt. Um einen bestimmten Bindungswinkel zu erhalten, wird eine perfekte Kombination von Verbindungs- und Endgruppen ausgewählt (Abb. 3.18). Je nach Bedarf können Verbindungs- und Endgruppen zusammengeführt werden, sodass die Größe und die Geometrie des entstehenden Liganden relativ gut für bestimmte Anwendungen angepasst werden können.

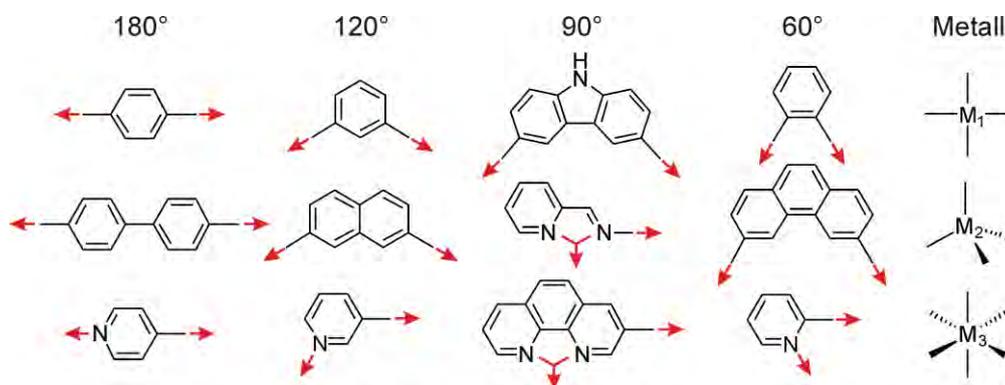


Abb. 3.18: Ausgewählte Verbindungsgruppen, Endgruppen und Geometrien der Metalle.

Als unverzichtbarer Partner wohldefinierter Liganden bereichert die Vielfalt der Metalle die Variabilität der gebildeten Komplexe. Übergangsmetalle haben häufig mehr als eine mögliche Koordinationsgeometrie. Weil ein Übergangsmetall viele mögliche Oxidationsstufen besitzt, variiert dessen Koordinationszahl oft. Außerdem kann die Art des Ligands die Komplexbildung stark beeinflussen. Besonders häufig kommen die Koordinationszahlen 2, 4 und 6 vor, die für die supramolekulare Synthese interessant sind und somit natürlich zum molekularen Werkzeugkasten gehören. Durch Vorkomplexierung mit kleineren Liganden werden eine oder mehrere Bindungsstellen des Metalls blockiert und damit eine bestimmte Anzahl von freien

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Koordinationsstellen in einer bestimmten geometrischen Anordnung zur weiteren Koordination verfügbar gemacht. So entstehen zum Beispiel die sogenannten "Ecken"-Komplexe, die zwei senkrecht zueinander stehende Bindungsstellen zur Verfügung stellen und somit in den rechteckigen Strukturen eine Ecke bilden.⁷⁴ In dem molekularen Werkzeugkasten werden solche "Ecken"-Komplexe als 90°-Metallzentren betrachtet (Abb. 3.16), mit denen Quadrate konstruiert werden können. Für die Bildung von Rechtecken werden 0°-Metallzentren benötigt. Aus Pt-Spezies, die als 0°-Metallzentren dienen, und linearer Liganden entstehen Rechtecke (Abb. 3.19).⁷⁵

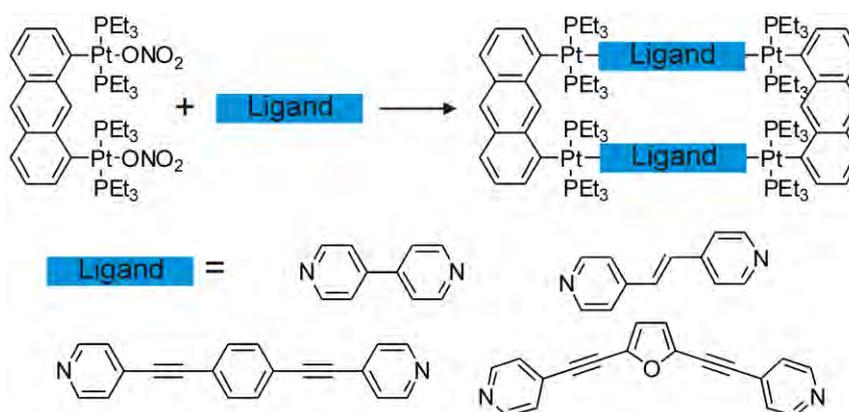


Abb. 3.19: Bildung einiger Rechtecken.⁷⁵

Eine andere unübersehbare Art von nichtdurchgefädelten Synthonen basiert auf der Verwendung von H-Brückenbindungen, die H-Brücken-Donor und Akzeptor zusammenhalten. Von der Natur inspiriert, verfügen derartige Synthone über mehrfache Interaktionen und haben eine ähnliche Konstruktion wie die Nukleobasenpaare. Typische Donoren in der supramolekularen Synthese sind N-H und O-H-Gruppen, weil das H-Atom aufgrund der großen Differenz der Elektronegativität zwischen H und N bzw. O stark positiv polarisiert ist. Aus dem gleichen Grund sind negativ polarisierte N- oder O-Atome meist gute Akzeptoren. Das Ansammeln mehrerer Donor-Akzeptor-Paare in einem Komplex kann dessen Stabilität nicht nur positiv beeinflussen. Weil eine H-Brückenbindung richtungsabhängig ist, kann eine Staffelung dieser, addierende oder minimierende sogenannte sekundäre Wechselwirkungen hervorrufen.⁷⁶ Synthone wie **S21-23**,^{76b} die durch drei Donor-Akzeptor-Paarungen entstehen, haben aufgrund der sekundären Wechselwirkungen unterschiedliche Bindungsstärken, weil ein N-H-Donor nicht nur mit einem gerade gegenüberstehenden N-Atom interagiert, sondern auch mit dem Atom, das neben seinem primären Partner steht. Deswegen ist es sehr wichtig, die richtigen Synthone für den gewünschten Zweck zu wählen.

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

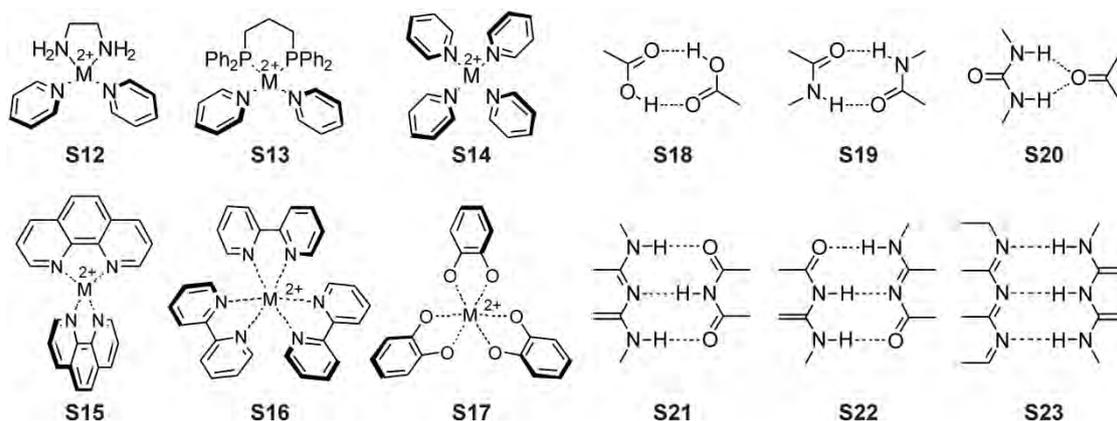


Abb. 3.20: Ausgewählte Beispiele von nichtgefädelten Synthetonen.

3.2.3 Aufbaustrategien der supramolekularen Synthese

Für den Aufbau von verschiedenen supramolekularen Strukturen aus gut ausgewählten Bausteinen sind passende Transformations- bzw. Konstruktionsmethoden entscheidend. Während der Entwicklung der supramolekularen Chemie wurden immer neue Methoden wegen der zunehmenden Komplexität und speziellen Anwendungen der Zielstruktur gefordert und Chemiker haben oft genauso geniale wie einfache Lösungen gefunden. Mit Strategien wie der Selbstorganisation,⁷⁷ der Selbstsortierung und der dynamisch-kombinatorischen Chemie wird die supramolekulare Synthese schrittweise perfektioniert.

3.2.3.1 Selbstorganisation

Selbstorganisation beschreibt den selbstständigen Aufbau mehrerer Komponenten zu einem Muster oder einer Struktur ohne menschlichen Eingriff.⁷⁸ Im Englischen gibt es eine feine aber wichtige Unterteilung des Begriffes Selbstorganisation, nämlich „Self-Assembly“ und „Self-Organization“. Das eine führt zum thermodynamischen Minimum, während das andere fern vom thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet und einen permanenten Energiefluss benötigt. Im Weiteren wird „Selbstorganisation“ im Sinne des „Self-Assembly“ verwendet, da es hierfür im Deutschen keinen eigenen Begriff gibt. Diese Prozesse kommen allgemein in der Natur vor. Das Tabakmosaikvirus (TMV) ist zum Beispiel eines der wichtigsten Pflanzenviren und dank seiner perfekt selbstorganisierten Anordnung ein Lehrmodell geworden.⁷⁹ Durch elektronenmikroskopische Untersuchung kann eine zylinderförmige Struktur des TMV beobachtet werden (Abb. 3.21a). Diese entsteht, wenn ein TMV-Protein an

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

der gefalteten RNS andockt und über 2000 weitere Proteineinheiten nacheinander dazu stoßen. Infolgedessen sind die Breite und die Länge des Zylinders abhängig von den geometrischen Daten des Virus und der RNS.⁸⁰ Ein weiteres Beispiel sind die Bakteriophagen (z. B. T4-Phage). Sie infizieren die Bakterien und sind eine der bekanntesten Klassen von Viren. Durch Selbstorganisation erhalten Bakteriophagen einen im Vergleich zum TMV komplexeren Aufbau, der für die Vermehrung der Phagen benötigt wird (Abb. 3.21b).

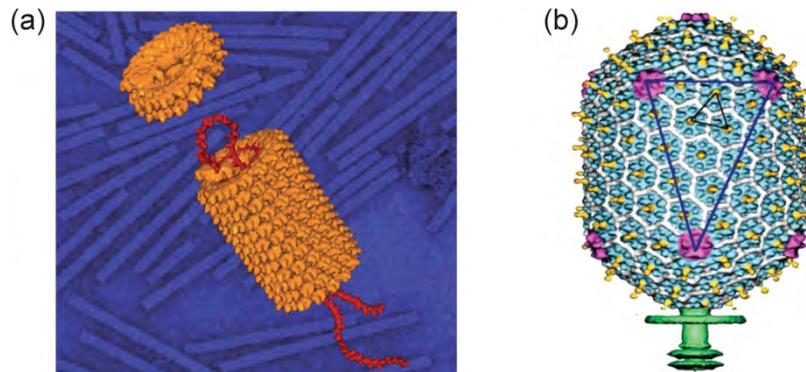


Abb. 3.21: Schematische Darstellung der Selbstorganisation des Tabakmosaikvirus (TMV) an RNS (a)⁷⁹ und des Kopfs einer Bakteriophage T4 (b)⁸¹.

Eine erfolgreiche Selbstorganisation wird durch fünf Kriterien eines molekularen Systems bestimmt:^{78b} (i) Ein System besteht aus einer Gruppe von Molekülen oder Teilstücken eines Makromoleküls, die sowohl gleich als auch unterschiedlich sein dürfen. Diese Moleküle oder Teilstücke interagieren miteinander, sodass das System einen geordneten Zustand erreicht. (ii) Die Wechselwirkungen, die hier eine Rolle spielen, sind generell schwach und nicht-kovalent. Eine passende Geometrie ist daher eine Voraussetzung für effiziente Interaktion. (iii) Entweder muss die Assoziation der Bauteile reversibel sein oder Einzelteile können ihre Positionen innerhalb vom Aggregat selbst anpassen. (iv) Selbstorganisationsprozesse lassen sich normalerweise in Lösung oder an Grenzfläche verwirklichen, da dort die nötige Bewegungsfreiheit der Komponenten gewährleistet ist. Zudem kann die Interaktion der Komponenten mit der Umgebung die Prozesse nachhaltig beeinflussen. (v) Die Moleküle müssen mobil sein. Die Bewegung, die zum Beispiel in Lösung zum großen Anteil wärmeabhängig ist, führt zum Zusammentreffen der Moleküle und kann dabei zur Entstehung einer Bindung führen.

Obwohl ein geringerer Synthesaufwand und ein thermodynamisch kontrolliertes Produkt zu den Vorteilen der Selbstorganisation gehören, gibt es auch Limitierungen dieser Methode. Die Komplexbildung ist leicht von äußerlichen Bedingungen (Temperatur, Konzentration, usw.) beeinflussbar, sodass eine präzise Synthese einzelner Strukturen schwierig ist. Mehr als zwei

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

unterschiedliche Bausteine zusammenzufügen, kann häufig auch problematisch sein, da sich eine Mischung aus vielen verschiedenen Komplexen bilden kann. Durch Präorganisation und "Periphery crowding"^{33a}, also die sterische Überladung der Molekülperipherie, konnten viele komplizierte Konstruktionen tatsächlich realisiert werden (Abb. 3.22).

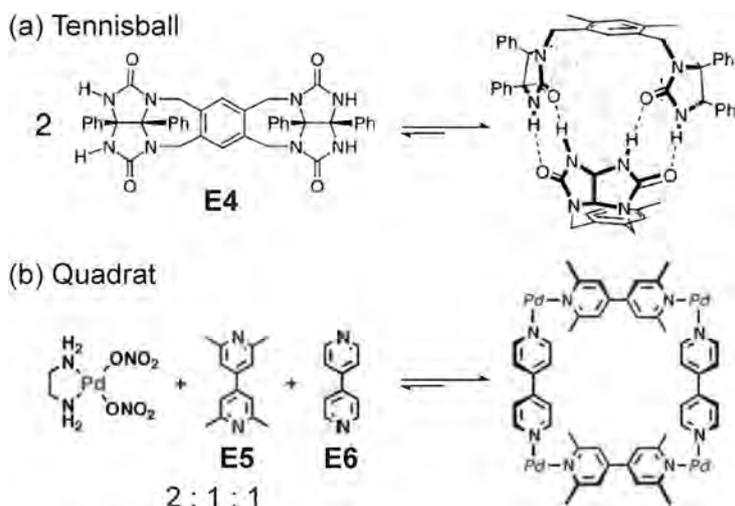


Abb. 3.22: Selbstorganisierte Strukturen durch (a) Präorganisation⁸² und (b) "Periphery crowding"⁸³.

Ein molekularer Tennisball kann aus **E4** durch die gleichzeitige Ausbildung mehrerer Wasserstoffbrückenbindungen konstruiert werden (Abb. 3.22a).⁸² Ein rigider Linker bringt hierbei die Synthone **S19** (Abb. 3.20) in eine günstige Position zueinander und verhindert unnötige Konformationsumwandlung vor der Komplexbildung. Unter Verwendung von **S12** (Abb. 3.20) lassen sich metallo-supramolekulare Architekturen realisieren, in denen zwei verschiedene Liganden (**E5** und **E6**) an ein Metallzentrum koordiniert sind (Abb. 3.22b). Dank der Methylgruppen an den Pyridin-Ringen von **E5** gelingt es, die Bindung eines weiteren **E5** an das gleiche Metallzentrum zu unterbinden. Diese Art der Assoziation ist somit auch in der Selbstsortierung involviert.

3.2.3.2 Selbstsortierung

Selbstsortierung ist die Fähigkeit eines Moleküls oder Systems, "Selbst" von "Nichtselbst" effizient zu unterscheiden, wobei dies sogar in einer unüberschaubaren Mischung funktioniert.^{25a} Dieses Konzept basiert auf den unterschiedlichen Bindungsaffinitäten und Selektivitäten der einzelnen Bausteine eines selbstsortierenden Systems und wird daher häufig in Multikomponenten-Gemischen beobachtet, wie sie zum Beispiel in vielen biologischen Systemen zu finden sind.¹

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Ein interessantes Beispiel zur künstlichen Selbstsortierung ist die 1993 von Lehn und Mitarbeitern berichtete Darstellung mehrerer spiralförmiger Bipyridinligomere (Abb. 3.23).⁸⁴ In Anwesenheit von Cu(I)-Ionen entstehen in Kombination mit Mischung aus **E7** und **E8** nur Doppelhelices. Wenn sowohl Cu⁺ als auch Ni²⁺ in der Lösung vorhanden ist, ändert sich die Zusammensetzung der entstehenden Komplexe deutlich. Von den beiden Liganden bildet **E8** ausschließlich eine Doppelhelix mit Cu⁺ aus, während **E7** ausschließlich eine Tripelhelix mit Ni²⁺ aufbaut. Es wurden keine gemischten Spezies beobachtet, in denen beide Liganden oder beide Metallionen vorkommen. Dieses Beispiel stellt den Diskriminierungsprozess zwischen Selbst und Nichtselbst deutlich dar und beweist, dass der Aufbau eines selbstsortierenden Systems anhand nicht-kovalenter Wechselwirkungen überraschenderweise einfach sein kann. Ähnliche Selbstsortierungs-Phänomene wurden auch von Raymond und Mitarbeitern beobachtet.⁸⁵

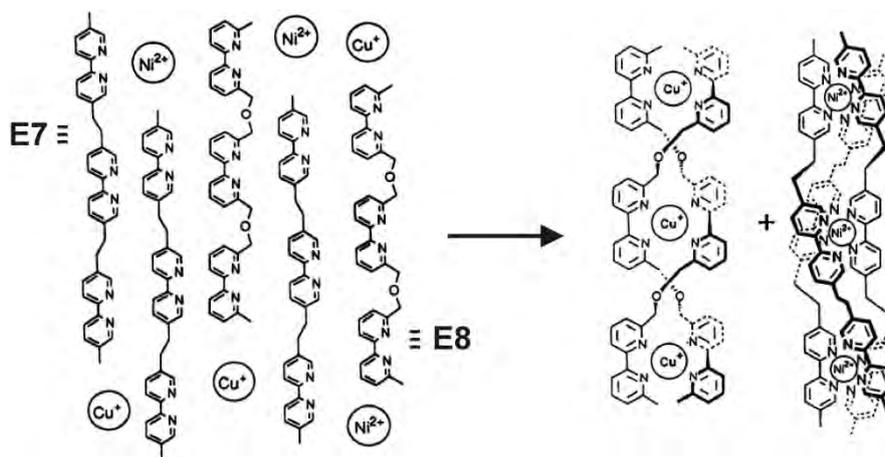


Abb. 3.23: Selbsterkennung zweier Bipyridintrimere in Anwesenheit von Cu⁺ und Ni²⁺.⁸⁴

Das Wort "*self-sorting*" wurde allerdings erstmals 1997 in einer Publikation von Sanders und seinen Mitarbeitern verwendet.⁸⁶ Dabei wurde ein thermodynamisch kontrolliertes System beschrieben, das auf reversibler kovalenter Bindungsbildung basiert. Die ist ein Zeichen dafür, dass die Selbstsortierung sich zu einem eigenen Forschungsthema entwickelt hat. Wu und Isaacs haben dann 6 Jahre später die Ergebnisse ihrer sorgfältigen Untersuchungen des Selbstsortierungsverhaltens eines Multikomponentengemischs vorgestellt.^{25a} Selbstsortierung sei ihrer Meinung nach zwar kein Gesetz der Natur, aber für künstliche Systeme leichter als vorher angenommen erreichbar. Dank ihrer hervorragenden Arbeit, konnte das Potenzial der Selbstsortierung für den Aufbau komplizierter, funktioneller Systeme aufgedeckt werden.

Im Vergleich zur Selbstorganisation, die man in der Regel als spontane Synthese von einem oder einigen bestimmten, gut geordneten und thermodynamisch kontrollierten Supra-

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

molekülen auffassen kann und somit singular ist, beschäftigt sich Selbstsortierung nicht nur mit der Bildung einer einzelnen Struktur, sondern mit der gleichzeitigen Bildung und Sortierung mehrerer verschiedener Komplexe. Die Tatsache, dass trotz mehrerer theoretischer Möglichkeiten am Ende nur einer oder wenige Komplexe in einem selbstsortierenden System gebildet werden, zeigt die hohe Selektivität dieses Prozesses.

Die Selbstsortierung kann je nach den Aufbauprinzipien der untersuchten Systeme in verschiedene Kategorien eingeteilt werden.^{25a} Während eine thermodynamische Selbstsortierung erst nach dem Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts die selbstsortierende Eigenschaft offenbart, werden alle anderen Systeme, die nicht auf thermodynamischer Selbstsortierung beruhen, als kinetische Selbstsortierung bezeichnet. Das Resultat einer thermodynamischen Selbstsortierung hängt dabei stark von der Temperatur des Systems, sowie den Konzentrationen und Gleichgewichtskonstanten der beteiligten Spezies im jeweiligen System ab. Die entscheidenden Faktoren sind allerdings durch die relative Stöchiometrie des Systems und die Bindungsaffinitätsdifferenz zwischen den favorisierten und weniger favorisierten Produkten gegeben. Wenn zum Beispiel die Konzentration einer Komponente viel größer als die der anderen Komponenten ist, kann die Selbstsortierung ineffizient sein. Bei einem geringen Unterschied der Assoziationskonstanten (< 10-fach) entstehen auch weniger favorisierte Produkte. Um diesen Unterschied zu vergrößern, sodass die Selbstsortierung effizienter wird, können unterschiedliche Synthone in das System integriert werden. Nach diesem Prinzip sind in vergangenen Jahren viele thermodynamisch kontrollierte Systeme entdeckt worden, in denen entweder durch das Zusammenspiel orthogonaler Bindungsmotive,^{25, 87} oder durch die Variation der Geometrie der Liganden Selbstsortierungsprozesse stattfinden.⁸⁸

Die kinetische Selbstsortierung entspricht im Gegensatz zur thermodynamischen Variante einer kurzen Aufnahme des Systems während der kinetischen Entwicklung nach dem Zusammenmischen aller Komponenten. Sobald das Gleichgewicht erreicht ist, sortiert sich das System entweder in thermodynamischer Art oder gar nicht mehr. Weil die hierbei zugrundeliegenden Kinetiken oft sehr schnell sein können, kann es relativ schwer sein, ein derartiges Phänomen nachzuweisen, weswegen es nur wenige Berichte in der Literatur gibt, die dieses Phänomen beschreiben.^{62e, 89} Ein interessantes Beispiel (Abb. 3.24) demonstriert anschaulich, dass es möglich ist, sowohl kinetische als auch thermodynamische Selbstsortierung in einem einzigen System zu vereinen. Hierbei wurde ein aus zwei Wirten (CB[6] und CB[7]) und zwei Gästen (**E9** und **E10**) bestehendes Gemisch untersucht. Der Gast **E10**

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

kann mit beiden Wirten eingekapselte Komplexe bilden, wobei ist die Assoziation mit CB[6] aufgrund der engeren Öffnung des Wirtes langsamer ist als die mit CB[7]. Der Gast **E9**, der zwei unterschiedliche Enden hat, zeigt zwei Charakteristika. Der eine Seite (Alkylammonium) bindet CB[6], während die andere Seite des Gastes **E9** (Adamantylammonium) CB[7] bindet. Kurz nach dem Mischen der Wirte und Gäste werden die beiden Komplexe CB[7]@**E10** und CB[6]@**E9** beobachtet und beweisen damit die kinetische Selbstsortierung. CB[6]@**E9** wird dabei schnell an der Alkylammonium-Seite von CB[6] eingekapselt (Abb. 3.24). Interessanterweise ist die Situation nach 56 Tagen komplett umgeschlagen. Nun sind CB[7]@**E9** und CB[6]@**E10** als die Produkte der thermodynamischen Selbstsortierung die einzigen nachweisbaren Spezies.

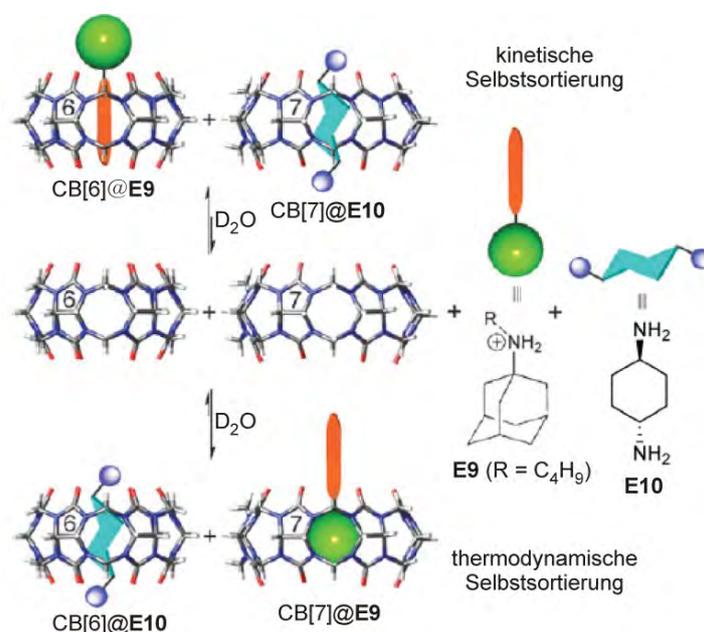


Abb. 3.24: Ein Beispiel für kinetische und thermodynamische Selbstsortierung.^{62e}

Neben der thermodynamischen und kinetischen Selbstsortierung gibt es weitere Unterteilungsmöglichkeiten für den generellen Prozess der Selbstsortierung (Tab. 3.1). Eine Aggregation einer Anzahl von Molekülen, die Homomere fabriziert, wird als narzisstische Selbstsortierung bezeichnet.^{25a} Ein besonderer Fall eines derartigen Prozesses ist die Selbsterkennung von Enantiomeren.^{88a-e, 90} In einer sozialen Selbstsortierung vereinigen sich ungleiche Moleküle und bilden Heteromere. Zwei Typen sozialer Selbstsortierung können anhand der Bindungsaffinitäten unterschieden werden.^{25b} Wenn Gast **M** der bessere Bindungspartner für Wirt **A** ist, und gleichzeitig Gast **N** für Wirt **B** bevorzugt, dann ist ein Gemisch aus den Komplexen **AM** und **BN** das logische Ergebnis (Typ I). Falls beide Wirte Gast **M** bevorzugen, bekommt derjenige den "Traumpartner", der mehr davon profitiert

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

($K_{AM}/K_{AN} > K_{BM}/K_{BN}$), an **M** zu binden. Der andere Wirt ist deshalb gezwungen, den schwächer bindenden Gast **N** anzunehmen (Typ II). Für beide Typen gilt, dass soziale Selbstsortierung am effizientesten funktioniert, wenn alle beteiligten Komponenten in der richtigen Stöchiometrie vorhanden sind. Ein System von Typ I produziert keinen unerwünschten Komplex, solange die Konzentrationen beider Gäste identisch sind. Typ II hängt dagegen eindeutig von der Stöchiometrie von Gast **M**. Wenn die Konzentration von **M** größer als die von Wirt **A** ist, bindet ein Teil von Wirt **B** den überschüssigen Gast **M** statt an den ungünstigeren Gast **N**. In diesem Fall wird die Selbstsortierung fehlerhaft.

Tab. 3.1: Bedingungen und Ergebnisse verschiedener Selbstsortierungsprozessen.^{25b}

	Narzisstische Selbstsortierung	Soziale Selbstsortierung	
		Typ I	Typ II
Eingang	A, B	A, B, M, N	A, B, M, N
Gleichgewichts-	$K_{AA} \gg K_{AB}$	$K_{AM} \gg K_{AN}$	$K_{AM} \gg K_{AN}$
konstante	$K_{BB} \gg K_{AB}$	$K_{BN} \gg K_{BM}$	$K_{BM} > K_{BN}$
Ausgang	AA, BB	AM, BN	AM, BN

Der Ausgang eines selbstsortierenden Systems kann idealerweise auch ein wohldefinierter Komplex (**ABMN**) sein. Dies haben Rebeks und Schalleys Forschungen klar bewiesen.⁹¹ Eine zuverlässige Lösung für das Vorhaben, ein kompaktes Supramolekül aus mehreren Teilen zu formen, ist die in den letzten Jahren entwickelte integrative Selbstsortierung.⁹² Das Geheimnis des "Rezeptes" liegt in der Präorganisation eines Teils der beteiligten Komponenten. Sowohl eine Kombination von zwei Wirten oder zwei Gästen (**AB** oder **MN**), als auch eine Kreuzkopplung von jeweils einem Wirt und Gast (**AM**, **AN**, **BM** oder **BN**) könnten zur erfolgreichen Konstruktion eines solchen Systems führen.

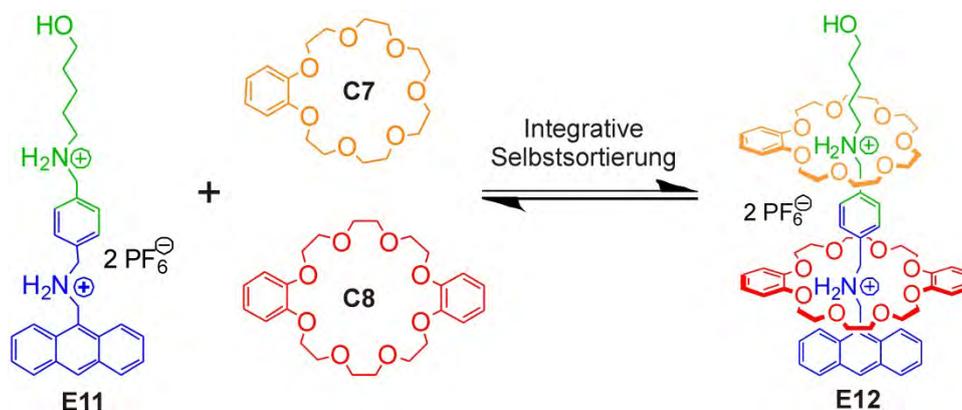


Abb. 3.25: Integrative Selbstsortierung mit zwei Kronenethern und einem Diammoniumgast.^{92a}

In Abb. 3.25 gibt das grügefärbte Ammoniumion thermodynamisch dem orangegefärbten **C7** den Vorzug, während das blaugefärbte Ammoniumion bevorzugt an das rote **C8** bindet. Es bildet sich ein einziger Komplex (**E12**) aus, in dem alle Komponenten integriert sind, wobei **C7** und **C8** ihre kongenialen Partner in einem Diammoniumgast **E11** wiederfinden.

3.2.3.3 Dynamisch-kombinatorische Chemie

Die dynamisch-kombinatorische Chemie (*dynamic combinatorial chemistry*, kurz DCC) beschreibt die kombinatorische Chemie unter thermodynamischer Kontrolle.⁹³ Unter diesem Konzept bildet sich eine Anzahl von Molekülen durch Bildung reversibler Verknüpfungen eine dynamisch-kombinatorische Bibliothek (*dynamic combinatorial library*, kurz DCL), deren Produkte im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Die DCLs stellen chemische Netzwerke dar, deren Aufbau von der thermodynamischen Stabilität der jeweiligen Komponenten bestimmt wird und durch Änderungen der äußeren Bedingungen oder spezifische molekulare Erkennung abgewandelt werden kann.^{24c} Dies macht die DCC mit den daraus resultierenden DCLs zu einem leistungsstarken Werkzeug, das unter verschiedenen Gesichtspunkten verwendet werden kann.⁹³

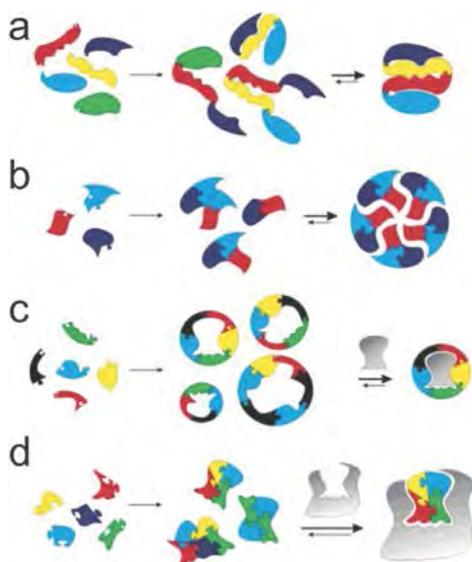


Abb. 3.26: Verschiedene Perspektiven zum Auswählen spezifischer Komplexe in einer DCL.⁹³

Eine wichtige Anwendung der DCC ist es zum Beispiel, die stabilste Struktur aller potenziellen Produkte mit unterschiedlichen Konformationen in einem Gemisch (Foldamere) zu bestimmen (Abb. 3.26a). Die Foldamere, die durch die meisten und stärksten internen

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

nicht-kovalenten Interaktionen stabilisiert werden, sind bevorzugt gegenüber allen anderen in einer DCL.

Wie in Abb. 3.26b gezeigt, kann eine Stabilisierung zwischen bestimmten Bibliotheksbestandteilen in Form intermolekularer nicht-kovalenter Wechselwirkungen erfolgen, sodass diese Bestandteile in der DCL entstehen und weiter Aggregate bilden.

Die thermodynamische Kontrolle in der DCC bedeutet zugleich, dass das System auf Änderung externer Bedingungen (z. B. Temperatur, Druck, Licht und elektrisches sowie magnetisches Feld) reagiert. Allerdings hat sich das Zufügen von Templaten bislang als nützlichste Methode der Beeinflussung erwiesen. Wirte oder Rezeptoren (Abb. 3.26c), ebenso wie Gäste oder Liganden (Abb. 3.26d) können die Aufgabe eines Templates gut erfüllen.

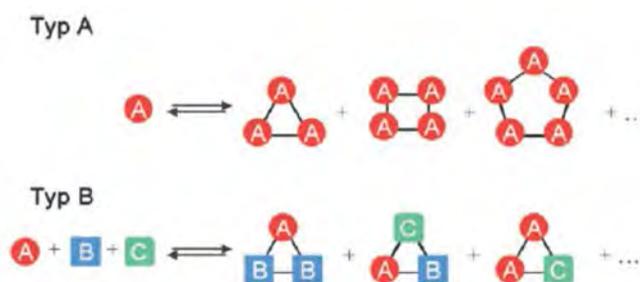


Abb. 3.27: Zwei Typen von DCLs: Homomere (Typ A) und Heteromere (Typ B).⁹⁴

Die zwei Typen von Produkten einer DCC unterscheiden sich in ihrem Aufbau. Beispielsweise können unterschiedlich große Makrozyklen aus identischen Bausteinen aufgebaut werden, was als Typ A einer DCL (Abb. 3.27) bezeichnet wird. Komplexe Produkte, die aus einer Mischung unterschiedlicher Bausteine bestehen, gehören zum Typ B einer DCL. Durch die Variation der Bausteine (A, B, C) können sich verschiedene Gruppen in einem Komplex vereinen. Dabei erhöht die Kombination der Monomere (durch Variation von Art und die Reihenfolge der Bausteine) die Vielfalt der Produkte. Diese Produktvielfalt erlaubt die relativ einfache Darstellung von Komplexen mit verschiedenen modifizierten Eigenschaften, allerdings geht mit der wachsenden Vielfalt auch eine schwierigere Auftrennung der einzelnen Produkte einher.

Der Schlüssel zur dynamisch-kombinatorischen Chemie sind reversible Reaktionen, bei denen die Bausteine zwischen verschiedenen Bibliothekseinheiten ausgetauscht werden können. Die Reaktionen müssen hierzu einige Voraussetzungen erfüllen: i) Sie sollten auf einer angemessenen Zeitskala reversibel sein. ii) Die Bedingungen, unter denen die Reaktionen reversibel ablaufen, müssen mit den realen Reaktionsbedingungen übereinstimmen. iii) Die Bedingungen sollten relativ mild sein, sodass die empfindlichen nicht-kovalenten Bindung

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

nicht gestört oder gar zerstört werden, iv) Alle Einheiten einer DCL müssen unter den Reaktionsbedingungen löslich sein, weil eine nicht lösliche Spezies das Gleichgewicht verschieben kann. Dadurch kann eine Reaktion die Reversibilität teilweise verlieren. v) Es sollte möglich sein, durch Bedingungsänderung oder Fixierung der reversiblen Bindungen die gesamte Reaktion auszuschalten. vi) Zu guter Letzt sollten alle Produkte eine DCC idealerweise isoenergetisch sein. Dies unterbindet die ungleiche Bildung verschiedener Produkte. In der Praxis wird allerdings oft gezielt die Bildung einer einzelnen bestimmten Struktur initiiert, um eine höhere Selektivität und Effizienz der Synthese zu erzielen.

Carbonylreaktionen

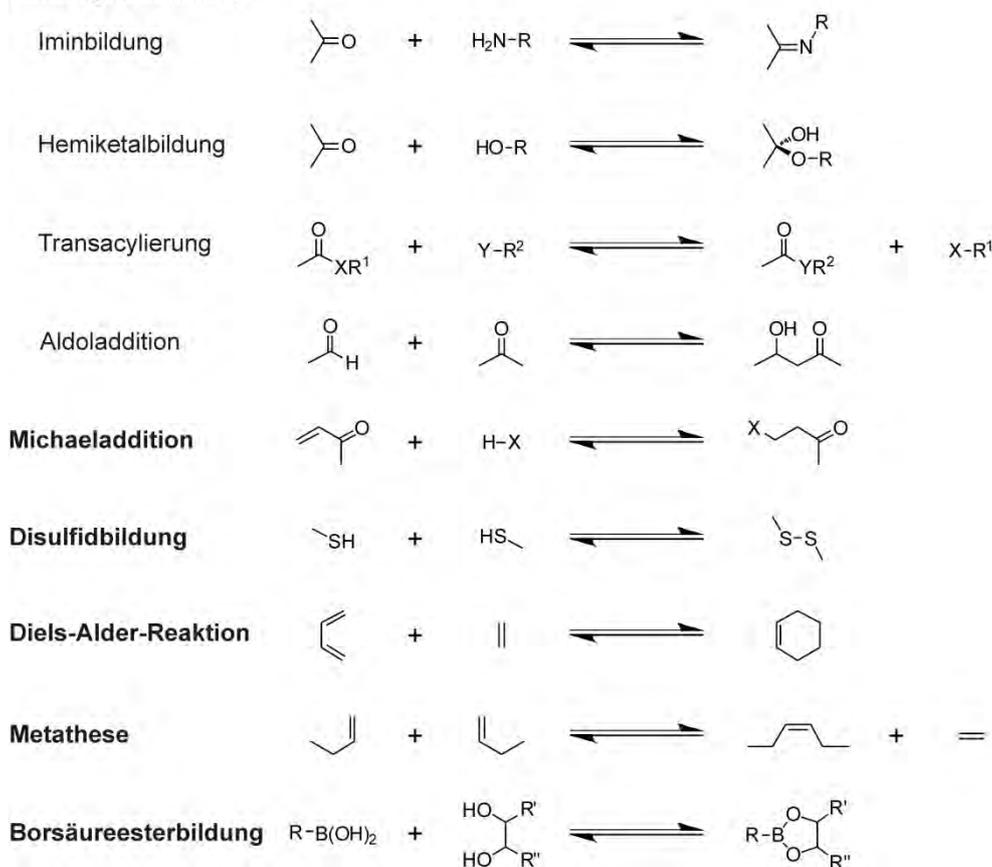


Abb. 3.28: Ausgewählte, potenziell reversible Reaktionen, die für eine DCC/DCL geeignet sind.^{24a}

Aus der Perspektive der Ausgangsverbindungen, Reaktionsbedingungen und Reversibilität sind die Bildung von Imin-^{95, 96} und Disulfidbindungen⁹⁷ die am meisten verwendeten Methoden. zum Aufbau reversibler kovalenter Bindungen im Rahmen einer DCL (Abb. 3.28). Hydrazon-Reaktionen, als analoge Reaktionen zur Iminbildung kommen aufgrund der zusätzlichen Carbonylgruppe, die sich eventuell auch an intra- oder intermolekularen Wechselwirkungen beteiligen kann, auch häufig zum Einsatz.⁹⁸ Außerdem bieten Metathese-Reaktionen eine Möglichkeit, eine Hälfte eines Alkins oder Olefins auszutauschen.⁹⁹

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

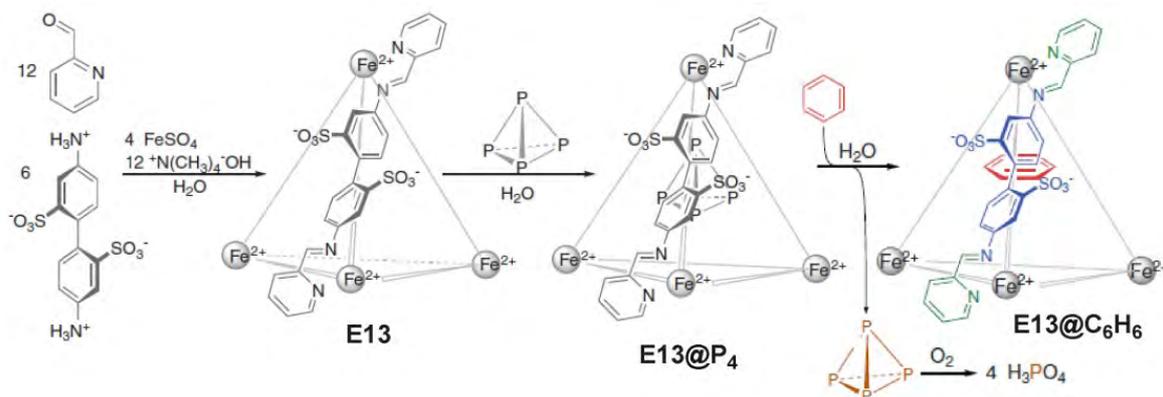


Abb. 3.29: Synthese eines tetraedrischen Käfigs (**E13**), darauffolgende Einkapselung von **P₄** und der Austausch von **P₄** gegen Benzol (**C₆H₆**).¹⁰⁰

Die thermodynamische Stabilität eines in einer Iminsynthese entstehenden Imins, das auch als Schiff'sche Base bekannt wird, lässt sich von der Substitution der Ausgangsverbindungen, besonders der der carbonylhaltigen Komponente dramatisch beeinflussen. Während die Iminbildung mit Diaryl- oder Arylalkylketonen die Entfernung von Wasser benötigt, kann die Kondensation mit aktiveren Aldehyden und Dialkylketonen auch ohne Abscheiden von Wasser durchgeführt werden. Aromatische Aldehyde führen zu den stabilsten Produkten und werden deswegen am meisten eingesetzt. Eine Imin-basierte DCL aus Ketonen ist in der Literatur dagegen selten zu finden.¹⁰¹ Eine Säurekatalyse ist nur effizient, wenn der Katalysator eine schwache Säure ist, denn bei kleinen pH-Werten kann die Aldolisierung des Aldehyds oder Ketons ein nicht zu ignorierender Konkurrent der Aktivierung der Carbonylgruppe werden. Durch die Kombination von anderen Wechselwirkungen kann die Iminbildung auch in einer ungünstigen Umgebung, z. B. in Wasser, erfolgen. Abb. 3.29 zeigt, einen tetraedrischen Komplex (**E13**), der aus 22 verschiedenen Bausteinen hergestellt wurde.¹⁰⁰ Dabei wird ein Gerüst, das nach innen hydrophob, nach außen aber hydrophil wirkt, durch sechs Schiff'sche Base-Liganden gebildet. Die Liganden werden dabei in Wasser, das eigentlich die Kondensation stört, mithilfe des Metallions stabilisiert. Es wäre ein höherer energetischer Aufwand nötig, neben den Iminbindungen zeitgleich die Koordinationsbindungen zum Metallzentrum zu brechen. Dank dieser Stabilität und der Verteilung von hydrophilen und hydrophoben Bestandteilen kann der Käfig in wässriger Lösung ein Teilchen weißen Phosphors (**P₄**) aufnehmen (**E13@P₄**), welches dann gegen Benzol ausgetauscht werden kann (**E13@C₆H₆**). Dies könnte eine Möglichkeit sein, giftigen weißen Phosphor **P₄** kontrolliert einzulagern.

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

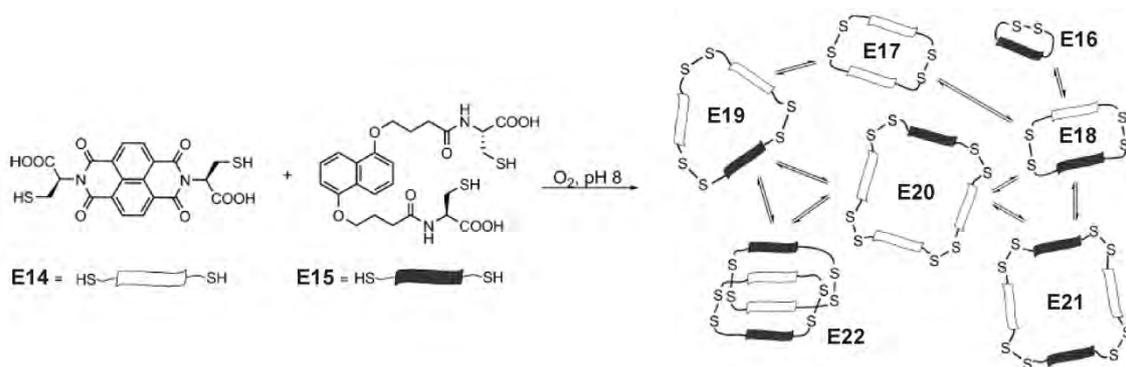


Abb. 3.30: Bildung einer Disulfid-DCL mit π -Akzeptor (**1**) und π -Donor (**2**) in Wasser.¹⁰²

Die Disulfidbrücke ist eine der reversiblen Bindungen, die problemlos in wässriger Lösung geknüpft werden können. Als Ausgangsverbindungen kommen Thiole häufig in der Natur vor, insbesondere in Cystein. Disulfidbrücken zwischen zwei Cystein-Einheiten in Proteinen spielen für die Bildung der Tertiärstruktur dieser Proteinen eine sehr wichtige Rolle.¹⁰³ Auf Disulfidbindungen basierende künstliche DCLs sind also natürlichen Vorbildern nachempfunden und werden normalerweise in Wasser zusammengestellt (Abb. 3.30).^{97b, 97e} Zu Beginn einer solchen Reaktion erfolgt eine Deprotonierung, die unter schwach basischen Bedingungen (pH = 7-9) stattfinden kann. Aus einem Gemisch von π -Akzeptor und π -Donor (**E14** und **E15**) wird dabei eine DCL aufgebaut, die sowohl aus Makrozyklen verschiedener Größen (**E16-E21**), als auch einem Catenan (**E22**) besteht. Durch die Änderung der Reaktionsbedingungen (Konzentration, Ionenstärke und Templat) kann die Zusammensetzung der DCL gesteuert werden.¹⁰²

3.3 Analytische Methoden in der supramolekularen Synthese

Die Frage, ob eine Synthese erfolgreich abgelaufen ist und über welche Eigenschaften ein Produkt verfügt, lassen sich nur beantworten, wenn das Produkt sorgfältig analysiert und charakterisiert wird. Die geeigneten analytischen Methoden für supramolekulare Synthese decken sich in großen Teilen mit denen der molekularen Synthese.

Die dynamische und „anfällige“ Natur supramolekularer Systeme stellt eine große Herausforderung für deren Charakterisierung sowie für die Entwicklung neuer geeigneter Analysemethoden und Analysegeräte dar.¹⁰⁴ Die Komplexität und Vielfalt der Architekturen verlangt anspruchsvolle analytische Geräte für die Strukturuntersuchungen. Um zum Beispiel einen dynamischen Vorgang zu verfolgen, sind kinetische Methoden erforderlich, die für unterschiedliche Zeitskalen verwendet werden können. Wenn man ein einzelnes Supra-

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

molekül abbilden oder sogar beeinflussen möchte, benötigt man zum Beispiel die Anwendung der Rastersondenmikroskopie (engl. *scanning probe microscopy*, SPM).

In den letzten Jahrzehnten sind viele analytische Methoden entdeckt oder erfunden worden, die in der Lage sind, eine oder gleichzeitig mehrere physikalische und chemische Eigenschaften eines Supramoleküls zu bestimmen. Eine der ältesten und aussagekräftigsten Analysemethoden ist die Kristallstrukturanalyse. Mit ihrer Hilfe lassen sich unter anderem die Stöchiometrie der Supramoleküle sowie deren strukturelle Charakteristika direkt ermitteln. Allerdings ist es nicht immer einfach, die hierfür benötigten Einkristalle zu erhalten, was besonders für relativ große Komplexe der Fall ist. Erfahrung und Glück dürften bei der Züchtung von Einkristallen eine wichtige Rolle spielen. Die Kristallstrukturanalyse schildert die Konstellation der jeweiligen Spezies im Festkörper. Diese Struktur kann möglicherweise von dem Zustand des jeweiligen Systems in Lösung deutlich abweichen, was besonders häufig für supramolekulare Systeme beobachtet wird.¹⁰⁵ Trotzdem ist die Kristallstrukturanalyse eine herausgehobene Methode der Strukturaufklärung von supramolekularen Architekturen.

Um einen Eindruck von dem jeweiligen supramolekularen System in Lösung zu erhalten, ist es häufig sehr wichtig, die Größe der in Lösung vorhandenen Spezies zu bestimmen. Hierfür bieten sich verschiedene Analysemethoden wie zum Beispiel die DOSY-NMR-Spektroskopie (siehe Kapitel 3.3.1), die dynamische Lichtstreuung (DLS) und die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) an. Im Fall der GPC wird das hydrodynamische Volumen von Supramolekülen bestimmt und durch den Vergleich mit strukturähnlichen Referenzen kann die ungefähre Molmasse des jeweiligen Teilchens berechnet werden, was Rückschlüsse auf die Größe der untersuchten Teilchen zulässt. Mithilfe der GPC können aber nur jene Moleküle gemessen werden, die robust genug sind und während der Messung nicht zersetzt werden. Bei Verwendung von DLS und DOSY-NMR-Spektroskopie (siehe unten) wird der hydrodynamische Radius eines Teilchens bestimmt, aus dem der Durchmesser des jeweiligen Teilchens berechnet werden kann. Durch einen Vergleich der experimentellen Daten mit deren berechneten Strukturen lassen sich Aussagen über die Art der jeweiligen Teilchen treffen. DLS kann zwar ein Gemisch verschiedener Teilchen messen, aber die Genauigkeit der Ergebnisse kann von einer kleinen Menge Verunreinigungen (wie z. B. Luftblasen, Staub oder Nebenprodukt) stark beeinträchtigt werden.

Neben der Größe einer Spezies, ist es wichtig, Aussagen über die Bindungsverhältnisse der jeweiligen Spezies treffen zu können. Hierfür eignet sich die Infrarotspektroskopie (IR). Sie

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

ist eine sehr effiziente Methode zur Überwachung von Bildung und Spaltung kovalenter Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen. Zur Untersuchung weiterer physikalischer und chemischer Eigenschaften von Supramolekülen werden spezielle Methoden verwendet. UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie eignen sich bestens für die Untersuchung von photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften. Um die Chiralität einer supramolekularen Struktur zu detektieren, steht Circular dichroismus-Spektroskopie (CD) zur Verfügung.

Gleich mehrere mikroskopische Methoden sind in der Lage, die Abbildung von Objekten durch die Messung von Wechselwirkungen von Elektronen oder Sonden (z. B. Nadel) mit einer Oberfläche zu ermöglichen. Neben der Rasterelektronenmikroskopie (engl. *scanning electron microscopy*, SEM), der Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *transmission electron microscopy*, TEM) kann die Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunnelling microscopy*, STM) sogar Bilder mit dreidimensionaler Auflösung liefern.

Um supramolekulare Systeme zu untersuchen, werden auch weitere analytische Methoden entwickelt, die hier nicht detailliert beschrieben werden. In diesem Kapitel werden vor allem zwei leistungsstarke Methoden - Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) und Massenspektrometrie (MS) - genauer vorgestellt.

3.3.1 NMR-Spektroskopie

Intermolekulare Wechselwirkungen in Lösung spielen eine wichtige Rolle bei der Bildung supramolekularer Architekturen und sind deswegen von großer Bedeutung in der supramolekularen Synthese. Allerdings sind die Bildung, Änderung und Spaltung derartiger schwacher Interaktionen nicht immer leicht zu beweisen. Die NMR-Spektroskopie, die durch die Untersuchung der elektronischen Umgebung einzelner Atome ihre relative Position innerhalb eines Moleküls aufklärt und somit Aussagen über die gesamte Konfiguration oder sogar Konformation zulässt, nimmt die Einflüsse intermolekularer Interaktionen auf die elektronische Umgebung der Atome wahr und spiegelt sie in Form der chemischen Verschiebung und der Formwandlung der Signale wieder.

^{13}C -NMR-Experimente werden eher selten durchgeführt, da in der supramolekularen Chemie häufig relativ geringe Konzentrationen verwendet werden und die Experimente aufgrund des geringen ^{13}C -Isotopenvorkommens sehr viel Zeit beanspruchen würden. Diese Messungen

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

werden allerdings durchaus bei Lösung mit hoher Konzentration effektiv angewendet.¹⁰⁶ Für einfache binäre Systeme sind normale ^1H -NMR-Experimente ausreichend, um genügende Information über eine Struktur zu erlangen. Die Bindungskonstanten und Stöchiometrie der untersuchten Systeme können durch entsprechend ausgearbeitete NMR-Titrationen bestimmt werden. Ausführlichere Information kann man mithilfe von 2D-NMR-Experimenten erhalten werden. Beispielsweise erlauben die Kombinationen von COSY und NOESY (oder ROESY) eine schnelle Aufklärung der Signalzugehörigkeit in NMR-Spektren, wobei NOESY- und ROESY-NMR-Spektren auch über die räumliche Struktur einer Spezies Auskunft geben können.

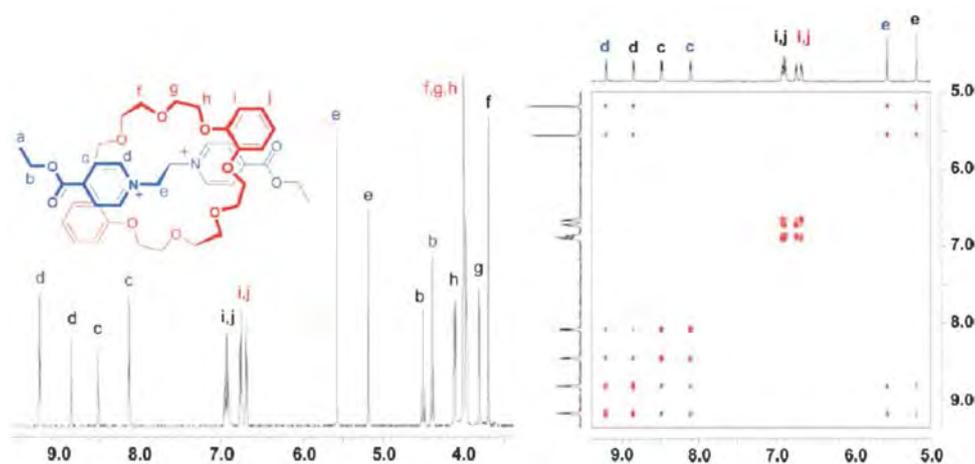


Abb. 3.31: Ein ^1H -NMR-Spektrum (links) und ein ^1H - ^1H -EXSY-Spektrum (rechts) des gleichen Komplexes. (Rote und blaue Beschriftung = Signale von Komplex, schwarze Beschriftung = nicht komplexierte Wirt und Gast)¹⁰⁷

Anhand der Ergebnisse von normalen NMR-Experimenten kann manchmal nur eine grobe Aussage darüber gemacht werden, ob zum Beispiel die Austauschkinetik in einem supramolekularen System schneller oder langsamer als die NMR-Zeitskala ist. Zum Beispiel kann die kinetische Entwicklung eines Systems mit einem sehr langsamen Austauschprozess durch eine Reihe zeitabhängiger NMR-Messungen untersucht werden. Konkretere Informationen können durch ^1H - ^1H -EXSY-Experimente gewonnen werden. Wie das in Abb. 3.31 gezeigte Beispiel demonstriert, tauchen die Kreuzpeaks im ^1H - ^1H -EXSY-NMR-Spektrum als Zeichen für einen Austausch zwischen den entsprechenden Atome oder Gruppen auf.¹⁰⁷ In diesem Fall sind die beiden Austauschpartner der Komplex und der freie Wirt (bzw. Gast). In einem Mehrkomponentensystem kommt es aufgrund von Überlappung und Verbreiterung der Signale oft zu relativ komplexen NMR-Spektren. Infolgedessen kann die Struktur-aufklärung sehr schwierig sein. Mithilfe der DOSY-NMR-Spektroskopie¹⁰⁸ ist es möglich, die Komponenten eines Systems nach ihrer Größe zu unterscheiden, falls ein möglicher

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Austausch zwischen den Komponenten nicht schneller als DOSY-NMR-Zeitskala ist. Wenn ein solcher Austausch schneller als die DOSY-NMR-Zeitskala ist, dann wird nur ein gemittelter Signalsatz beobachtet. In einem solchen Fall kann man versuchen, die Austauschgeschwindigkeit zwischen den Komponenten durch Absenken der Temperatur zu verlangsamen. Die Ergebnisse von DOSY-NMR-Experimenten können bei der Charakterisierung entscheidende Hinweise geben. Mithilfe dieser Methode konnte zum Beispiel ein [3]Catenan (**E24** in Abb. 3.32) als metastabile Spezies in Lösung festgestellt werden.¹⁰⁹ Anhand des DOSY-NMR-Spektrums können die Signale den jeweiligen Komplexen zugeordnet werden. Außerdem verrät die langsamere Diffusion das größere Volumen von **E24** verglichen mit **E23**.

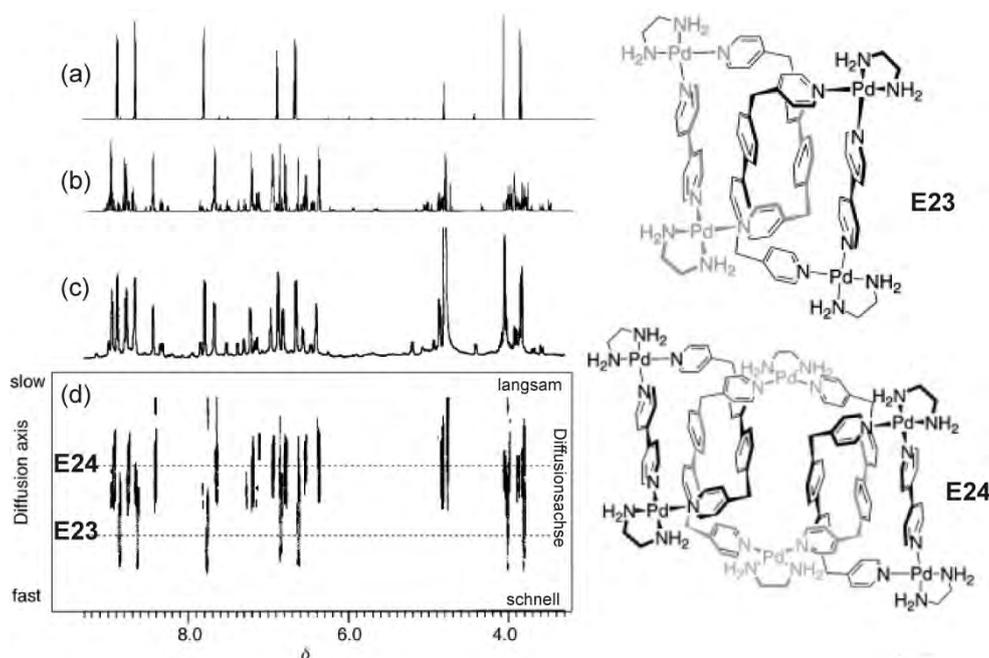


Abb. 3.32: ^1H -NMR-Spektren von (a) **E23** und (b) **E24** sowie (c) ^1H -NMR- und (d) COSY-Spektrum eines Gemischs von **E23** und **E24**.¹⁰⁹

3.3.2 Massenspektrometrie

Obwohl viele supramolekulare Systeme mithilfe oben genannter Methoden sehr ausführlich analysiert und studiert werden können, ist jedoch keine dieser Methoden in der Lage, eine exakte Bestimmung der Zusammensetzung der supramolekularen Systeme in Lösung zu liefern. Deswegen rückt die Massenspektrometrie in Fokus der Chemiker, da sie genau diesen Anspruch erfüllt.¹¹⁰ Zusätzlich erlaubt die Massenspektrometrie die Untersuchung supramolekularer Systeme in der Gasphase, wo weder Lösungsmittelmoleküle die entsprechenden

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Supramoleküle beeinflussen können noch Gleichgewichte zwischen den jeweiligen Spezies bestehen. Im Idealfall, werden alle in Lösung vorhandenen supramolekularen Teilchen mittels MS detektiert und können getrennt voneinander untersucht werden. Die untersuchten supramolekularen Spezies haben häufig eine unterschiedliche Zusammensetzung und führen somit zu unterschiedlichen m/z -Verhältnissen ihrer Ionen. Hierdurch ist die Anzahl an Signal-Überlagerungen relativ begrenzt und tritt im Idealfall nicht auf. Dies ist ein großer Vorteil der Massenspektrometrie gegenüber anderen Analysemethoden. Das Fehlen einer Lösungsmittel-Umgebung hilft ebenfalls bei der Untersuchung der nicht-kovalenten Wechselwirkungen innerhalb der supramolekularen Spezies.¹¹¹

Mittlerweile hat sich die Massenspektrometrie zu einer erfolgreichen Methode in der Analyse verschiedenster Supramoleküle wie zum Beispiel topologischer Strukturen (z. B. Rotaxanen und Catenanen)¹¹², Wirt-Gast-Komplexen^{35a, 113} und Metallkomplexen¹¹⁴ entwickelt.

Im Prinzip besteht ein Massenspektrometer aus einem Probeneinlass, einer Ionenquelle, einem Massenanalysator und einem Detektor. Der Probeneinlass ist meistens mit einer Ionenquelle verknüpft, in der die Ionisierung stattfindet und die entstehenden Ionen aus der kondensierten Phase (z. B. Lösung oder Feststoff) in das Hochvakuum überführt werden. Die geladenen Teilchen können in einem Analysator nach Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen (m/z) getrennt und schließlich von einem Detektor wahrgenommen werden. Der Analysator und der Detektor befinden sich ebenfalls unter Hochvakuum.

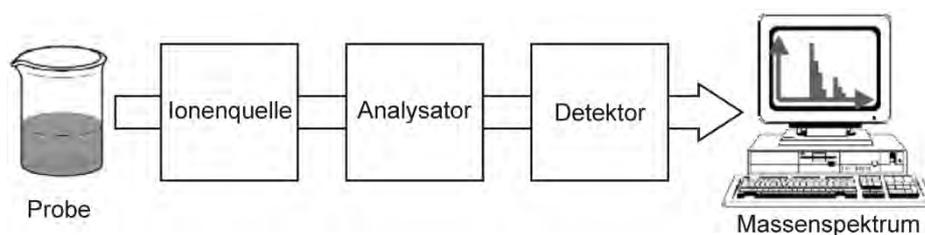


Abb. 3.33: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Massenspektrometers.

3.3.2.1 Ionisierungsmethoden

Die meisten kommerziell erhältlichen Ionisierungsmethoden sind nicht für die Untersuchung nicht-kovalenter Wechselwirkungen geeignet. Für chemische oder Elektronen-Stoßionisation (CI/EI) muss die Probe zuerst verdampft werden, bevor sie ionisiert wird, wobei nicht-kovalente Komplexe diesen Prozess normalerweise nicht überleben. Dieser Prozess begrenzt auch den messbaren Massenbereich, weil große und schwere Spezies sich nicht einfach verdampfen lassen. Deswegen kommen in der supramolekularen Chemie nur die sogenannten „sanften“ Ionisierungsmethoden infrage, um supramolekulare Teilchen zu messen.

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Die Ionisierungen durch schnellen Atombeschuss (engl. *fast atom bombardment*, FAB)¹¹⁵ und Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (engl. *matrix-assisted laser desorption/ionization*, MALDI)¹¹⁶ sind auf die Hilfe von Matrices angewiesen. Polare oder protische Matrices können die Bildung von nicht-kovalenten Bindungen und Komplexe stören, sodass größtenteils nur zweifelhafte Ergebnisse erhalten werden.

Mithilfe der Elektrospray-Ionisation (ESI)¹¹⁷ können Ionen direkt aus einer Lösung erzeugt werden. Sie besitzen dabei in der Regel eine relativ niedrige innere Energie und zerfallen nicht leicht. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode sind also die deutlich geringeren Fragmentierungen. Ein Nachteil ist allerdings durch die Ausbildung unspezifischer Aggregate während der Ionisation, die von „echten“ Supramolekülen unterschieden werden müssen. Theoretisch gibt es für ESI keine Begrenzung des Massenbereiches. Deshalb ist ESI die am meisten angewendete Technik in diesem Fachgebiet.

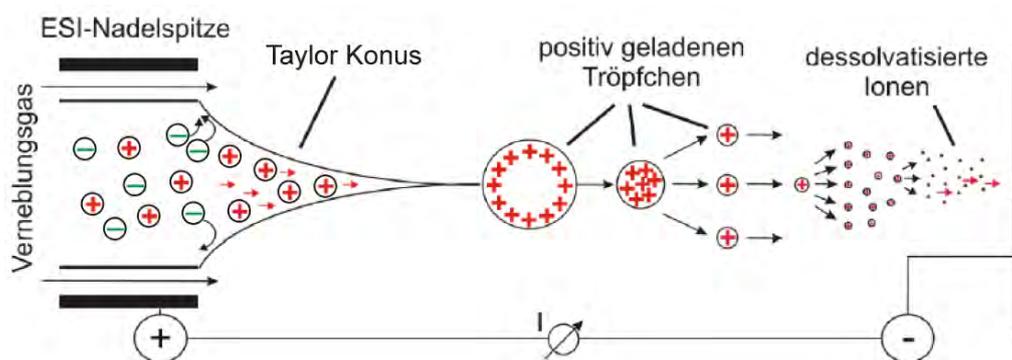


Abb. 3.34: Schematische Darstellung eines ESI-Prozesses, bei dem Kationen gebildet werden.¹¹⁰

Das Funktionsprinzip der ESI-Ionenquelle ist in Abb. 3.34 dargestellt. Die Lösung einer Probe wird durch eine Nadel in die ESI-Quelle befördert. Eine hohe Spannung wird an die Nadelspitze angelegt, wodurch ein sogenannter Taylor-Konus entsteht. Im positiven Modus werden Kationen aus der Kapillare in Richtung MS-Einlass gezogen, während die Anionen noch zurückbleiben. Dabei wird ein Jet-Strom an der Spitze des Taylor-Konus erzeugt, aus dem Tröpfchen mit überschüssigen positiven Ladungen gebildet werden. Aufgrund der Ladungsabstoßung fliegen die Tröpfchen auseinander. Gleichzeitig verdunstet das Lösungsmittel und die Tröpfchen schrumpfen. Dies verursacht eine stärkere Ladungsabstoßung unter den gleichgeladenen Teilchen und trennt die Ladungen in kleineren Tröpfchen, wenn eine kritische Größe (Rayleigh-Limit)¹¹⁸ erreicht wird. In der Literatur werden zwei Modellvorstellungen für den Bildungsmechanismus der vollständig desolvatisierten Ionen diskutiert. Das erste Modell (engl. *charged residue model*, CRM) geht davon aus, dass sich die Spaltung

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

der geladenen Tröpfchen solange wiederholt, bis nur noch wenige Lösungsmittelmoleküle im Tröpfchen vorhanden sind. Diese werden verdunstet und am Ende vollständig desolvatisierte Ionen erhalten.¹¹⁹ Das Ionenemissionsmodell (engl. *ion evaporation model*, IEM) beschreibt, dass einzelne Ionen bereits aus größeren geladenen Tröpfchen in die Gasphase emittiert werden.¹²⁰ In beiden Fällen handelt es sich um Modellvorstellungen und der genaue Ablauf dieses Prozesses lässt sich noch nicht vollständig aufklären.

ESI ist sehr nützlich für die Analyse von großen, flüchtigen, aufladbaren Molekülen wie zum Beispiel Proteinen¹²¹ oder Nukleinsäuren¹²². Normalerweise wird eine breite Verteilung von mehrfach geladenen Spezies aus solchen Biomolekülen erhalten, wodurch sehr hohe Massen auch dank kleinerer m/z -Werte von mehrfach geladenen Spezies durch die meisten übliche Analysatoren beobachtet werden können, obwohl die steigende Ladungsabstoßung eventuell die Konformation zerstören kann.

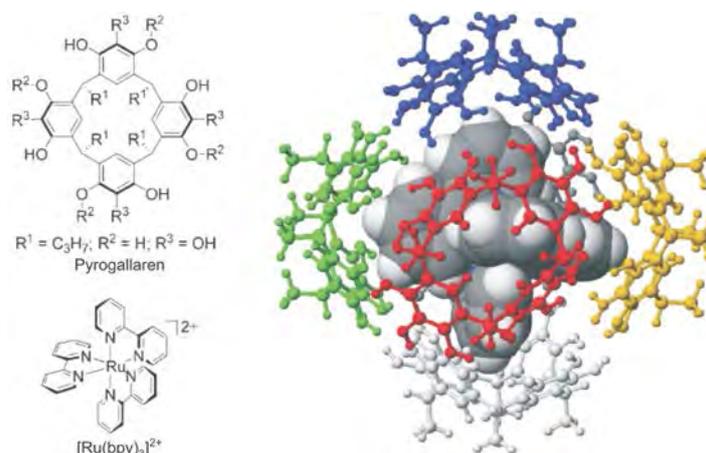


Abb. 3.35: Ein mit einem [Ru(bpy)₃]²⁺-Ion gefülltes Pyrogallaren-Hexamer.⁵⁸

Abb. 3.35 zeigt ein Paradebeispiel für die intakte Ionisation schwach gebundener Komplexe mittels ESI.⁵⁸ Eine Kapsel aus sechs Pyrogallarenen kann erfolgreich ionisiert werden, ohne die durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltene Struktur zu zerstören. Somit bleibt der Komplex intakt und die Einkapselung von einem [Ru(bpy)₃]²⁺-Ion kann nachgewiesen werden.

3.3.2.2 Massenspektrometrie

Massenspektrometrie kann die von Ionenquellen erzeugten Ionen nach ihren physikalischen Eigenschaften zeitlich oder räumlich trennen. In den letzten Jahren ist eine Reihe von unterschiedlichen Analysatoren erfunden worden, die durch Kopplung mit bestimmten Ionenquellen verschiedene analytische Aufgaben ausführen können. Beispielsweise macht eine

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Kopplung von MALDI mit Flugzeitanalysatoren (engl. *time-of-flight*, TOF) Sinn, da diese Kombination die Analyse relativ großer Teilchen ermöglicht. Die Kombination von ESI mit Ionen-Zyklotron-Resonanz-Analysator (engl. *ion-cyclotron resonance*, ICR) in einem ESI-FTICR-Massenspektrometer erlaubt die Untersuchung supramolekularer Teilchen mit einer sehr guten Auflösung.¹²³

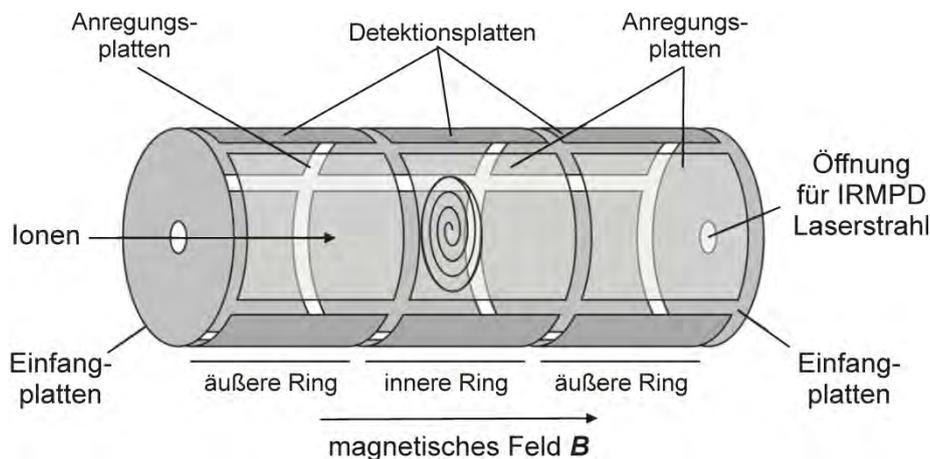


Abb. 3.36: Schematische Darstellung einer ICR-Zelle.

In einem ICR-Gerät wird die Laufbahn der Ionen durch das von supraleitenden Magneten erzeugte hohe magnetische Feld manipuliert. Wie in Abb. 3.36 dargestellt, werden die Ionen durch Anlegen einer Spannung an den Einfangplatten und den äußeren Ringen in den mittleren Bereich der ICR-Zelle getrieben und dort „eingefangen“. Mithilfe der gegenüberstehenden Anregungsplatten werden Impulse hoher Frequenz eingesetzt, wodurch die Ionen auf ihre Zyklotronorbits angeregt werden. Der Radius der Kreis-Laufbahn (r_m) kann durch Gleichung 2 berechnet werden, wobei m die Masse, v die Geschwindigkeit der Ionen im Kreis, z die Ladungszahl, e die Elementarladung und B die Stärke des Magnetfelds ist.

$$r_m = \frac{mv}{zeB} \quad (\text{Gl. 2})$$

Daraus kann die Gl. 3 hergeleitet werden, die den Zusammenhang des m/z -Wertes mit der Zyklotronfrequenz (ω_c) beschreibt.

$$\omega_c = \frac{eB}{(m/z)} \quad (\text{Gl. 3})$$

Infolgedessen ist ω_c nur abhängig von dem m/z -Wert und der Stärke des Magnetfeldes (B), jedoch nicht z. B. von der Anfangsgeschwindigkeit der Ionen. Jedes m/z -Verhältnis bezieht sich auf eine bestimmte Zyklotronfrequenz. Ein induzierter Strom wird an den gegenüberliegenden Detektionsplatten gemessen, wenn die Ionenpakete diese Platten passieren. Alle Frequenzen werden gleichzeitig als FID (engl. *transient free-induction decay*) gespeichert.

3 Einführung in die supramolekulare Synthese

Anschließend werden die FID-Signale durch Fourier-Transformation (FT) in ein Massenspektrum mit höchster Auflösung und bester Massengenauigkeit umgewandelt.¹¹⁰

Die Anregungspulse können auch dafür verwendet werden, alle Ionen außer den zuvor ausgewählten in Laufbahnen zu schleudern, deren Radien größer als der der ICR-Zelle sind. Diese Ionen kollidieren folglich mit den Zellenwänden und werden neutralisiert. Das Ergebnis ist die Massenselektion und die Isolierung eines bestimmten, zuvor ausgewählten Ions für Tandem-MS-Experimente. In Tandem-MS-Experimenten (auch als MS/MS oder MS² bezeichnet) werden die zuvor isolierten Ionen durch Zuführung hoher Energie gezielt fragmentiert, was zu einer Verbesserung der Charakterisierung der jeweiligen Teilchen führen kann. Die Fragmentierung der Moleküle kann dabei auf unterschiedliche Arten erfolgen. Zum Beispiel können Fragmentierungen durch Einstrahlung eines hochenergetischen Infrarotlasers (engl. *infrared multi photon irradiation*, IRMPD) oder durch Einleitung eines Kollisionsgases (engl. *collision-induced dissociation*, CID) in die ICR-Zelle erfolgen. Die Anzahl der MSⁿ-Schritte ist theoretisch nicht limitiert, praktisch aber abhängig von der Ionenzahl.

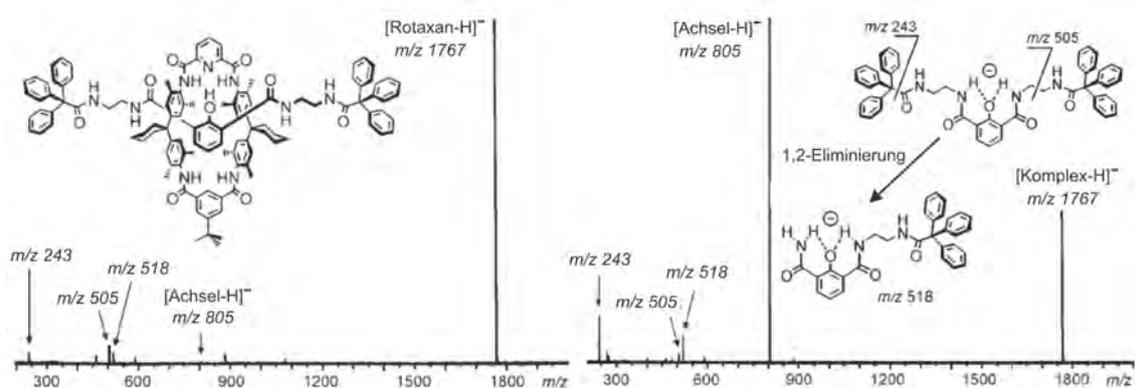


Abb. 3.37: Links: CID-Experiment mit isoliertem Rotaxan-Anion. **Rechts:** CID-Experiment mit einem nichtdurchgefädelten Komplex aus der gleichen Achse und dem gleichen Reif unter den identischen Bedingungen wie im linken Spektrum.¹²⁴

MS/MS-Experimente können zum Beispiel Informationen über die Topologie eines Supramoleküls liefern. Ob ein Rotaxan oder nur ein nicht durchgefädelter Komplex beobachtet wird, kann durch einen Vergleich ihrer Fragmentierungsmuster aufgeklärt werden (Abb. 3.37). Im CID-Spektrum des Rotaxans wird die freie Achse kaum beobachtet, weil eine 1,2-Eliminierung an der relativ instabilen Achse stattfindet, wobei die Fragmente bei m/z 243, 505 und 518 auftauchen. Ohne derartigen Bindungsbruch kann die Achse den Reif wegen der Stopper nicht verlassen. Dagegen reagiert ein nicht durchgefädelter Komplex auf die Kollision sensibler. Dies führt zu dem Bruch der unspezifischen Wasserstoffbrückenbindungen und dem leichten Auseinanderfallen in zwei Bestandteile (Achse und Reif).¹²⁴

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Rotaxane und Pseudorotaxane sind typische supramolekulare Komplexe, die ihre breite Anwendungen in der Konstruktion funktioneller Strukturen finden können.^{26a} Mit dem Konzept der Selbstsortierung wurde eine neue Strategie auf die Synthese von (Pseudo)-Rotaxanen angewandt.^{25b, 92, 125} Eine Kombination der Selbstsortierung mit anderen Strategien wie der Selbstorganisation und der Templatsynthese ist in der Lage, spezifisch Architekturen mit hoher Komplexität zu bilden und stellt damit ein wichtiges Werkzeug zur Herstellung funktionsfähiger Supramoleküle dar.

4.1 Cucurbituril-Pseudorotaxane

4.1.1 Selbstsortierung von Cucurbituril-Pseudorotaxanen

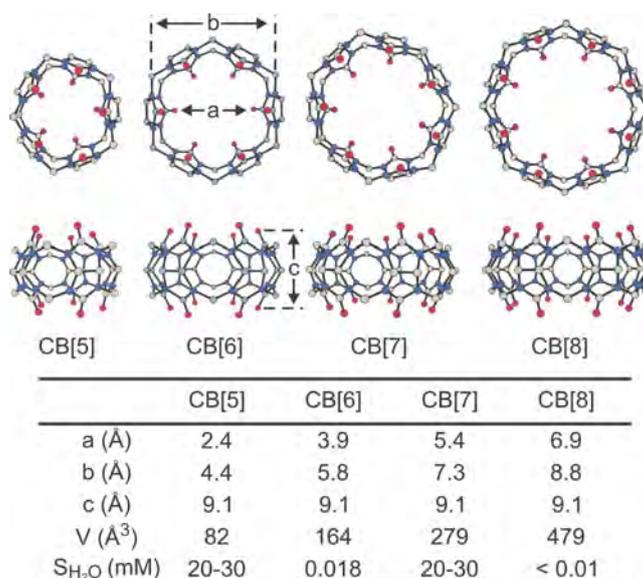


Abb. 4.1: Oben: Draufsicht und Seitenansicht der Strukturen von CB[n] (n = 5-8) im Kristall.^{62c}
 Unten: Abmessungen und physikalische Eigenschaften von CB[n]. (V = Volumen der Kavität; S_{H₂O} = Löslichkeit in Wasser).^{62d}

Cucurbit[n]urile (CB[n], n = 5-8 und 10) bilden eine Familie von Makrozyklen, die aus mehreren Glycoluril-Einheiten bestehen (Abb. 4.1). Das erste Mitglied der Familie (CB[6]) wurde schon 1905 von Behrend et al. synthetisiert, wurde aber zunächst als Behrend-Polymer fehlgedeutet.¹²⁶ Die genaue Konstitution dieses Moleküls wurde erst 1981 von Mock und Mitarbeitern endgültig aufgeklärt. Wegen der Ähnlichkeit des Moleküls mit einem Kürbis (einem Mitglied der *Cucurbitaceae*-Familie) erhielt es den Namen Cucurbituril.¹²⁷ Die

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Pionierarbeit, die dazu führte, dass CB[6] in die supramolekulare Chemie eingeführt wurde, wurde von den Gruppen von Mock,¹²⁸ Buschmann¹²⁹ und Kim^{62b, c} geleistet. Die anderen Homologe ($n = 5, 7, 8, 10$) wurden dann etwa 20 Jahre später von Kim und Day entwickelt, wodurch das Interesse an der CB[n]-Familie drastisch angestiegen ist.¹³⁰

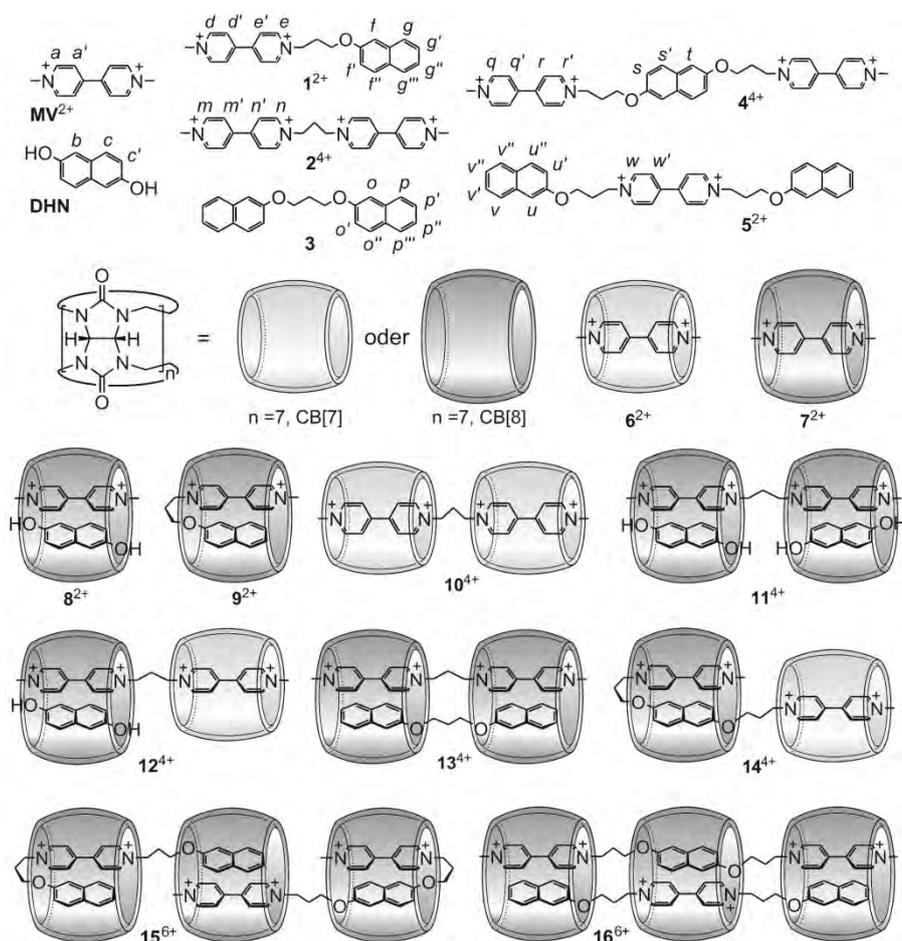


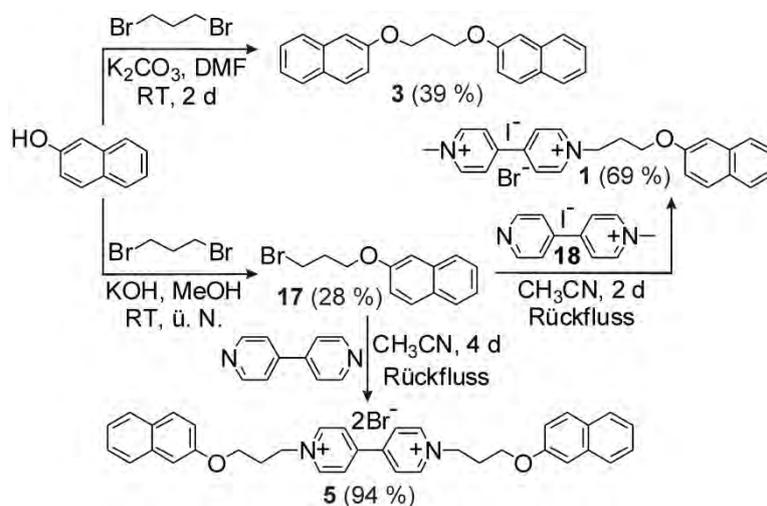
Abb. 4.2: Die Cucurbit[n]urile ($n = 7, 8$), ihre Gäste (**MV**²⁺, **DHN**, **1-5**) und Komplexe (**6-16**). Die Buchstaben *a* bis *w* kennzeichnen die Protonen der Gäste und werden für die Zuordnung der NMR-Signale in den nachfolgenden Abbildungen verwendet.

Aufgrund ihrer relativ kleinen Öffnung und Kavität sind kaum Beispiele für CB[5]-basierte (Pseudo-)Rotaxane zu finden.¹³¹ Aber CB[5] ist in der Lage, ein neutrales Molekül¹³² oder ein Anion¹³³ in die Kavität einzuschließen. In seiner mit negativem elektrostatischem Potenzial ausgestatteter Öffnung können Kationen durch elektrostatische Wechselwirkungen angelagert werden.¹³⁴ Ähnlich zu den auftretenden Schwierigkeiten eines Gasteinschlusses in den kleinen Hohlraum von CB[5], ist es ebenfalls relativ schwierig geeignete Gäste für den übergroßen Hohlraum von CB[10], das erst viel später als reine Komponente isoliert wurde,¹³⁵ zu finden.¹³⁶ Aus diesen Gründen scheiden in der Regel sowohl CB[5] als auch CB[10] als Wirte zur Ausbildung von (Pseudo-)Rotaxanen aus.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Für supramolekulare Synthese und insbesondere die Wirt-Gast-Chemie werden meistens CB[n] ($n = 6-8$) eingesetzt. Aufgrund der Ähnlichkeit mit Cyclodextrinen (CD) in Bezug auf ihre Größe und ihr Verhalten in wässriger Lösung werden CBs oft mit CDs verglichen und/oder für ähnliche Zwecke eingesetzt.^{87b, c, 87e, 137} Die CB-Homologen teilen die gleichen Eigenschaften bezüglich ihres Aufbaus. Sie besitzen alle eine hydrophobe Kavität, die zwei von polaren Carboxylgruppen gesäumte Öffnungen besitzt. Die üblichen, im Rahmen der Wirt-Gast-Chemie der Cucurbiturile verwendeten Gäste sind positiv geladene aliphatische oder aromatische Verbindungen (wie z. B. Diammonium- und Bipyridiniumionen) sowie neutrale organische Moleküle mit entsprechender Größe. Die Art und Größe der Gäste führt ebenfalls zu einer teilweisen Vergleichbarkeit der Wirt-Gast-Systeme von CBs mit den von CDs.^{62d}

Die CB[n]-Familie stellt wegen ihrer hohen Bindungsaffinitäten und der großen Selektivitäten potenzielle Kandidaten für selbstsortierende Systeme zur Verfügung.^{125a} Interessante Studien zeigen das diskriminierende Verhalten zwischen CB[6] und CB[7] oder CB[8] basierten Systemen.¹³⁸ Im Rahmen der Zusammenarbeit mit Dr. Wei Jiang konzentriert sich ein Großteil meiner Doktorarbeit auf die Erforschung der Selbstsortierung zwischen auf CB[7] und CB[8] basierenden Wirt-Gast-Systemen.



Schema 4.1: Synthese der bivalenten Gäste **1** und **3** sowie des trivalenten Gastes **5**.

Beide CBs sind in der Lage, Methylviologen (MV^{2+}) als Gast aufzunehmen (Abb. 4.2). Weil die Bindungsaffinitäten von 6^{2+} ($K = 2.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$)⁶⁴ und 7^{2+} ($K = 1.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$)¹³⁹ vergleichbar sind, ist eine Selbstsortierung im entsprechenden CB[7]/CB[8]-System nicht zu erwarten. Ein entscheidender Unterschied zwischen beiden Homologen ist allerdings, dass Komplex 7^{2+} einen zweiten elektronenreichen Gast wie 2,6-Dihydroxynaphthalin (**DHN**)

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

binden kann (8^{2+} : $K_1 \times K_2 \approx 10^9 \text{ M}^{-2}$),¹⁴⁰ was für das kleinere CB[7] nicht möglich ist. In dem großen Hohlraum von CB[8] bilden MV^{2+} und **DHN** ein Charge-Transfer-Gästepaar aus, wodurch die Bindung mit CB[8] zusätzlich stabilisiert wird. Diese Eigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um das Verhalten der Cucurbiturile bezüglich der Ausbildung selbstsortierter Wirt-Gast-Komplexe zu untersuchen. Hierfür wurden verschiedene bi- und trivalente Gäste (**1-5**) mit unterschiedlicher Reihenfolge von zwei individuellen Gastmotiven synthetisiert. Die Gastmoleküle **2** und **4** wurden freundlicherweise von Dr. Jiang bereitgestellt. Wie in Schema 4.1 gezeigt, wurde ein Linker in Form von Dibrompropan zuerst mit Hydroxynaphthalin durch eine nukleophile Substitution verknüpft. Es entsteht ein Bromid **17**. Unter vergleichbaren Bedingungen konnte der Gast **3** aus den gleichen Substanzen aber mit anderer Stöchiometrie hergestellt werden. Das Bromid **17** wurde mit monomethyliertem **18** zur Bildung von Gast **1** umgesetzt. Die Synthese von Gast **5** erfolgte ähnlich zu der von **1** durch die Substitution von 4,4'-Bipyridin mit zwei Äquivalenten **17**.

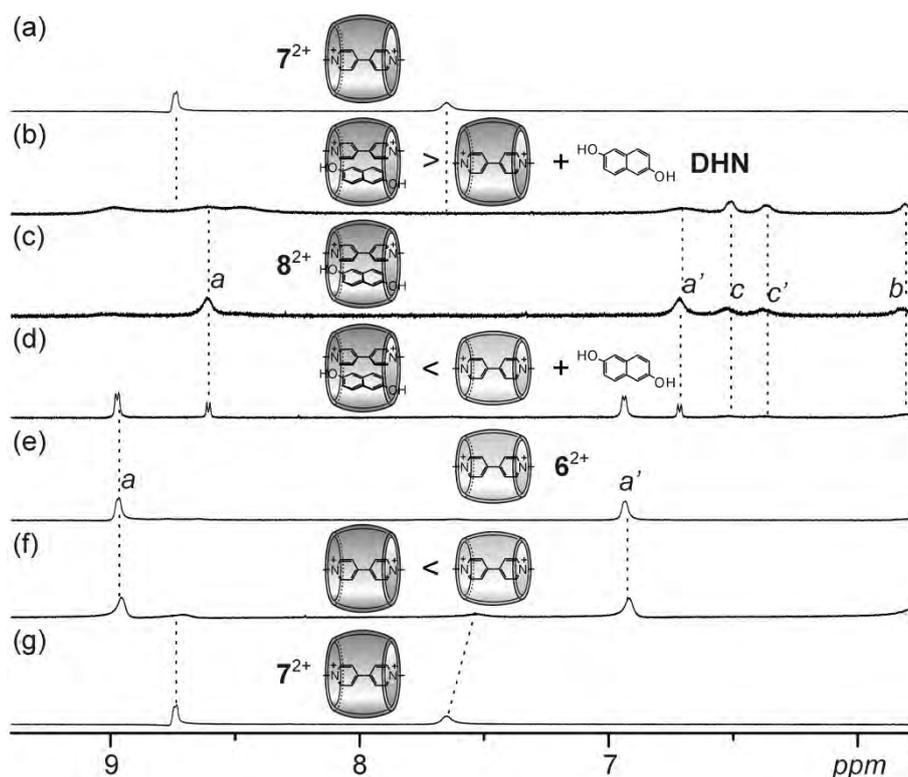


Abb. 4.3: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a, g) 7^{2+} , (b) einer 2:1:1-Mischung aus MV^{2+} , **DHN** und CB[8], (c) 8^{2+} , (d) einer 1:1:1:1-Mischung aus MV^{2+} , **DHN**, CB[7] und CB[8], (e) 6^{2+} , (f) einer 1:1:1-Mischung aus MV^{2+} , CB[7] und CB[8].

Ein direkter Vergleich zwischen den Bindungskonstanten von 6^{2+} und 8^{2+} ist aufgrund unterschiedlicher Einheiten nicht möglich. Deswegen ist es wichtig, die Bindungsaffinitäten anhand verschiedener Experimente vergleichsweise zu beurteilen. Mischt man CB[7], CB[8]

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

und MV^{2+} in einem 1:1:1-Verhältnis, so entsteht $\mathbf{6}^{2+}$ anstatt $\mathbf{7}^{2+}$ als nahezu alleiniges Produkt (Abb. 4.3e-g), was die stärkere Bindung von CB[7] mit dem Gast bestätigt. Sogar gegenüber $\mathbf{8}^{2+}$ zeigt $\mathbf{6}^{2+}$ in Anwesenheit von äquimolaren Mengen an **DHN** eine bessere thermodynamische Stabilität (Abb. 4.3c-e). Nur gegen $\mathbf{7}^{2+}$ kann $\mathbf{8}^{2+}$ die Oberhand gewinnen (Abb. 4.3a-c). Obwohl die NMR-Signale in diesem System breiter und unschärfer geworden sind, ist es leicht festzustellen, dass **DHN** komplett gebunden wurde und $\mathbf{8}^{2+}$ als einzige Komponente im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten ist (Abb. 4.3b). Allerdings geben die breiten, aber noch klar getrennten, Signale einen Hinweis darauf, dass der Austausch von Gästen relativ langsam auf der NMR-Zeitskala ist. Eine Reihenfolge von Bindungsaffinitäten kann anhand dieser Ergebnisse wie folgt aufgestellt werden: $\mathbf{6}^{2+} > \mathbf{8}^{2+} > \mathbf{7}^{2+}$.

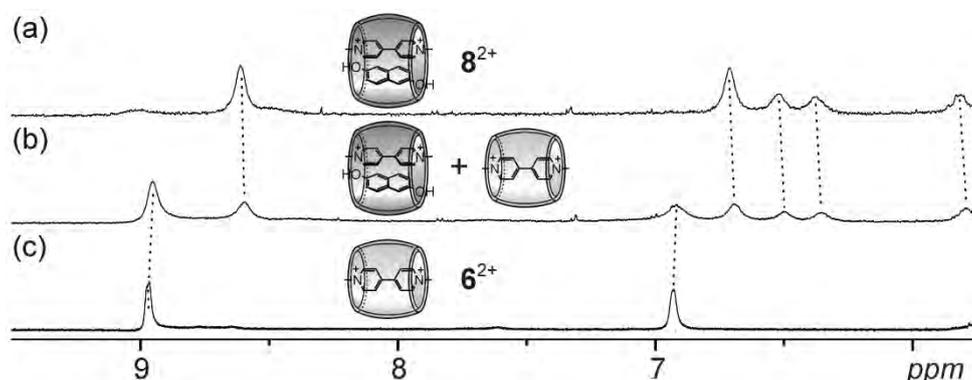


Abb. 4.4: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) $\mathbf{8}^{2+}$, (b) einer 1:1-Mischung aus $\mathbf{6}^{2+}$ und $\mathbf{8}^{2+}$, (c) $\mathbf{6}^{2+}$.

Eine 1:1:1:2-Mischung aus CB[7], CB[8], **DHN** und MV^{2+} liefert ein klares NMR-Spektrum, das der Überlagerung der Spektren von $\mathbf{6}^{2+}$ und $\mathbf{8}^{2+}$ im 1:1-Verhältnis (Abb. 4.4a-c) entspricht. Um die anderen Möglichkeiten auszuschließen, wurden weitere Experimente durchgeführt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Weil CB[7] keinen zweiten Gast aufnehmen kann, lässt sich ein Gemisch aus **DHN** und $\mathbf{6}^{2+}$ im entsprechenden NMR-Spektrum beobachten, wobei die Signale eindeutig der jeweiligen Komponente zugeordnet werden können (Abb. 4.5c). Weder $\mathbf{7}^{2+}$ noch freies **DHN** taucht in der Lösung eines 1:1-Gemisches aus $\mathbf{6}^{2+}$ und $\mathbf{8}^{2+}$ auf (Abb. 4.5b). Dass **DHN** komplett im Komplex $\mathbf{8}^{2+}$ gebunden ist, wird durch die Abwesenheit von Komplexen mit vertauschten Gästen bewiesen. Deshalb kann das $\mathbf{6}^{2+}/\mathbf{8}^{2+}$ -System als ein typisches Beispiel der sozialen Selbstsortierung des Typs I bezeichnet werden. Diese Schlussfolgerungen sollen im Folgenden mit Hilfe massenspektrometrischer Analysen, die oft für das Bestimmen von CB-Komplexen angewendet werden,¹⁴¹ untermauert werden.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

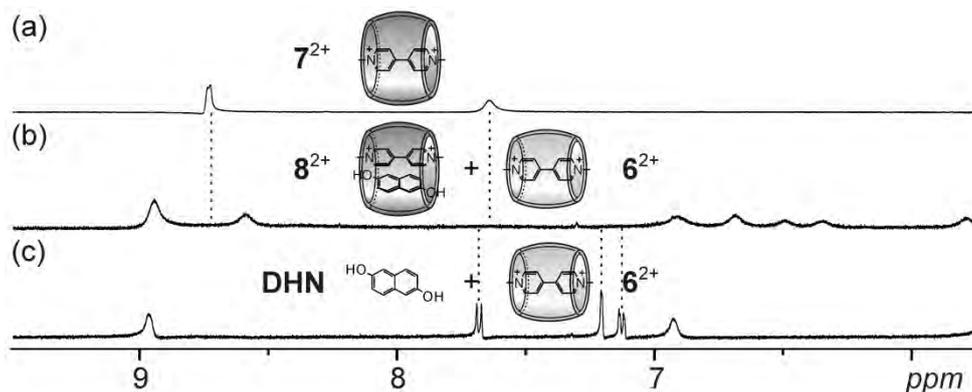


Abb. 4.5: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 7^{2+} , (b) einer 1:1-Mischung aus 6^{2+} und 8^{2+} , (c) einer 1:1-Mischung aus **DHN** und 6^{2+} .

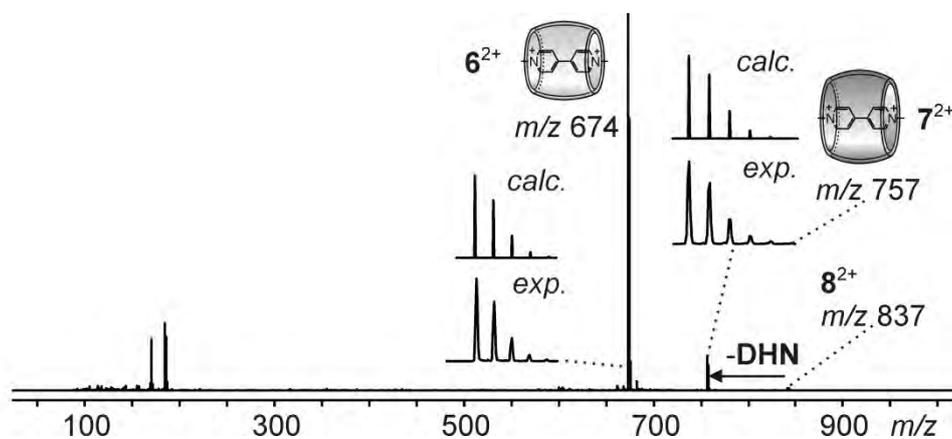


Abb. 4.6: ESI-TOF-Massenspektrum einer 1:1:1:2-Mischung aus $\text{CB}[7]$, $\text{CB}[8]$, **DHN** und MV^{2+} .

In dem in Abb. 4.6 gezeigten Massenspektrum einer 1:1:1:2-Mischung aus $\text{CB}[7]$, $\text{CB}[8]$, **DHN** und MV^{2+} erscheinen die beiden Komplexe 6^{2+} und 8^{2+} , obwohl das Signal von 8^{2+} nur über eine relativ geringe Intensität verfügt. Stattdessen zeigt sich 7^{2+} intensiver im Gegensatz zu den NMR-Ergebnissen. Diese Unstimmigkeit kann durch die niedrige Bindungsenergie des **DHN** in der Gasphase erklärt werden. **DHN** bindet in Wasser aufgrund des hydrophoben Effekts sehr stark an $\text{MV}^{2+}\cdot\text{CB}[8]$. Da der hydrophobe Effekt in der Gasphase nicht existiert, kommt es bei den meisten Komplexen 8^{2+} im Zuge der Ionisierung und Desolvatisierung zur Dissoziation. Dabei verliert der Komplex 8^{2+} sein **DHN** und wandelt sich in 7^{2+} um. MV^{2+} bleibt dagegen wegen starker elektrostatischer Wechselwirkung auch in der Gasphase sehr stabil in der Kavität des Cucurbiturils gebunden. Außerdem ist ein nacktes Dikation wie MV^{2+} ohne zusätzliche Stabilisierung aufgrund der Ladungsabstoßung in der Gasphase energetisch ungünstig. Der Verlust von **DHN** oder anderen neutralen Komponenten ist deswegen nicht unerwartet. Dieses Phänomen kann auch in nachfolgenden Experimenten von großer Bedeutung sein.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

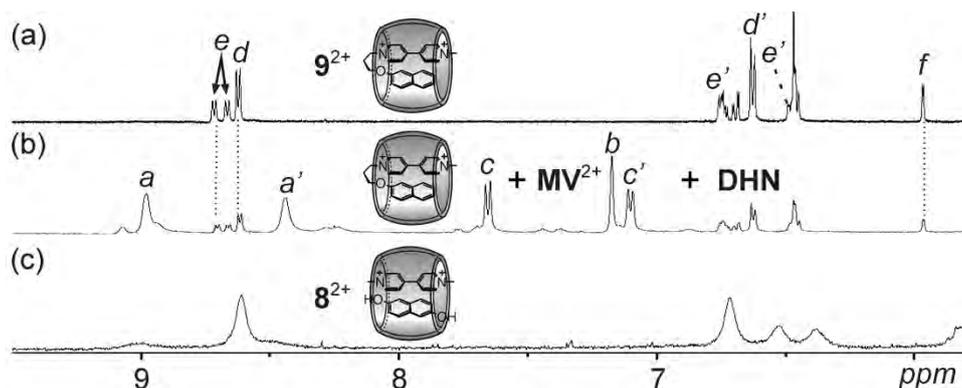


Abb. 4.7: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 9^{2+} , (b) einer 1:1:1:1-Mischung aus CB[8], **DHN**, MV^{2+} und 1^{2+} , (c) 8^{2+} .

Ein bivalenter Gast 1^{2+} wurde hergestellt, um die Forschung hinsichtlich der Komplexität der Selbstsortierungsprozess zu vertiefen. In einem Konkurrenzversuch erhält 1^{2+} bei dem Wirt CB[8] gegenüber dem Gäste-Duo **DHN**/ MV^{2+} den klaren Vorzug (Abb. 4.7). Im mittleren Spektrum ist kein Signal außer denen von 9^{2+} sowie dem freien **DHN** und MV^{2+} zu finden. Der Grund dafür dürfte vor allem in der günstigeren Entropie des entstehenden Systems sein.

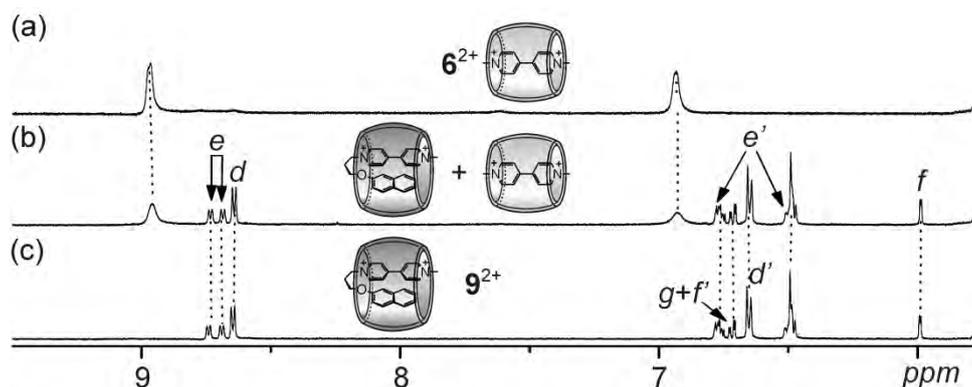


Abb. 4.8: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 6^{2+} , (b) einer 1:1-Mischung aus 6^{2+} und 9^{2+} , (c) 9^{2+} .

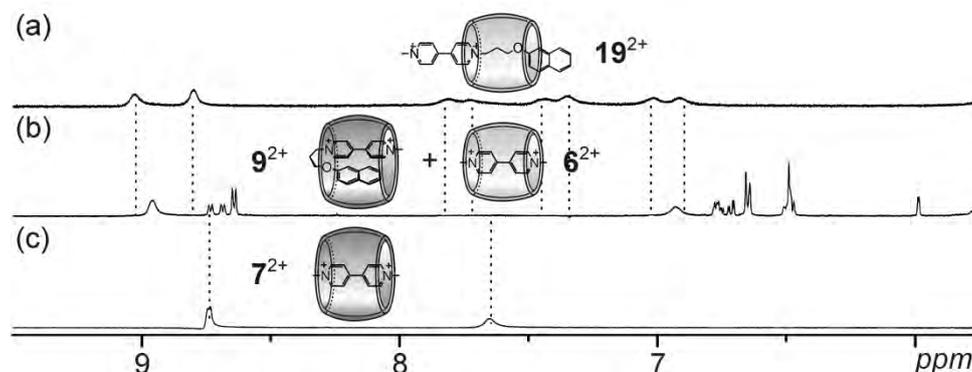


Abb. 4.9: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 19^{2+} , (b) einer 1:1-Mischung aus 6^{2+} und 9^{2+} , (c) 7^{2+} .

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Das Selbstsortierungs-Phänomen wird auch im System $6^{2+}/9^{2+}$ beobachtet (Abb. 4.8a-c). Zwei Serien von Signalen, die jeweils zu 6^{2+} oder 9^{2+} zugeordnet werden können, bilden das gesamte Spektrum (Abb. 4.8b). CB[7] kann auch mit 1^{2+} einen Komplex (19^{2+}) bilden, in dem CB[7] im Vergleich mit der literaturbekannten Struktur¹⁴² vermutlich an der Mitte des Gastes bindet (Abb. 4.9c). Keine „falsche“ Paarung von Wirt und Gast kann beobachtet werden und deshalb deutet alles darauf hin, dass $6^{2+}/9^{2+}$ -System dem Typ II der sozialen Selbstsortierung angehört (siehe Kapitel 3.2.3).

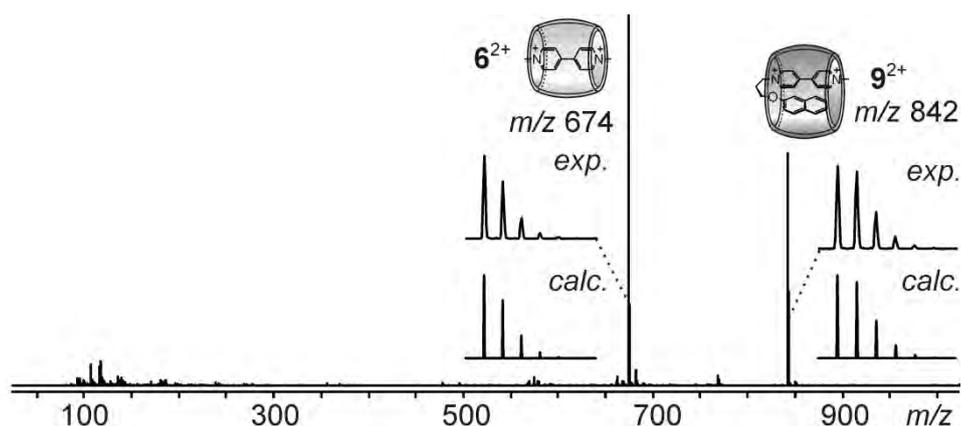


Abb. 4.10: ESI-TOF-Massenspektrum einer 1:1:1-Mischung aus CB[7], CB[8], MV^{2+} und 1^{2+} .

Das Massenspektrum der 1:1:1-Mischung aus CB[7], CB[8], MV^{2+} und 1^{2+} unterstützt die NMR-Ergebnisse (Abb. 4.10).

Die Rangliste der Bindungsaffinität von verschiedenen CB-Komplexen kann um die Pseudorotaxane ergänzt werden, in welchen 1^{2+} als Gast involviert ist. Der Gast 1^{2+} bindet stärker an CB[8] als an CB[7] (Abb. 4.11a-c), auch wenn die CBs im Überschuss eingesetzt werden. In Bezug auf die Verschiebungen der Protonen-Signale der Naphthalin-Einheit kann 19^{2+} statt 6^{2+} als Hauptprodukt identifiziert werden (Abb. 4.11f-h). Weil 9^{2+} deutlich favorisierter als 8^{2+} ist (Abb. 4.7), ist 9^{2+} im Vergleich mit 7^{2+} wie erwartet absolut überlegen (Abb. 4.11c-e). Damit ist eine erweiterte Reihenfolge der qualitativen Bindungsaffinitäten erhalten worden: $9^{2+} > 19^{2+} > 6^{2+} > 8^{2+} > 7^{2+}$.

Eine andere Alternative für einen bivalenten Gast ist es, zwei Viologene zu verknüpfen, die als Kernstück im Komplex dienen. Bei Mischung dieses Gastes mit CB[7] oder CB[8] können die zwei Homodimere 10^{4+} und 11^{4+} erhalten werden. Die Untersuchung einer Mischung aus beiden Systemen zeigt neben den Homodimeren auch die Ausbildung eines Heterodimers 12^{4+} an (Abb. 4.12). Die NMR-Spektren der Homodimeren sind wegen des ungefähr auf der NMR-Zeitskala ablaufenden Austauschprozesses sehr breit (Abb. 4.12a, c). Die dritte Mischung, aus der 12^{4+} gebildet werden soll, zeigt im 1H -NMR-Spektrum ein noch deutlich

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

komplexeres Muster als erwartet. Es kann als ein Gemisch aus allen drei Dimeren interpretiert werden.

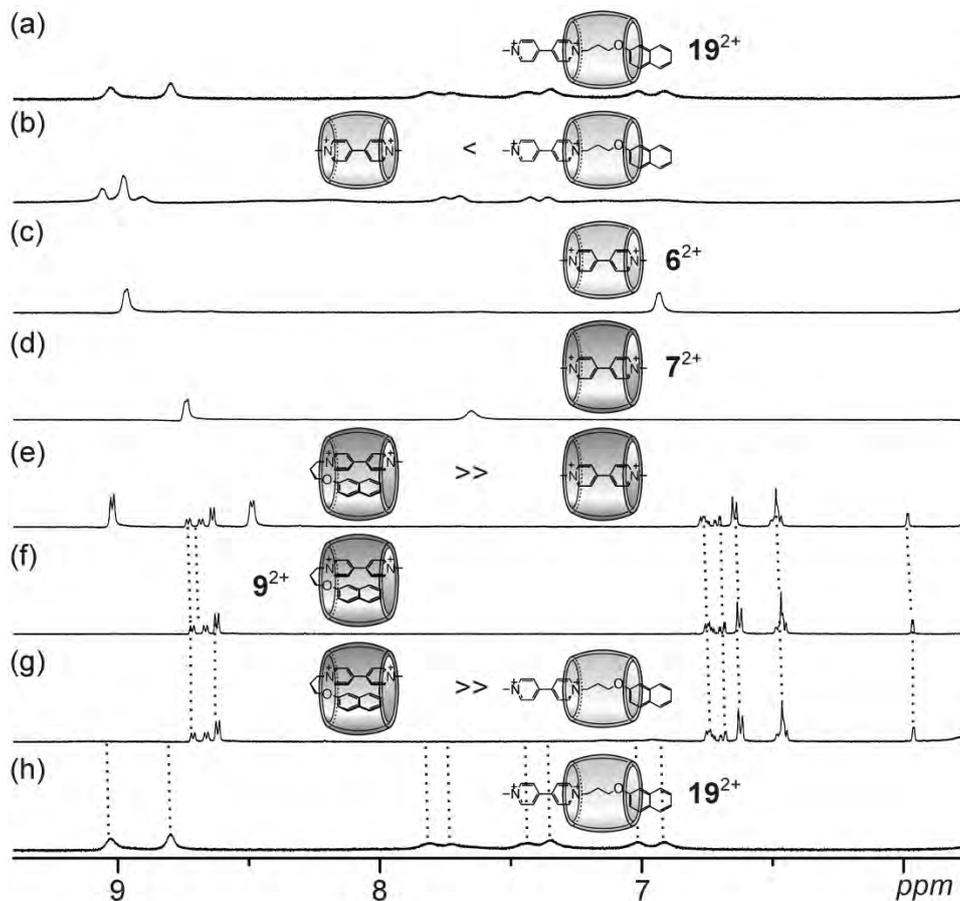


Abb. 4.11: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a, h) 19^{2+} , (b) einer 1:1:1-Mischung aus CB[7], MV^{2+} und 1^{2+} , (c) 6^{2+} , (d) 7^{2+} , (e) einer 1:1:1-Mischung aus CB[8], MV^{2+} und 1^{2+} , (f) 9^{2+} , (g) einer 1:1:1-Mischung aus CB[7], CB[8] und 1^{2+} .

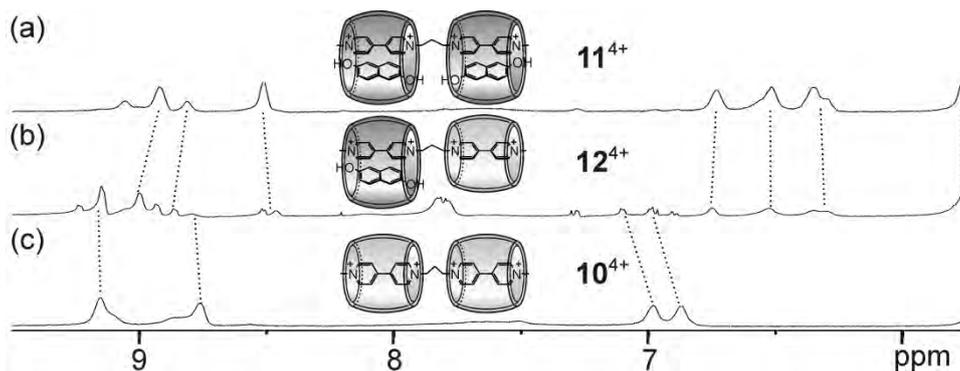


Abb. 4.12: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 11^{4+} , (b) 12^{4+} , (c) 10^{4+} .

Das Massenspektrum der Mischung beider Homodimere liefert einen anschaulichen Hinweis darauf, warum dieses System deutlich komplexer ist als erwartet. Neben den drei eigentlich erwarteten Spezies (10^{4+} , 11^{4+} und 12^{4+}) werden auch die Spezies **20-22** detektiert, die wahrscheinlich durch den Verlust von **DHN** in der Gasphase wie im Fall von 9^{2+} entstehen

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

können. Wenn der **DHN**-Verlust in Betracht gezogen wird, kann das Verhältnis von 10^{4+} , 11^{4+} und 12^{4+} in Lösung durchaus im Bereich der statistischen Verteilung ($10^{4+}:12^{4+}:11^{4+} = 1:2:1$) von zwei unabhängigen Bindungsstellen liegen. Obwohl keine Selbstsortierung mit diesen Dimeren konstituiert werden kann, liefern diese Experimente im Zusammenspiel mit MM2-minimierten theoretischen Modellen eine wichtige Information, dass zwei auf einer Achse aufgefädelten CBs sich nicht gegenseitig bei der Komplexbildung behindern.

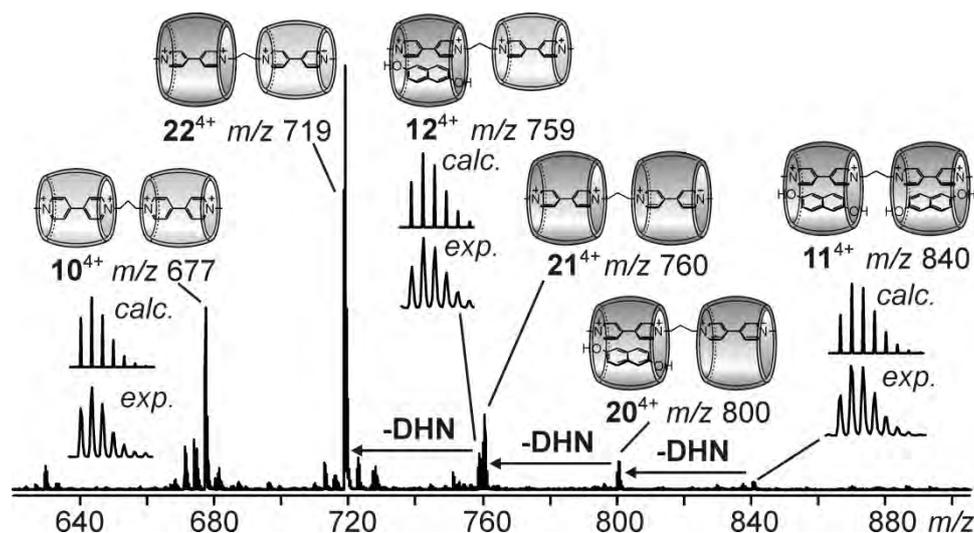


Abb. 4.13: ESI-TOF-Massenspektrum der 1:1:1-Mischung aus CB[7], CB[8], DHN und 2^{4+} .

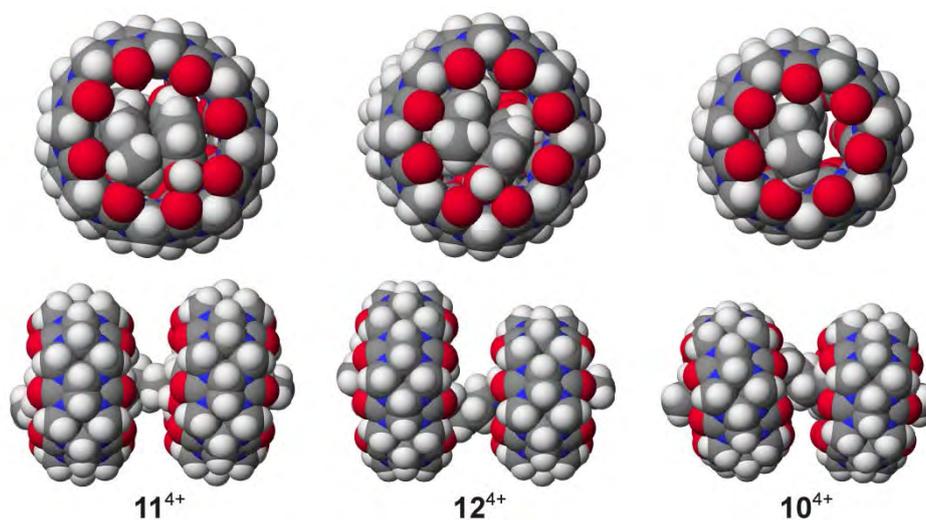


Abb. 4.14: Kalottenmodelle der MM2-minimierten Pseudorotaxane 10^{4+} , 11^{4+} und 12^{4+} .

Weitere Versuche wurden mit dem bivalenten Gast **3** durchgeführt. In einer Lösung von MV^{2+} , **3** und CB[8] dominiert das eingekapselte Viologen (Abb. 4.15a). Im vergrößerten Bereich sind Spuren des gebundenen Naphthalins zu beobachten, welches sich aufgrund der Verschiebung im Hohlraum von CB[8] befinden muss. Das Verhältnis der Signalsätze der

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

einzelnen Komponenten zueinander gibt Hinweise darauf, dass die erwünschte Struktur (23^{4+}) nicht bzw. nur in geringen Mengen gebildet wird. Der Grund dafür ist möglicherweise die schlechte Löslichkeit von **3**, die durch die Komplexbildung eventuell nicht kompensiert werden kann. Das gleiche Problem verhindert auch die Ausbildung des Komplexes 13^{4+} . Stattdessen entspricht das Spektrum dem Komplex 21^{4+} ohne **3** (Abb. 4.15b). Das Experiment, mit dem die Selbstsortierung aus den Edukten 2^{4+} und **3** untersucht werden sollte, endet daher mit einem Gemisch aus 21^{4+} , 22^{4+} und 10^{4+} (Abb. 4.15b-d), wobei sich wegen des langsamen Austauschs der Komponenten teilweise sehr breite Signale ergeben.

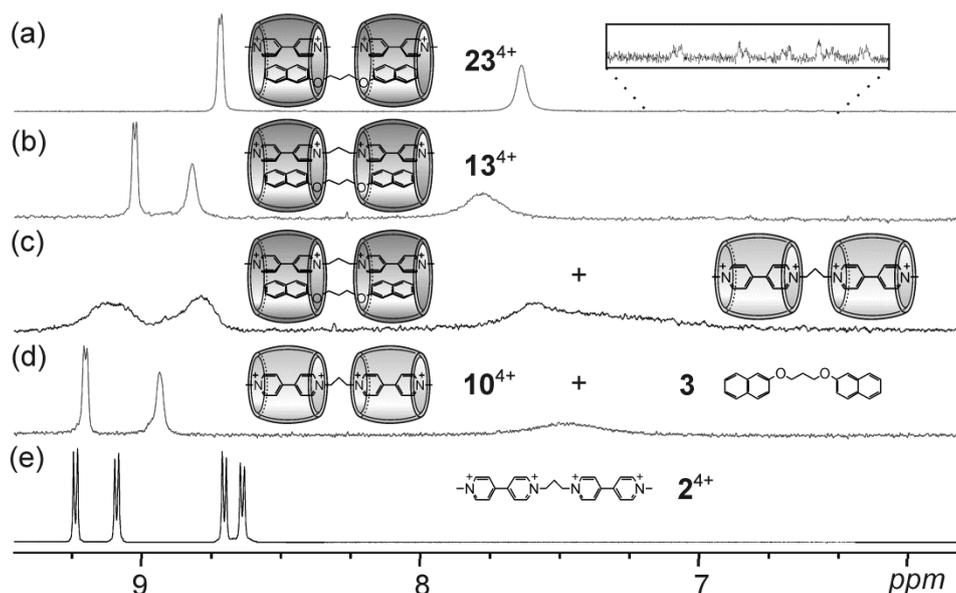


Abb. 4.15: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) einer 2:2:1-Mischung aus CB[8], MV^{2+} und **3**, (b) einer 2:1:1-Mischung aus CB[8], 2^{4+} und **3**, (c) einer 2:2:2:1-Mischung aus CB[7], CB[8], 2^{4+} und **3**, (d) einer 2:1:1-Mischung aus CB[7], 2^{4+} und **3**, (e) 2^{4+} .

In den zugehörigen Massenspektren sind nur die oben genannten Spezies zu finden, während der Komplex 13^{4+} nicht vorkommt (Abb. 4.16). Interessanterweise zeigen einige Spezies wie X^{4+} ($2@CB[7] \cdot CB[8]_2$) und Y^{4+} ($2@CB[8]_3$) Strukturen, die drei CBs zu enthalten scheinen. Ob diese Strukturen auch in Lösung gebildet werden oder nur aufgrund von unspezifischer Aggregation während des Ionisierungsprozesses zustande kommen, kann leider nicht gesagt werden.

Nachdem die Ergebnisse für die Experimente mit den mono- und bivalenten Gästen beschrieben wurden, werden im Folgenden die Experimente mit den trivalenten Gästen 4^{4+} und 5^{2+} diskutiert. Der Gast 4^{4+} kann ein CB[7] und ein CB[8] gleichzeitig in einem Komplex binden, dessen Struktur als eine Kombination der Komplexe 6^{2+} und 9^{2+} beschreiben werden kann, wodurch ein Selbstsortierungssystem gebildet wird. Anhand der Ergebnisse von NMR-

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

und Massenspektren wird die Entstehung von 14^{4+} belegt. Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte hierbei durch die Auswertung von den 2D-COSY-NMR-Spektren. Hierdurch konnte eindeutig festgestellt werden, dass sich das Hetero[3]pseudorotaxan 14^{4+} exklusiv ausbildet, was als ein Paradebeispiel für die sogenannte integrative Selbstsortierung darstellt.

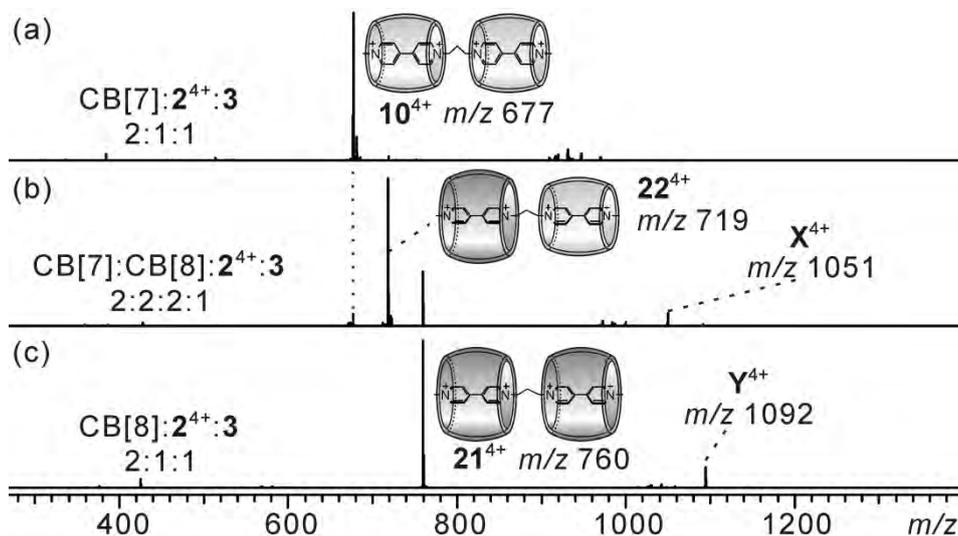


Abb. 4.16: ESI-FTICR-Massenspektren (a) einer 2:1:1-Mischung aus CB[7], 2^{4+} und 3 , (b) einer 2:2:2:1-Mischung aus CB[7], CB[8], 2^{4+} und 3 , (c) einer 2:1:1-Mischung aus CB[8], 2^{4+} und 3 .

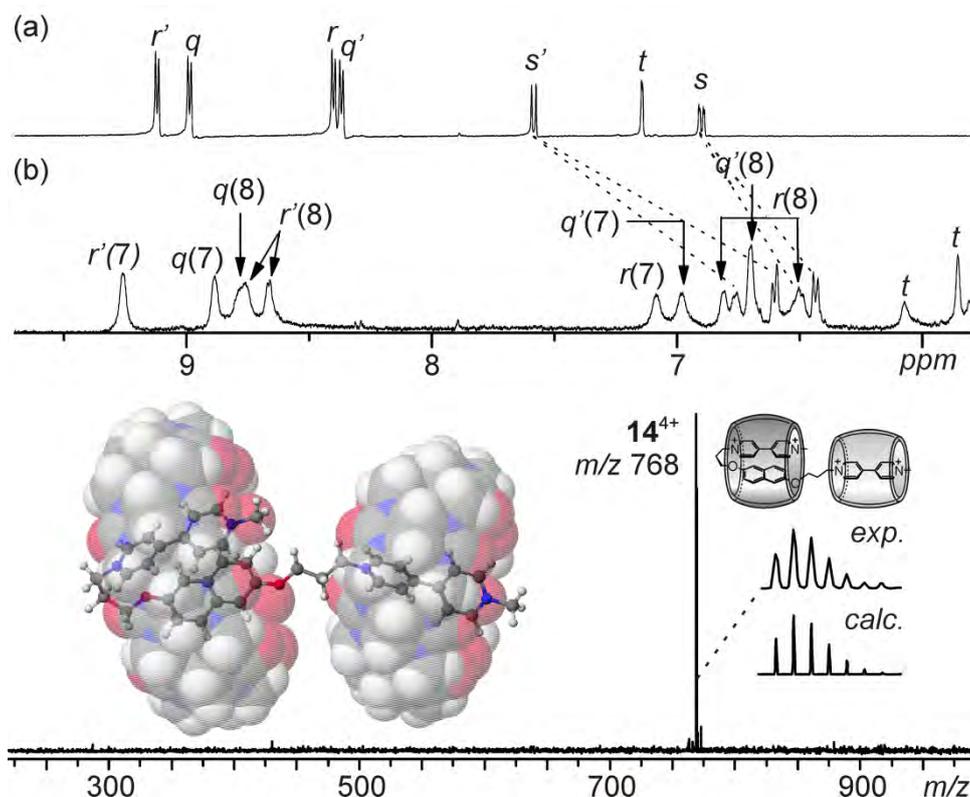


Abb. 4.17: Oben: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 4^{4+} , (b) einer 1:1:1-Mischung aus CB[7], CB[8] und 4^{4+} ; Unten: ESI-FTICR-Massenspektrum von 14^{4+} ; Unten links: Kalottenmodell des MM2-minimierten Komplexes 14^{4+} .

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Viele Kontrollversuche wurden durchgeführt, um die Zuverlässigkeit dieser Feststellung zu untermauern. Eine 2:1-Mischung aus CB[8] und 4^{4+} liefert ein ähnliches Spektrum wie das von 14^{4+} , was eine vergleichbare Konstruktion des resultierenden Komplexes andeutet (Abb. 4.18a-b). Weil die Verschiebungen der Naphthalin-Signale im Vergleich zum freiem **DHN** sich nicht deutlich verändern (Abb. 4.18d), aber in etwa gleich mit denen aus Komplex 19^{2+} sind (Abb. 4.9c), sollten sich die zwei CB[7]-Einheiten ähnlich wie in Komplex 18^{2+} an der Alkylkette aufhalten. Die Spektren von 25^{4+} und 27^{4+} haben wegen des Austauschs und der Bewegung von CB entlang der Achse komplizierte und breite Signale. Nichtsdestotrotz, die Bildung von **24-27** konnte durch MS-Analysen nachgewiesen werden. Wenn man alle obengenannten Ergebnisse zusammenfasst, können mögliche Nebenprodukte bei der Bildung von 14^{4+} ausgeschlossen werden.

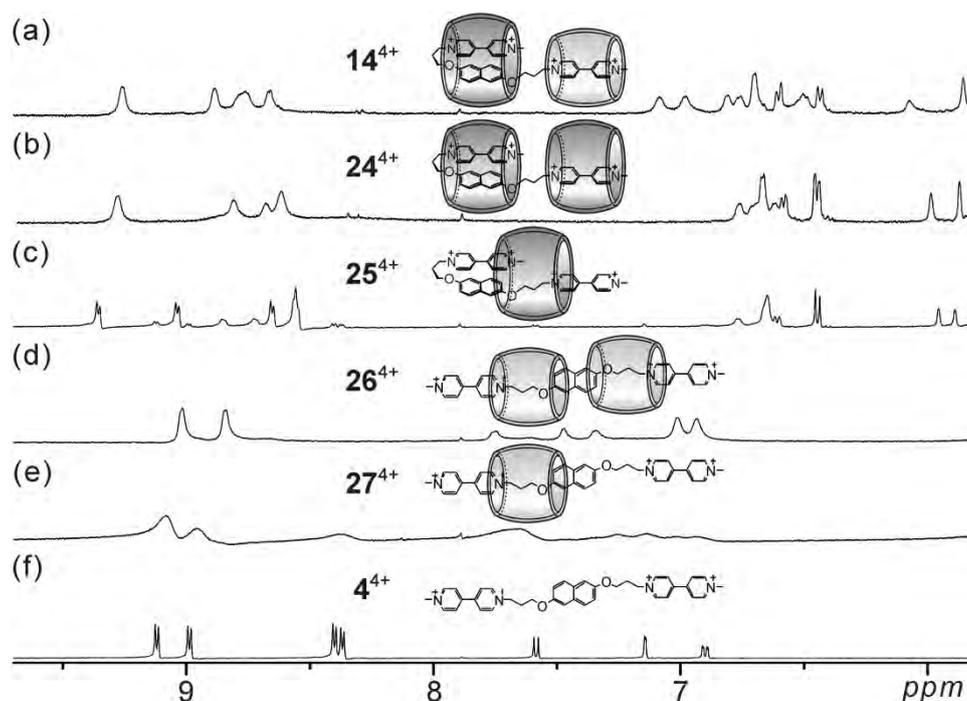


Abb. 4.18: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 14^{4+} , (b) einer 2:1-Mischung aus CB[8] und 4^{4+} , (c) einer 1:1-Mischung aus CB[8] und 4^{4+} , (d) einer 2:1-Mischung aus CB[7] und 4^{4+} , (e) einer 1:1-Mischung aus CB[7] und 4^{4+} , (f) 4^{4+} .

Informationen über die Stabilität von 14^{4+} gegenüber zusätzlichen Mengen an Wirten oder Gästen können mithilfe von Konkurrenzexperimenten erhalten werden (Abb. 4.19).

Nachdem ein weiteres Äquivalent jeweiliger Wirte zu einer Lösung von 14^{4+} hinzugefügt worden ist, sind keine Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Lösungen festzustellen (Abb. 4.19). Besonders gut lässt sich das Vorhandensein von 14^{4+} durch die mit t

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

markierten Peaks der Naphthalin-Einheit belegen. Damit konnte bewiesen werden, dass der Komplex 14^{4+} gegen überschüssige Wirte stabil ist.

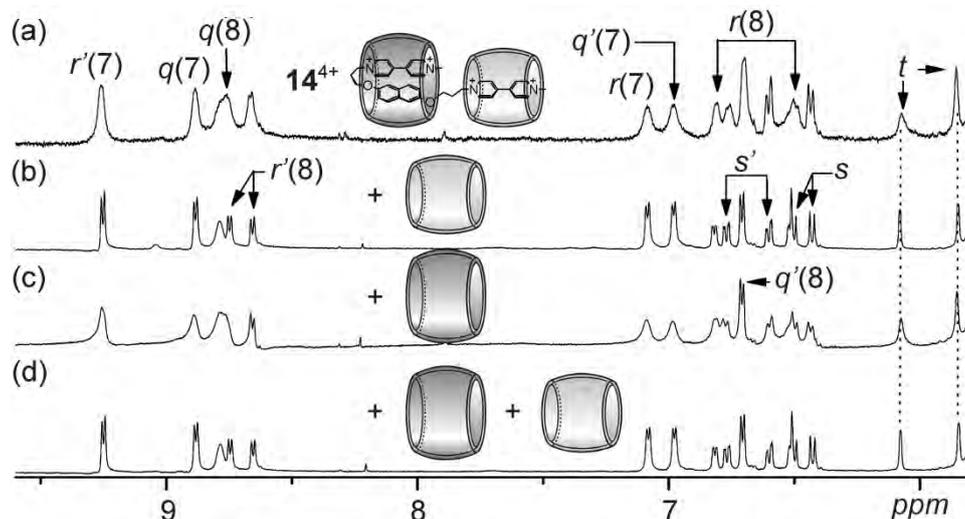


Abb. 4.19: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 14^{4+} , und mit Zugabe von (b) CB[7], (c) CB[8], (d) CB[7] und CB[8].

Im Gegensatz zu einer Zugabe von Wirten, reagiert 14^{4+} auf die Zugabe von MV^{2+} oder anderen Gästen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Systeme mit einem Überschuss eines der jeweiligen Gäste unterscheiden sich deutlich von dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex 14^{4+} . Interessanterweise unterscheiden sich die mit t markierten Signale nach Zugabe des jeweiligen Gast-Überschusses nur äußerst geringfügig. Weiterhin stimmen deren chemische Verschiebungen mit denen überein, die für Komplex 25^{4+} beobachtet wurden, was die Dissoziation von CB[7] aus Komplex 14^{4+} und die Bildung von neuen Komplexen andeutet. Eine negative Kooperativität könnte dabei der ausschlaggebende Faktor sein, da sich die negativ polarisierten Öffnungen der CBs in Komplex 14^{4+} relativ nahe kommen, was zu einer repulsiven Wechselwirkung führen könnte.

Die MS-Analyse der jeweiligen Systeme kann in diesen Fällen für Aufklärung sorgen, da die Massenspektren die jeweilige chemische Konstellation der Systeme widerspiegeln, sofern keine gravierenden Lösungsmittelleffekte involviert sind. Anhand der in Abb. 4.21 wiedergegebenen Massenspektren kann die Zerstörung von 14^{4+} nach der Zugabe von Gästen durch Aufdeckung ihrer jeweiligen Produkte sichtbar gemacht werden. Der Ausgangskomplex 14^{4+} ist in allen Fällen so gut wie nicht mehr zu beobachten. Des Weiteren lässt sich unter harschen Bedingungen eine Fragmentierung von 25^{4+} beobachten, die mit Hilfe der Ladungsabstoßung in 25^{4+} erklärt werden kann (Abb. 4.21c).

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

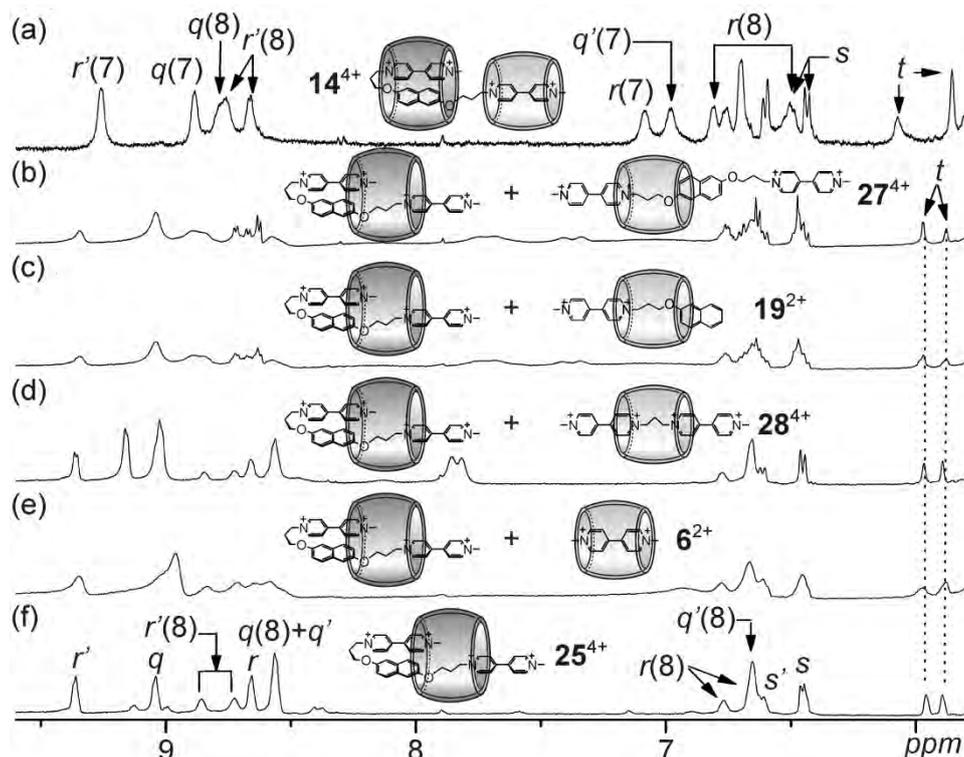


Abb. 4.20: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 14^{4+} , und mit Zugabe von (b) 4^{4+} , (c) 1^{2+} , (d) 2^{4+} , (e) MV^{2+} , sowie von (f) 25^{4+} .

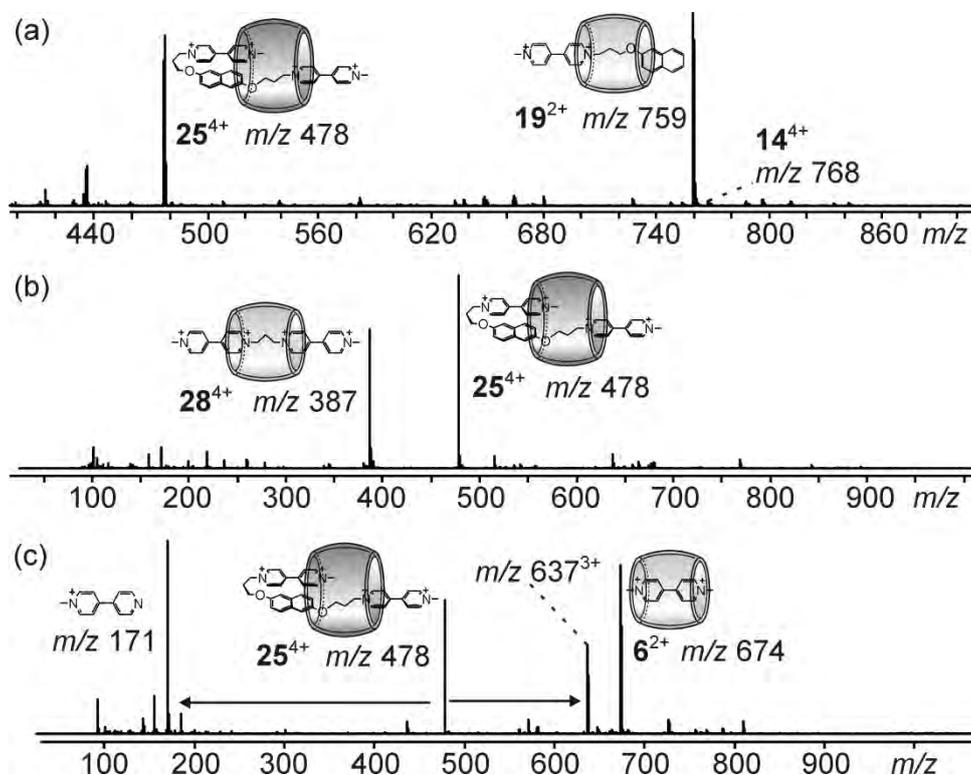


Abb. 4.21: ESI-TOF-Massenspektren von 14^{4+} in Anwesenheit von (a) 1^{2+} , (b) 2^{4+} , und (c) MV^{2+} .

Um ein Selbstsortierungssystem zu konstruieren, das CB[8] in bestimmten Positionen enthält, müssen ausgewählte trivalente Gäste 4^{4+} und 5^{2+} eingesetzt werden, die aus den gleichen

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Bausteinen aber mit komplementären Sequenzen aufgebaut sind. Das resultierende NMR-Spektrum dieses Systems ist allerdings viel zu kompliziert, um daraus direkte Schlüsse ziehen zu können (Abb. 4.22).

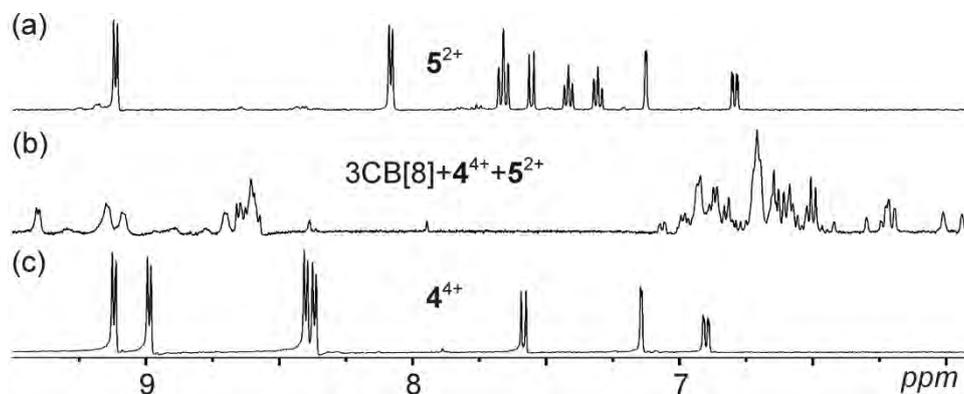


Abb. 4.22: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 5^{2+} , (b) einer 3:1:1-Mischung aus CB[8], 4^{4+} und 5^{2+} , sowie (c) 4^{4+} .

Aufgrund der fehlenden Aussagekraft der NMR-Spektren, wurden massenspektrometrische Untersuchungen dieses Systems durchgeführt (Abb. 4.23). Der einzige im Massenspektrum dominierende Peak bei $m/z = 850$ kann von zwei Isomeren stammen (Abb. 4.23 oben). Einerseits können zwei Gäste in 15^{6+} im Hohlraum der terminalen CB[8] gefaltet sein und durch eine Überlagerung der freien Enden in der Mitte gemeinsam an ein drittes CB[8] binden. Das zweite Isomer (16^{6+}) basiert auf der parallel zueinander liegenden Doppelachse aus 4^{4+} und 5^{2+} , auf die sich drei CB[8] in einer Reihe auffädeln. Mit Hilfe des einfachen Massenspektrums sind beide Isomere nicht zu unterscheiden. Ein Tandem-MS-Experiment kann allerdings Aufschluss über die Struktur des Systems geben. In diesem Fall enthält die Lösung ein Gemisch von 15^{6+} und 16^{6+} (Abb. 4.23 unten), denn zwei Arten von Fragmentierungen kommen vor. Das Paar 24^{4+} und 29^{2+} entsteht durch die Freisetzung der Naphthalin-Einheit aus der Kavität des mittleren CB[8]-Rings des Isomers 15^{6+} . Der entscheidende Beweis dafür, dass 16^{6+} auch vorhanden ist, ist das Signal von 30^{4+} . Dieses Ion kann sich nur bilden, wenn die CBs schon vor der Fragmentierung in einer Reihe entlang der Achsen von 16^{6+} angeordnet sind. Eine ähnliche Art der Dissoziation wie bei 15^{6+} ist nicht möglich, weil die Ladungen von beiden Gästen unmittelbar nah aneinander vorbei fädeln müssten, was zu repulsiven Wechselwirkungen führen würde. Wenn 5^{2+} wie beobachtet zerfällt (Fragment bei $m/z = 341$) und komplett von dem Komplex abgelöst ist, bleibt nur 4^{4+} in Position. Infolge dieser Ergebnisse kann festgehalten werden, dass sich ein unspezifisches Gemisch an Isomeren statt einer vollendeten Selbstsortierung aus CB[8], 4^{4+} und 5^{2+} ausbildet.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

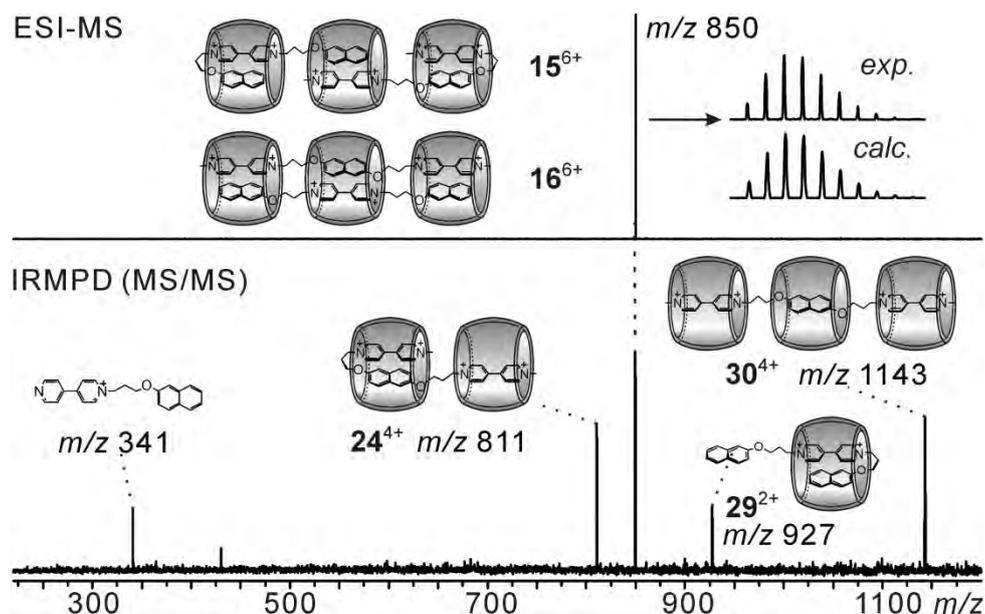


Abb. 4.23: Oben: ESI-FTICR-Massenspektrum einer 3:1:1-Mischung aus CB[8], 4⁴⁺ und 5²⁺; Unten: Tandem-Massenspektrum von isolierten 15⁶⁺/16⁶⁺-Kationen.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass zwei soziale und eine integrative Selbstsortierung in Wasser beobachtet werden konnten. Das 6²⁺/8²⁺-System entspricht dem Typ I der sozialen Selbstsortierung (siehe Kapitel 3.2.3). Hierbei ist MV²⁺ als Kernstück in beiden Komplexen enthalten, wobei ein DHN als zweiter Gast in CB[8] gebunden werden kann. Das 6²⁺/9²⁺-Paar kann durch die Verknüpfung von DHN und MV²⁺ erhalten werden und gilt als ein typisches Beispiel des Typs II einer sozialen Selbstsortierung (siehe Kapitel 3.2.3), welcher selten vorkommt. Ein Hetero[3]pseudorotaxan konnte in nur einen Schritt und ohne zusätzliche Kontrolle als einziges Produkt aus einer Mischung von CB[7], CB[8] und 4⁴⁺ gebildet werden. Hier zeigt sich die hohe Selektivität und Effizienz eines auf Selbstsortierung basierenden Ansatzes zur Synthese hochgradig komplexer supramolekularer Strukturen. Des Weiteren konnten zwei isomere [5]Pseudorotaxane in Form von molekularen Halsketten dargestellt werden, deren genaue Strukturen erst mithilfe massenspektrometrischer Analysen aufgeklärt werden konnten.

4.1.2 Syntheseveruche von Cucurbituril-Gästen und Pseudorotaxanen

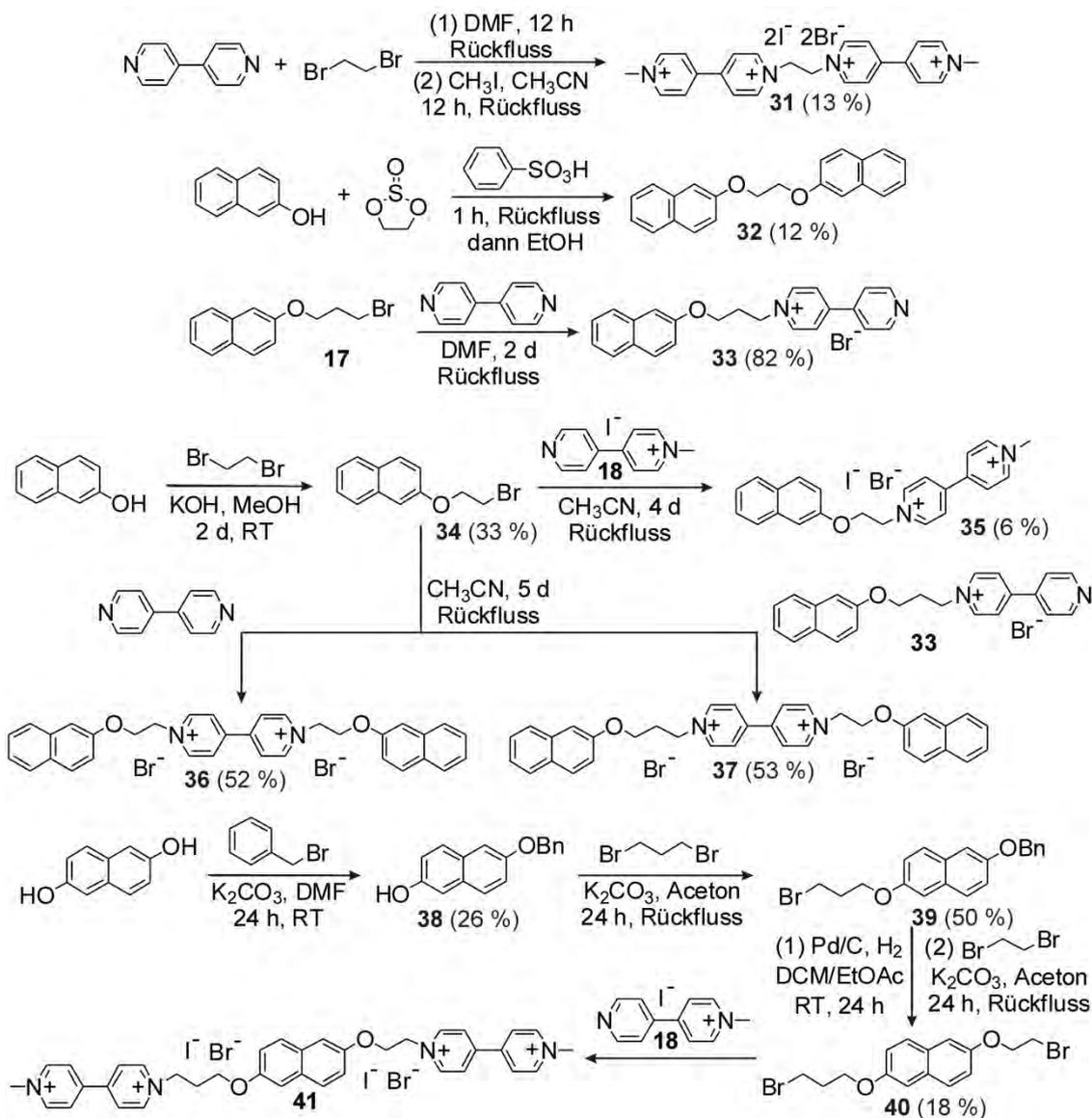
Im letzten Abschnitt kam bei der Untersuchung von Pseudo[n]rotaxanen die Frage auf, wann ein Gast gefaltet in die Kavität von CB[8] hineingeht und wann nicht. Dies spielt eine wichtige Rolle für das Design komplexer Pseudorotaxane oder Polymere auf Naphthalin/Viologen-Basis. Linker, die die jeweiligen Bausteine durch vier sp³-hybridisierte

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Atome miteinander verbrücken, bieten die nötige Länge und Flexibilität, mit der eine Faltung des jeweiligen Gast-Moleküls in die Kavität von CB[8] ohne hohen Energieaufwand erfolgen kann.¹⁴³ Um eine solche Faltung zu vermeiden, muss entweder ein kurzer¹⁴⁴ oder aber ein rigider¹⁴⁵ Linker zwischen zwei Bindungsmotiven eingesetzt werden. Besteht der Linker aus nur einem Atom und damit zwei Bindungen zwischen den Baueinheiten, ist dieser definitiv zu kurz, um eine Faltung des Gast-Moleküls zu ermöglichen. Wenn ein solcher Linker zwei unterschiedliche Baueinheiten wie Naphthalin und ein Viologen miteinander verbindet, wobei die Kombination aus beiden Gast-Einheiten aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen untereinander stärker von CB[8] gebunden wird als die einzelnen Komponenten, kann es in diesem Fall zur Ausbildung von Oligomer- oder Polymerstrukturen kommen, ohne dass kleinere Strukturen ausgebildet werden. Aufgrund des relativ jungen Forschungsgebietes, ist das Verhalten von Gästen mit Linkern, welche die Baueinheiten über zwei Atome und drei Atome verbrücken, noch relativ unerforscht, sodass noch keine Aussage darüber getroffen werden kann, ab welcher Linker-Länge eine akzeptable Faltung möglich ist. Daher ist es interessant, herauszufinden, wie ein Gast, der einen dieser mittleren Linker besitzt, mit CBs vor allem aber mit CB[8] reagiert.

Auf diesen Überlegungen basierend wurden die drei mit einem kurzen Linker ausgestatteten bivalenten Gäste **31**, **32** und **35** synthetisiert (Schema 4.2), wobei die Synthese von **31** und **35** über eine die ähnliche Reaktion erfolgte, wie sie bereits zuvor für Gast **3** beschrieben wurde (Siehe Kapitel 4.1.1). Lediglich Gast **32** konnte nicht auf ähnlichem Wege hergestellt werden. Hier verursachen harsche Reaktionsbedingungen vermutlich eine starke Eliminierung statt der erwünschten Substitution. Eine Alternative konnte allerdings relativ schnell gefunden werden (Schema 4.2). Unter Säurekatalyse kann Ethylensulfit mit zwei Äquivalenten von Hydroxynaphthalin reagieren, wobei unter Gasentwicklung Gast **32** entsteht. Neben den beschriebenen bivalenten Gästen, konnten auch die trivalenten Gäste **36** und **37** hergestellt werden (Schema 4.2). Der symmetrische Gast **36** ist das Produkt aus einer Reaktion von 4,4'-Bipyridin und überschüssigem **34**. Der asymmetrische Gast **37** konnte durch eine stufenweise Reaktion von **17** und **34** an 4,4'-Bipyridin erhalten werden, wobei **33** als Zwischenprodukt gebildet wurde. Die Synthese des trivalenten Gastes **41** lief bis auf den letzten Schritt erfolgreich ab. Im letzten Reaktionsschritt konnte allerdings kein reines Produkt aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, wobei auch hierfür eine als Nebenreaktion auftretende Eliminierung verantwortlich sein könnte.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen



Schema 4.2: Synthese von Gästen **33-35**, **40** und **41**.

Die hergestellten Gäste wurden anschließend auf ihr Komplexierungs-Verhalten in Wirt-Gast-Komplexen mit CB[7] und CB[8] untersucht. Hierfür wurden die jeweiligen Gäste in einem 1:1-Verhältnis mit dem jeweiligen CB gemischt und in Wasser bzw. deuteriertem Wasser gelöst und anschließend mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert.

Die Untersuchung von Gast **35** mit CBs ergab, dass der Gast sich in den Hohlraum von CB[8] einlagert (Abb. 4.24b-c). Die Ähnlichkeit des ¹H-NMR-Spektrums von **35** mit dem von **9**, welches die Einlagerung des gefalteten Gastes **1** in die Kavität von CB[8] belegt, und vor allem die Unterschiede zu den entsprechenden Spektren von **19** und **43**, in denen die Wirt-Gast-Komplexe keine gefalteten Gäste aufweisen, deuten auf eine gefaltete Konformation von **35** hin (Abb. 4.24a-b und d-e). Die Unterschiede im aromatischen Bereich der NMR-Spektren

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

von **9** und **42** können dadurch erklärt werden, dass ein Gleichgewicht zwischen **42** mit gefaltetem **35** und einer Spezies vorliegt, in der zwei CB[8] auf zwei Liganden **35** aufgefädelt sind (Abb. 4.24a-b). Die vergleichbar breiten Signale von **43** mit **19** sprechen für eine gleichartige Einfädung von **35** in CB[7].

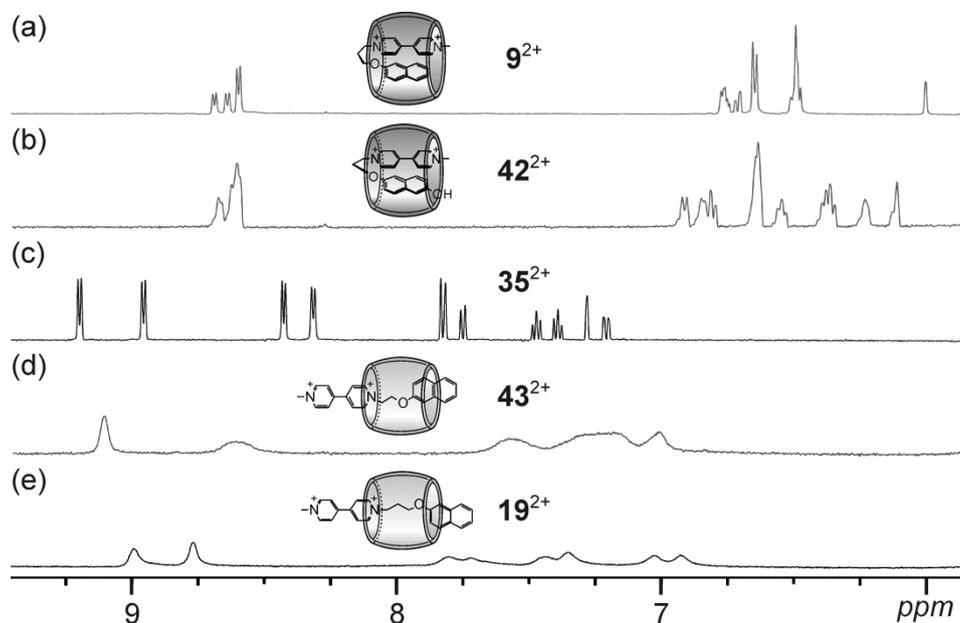


Abb. 4.24: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 9^{2+} , (b) 42^{2+} , (c) 35^{2+} , (d) 43^{2+} und (e) 19^{2+} .

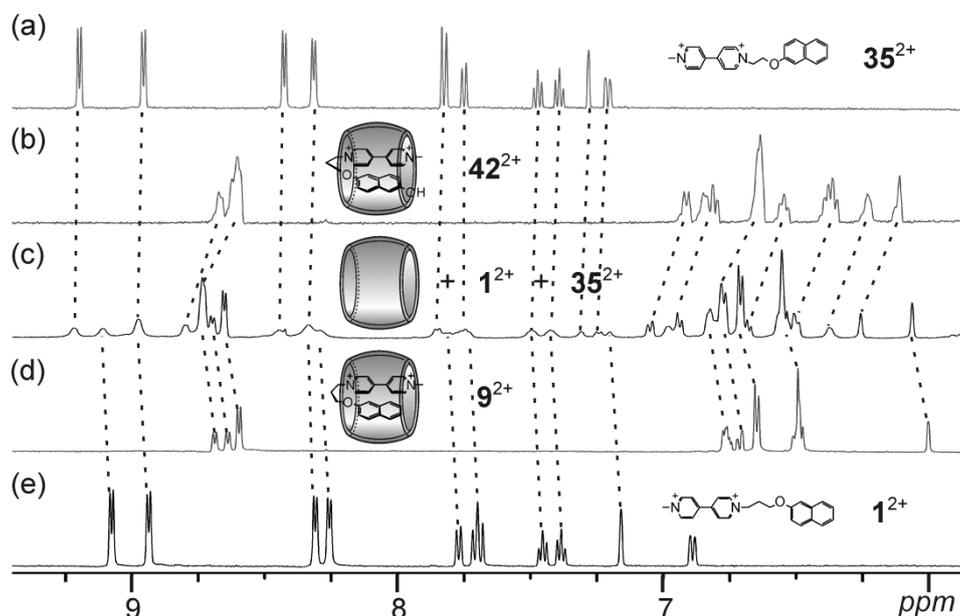


Abb. 4.25: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 35^{2+} , (b) 42^{2+} , (c) einer 1:1:1-Mischung aus CB[8], 1^{2+} und 35^{2+} , (d) 9^{2+} sowie (e) 1^{2+} .

Wenn ein Äquivalent von CB[8] zu einer 1:1-Lösung von **1** und **35** gegeben wird, konkurrieren beide Gäste bezüglich der Einkapselung durch CB[8], was in einem Gemisch

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

aus mehreren Komponenten endet. Im zugehörigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich im neben Signalen für beide unkomplexierten Gäste zwei weitere Signal-Sätze, die mit den Mustern von **9** und **42** fast identisch, aber komplett ins tiefere Feld gerutscht sind (Abb. 4.25c). Die Signale der überschüssigen Gäste bleiben fast auf ihren ursprünglichen Positionen. Es tritt lediglich eine kleine Signalverschiebung auf. Interessanterweise verschieben sich die Komplexsignale, die dem eingelagerten **35** zugeordnet werden können, deutlich mehr ins Tieffeld als die entsprechenden Signale für Gast **1**, was darauf schließen lässt, dass eine neue, **42**-ähnliche Spezies entstanden sein könnte. Mithilfe der MS-Analyse ergibt sich allerdings, dass **9** und **42** als die beiden einzigen Spezies in der Lösung zu beobachten sind.

Für eine genaue Aufklärung der NMR-Ergebnisse sollten weitere Experimente durchgeführt werden.

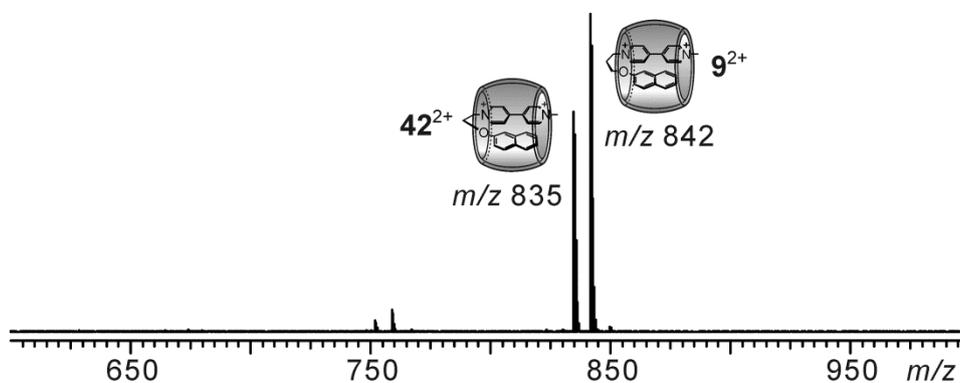


Abb. 4.26: ESI-FTICR-Massenspektrum der 1:1:1-Mischung aus CB[8], 1^{4+} und 35^{2+} .

Um die Situation im zuvor betrachteten System aufzuklären, wird als nächstes der trivalente Gast **37** anstelle von **1** und **35** für die Komplexbildung mit CBs eingesetzt. Da **37** zwei unterschiedlich lange Linker besitzt, die jeweils eine Naphthalin-Einheit mit dem zentralen Viologen verbinden und in einer äquimolaren Mischung aus **37** und CB[8] nur eine Naphthalin-Einheit gleichzeitig mit dem Viologen in der Kavität von CB[8] gebunden werden kann, stellt dieses System eine intramolekulare Version der intermolekularen Konkurrenz zwischen **1** und **35** bezüglich der Bindung zu CB[8] dar. In diesem System kann ein möglicher Einfluss der Konzentration des Gastes bzw. der Polaritätsänderung auf die NMR-Signale vermindert werden. In einer 1:1-Mischung aus CB[8] und **37** können theoretisch zwei potenzielle Produkte (**44** und **45**) gebildet werden (Abb. 4.28). Während im Komplex **44** die Naphthalin-Einheit mit dem längeren Linker in die Kavität von CB[8] gefaltet ist, befindet sich in Komplex **45** die über den kürzeren Linker mit dem Viologen verbundene Naphthalin-Einheit in der Kavität von CB[8]. Wie im vorherigen Fall kann anhand des NMR-Spektrums

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

keine präzise Aussage gemacht werden, welche der beiden Strukturen tatsächlich entstanden ist bzw. ob sich darüber hinaus andere Komplexe entwickelt haben. Nur die in Abb. 4.27 markierten Peaks, die den H-Atomen der eingekapselten Naphthalin-Gruppen zugeordnet werden können, geben einen Hinweis darauf, dass CB[8] wahrscheinlich an beide Naphthalin-Seiten bindet. Daher kann festgehalten werden, dass keiner der beiden möglichen isomeren Komplexe ausschließlich gebildet wurde, sodass beide Komplexe wahrscheinlich zumindest im Gleichgewicht miteinander vorliegen sollten.

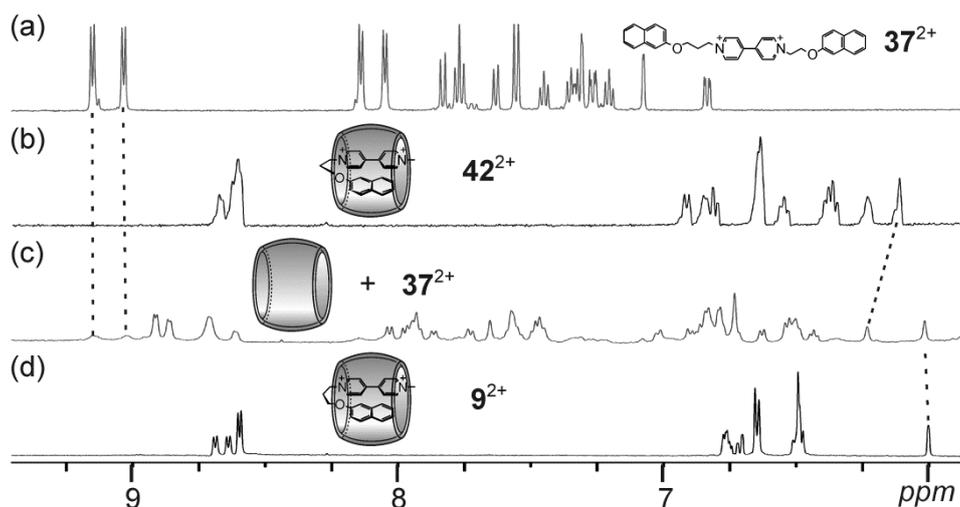


Abb. 4.27: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) 37^{2+} , (b) 42^{2+} , (c) einer 1:1-Mischung aus CB[8] und 37^{2+} , sowie (d) 9^{2+} .

Die massenspektrometrische Analyse dieses Systems zeigte die Existenz eines 1:1-Komplexes, wobei nicht geklärt werden kann, ob es sich dabei um **44** oder **45** handelt. Um weitere Informationen zum vorliegenden System zu erhalten, wurde ein MS/MS-Experiment durchgeführt (Abb. 4.28). Wenn das isolierte Kation bei m/z 921 mit Laserstrahlen beschossen wird, entstehen je nach der Stärke und Dauer der Bestrahlung verschiedene Fragmente. In der ersten Stufe der Fragmentierung verliert der Komplex eine Naphthalin-Einheit zusammen mit dem langen Linker, während erst im Anschluss daran die Bindung zwischen dem Viologen und der Naphthalin-Einheit mit dem kurzen Linker gebrochen wird. Dies liefert allerdings keinen Beweis für die selektive Bindung von CB[8] an der Seite mit dem kürzeren Linker, weil der Bindungsbruch erst durch die Laserabsorption der Ionen ermöglicht wird und es sein kann, dass die Bindung des längeren Linkers an das Viologen einfacher zu brechen ist als jene zwischen dem Viologen und dem kürzeren Linker. Dies wird durch MS/MS-Experimente am Gast-Molekül **37** bestätigt, da auch hier zunächst der lange Flügel des Moleküls bevorzugt abgetrennt wird. Somit ist keinerlei Einfluss von CB[8] auf den Fragmentierungsprozess festzustellen.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Anhand der Ergebnisse dieser Experimente kann die am Anfang gestellte Frage in Bezug auf eine Faltung nötigen Abstand zwischen Viologen und Naphthalin beantwortet werden. Ein Linker mit drei Atomen hat immer noch eine ausreichende Länge, um die Faltung des Gastes ermöglichen. Ein solcher Gast kann zwar in Konkurrenz zu Gast **1** treten, aber ein Selbstsortierungs-Phänomen kann hier leider nicht nachgewiesen werden. Wahrscheinlich muss der Linker noch kürzer sein, um eine Faltung zu vermeiden, was durch Beispiele in der Literatur belegt werden kann.¹⁴⁴ Wegen des hohen Synthesaufwands wurde keine Untersuchung von Gast-Molekülen mit Linkern durchgeführt, die die Baueinheiten der Gäste über zwei Atome verknüpfen.

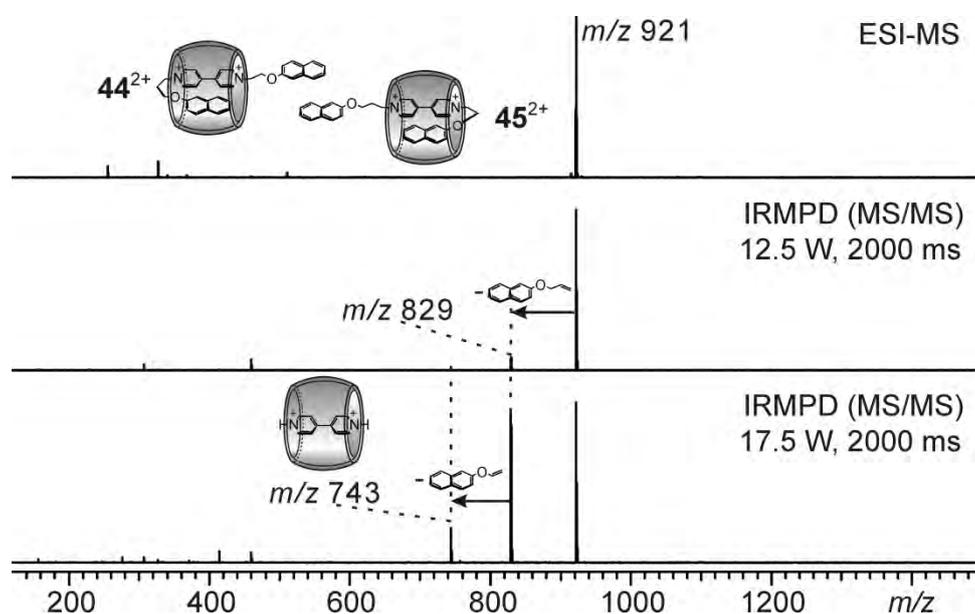


Abb. 4.28: Oben: ESI-FTICR-Massenspektrum der 1:1-Mischung aus CB[8], und 37^{2+} ; Mitte und Unten: Tandem-Massenspektren der isolierten Kationen bei m/z 921.

Aufgrund der besseren Wasser-Löslichkeit von **32** wurden analoge Versuche wie zu den zuvor beschriebenen Systemen **2** und **3** durchgeführt, wobei die beide Gäste durch die mit dem kurzen Linker ausgerüsteten Moleküle **31** und **32** ersetzt wurden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Komplexes aus CB[7] und **31** bleiben in Anwesenheit von **32** unverändert (Abb. 4.29a-b), wobei das NMR-Spektrum nach Zugabe von **32** mehr Peaks zwischen 6 und 7 ppm zeigt (Abb. 4.29e-f). Die Mischungen aus diesen vier Komponenten liefern ähnliche Muster in den NMR-Spektren wie sie auch für den Komplex aus **31** und CB[8] (**46**) beobachtet wurden. Ob die CBs in Bezug auf **31** im Überschuss oder in den entsprechenden Äquivalenten eingesetzt werden, scheint keinen großen Einfluss auf die Komplexbildung zu haben (Abb. 4.29c-d). Eine genauere Analyse dieser Lösungen anhand der Massenspektren ergibt, dass es sich nicht um ein einzelnes Produkt handelt, sondern um ein Gemisch aus drei möglichen Komplexen, was

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

ähnlich zu der zuvor beschriebenen Mischung aus **10**, **11** und **12** ist. Allerdings ist eine zusätzliche Spezies, die als **47** identifiziert werden konnte, aufgetreten, die nur bei Anwesenheit von **32** vorhanden sein kann, was beweist, dass derartige Komplexe realisierbar sind. Dieses Ergebnis kann auch rückwirkend für die Analyse der ähnlichen Systeme mit **2** und **3** genutzt werden (Abb. 4.16b).

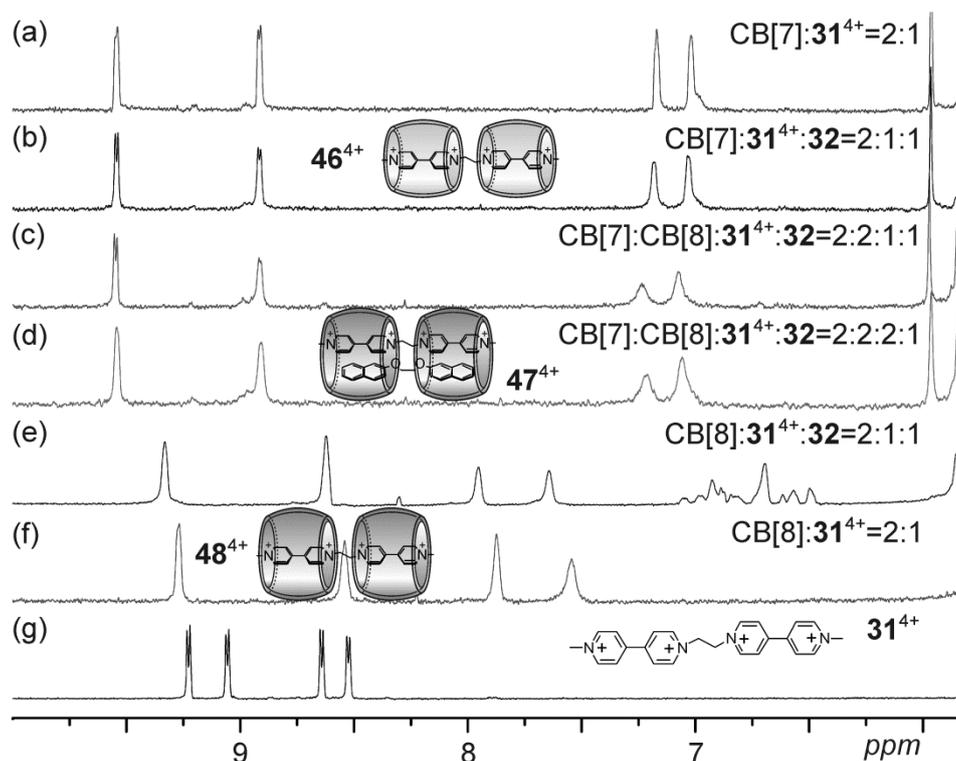


Abb. 4.29: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) der Mischungen aus (a) CB[7] und 31^{4+} (2:1), (b) CB[7], 31^{4+} und **32** (2:1:1), (c) CB[7], CB[8], 31^{4+} und **32** (2:2:1:1), (d) CB[7], CB[8], 31^{4+} und **32** (2:2:2:1), (e) CB[8], 31^{4+} und **32** (2:1:1), (f) CB[8] und 31^{4+} (2:1) sowie von (g) Gast 31^{4+} .

In den Massenspektren der unterschiedlichen Mischungen sind zwei Fragmentierungsarten zu beobachten. Zum einen wird der nur einfach durch CBs komplexierte 1:1-Komplex **49** beobachtet, wobei dies sowohl an einer unvollständigen Komplexbildung in der Lösung liegen kann, als auch in der Gasphase als Folge der negativen Kooperativität zwischen zwei CBs entstehen kann. Die anderen zwei doppelt geladenen Fragmente bei m/z 680 und m/z 763 sind dagegen die Fragmente, die nur durch den Bruch einer Bindung entstehen können (Abb. 4.30b). Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die Ladungsabstoßung innerhalb von **31**, welche einen Bindungsbruch während des Ionisationsprozesses begünstigen sollte. Im in Abb. 4.30c abgebildeten Massenspektrum werden auch weitere vierfach geladene Spezies, die jeweils drei CBs enthalten, gefunden. Dies ist wahrscheinlich auf eine unspezifische Aggregation der

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Teilchen zurückzuführen. Der genaue Aufbau dieser Strukturen kann ohne weiterführende Experimente leider nicht geklärt werden.

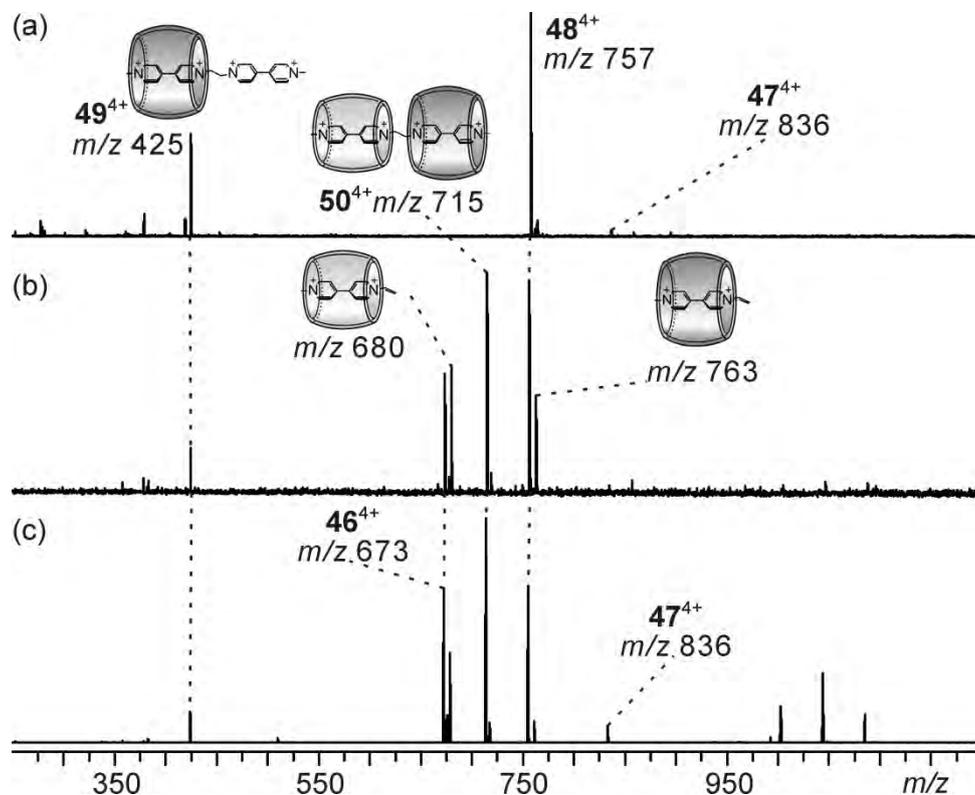


Abb. 4.30: ESI-FTICR-Massenspektren (a) einer 2:1:1-Mischung aus CB[8], 31^{4+} und 32 , (b) einer 1:1:1-Mischung aus CB[7], CB[8] und 31^{4+} , sowie (c) einer 2:2:2:1-Mischung aus CB[7], CB[8], 31^{4+} und 32 .

Mit den zuvor beschriebenen bi- und trivalenten Gästen wurden einige weitere Experimente durchgeführt, die eventuell zu komplexeren Strukturen führen könnten. Leider konnten hierbei keine verwertbaren Ergebnisse erzielt werden. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Einerseits wird die Komplexbildung nicht nur von den anziehenden Kräften wie Ion-Dipol-Wechselwirkung oder dem hydrophobem Effekt beeinflusst, sondern ist auch abhängig von der Entropie, die im Fall des Zusammenfügens von mehreren Molekülen positiv sein und somit eine negative Wirkung auf die Komplexbildung haben kann. Andererseits können die heutzutage üblichen analytischen Methoden in manchen Fällen keinen direkten Beweis liefern, der zu einer vollständigen Strukturklärung führen kann. Extrem komplexe Systeme mit mehreren Spezies zeigen sogar der Massenspektrometrie ihre Grenzen auf, besonders wenn die Systeme auf schwachen intermolekularen Wechselwirkungen beruhen, die in der Gasphase leicht zu brechen sind. Zum Beispiel eine 3:1:1-Mischung aus CB[8], **4** und **36**, welche dem System aus CB[8], **4** und **5** (Abb. 4.22-23) ähnelt, führt zu einem nicht vollständig aufklärbaren NMR-Spektrum und einem relativ klaren Massenspektrum. Das

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Massenspektrum (Abb. 4.31) enthält drei Peaks von entsprechenden Spezies, die sowohl vor der Ionisierung, also schon in der Lösung, als auch bei oder nach der Ionisierung entstanden sein können. Deswegen ist ein 3:1:1-Komplex trotz ungünstiger Beweislage nicht völlig auszuschließen.

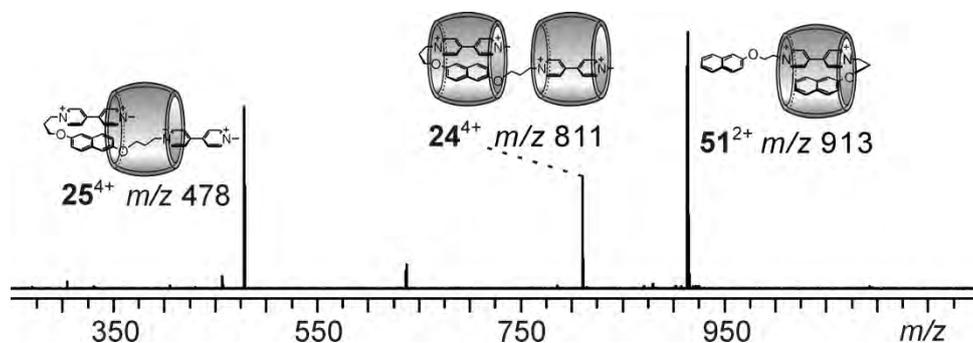
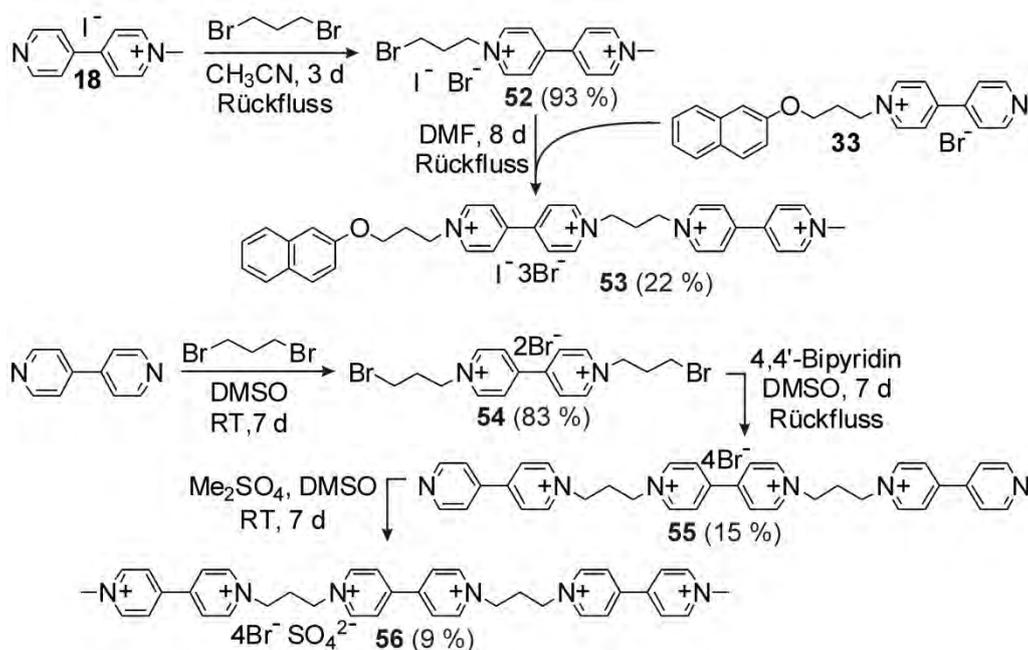


Abb. 4.31: ESI-FTICR-Massenspektrum einer 3:1:1-Mischung aus CB[8], 4^{4+} und 36^{2+} .

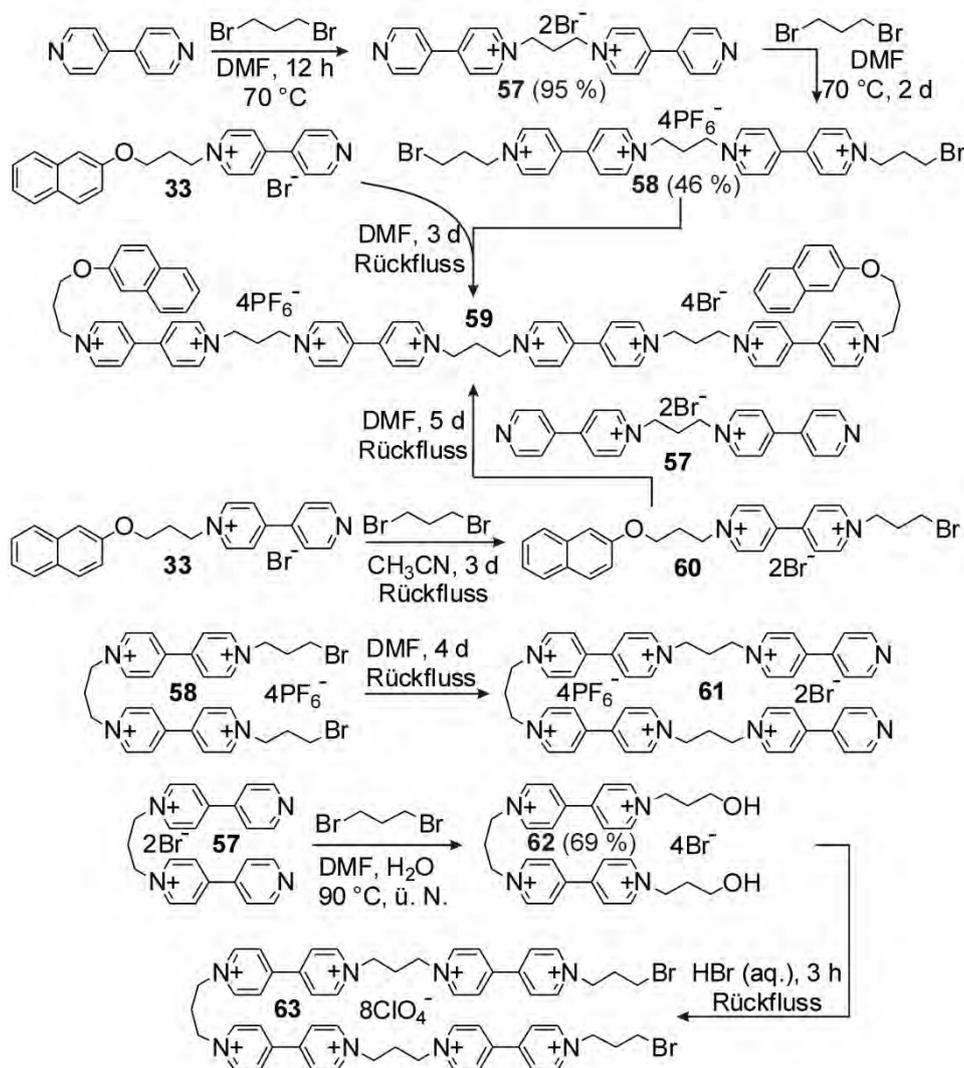


Schema 4.3: Synthesen der trivalenten Gästen **53** und **56**.

Da verschiedene Linkerlängen die Komplexierungen und deren Auswertung unnötig kompliziert machen, wird für die sequenzvariieren Gäste nur ein Propyl-Linker verwendet. Im Prinzip lassen sich diese sequenzvariieren Gäste alle über ähnliche Synthesen darstellen. Zum Beispiel können die Synthese **33** und **52** durch nukleophile Substitution zusammengesetzt werden, sodass der asymmetrische Gast **53** entsteht (Schema 4.3). Der symmetrische Gast **56** kann über die Moleküle **54** und **55** von innen nach außen Schritt für Schritt zusammengestellt werden. Die mögliche Variationen von trivalenten Naphthalin-

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Viologen-Gästen konnten mit Ausnahme von NNV und NNN (N = Naphthalin; V = Viologen) allesamt erfolgreich synthetisiert werden (**4**: VNV; **5**: NVN; **53**: NVV; **56**: VVV).



Schema 4.4: Syntheseveruche der multivalenten Gäste **59**, **61** und **63**.

Neben den bisher beschriebenen bivalenten und trivalenten Gast-Molekülen wurde versucht weitere multivalente Gäste herzustellen (Schema 4.4). Die Herstellung des hexavalenten Gastes **59** kann dabei über zwei Routen geschehen, einerseits die schrittweise Zusammensetzung des Moleküls (von bpy über **57** und **58** bis **59**; siehe Schema 4.4) und andererseits über die Zusammenführung der beiden Bauteile **57** und **60**, welche die gleiche Anzahl von Ladungen enthalten. Leider konnte Gast **59** am Ende nicht isoliert werden, da die bei beiden Syntheserouten im Laufe des letzten Reaktionsschrittes auftretenden Zwischenprodukte und noch vorhandene Edukte eine Isolation des Produkts unmöglich machen.

Die tetravalenten Gäste **61** und **63** unterscheiden sich durch die Enden der Viologene. Das Ausgangsmolekül **57** wird zu den zwei verschiedenen Viologen **58** und **62** modifiziert.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Molekül **58** wurde anschließend weiter mit 4,4'-Bipyridin zum Viologen **61** umgesetzt. Die in der Literatur beschriebene Methode, wodurch **57** über **62** in **63** umgewandelt wird,¹⁴⁶ benötigt eine Stufe weniger als der klassische Weg über die Molekül **58** und **61**. Bei der Reaktion von **62** in einer wässrigen HBr-Lösung soll nach der Bromierung eine Dimerisierung stattfinden.

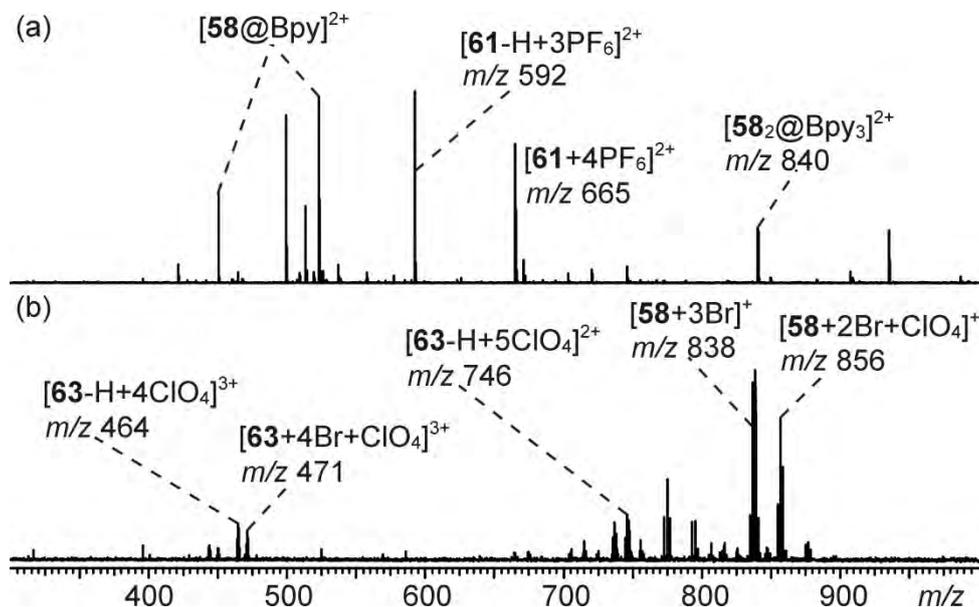


Abb. 4.32: ESI-FTICR-Massenspektren von Produktgemischen von (a) **61** und (b) **63**.

Sowohl **61** als auch **63** konnten leider auch nach mehreren Trennungsversuchen nicht als reines Produkt erhalten werden. Mithilfe der MS-Analyse konnten einige Verunreinigungen identifiziert werden (Abb. 4.32). Während das eigentliche Produkt (**61**) zwar zu finden ist, sind ebenfalls mehrere andere Spezies vorhanden. Vor allem sind zwei als [58@bpy]²⁺ markierte Peaks bei $m/z < 600$ (Abb. 4.32a) Beweise dafür, dass **58** nur mit einem 4,4'-Bipyridin reagiert hat, durch das zugehörige NMR-Spektrum bestätigt werden kann, obwohl die Entstehung dieser Peaks durch eine Fragmentierung von **61** nicht ausgeschlossen werden kann. Klar ist dagegen, dass [58₂@bpy₃]²⁺ bei m/z 840 nicht zu den Fragmenten von **61** gehört und nur durch die Verknüpfung von zwei **58** und drei 4,4'-Bipyridin hervorgerufen werden kann. Das Massenspektrum von **63** liefert einen Beweis für den zuvor vermuteten Mechanismus, weil **58** als Zwischenprodukt nach der Bromierung beobachtet werden kann (Abb. 4.32b). Der Gast **63** kann auch detektiert werden, obwohl die Intensität der Peaks gering ist, was aber nicht unbedingt den Anteil dieser Spezies im Gemisch widerspiegeln muss, da die relativ hohe Ladungsanzahl eine Fragmentierung des Moleküls **63** begünstigen kann.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Bislang wurden alle Gäste untersucht, in denen flexible Linker eingebaut wurden. Aus vorrangegangenen Experimenten,¹⁴⁷ und auch aus der Literatur^{143a} wissen wir, dass ein Gast im Typ von **1** mit CB[8] einen 1:1-Komplex bildet (Abb. 4.33a). Um einen 2:2-Komplex zu konstruieren, sollte dagegen ein rigider Linker verwendet werden, der das Falten des Gastes verhindert (Abb. 4.33b). Dazu zählt neben der *p*-Xylen-¹⁴⁵ auch die But-2-ingruppe.

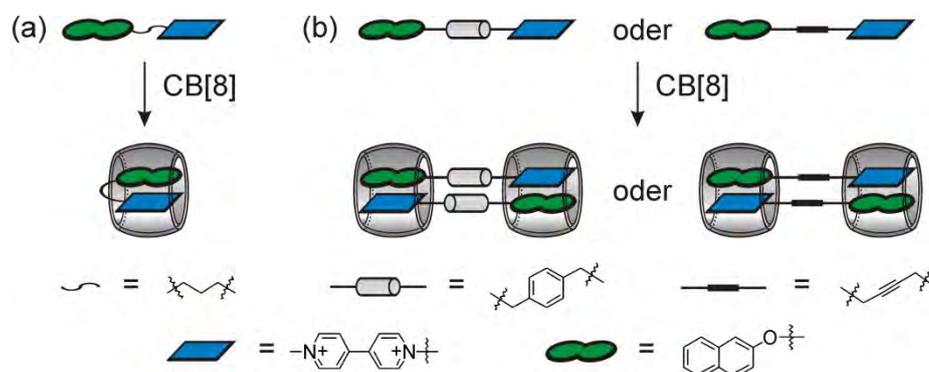


Abb. 4.33: Schematische Darstellungen von (a) 1:1-Cucurbituril-Komplex mit flexiblem Linker und (b) 2:2-Cucurbituril-Komplexe mit rigiden Linkern.

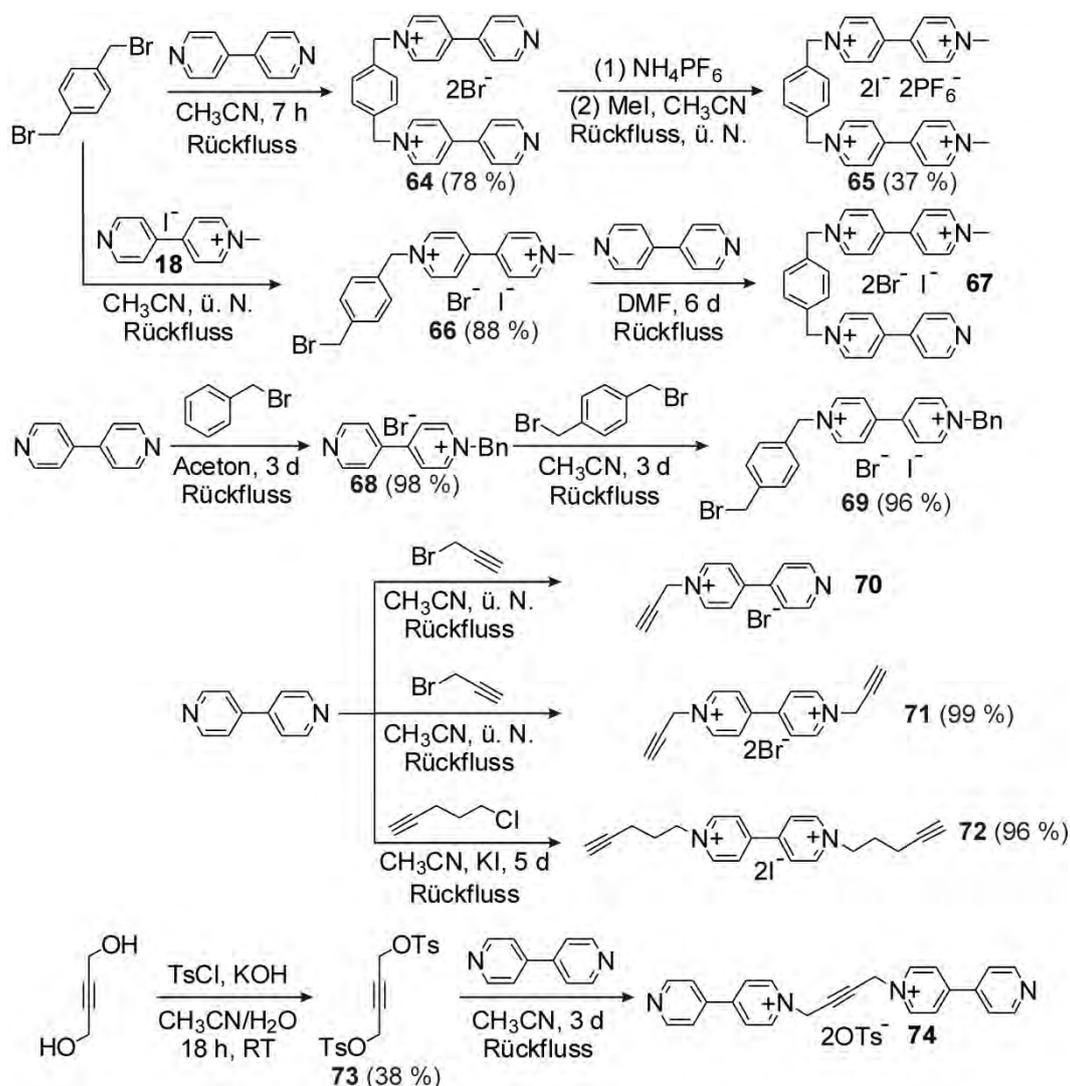
Durch die gezielten Einsätze von rigiden Linkern lassen sich hoch komplexe Architekturen ermöglichen, die potenziell auch als molekulare Maschinen fungieren können.

Die Synthese der zwei symmetrischen Gäste **64** und **65** ist aus der Literatur bekannt und wurde entsprechend der vorgegebenen Reaktionsvorschrift durchgeführt (Schema 4.5).¹⁴⁸

Diese für die Synthese von **67** in eine einfache Methylierung von **64** umgewandelte Syntheseroute endet trotz der Zugabe von weniger als einem Äquivalent an Methyljodid mit einem Gemisch der Moleküle **64**, **65** und **67**, welche sehr schwer voneinander zu trennen sind. In einem zweiten Versuch konnte die Entstehung von **65** verhindert werden, indem Methyljodid in Acetonitril langsam in die Reaktionsmischung zugetropft wird. Das Massenspektrum weist nur die Existenz von **64** und **67** auf, die sich allerdings wiederum nicht voneinander trennen lassen. Eine alternative Route führt über die Synthese des Moleküls **66** zu **67**. Während der erste Schritt erfolgreich abläuft und **66** erhalten werden kann, ist während des zweiten Schrittes auch nach sechs Tagen keinerlei Anzeichen von **67** in der Reaktionsmischung zu finden. Hierbei könnte eine Nebenreaktion eine Rolle spielen, bei der **66** und bpy in 2:1- statt 1:1-Verhältniss miteinander reagiert haben. Um die Reaktionsbedingungen leicht abzuwandeln, könnte anstelle der Methylgruppe auch eine Benzylgruppe eingebaut werden, wobei die direkte Benzilylierung von **64** ähnlich wie die Methylierung zu **67** ablaufen dürfte, was zu ähnlichen Problemen führen würde. Diese Befürchtungen bestätigten sich im

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Experiment, da auch in diesem Fall eine Multikomponenten-Mischung entstand und leider kein verwertbares Resultat erhalten werden konnte.

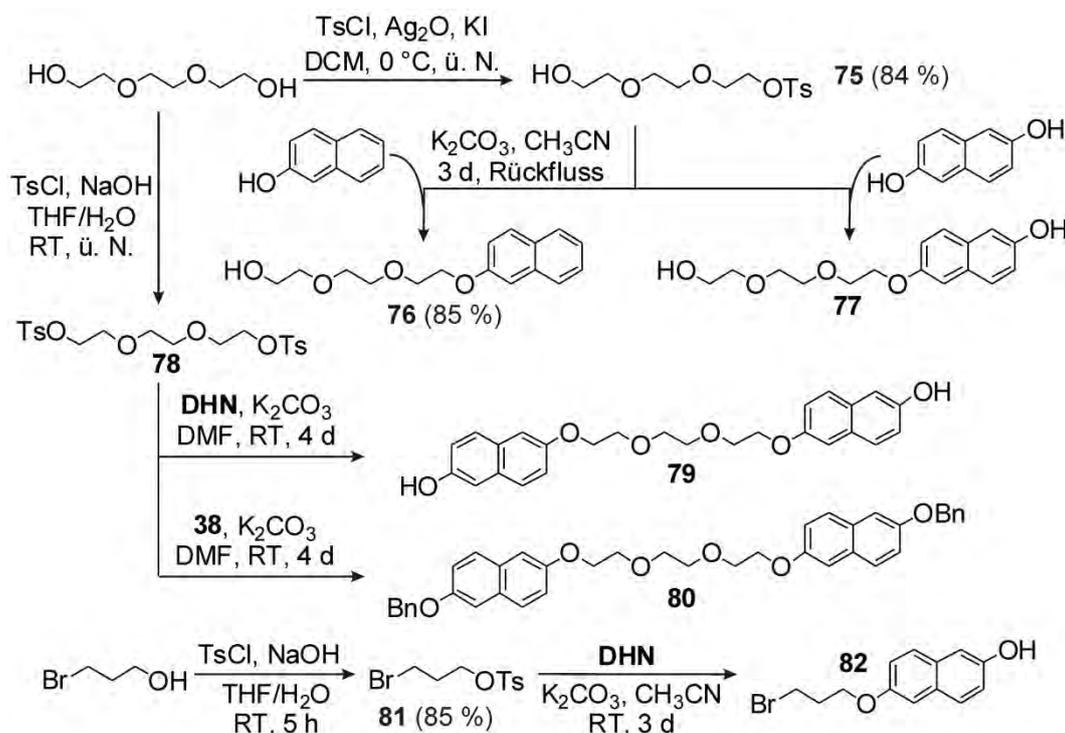


Scheme 4.5: Syntheseveruche von Gästen mit rigiden Linkern.

Die drei Viologene **70-72** wurden im Hinblick auf die Darstellung möglicher durch „Click-Reaktionen“ erhältliche Gäste hergestellt. Über die katalytische Wirkung der CBs wurde bereits berichtet.^{87b, 149} Dabei sind (Pseudo)Rotaxane bzw. Polyrotaxane durch die Verwendung von CB[6, 7] und sekundären Ammonium-Verbindungen entstanden. Für die viologen-basierten Gäste kommt nur CB[7] und CB[8] infrage. Während **71** und **72** sich problemlos herstellen lassen, ist die einseitige Substitution des 4,4'-Bipyridins durch eine Propargylgruppe gescheitert und es wurde ein Gemisch von **70** und **71** erhalten. Diese Moleküle eröffnen eine neue Variationsmöglichkeit, um eine Vielfalt und neuen Gästen zu erhalten, deren Eigenschaften bisher unbekannt sind und die im Zusammenspiel mit CBs zu interessanten Strukturen führen dürften.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Alternativ wurde die But-2-Gruppe verwendet, um zwei 4,4'-Bipyridine miteinander zu verbinden und so Molekül **74** zu erhalten (Schema 4.5). Nach einer gelungenen Tosylierung von But-2-indiol lieferte die Substitution von **73** mit bpy jedoch nicht das erwünschte Ergebnis. Statt eines Niederschlags bildete sich eine homogene Lösung, aus der auch nach Ionenaustausch kein Produkt isoliert werden konnte.



Schema 4.6: Syntheseversuche von Gästen mit Naphthalin-Einheiten.

Um an die Arbeit von Sophia Möhl¹⁵⁰ anzuknüpfen, wurden einige Syntheseversuche von Naphthalin-basierten Gästen unternommen (Schema 4.6). Das monotosylierte Triethylenglycol **75** sollte hierbei mit Naphtholen zu den Molekülen **76** bzw. **77** umgesetzt werden. Die Reaktion von **75** mit 2-Naphthol konnte mit Erfolg durchgeführt werden, dagegen konnte Molekül **77** nicht erhalten werden, da das Produkt und das ebenfalls als Nebenprodukt entstehende beidseitig substituierte **DHN** chromatographisch nicht voneinander zu trennen waren. Das ditosylierte Molekül **78** wurde bei der Synthese der Gäste **79** und **80** eingesetzt, die ebenfalls aufgrund von Trennungsproblemen nicht isoliert werden konnten. Ähnliche Probleme ergaben sich auch für die Synthese der Vorstufe **82**, welche nur als Mischung mit Edukt **81** erhalten werden konnte.

Wenn man alle Ergebnisse der Synthesen multivalenter Gäste zusammenfasst, können einige Besonderheiten festgestellt werden. Zunächst verschlechtert sich die Löslichkeit der ionischen Moleküle in organischen Lösungsmitteln mit zunehmender Anzahl von Viologen-Einheiten

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

bzw. erhöhten Ladungen. Dies kann durch den Austausch der während der Synthesen verwendeten Anionen hydrophobe Ionen wie PF_6^- teilweise kompensiert werden. Allerdings spielt auch die richtige Auswahl des Lösungsmittels eine wichtige Rolle. Die Reaktionen mit Viologen-Derivaten sind meistens in DMF in manchen Fällen aber auch in Acetonitril durchführbar. Hierbei wurde DMF verwendet, weil es eine relativ gute Löslichkeit für ionische Verbindungen garantiert und weiterhin einen relativ hohen Siedepunkt besitzt, was das Aufheizen der Reaktionen ermöglicht. In einigen Fällen wie zum Beispiel der Synthese des Moleküls **52** wurde Acetonitril verwendet (Schema 4.3), denn in Acetonitril fällt das Produkt aus der Lösung aus, während das Edukt (**18**) in Lösung verweilt. Damit kann der Trennungsprozess erheblich vereinfacht werden.

Mit zunehmender Größe der eingesetzten Moleküle, wird die Isolation der Produkte immer schwieriger, da auch die Edukte immer größer werden und damit ihre Polaritäten sich immer ähnlicher werden. Dies führt zu zunehmenden Problemen bei der chromatographischen Auftrennung der einzelnen Komponenten in den Reaktionsmischungen. Diese Probleme können teilweise durch andere Trennverfahren wie zum Beispiel selektives Ausfällen wettgemacht werden, allerdings nimmt auch deren Trennpotenzial mit zunehmender Molekülgröße ab. HPLC-basierte Trennungen könnten hier Abhilfe schaffen,¹⁵¹ allerdings sind diese häufig sehr zeitaufwendig und im Falle der vorliegenden Verbindungen muss dem Laufmittel teilweise sehr viel Salz beigemischt werden, welches nach dem Prozess wieder entfernt werden muss. Neben den Trennproblemen von Edukten und Produkten spielen auch vermehrt Nebenprodukte eine Rolle, welche die Isolation der jeweiligen Produkte zusätzlich erschweren.

Zum Abschluss kann festgehalten werden, dass es gelungen ist, diverse Gäste mit verschiedenen Linkern und vielfältigen Kombinationen von Viologen- und Naphthalin-Einheiten sind für Selbstsortierung mit CBs zu synthetisieren, während die Herstellung einiger multivalenten Verbindungen misslang. Die Erforschung des Einflusses der Linkerlängen ergab, dass die Verlinkung sowohl über drei, als auch vier Atome eine Faltung des Gastes in CB[8] ermöglichen. Somit ist keine komplette Selbstsortierung in Systemen, die Mischungen aus Gästen mit diesen beiden Linkern haben, zu beobachten. Um eine höhere Komplexität der mit CB gebildeten Architekturen zu erreichen, wurden verschiedene trivalente Gäste hergestellt, die interessante Möglichkeiten für zukünftige Studien eröffnen.

4.2 Kronenether-Pseudorotaxane

Vorrangegangene Forschungsergebnisse ergaben, dass ein sekundäres Dialkylammoniumion (**G2**) in die Kavität des Benzo-21-Krone-7-Ethers (**C7**) einfädelt,⁴⁹ während ein Dibenzylammoniumion nicht aufgekommen wird. Ein Dibenzo-24-Krone-8-Ether (**C8**) kann hingegen ein Dibenzylammoniumion aufnehmen.^{48b, 152} Anhand dieser Erkenntnisse wurden mithilfe des Konzepts der Selbstsortierung zwei Pseudo[2]rotaxane (**83** und **84**) konstruiert (Abb. 4.34).^{92a} Wenn die beiden Bindungsmotive in einem Molekül integriert sind, verursacht die positionsspezifische Bindung der Kronenether am Gast (**G3**) die selektive Bildung eines einzigen Komplexes (**85**).^{92a} Die Entstehung der Komplexe sowie die dabei auftretenden Zwischenprodukte und die Fehlerbehebung, die diesen Prozess am Ende zu einem selektiven Produkt führen, können mithilfe der Massenspektrometrie beobachtet werden.¹⁵³

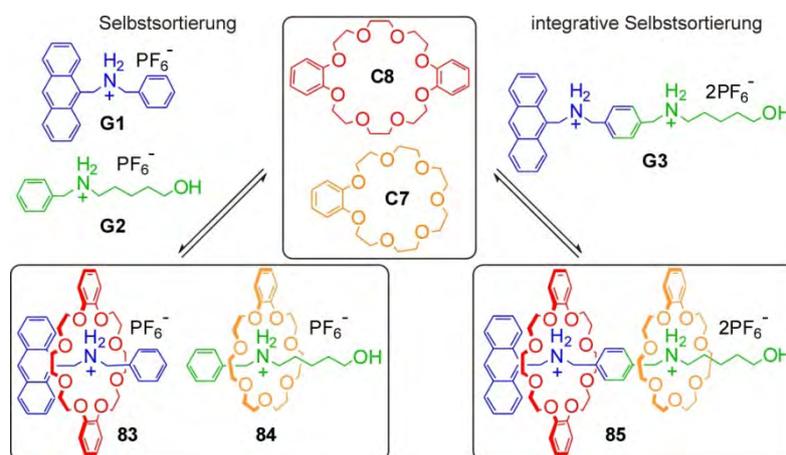


Abb. 4.34: Konstruktion der Pseudorotaxane **83-85** nach den Konzepten der Selbstsortierung.^{92a}

Mit den Gästen (**G1-G8**) und Wirten (**C7, C8, H1-H3**), die freundlicherweise von Dr. Jiang bereitgestellt wurden, konnten zahlreiche Pseudorotaxane synthetisiert werden.

Werden zwei Kronenether in einer Verbindung vereint (**H1-H3**), schafft dies die Basis zur Ausbildung vieler weiterer Komplexe, die sich aufgrund einer Kombination aus **H1-H3** mit unterschiedlichen Gästen bilden können (Abb. 4.35). Einer der einfacheren Komplexe ist **86**, der als Produkt der integrativen Selbstsortierung von **H1** in Kombination mit **G1** und **G2** gebildet wird, wobei **G1** an der **C8**-Seite und **G2** an der **C7**-Seite bindet (Abb. 4.35). Die Homodimere von **C8** und **C7** (**H2** und **H3**) spielen allein oder zusammen mit den entsprechenden Monomeren (**C7** und **C8**) bei Bildung komplizierterer Architekturen (**87-90**) eine wichtige Rolle.^{92b} Allerdings liegt nicht nur **86**, sondern auch **87** und **88** in zwei Formen vor, wobei die Orientierung der jeweiligen Gäste innerhalb der Komplexe variiert. Diese *cis*-

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

und *trans*-Formen zu unterscheiden ist sehr schwer und nicht der Schwerpunkt dieser Forschung, daher wird im Weiteren nicht näher darauf eingegangen.

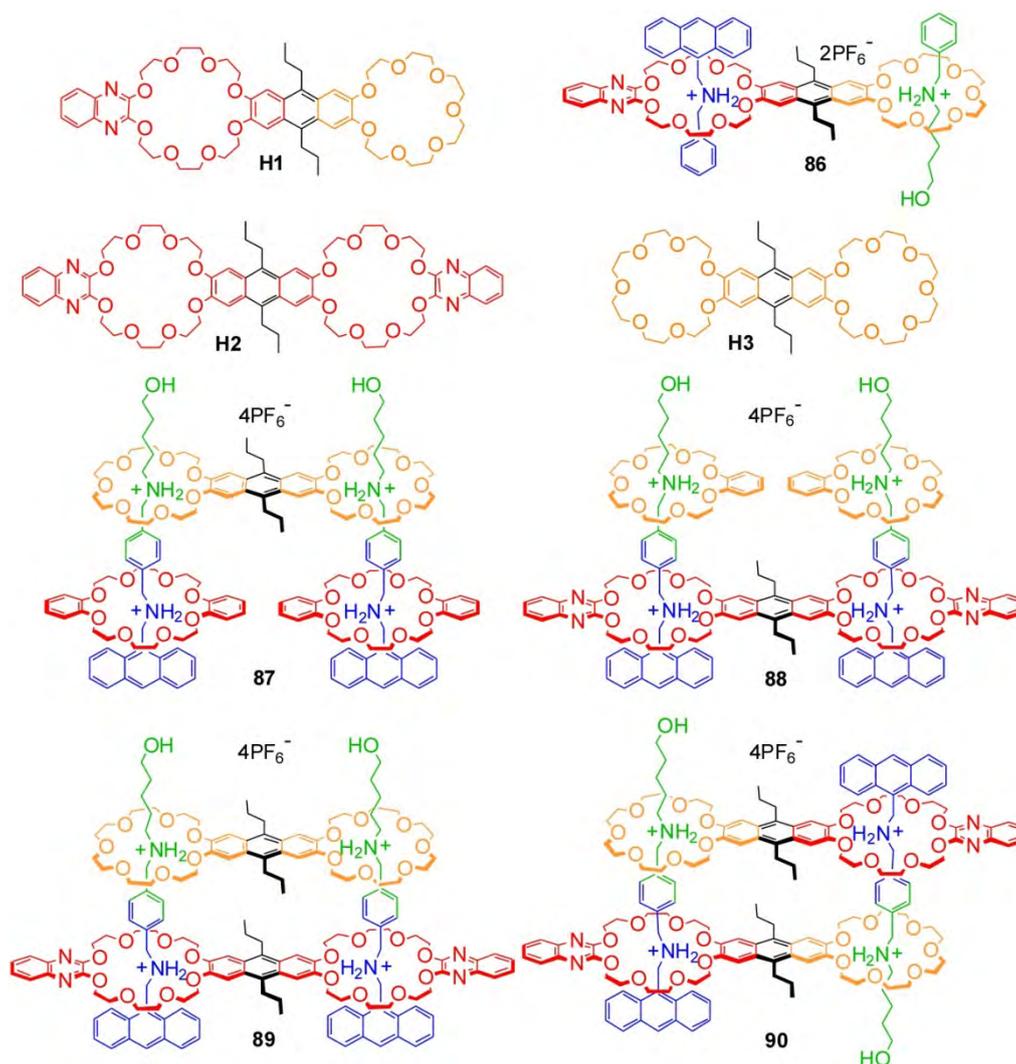


Abb. 4.35: Chemische Strukturen der Kronenetherdimere **H1-H3** und der Selbstsortierungskomplexe **86-90**.^{92b}

Die Kombination von zwei gleichen Motiven für die verschiedenen Gäste (**G1** oder **G2**) führt zu den erweiterten Gästen **G4-G7** (Abb. 4.36), wobei beide Motive in **G4** und **G5** nur durch Phenylengruppe getrennt sind, während die Gäste **G6** und **G7** einen längeren und flexibleren Linker besitzen, der das Verbiegen bzw. Falten der Gäste ermöglicht. Diese zwei Gast-Arten bilden mit den einfachen Kronenether **C7** bzw. **C8** symmetrische Pseudo[3]rotaxane (**91-94**), deren Existenz sowohl durch NMR-Spektroskopie als auch massenspektrometrisch (Abb. 4.37) bestätigt werden konnte. Interessanterweise wurde in den Massenspektren neben den Peaks für den jeweiligen Komplex lediglich im Fall des Komplexes **91** eine weitere Spezies bei m/z 811 beobachtet (Abb. 4.37a), welche als **G5** mit einem **C7** identifiziert werden konnte.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Dies deutet auf eine teilweise Abfädelung eines Kronenethers hin und wird auch bei den nachfolgenden Experimenten beobachtet.

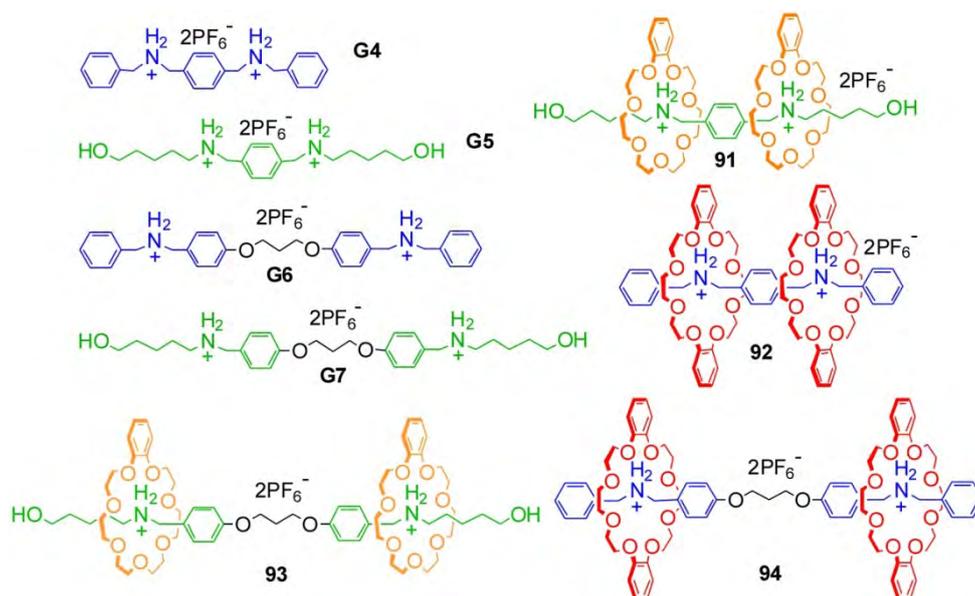


Abb. 4.36: Chemische Strukturen der Diammonium-Gäste **G4-G7** und der Selbstsortierungskomplexe **91-94**.

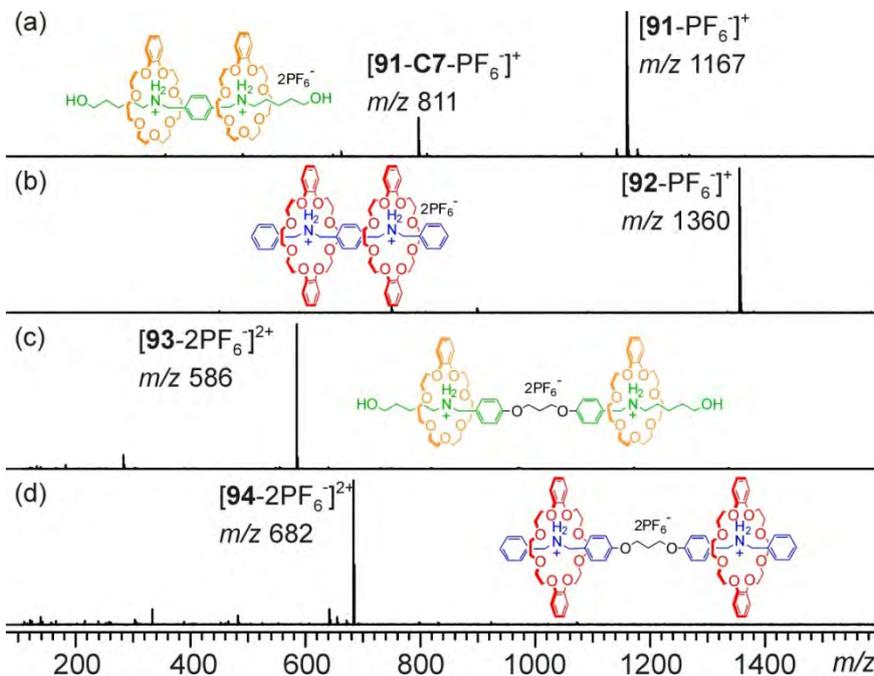


Abb. 4.37: ESI-FTICR-Massenspektren von (a) **91**, (b) **92**, (c) **93** und (d) **94**.

Zusammen mit den oben genannten Gästen (**G1**, **G2**, **G4-G7**) und den Homodimer-Wirten **H2** und **H3** sind auch andere Strukturen möglich (Abb. 4.38). Auch hier ist Massenspektrometrie die beste und einfachste Methode, um zu beweisen, dass diese Strukturen tatsächlich gebildet wurden.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

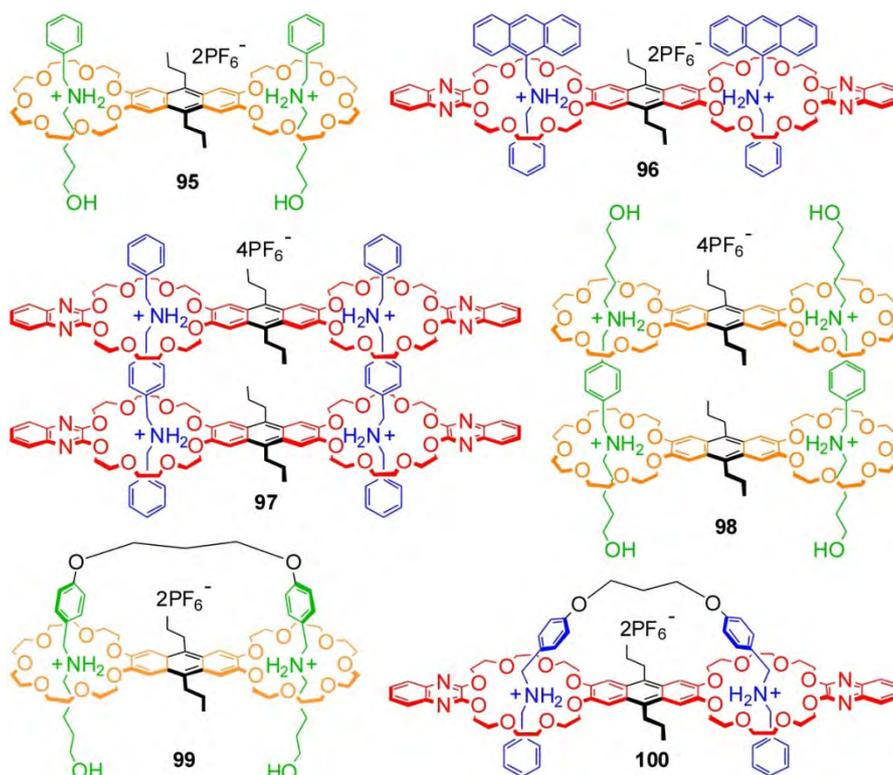


Abb. 4.38: Chemische Strukturen der Selbstsortierungskomplexe **95-100**.

Die Spektren von **95** und **96** liefern zum Beispiel den klaren Beweis, dass die Konstruktion dieser beiden Pseudo[3]rotaxane gelungen ist (Abb. 4.39).

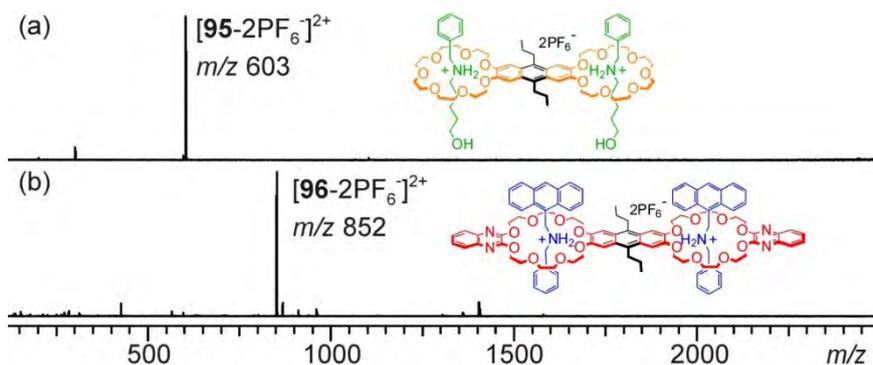


Abb. 4.39: ESI-FTICR-Massenspektren von (a) **95** und (b) **96**.

Die kürzeren (**G4**, **G5**) und längeren (**G6**, **G7**) bivalenten Gäste verhalten sich in Anwesenheit der Homodimer-Wirte (**H2**, **H3**) deutlich anders als die zuvor besprochenen monovalenten Gäste. Im Falle der Gäste **G4** bzw. **G5** bilden sich gitterförmige 2:2-Komplexe (**97**, **98**) aus, während die flexibleren Gäste **G6** oder **G7** sich soweit verbiegen können, dass sie lediglich einen einzigen Wirt binden (**99**, **100**). Diese Ergebnisse sind wunderbar anhand der zugehörigen Massenspektren belegbar (Abb. 4.40).

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

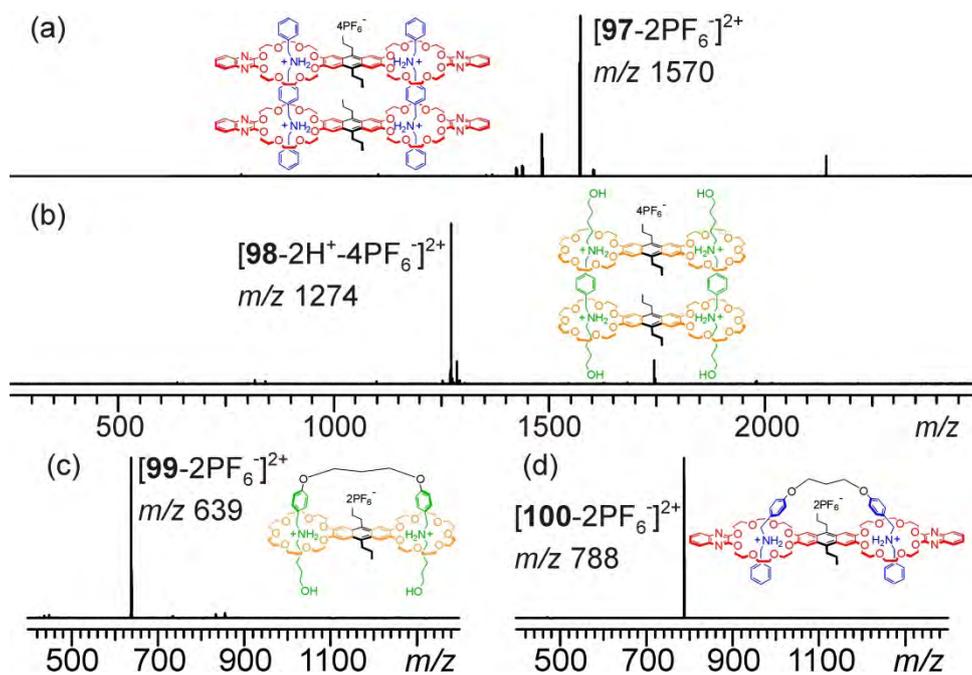


Abb. 4.40: ESI-FTICR-Massenspektren von (a) **97**, (b) **98**, (c) **99** und (d) **100**.

Wird die Distanz zwischen den beiden Bindungsmotiven in der Struktur von **G3** durch einen Linker vergrößert, entsteht ein neuer Gast **G8**, dessen Komplex (**101**, Abb. 4.41) mit **C7** und **C8** topologisch ähnlich mit Komplex **85** ist (Massenspektrum, Abb. 4.42). Zusammen mit **H1** bildet **G8** aufgrund seiner Flexibilität einen 1:1-Komplex (**102**) aus, der in die Gruppe der Komplexe **99** und **100** eingereiht werden kann.¹⁵⁴

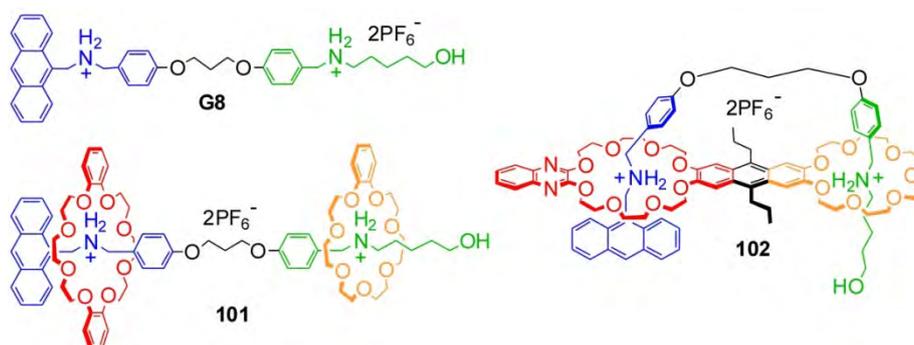


Abb. 4.41: Chemische Strukturen des bivalenten Gastes **G8** und dessen Komplexe **101-102**.

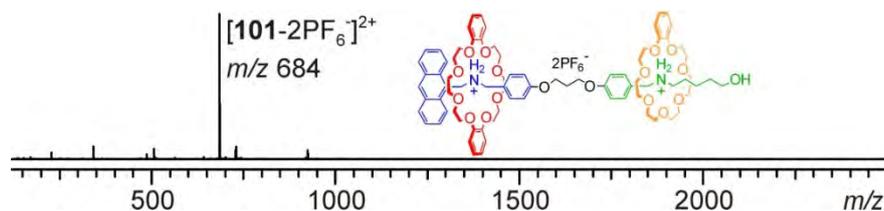


Abb. 4.42: ESI-FTICR-Massenspektrum des Komplexes **101**.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Nachdem mehrere unterschiedliche Komplexe erfolgreich mithilfe des Konzeptes der Selbstsortierung dargestellt werden konnten, stellt sich die Frage, wie sich ein System verhält, in dem zwei Komplexe nebeneinander vorliegen.

Wenn entweder der Gast oder der Wirt in einem System identisch ist, können nur Komplexe gebildet werden, die diesen Gast oder Wirt enthalten, und kann somit kein Austausch stattfinden. Ein Beispiel dafür ist eine Mischung aus **G3**, **C7**, **C8** und **H11** (Abb. 4.43), wobei **G3** der einzige Gast ist. Nach dem Prinzip der Selbstsortierung sollten sich exklusiv die Komplexe **85** und **90** bilden, was durch die massenspektrometrische Analyse des Systems bestätigt werden konnte. Die Peaks im entsprechenden Massenspektrum können eindeutig den Komplexen **85** und **90** oder Fragmenten von diesen zugeordnet werden. Beim Fragment bei m/z 1007 handelt sich um einen 1:1-Komplex von **G3** und **C8**, in dem **C8** sowohl an die blaue als auch an die grüne Bindungsstelle von **G3** gebunden sein kann (**103**).

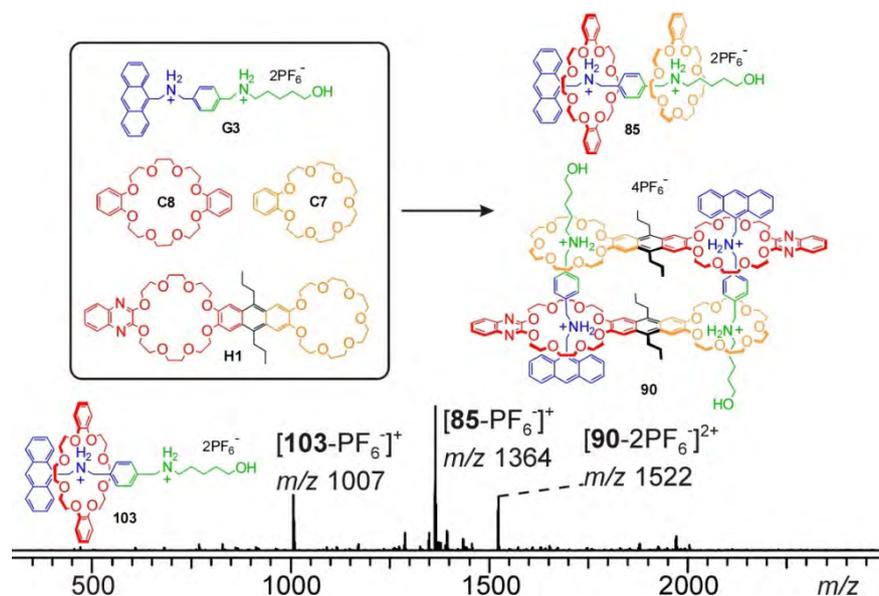


Abb. 4.43: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 2:1:1:1-Gemisches aus **G3**, **C7**, **C8** und **H1**.

Obwohl solche Systeme keinen Austausch aufzuweisen haben, ist es nicht immer einfach, diese zu analysieren, denn es können oft Schwierigkeiten auftreten, beide Produkte gleichzeitig zu beobachten, falls die Stabilität der Komplexe unter den jeweiligen Messbedingungen deutlich unterschiedlich ist. Infolgedessen kann eine Komponente dominierend in einem Massenspektrum auftreten, während von der anderen Struktur jede Spur fehlt.

Wenn ein System mehr als einen Gast und einen Wirt enthält, können Komplexe, die aus verschiedenen Gästen und Wirten bestehen, in diesem System gebildet werden. Dadurch kommt der Austausch von Bestandteilen der jeweiligen Komplexe durchaus vor. Im Idealfall stellt ein solcher Austausch eine Selbstsortierungsreaktion dar. Durch Bestimmung der

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Produkte anhand von Massenspektren soll das Gleichgewicht solch thermodynamischer Reaktionen untersucht werden. Aufgrund mangelnder Substanz wurde die Analyse auf die Massenspektrometrie beschränkt, die nur wenig Substanz verbraucht.

Selbstsortierungsreaktionen können deutlich komplizierter sein, da nicht nur Produkte und Edukte sondern womöglich auch eventuelle Zwischenprodukte beobachtet werden. Werden die nötigen Komponenten zusammengemischt, erreicht das System nach einer bestimmten Zeit sein thermodynamisches Gleichgewicht, dessen Lage mithilfe von Massenspektren analysiert werden kann.

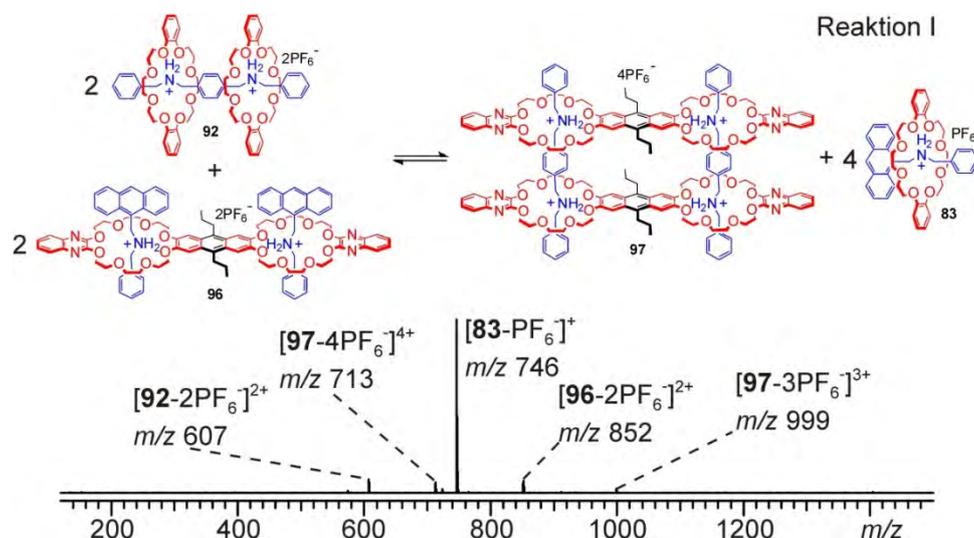


Abb. 4.44: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 2:1:2:1-Gemisches aus **G1**, **G4**, **C8** und **H2**.

Die beiden Gäste **G1** und **G4** werden im 2:1:2:1-Verhältnis (**G1**:**G4**:**C8**:**H2**) mit den beiden Wirten **C8** und **H2** kombiniert und anschließend mittels Massenspektrometrie untersucht. Für dieses System lassen sich zwei extremen Szenarien denken. Entweder bilden sich die Komplexe **92** und **96**, oder die entsprechenden Komplexe **83** und **97** werden gebildet. Möglicherweise liegt die Gleichgewichtslage aber auch zwischen beiden Szenarien und verursacht eine Mischung aus allen vier Komplexen. Letzteres konnte durch die Aufnahme eines Massenspektrums bestätigt werden (Abb. 4.44), wobei **83** die dominierende Spezies ist. Ähnliche Misch-Experimente wurden für die Reaktionen II und III durchgeführt (Abb. 4.45). Für Reaktion II wurde nur eine kleine Menge des Komplexes **94** neben den Hauptspezies **92** und **100** detektiert. Dies deutet an, dass das Gleichgewicht dieser Reaktion hauptsächlich zu Gunsten der Komplexe **92** und **100** liegt. Im Falle der dritten Reaktion werden ausschließlich die **83** und **100**, was auf eine hohe Selektivität der Reaktion hinweist.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

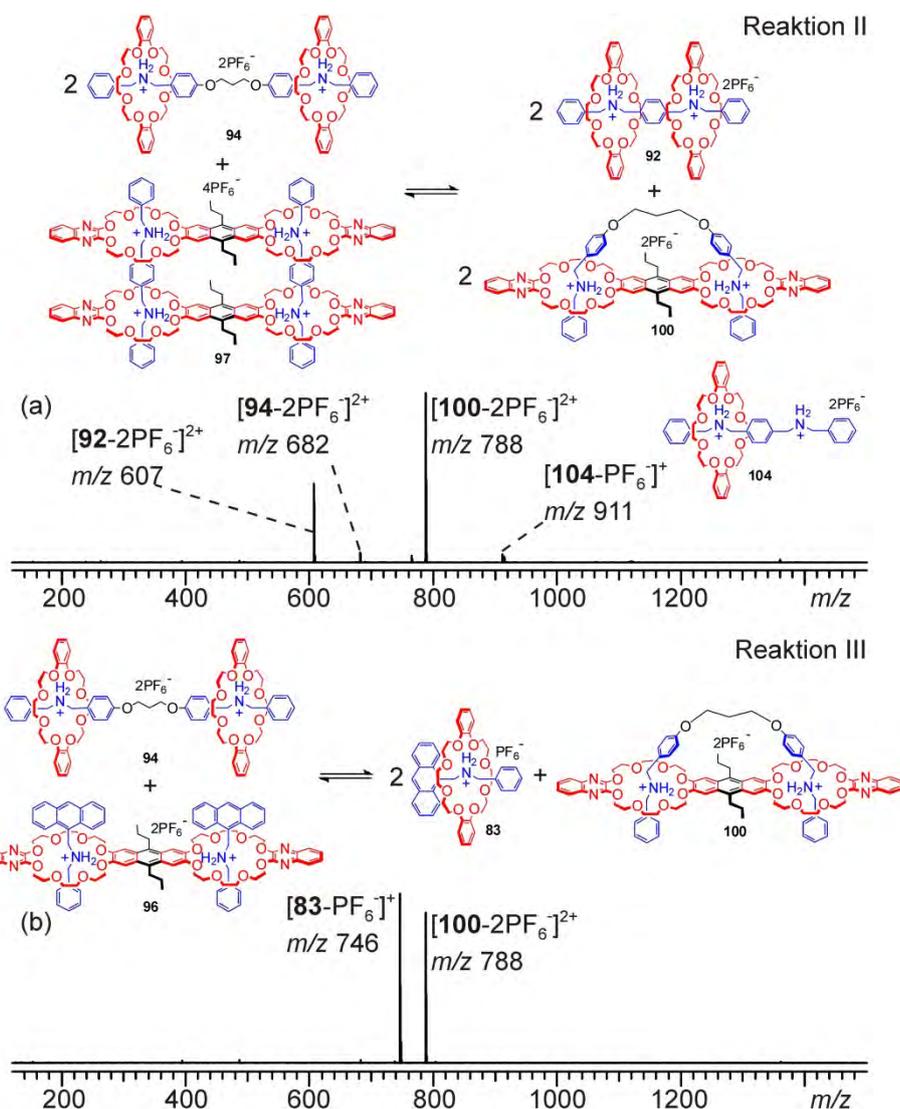


Abb. 4.45: ESI-FTICR-Massenspektren (a) eines 1:1:2:1-Gemisches aus **G4**, **G6**, **C8** und **H2**, sowie (b) eines 2:1:2:1-Gemisches aus **G1**, **G6**, **C8** und **H2**.

Tab. 4.1: Die Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Reaktionen I-III in Bezug auf die Reaktionsgleichung und die Änderung von Anzahl der Moleküle

Reaktion	Reaktionsgleichung	Änderung der Molekülanzahl*	
I	$2 \times \mathbf{92} + 2 \times \mathbf{96} \rightleftharpoons 4 \times \mathbf{83} + 1 \times \mathbf{97}$	0.25 (4↔5)	
+	II	$2 \times \mathbf{94} + 1 \times \mathbf{97} \rightleftharpoons 2 \times \mathbf{92} + 2 \times \mathbf{100}$	0.33 (3↔4)
	III	$1 \times \mathbf{94} + 1 \times \mathbf{96} \rightleftharpoons 2 \times \mathbf{83} + 1 \times \mathbf{100}$	0.50 (2↔3)

* Änderung der Molekülanzahl wird wie im Folgenden definiert:

$$n_1\mathbf{A}_1 + n_2\mathbf{A}_2 + \dots \rightleftharpoons m_1\mathbf{B}_1 + m_2\mathbf{B}_2 + \dots \quad \text{Änderung der Molekülanzahl} = \frac{\sum m - \sum n}{\sum n}$$

Die Ergebnisse dieser drei Reaktionen werden in Tab. 4.1 zusammengefasst. Es lässt es sich erkennen, dass Reaktion III gleich der Summe der anderen beiden Reaktionen ist, wobei die

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Komplexe **92** und **97** an beiden Seiten der Gleichung in der gleichen Anzahl auftreten und somit weggestrichen werden können. Das Gleichgewicht von allen Reaktionen liegt auf der rechten Seite, wo mehr Teilchen entstehen und somit bilden sich die entropisch günstigeren Komplex-Mischungen aus. Dies wird im Weiteren dadurch untermauert, dass die Selektivität des Systems höher ist, wenn der Faktor, um den die relative Entropie des Systems während der jeweiligen Reaktion ansteigt, größer ist. Dies führt zu einer Selektivitätssteigerung, die folgender Reihenfolge unterliegt: I < II < III.

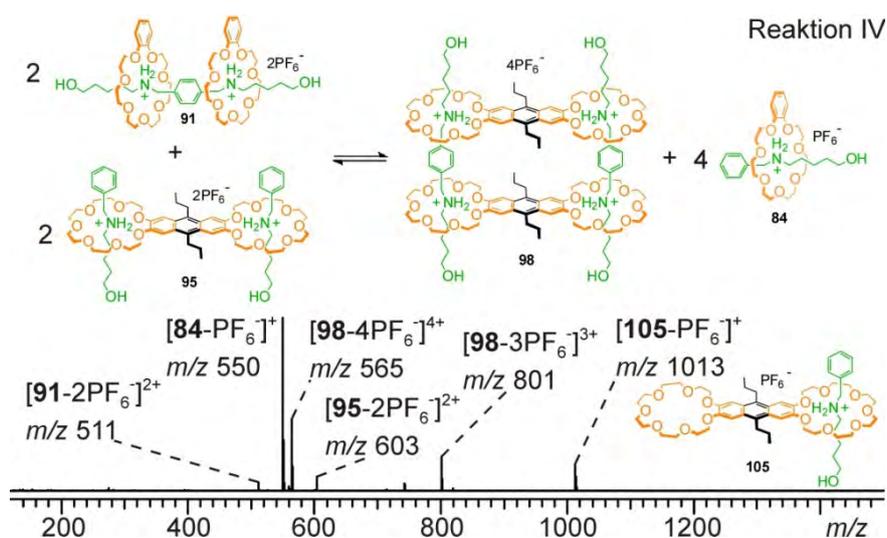


Abb. 4.46: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 2:1:2:1-Gemisches aus **G2**, **G5**, **C7** und **H3**.

Ob dieses Phänomen für die Systeme mit **C7** beobachtet werden kann, lässt sich durch eine Reihe von weiteren Experimenten klären. Reaktion IV hat wie Reaktion I eine Steigerung der Molekülanzahl von 4 auf 5 zur Folge. Viele Komponenten befinden sich in dem Gemisch, wobei die Komplexe **84** und **98** einen deutlich größeren Anteil an der Gesamtionenzahl haben (Abb. 4.46). Wiederum wird eine fragmentierte Spezies (**105**) gefunden. Insgesamt kann man also davon ausgehen, dass das Gleichgewicht dieser Reaktion auf Seiten von **84** und **98** liegt.

Tab. 4.2: Die Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktionen IV-VI in Bezug auf die Reaktionsgleichung und die Änderung der Anzahl der Moleküle

Reaktion	Reaktionsgleichung	Änderung der Molekülanzahl
IV	$2 \times \mathbf{91} + 2 \times \mathbf{95} \rightleftharpoons 4 \times \mathbf{84} + 1 \times \mathbf{98}$	0.25 (4 \leftrightarrow 5)
+ V	$2 \times \mathbf{93} + 1 \times \mathbf{98} \rightleftharpoons 2 \times \mathbf{91} + 2 \times \mathbf{99}$	0.33 (3 \leftrightarrow 4)
VI	$1 \times \mathbf{93} + 1 \times \mathbf{95} \rightleftharpoons 2 \times \mathbf{84} + 1 \times \mathbf{99}$	0.50 (2 \leftrightarrow 3)

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

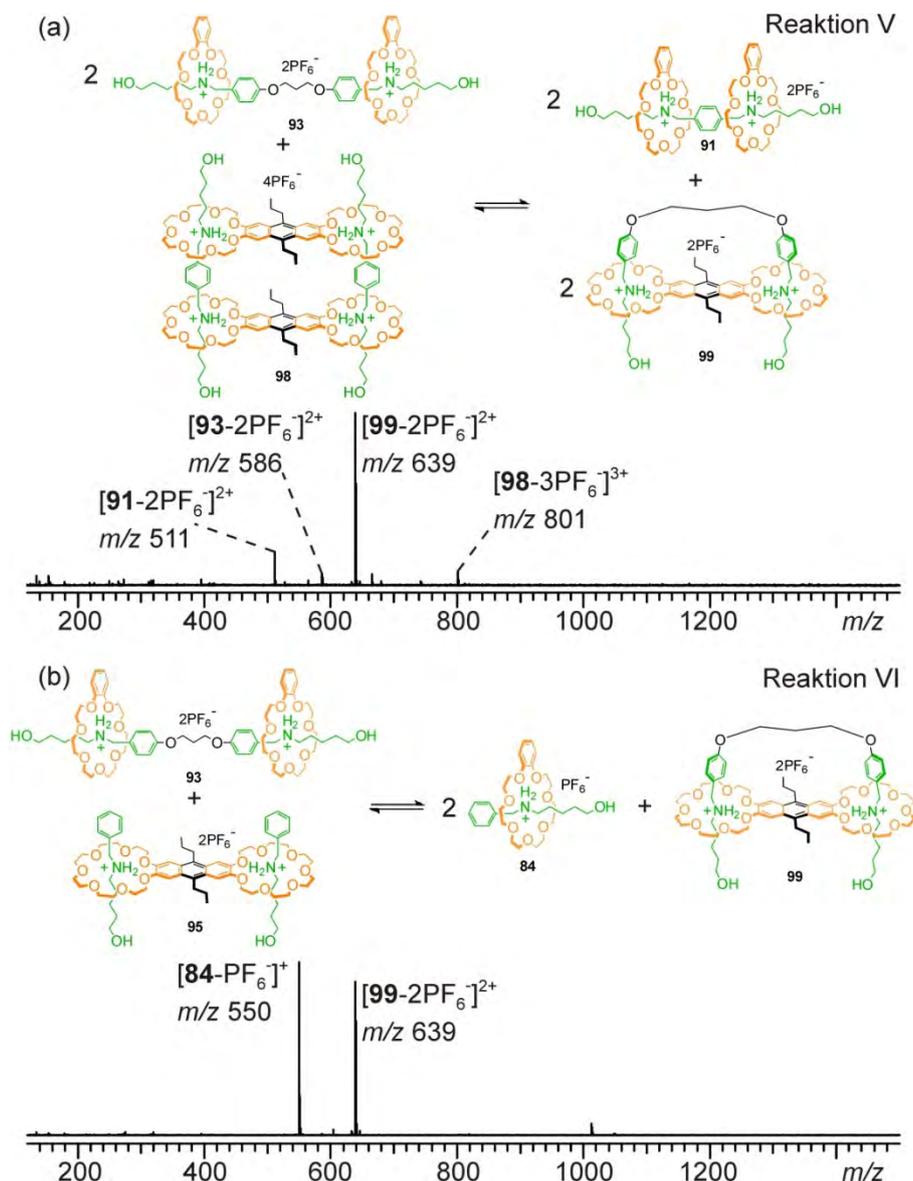


Abb. 4.47: ESI-FTICR-Massenspektren (a) eines 1:1:2:1-Gemisches aus **G5**, **G7**, **C7** und **H3**, sowie (b) eines 2:1:2:1-Gemisches aus **G2**, **G7**, **C7** und **H3**.

Die Reaktionen V und VI kommen zu ähnlichen Ergebnissen wie die Reaktionen II und III, in beiden Reaktionen bilden sich überwiegend die Strukturen, die rechts der Gleichung liegen. Besonders Reaktion VI weist eine nahezu perfekte Selektivität zur Bildung der entropisch begünstigten Verbindungen auf (Tab. 4.2). Dies bedeutet, dass in allen Systemen die Entropie einen entscheidenden Einfluss auf die Resultate der Reaktionen hat.

Während die vorrangegangenen Reaktionen jeweils nur Wirt-Gast-Mischungen mit einer Größe des Kronenethers beinhaltet haben, werden im folgenden Reaktionen besprochen, die beide bisher verwendeten Ringgrößen der Kronenether beinhalten. In Reaktion VII zeigen sich dann auch gleich die Schwierigkeiten, die auftreten, wenn ein System aus zu vielen Komponenten besteht (Abb. 4.48). Die Kombination der Reaktionen II und V kann 8

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

mögliche Strukturen zusammen in einem System vereinen, wobei diese jedoch nicht alle im Massenspektrum zu finden sind. Obwohl die Wahrscheinlichkeit der Bildung von **91** und **92** ähnlich der von **99** und **100** sein sollte, sind letztere als dominante Spezies im Massenspektrum zu beobachten, während Komplex **91** in deutlich geringerer Intensität und Komplex **92** gar nicht auftritt. In dieser Reaktion kann die Verteilung der Gäste und Wirte auf die Strukturen durchaus beeinträchtigt sein, vor allem wenn neue Bindungsmöglichkeiten im Vergleich zu den einzelnen Reaktionen involviert sind. Dennoch sollte dieser Einfluss allerdings nicht so deutlich zum Tragen kommen. Eine weitere Erklärung für die deutlich unerwartete Verteilung der auftretenden Komplexe könnte in den unterschiedlichen Stabilitäten der verschiedenen Moleküle liegen. Es kann zum Beispiel sein, dass ein Komplex deutlich leichter zerfällt als andere und somit nur als Fragment oder gar nicht zu beobachten ist. Aufgrund dessen dürfte das Fragment **104** vermutlich auf **92** als Mutterion zurückzuführen sein.

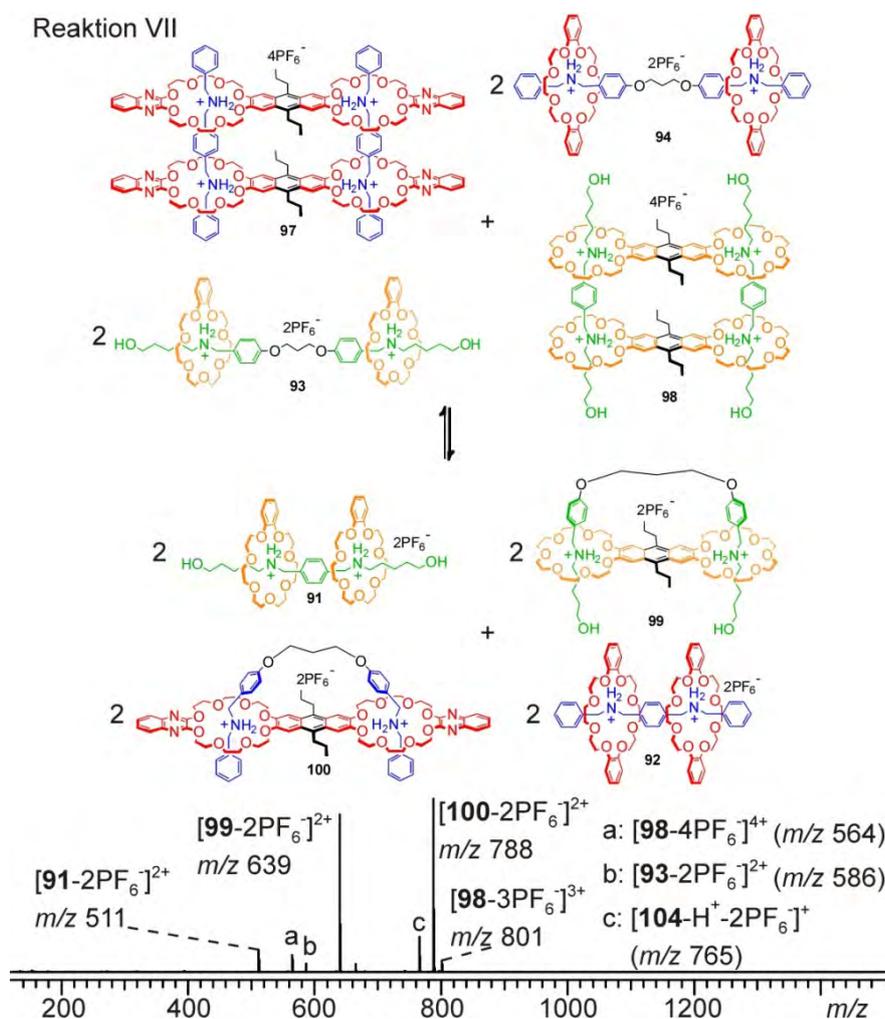


Abb. 4.48: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 1:1:1:1:2:2:1:1-Gemisches aus **G5**, **G6**, **G7**, **G8**, **C7**, **C8**, **H2** und **H3**.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

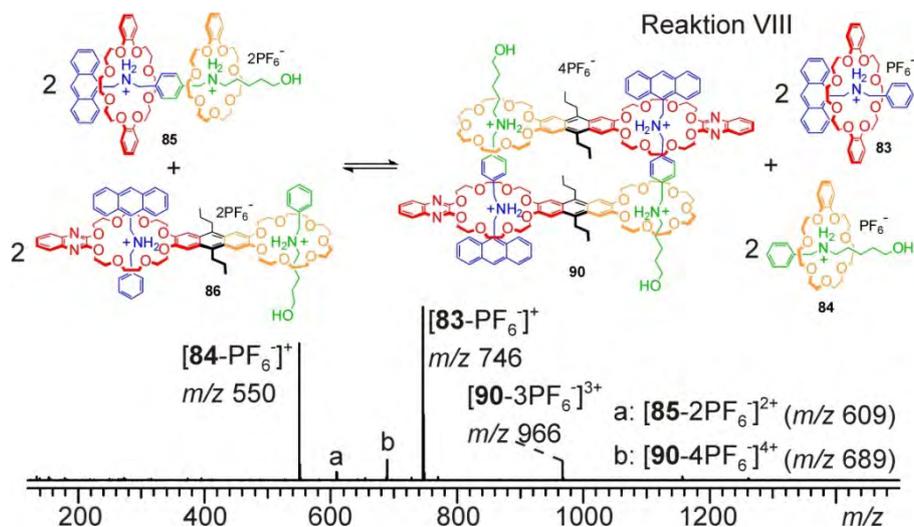


Abb. 4.49: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 1:1:1:1:1-Gemisches aus **G1**, **G2**, **G3**, **C7**, **C8** und **H1**.

Ein weiteres Experiment soll den Vorzug einer größeren Anzahl der Teilchen auch im System mit dem Heterodimer-Wirt **H1** beweisen. Insgesamt zeigen die Reaktionen VIII-X gute Selektivitäten bezüglich der entropisch begünstigten Komplexe, sodass die linke Seite der jeweiligen Reaktionsgleichung, welche jeweils die geringere Anzahl an Ausgangskomplexen enthält, nur eine Nebenrolle spielt. So kommt lediglich eine sehr kleine Menge des Komplexes **85** in Reaktion VIII vor, wobei der korrespondierende Komplex **86** nicht beobachtet werden kann (Abb. 4.49). Die Hauptprodukte von Reaktion IX sind ebenfalls die entropisch günstigeren Komplexe, nämlich die Komplexe **85** und **102** (Abb. 4.50).

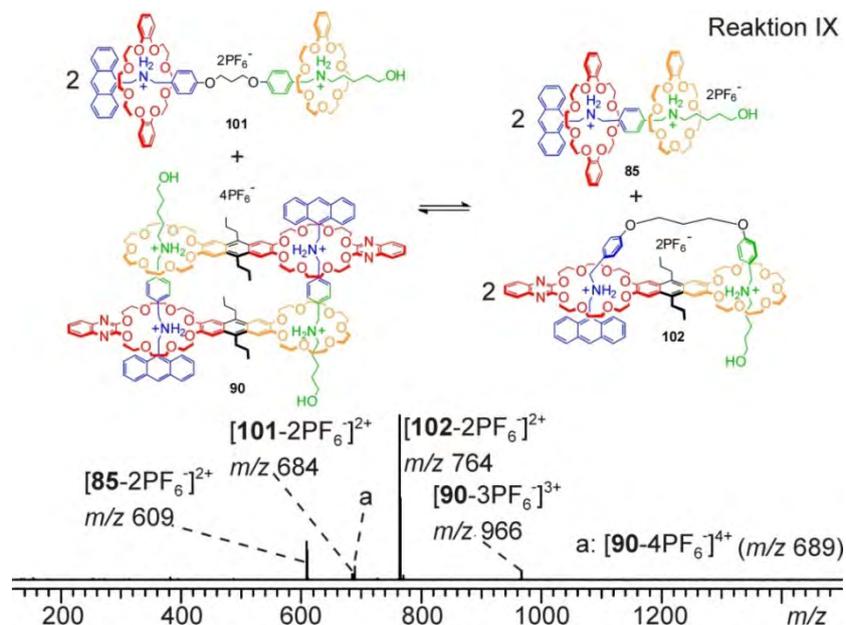


Abb. 4.50: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 1:1:1:1:1-Gemisches aus **G3**, **G8**, **C7**, **C8** und **H1**.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Wie bereits in den zuvor beschriebenen Serien, erweist sich auch hier Reaktion X, welche eine Kombination aus den Reaktionen VIII und IX darstellt, als System mit der größten Selektivität in der Serie, wobei fast ausschließlich die drei Komplexe **83**, **84** und **102** gebildet wurden (Abb. 4.51). Die in Tab. 4.3 zusammengefassten Ergebnisse bestätigen die in den zuvor untersuchten Systemen gefundenen Resultate (Tab. 4.1 und 4.2), dass in allen Fällen die entropisch günstigeren Komplexe gebildet werden.

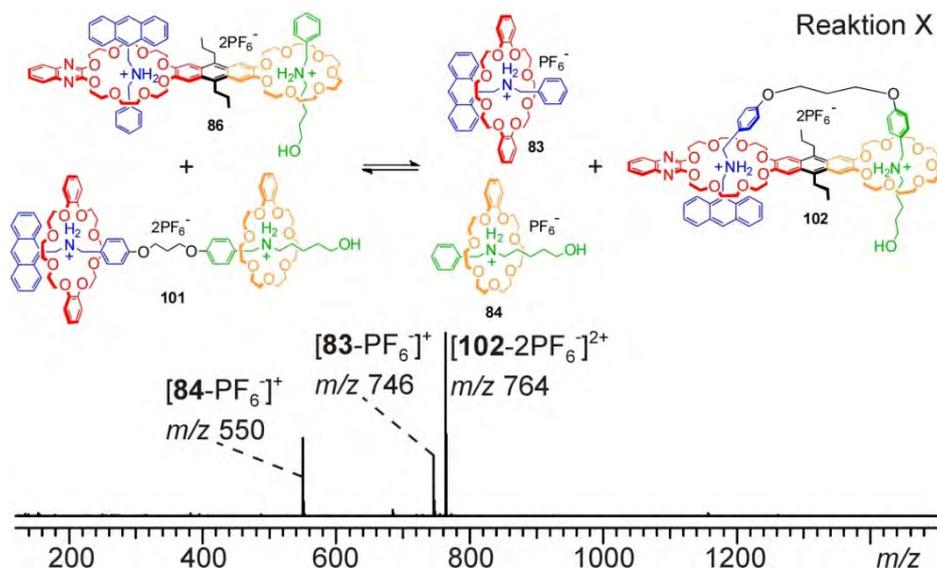


Abb. 4.51: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 1:1:1:1:1-Gemisches aus **G1**, **G2**, **G8**, **C7**, **C8** und **H1**.

Tab. 4.3: Die Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktionen VIII-X in Bezug auf die Reaktionsgleichung und die Änderung der Anzahl der Moleküle

Reaktion	Reaktionsgleichung	Änderung der Molekülanzahl
VIII	$2 \times 85 + 2 \times 86 \rightleftharpoons 1 \times 90 + 2 \times 83 + 2 \times 84$	0.25 (4↔5)
+ IX	$1 \times 90 + 2 \times 101 \rightleftharpoons 2 \times 85 + 2 \times 102$	0.33 (3↔4)
X	$1 \times 86 + 1 \times 101 \rightleftharpoons 1 \times 83 + 1 \times 84 + 1 \times 102$	0.50 (2↔3)

Trotzdem gibt es keine Regel, wie solch ein Effekt ein Selbstsortierungssystem beeinflusst. Eine Reaktion mit einer 50 %igen Steigerung der Molekülanzahl wie zum Beispiel die im Folgenden besprochene Reaktion XI kann auch sehr kompliziert sein (Abb. 4.52). Nicht nur dass die Komplexe **106** und **107** nicht im Spektrum zu finden sind, sondern auch dass Komplex **86** nur in geringer Intensität beobachtet werden kann, wirft einige Fragen auf. Anstatt der erwarteten Komplexe treten die Spezies **109-111** prominent in Erscheinung, diese

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

können sowohl als die Fragmente von **106** und **107**, als auch in Folge der Dissoziation von **86** interpretiert werden. Aber auch die Möglichkeit, dass diese drei Spezies tatsächlich vorkommen, ist nicht komplett auszuschließen.

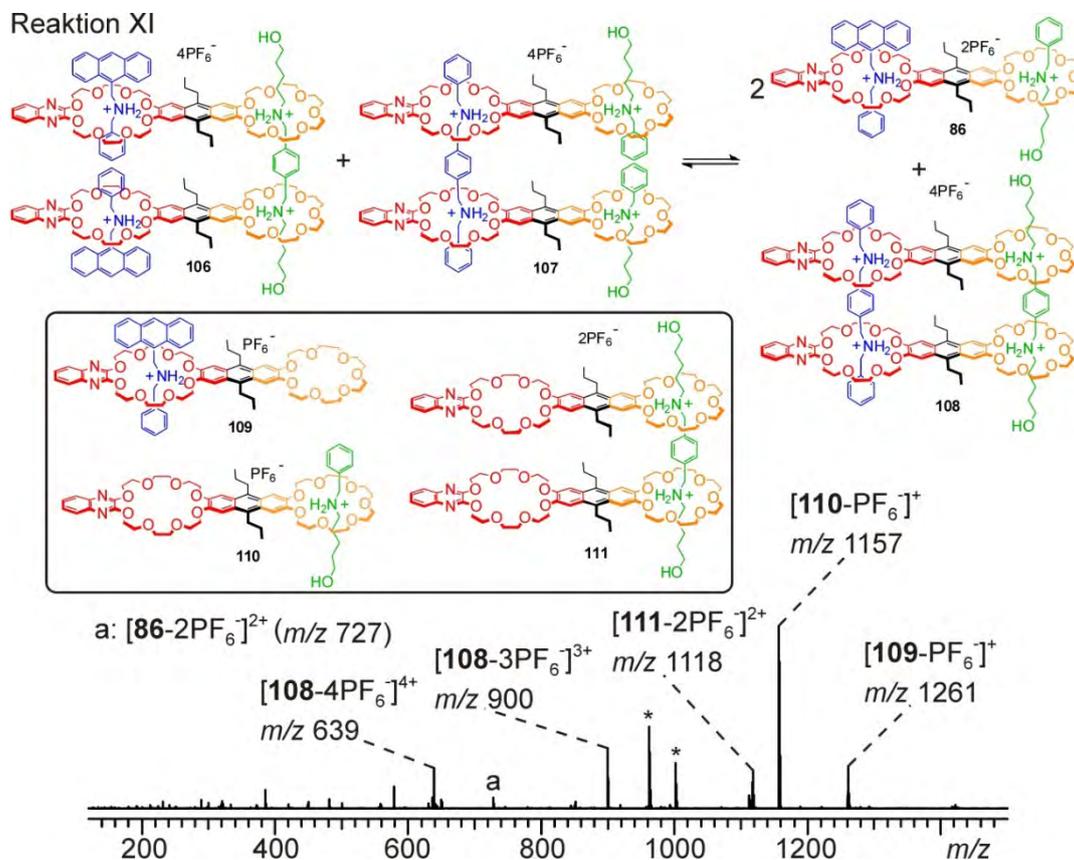


Abb. 4.52: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 2:2:1:1:4-Gemisches aus **G1**, **G2**, **G3**, **G4** und **H1**. (Die mit * markierten Peaks gehören den **H1**-Spezies, die mit H^+ oder K^+ komplexiert sind.)

Allerdings verhält sich Reaktion XII mit einer 33 %igen Steigerung selektiv, wenn man die im Massenspektrum beobachteten Spezies **103** und **112** als Fragmente von Komplex **85** oder Zwischenprodukte zur Bildung von **85** betrachtet (Abb. 4.53). Wichtig ist in jedem Fall, dass die entropisch ungünstigeren Ausgangskomplexe **89**, **93** und **94** nicht detektiert wurden, was ebenfalls für eine relativ gute Selektivität zu Gunsten der entropisch günstigen Komplexe spricht.

Im Spektrum von Reaktion XIII präsentiert sich Komplex **102** als die dominanteste Spezies (Abb. 4.54). Neben diesem befinden sich auch die anderen Spezies **91**, **92** und **101** in dem Gemisch. Die Existenz des Fragmentes **111** deutet darauf hin, dass Komplex **108** in diesem System vorhanden sein könnte. Die Intensitäten der Signale der Strukturen **91** und **92** sind deutlich geringer als die des Komplexes **102**. Dies liegt nicht nur daran, dass bei maximaler Ausbeute von den Komplexen **91** oder **92** mengenmäßig nur die Hälfte des Komplexes **102**

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

erzeugt werden kann, sondern auch weil sich deren Ionen als relativ instabil und zersetzlich erwiesen haben (Abb. 4.45a und 4.47a).

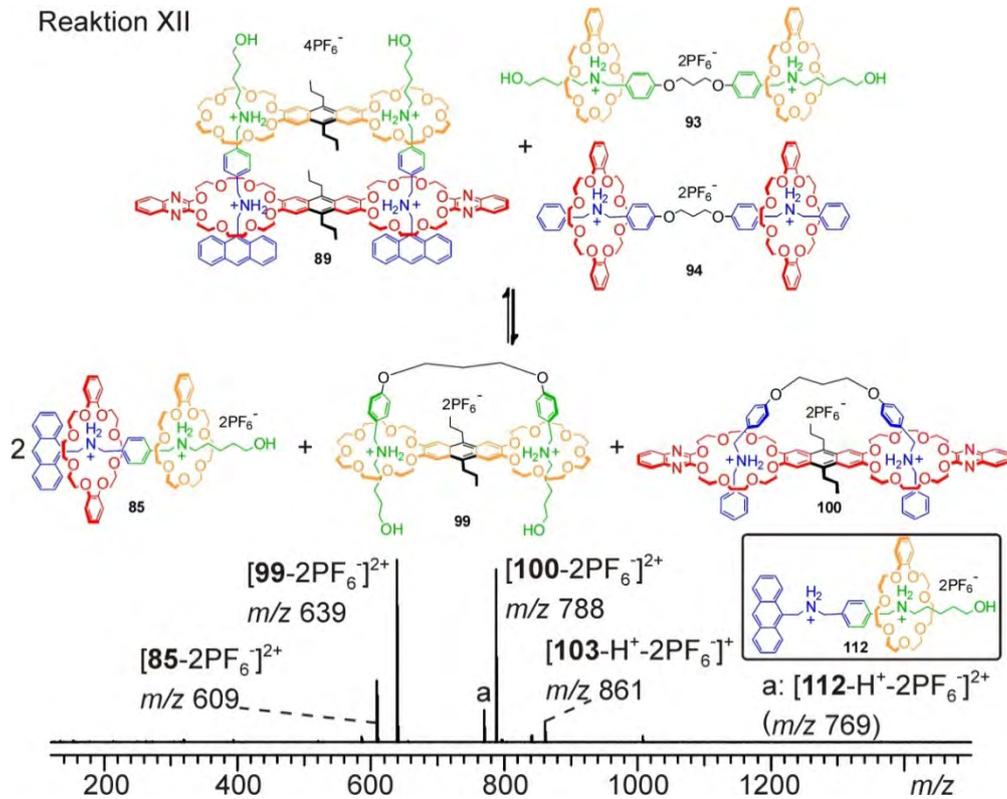


Abb. 4.53: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 2:1:1:2:2:1:1-Gemisches aus **G3**, **G6**, **G7**, **C7**, **C8**, **H2** und **H3**.

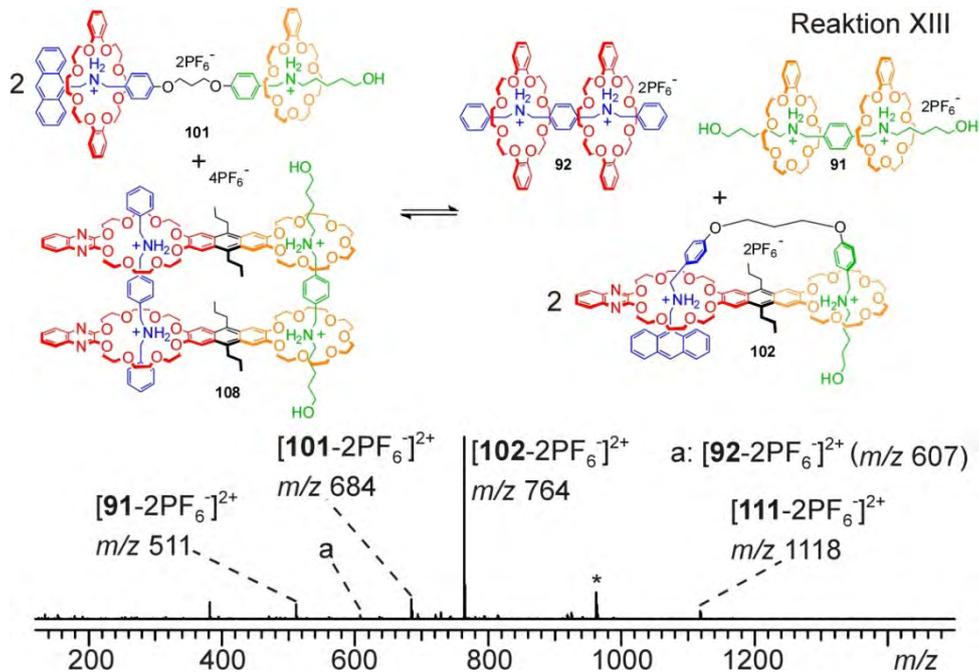


Abb. 4.54: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 1:1:2:2:2:2-Gemisches aus **G4**, **G5**, **G8**, **C7**, **C8** und **H1**. (Der mit * markierte Peak gehört dem protonierten **H1**.)

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

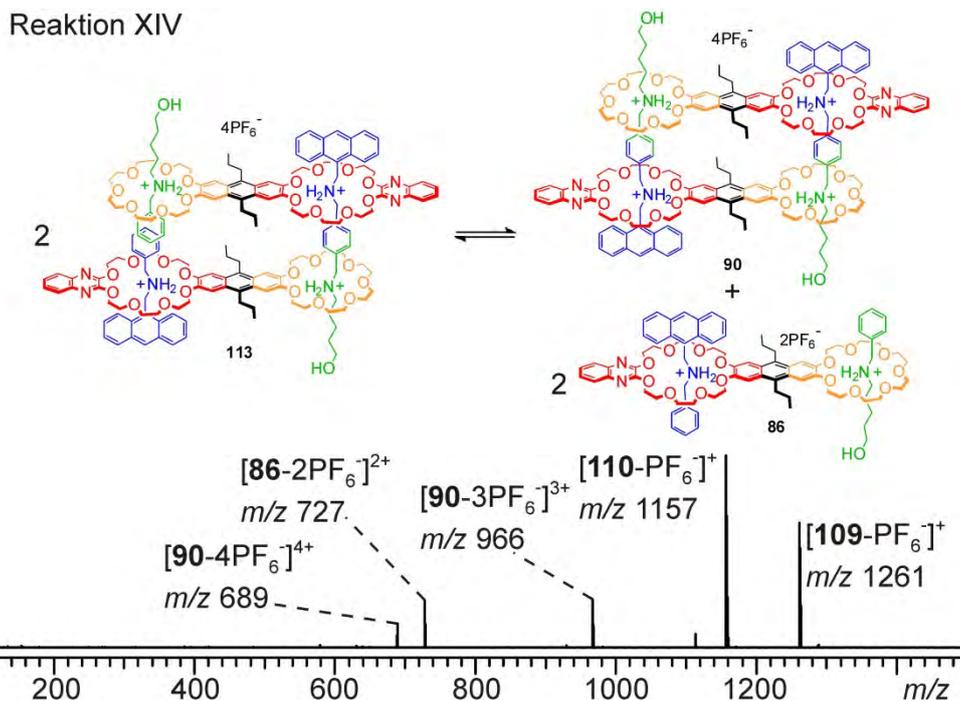


Abb. 4.55: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 1:1:1:2-Gemisches aus **G1**, **G2**, **G3** und **H1**.

Ein Beispiel einer Misch-Reaktion mit einem einzigen heterovalenten Wirt ist in Abb. 4.55 dargestellt (Reaktion XIV). Die beiden intensivsten Signale im Massenspektrum lassen sich Ionen der Spezies **109** und **110** zuordnen und dürften hauptsächlich eine Fragmentierung von **86** widerspiegeln, da die Fragmentierung der Komplexe **90** und **113** aufgrund der höheren Anzahl an Bindungsstellen, die für eine entsprechende Fragmentierung gebrochen werden müssten, deutlich unwahrscheinlicher sein sollte. Weiterhin ist es ebenfalls denkbar, dass **109** und **110** durch eine unvollendete Komplexbildung zu Komplex **86** entstanden sind. Alles in allem kann allerdings festgehalten werden, dass die rechte Seite dieser Reaktion ein eindeutiges Übergewicht besitzt und damit wiederum die entropisch günstigere Komplexbildung gebildet wurde.

Aber, wie bereits erwähnt, lässt sich eine solch klare Tendenz nicht für alle untersuchten Reaktionen erkennen, besonders wenn die Komplexe auf beiden Seiten der Reaktion zahlenmäßig ausgeglichen sind, wie es bei den Reaktionen XV-XVII der Fall ist. In den Reaktionen XV und XVI wird große Menge an Spezies **104** entdeckt (Abb. 4.56 und 4.57), was vor allem durch eine Fragmentierung des Komplexes **92** herrühren soll. Alle erwarteten Strukturen treten in den Massenspektren auf und deren Signal-Intensitäten zeigen keine eindeutigen Trends, sodass die Gleichgewichtslage wahrscheinlich in der Mitte zwischen beiden Seiten zu finden ist und sich die Selektivität der Reaktionen als unbestimmbar bzw. nicht vorhanden herausstellt.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Reaktion XV

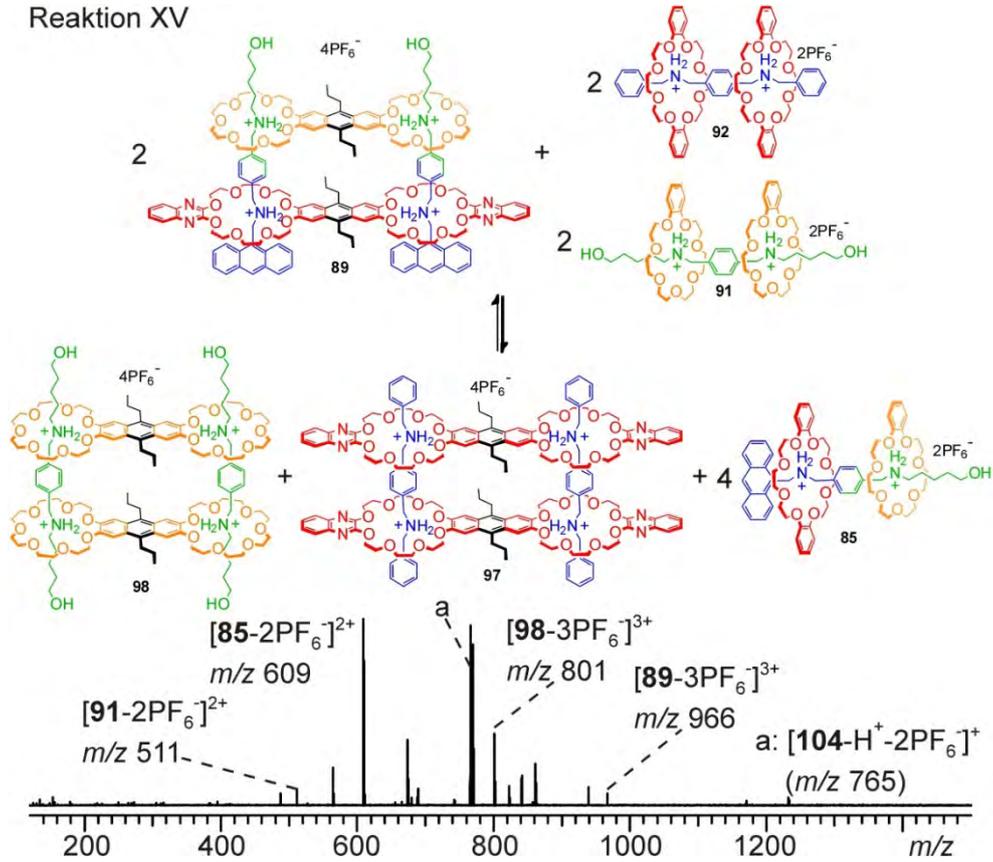


Abb. 4.56: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 2:1:1:2:2:1:1-Gemisches aus **G3**, **G4**, **G5**, **C7**, **C8**, **H2** und **H3**.

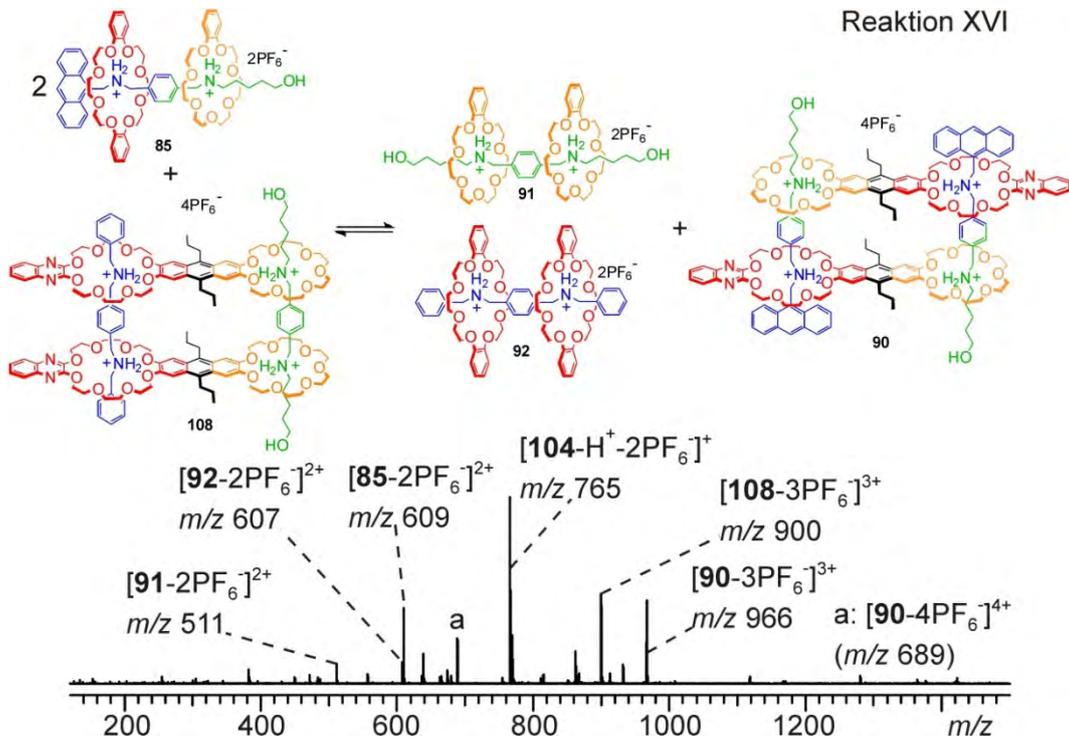


Abb. 4.57: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 2:1:1:2:2:2-Gemisches aus **G3**, **G4**, **G5**, **C7**, **C8** und **H1**.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

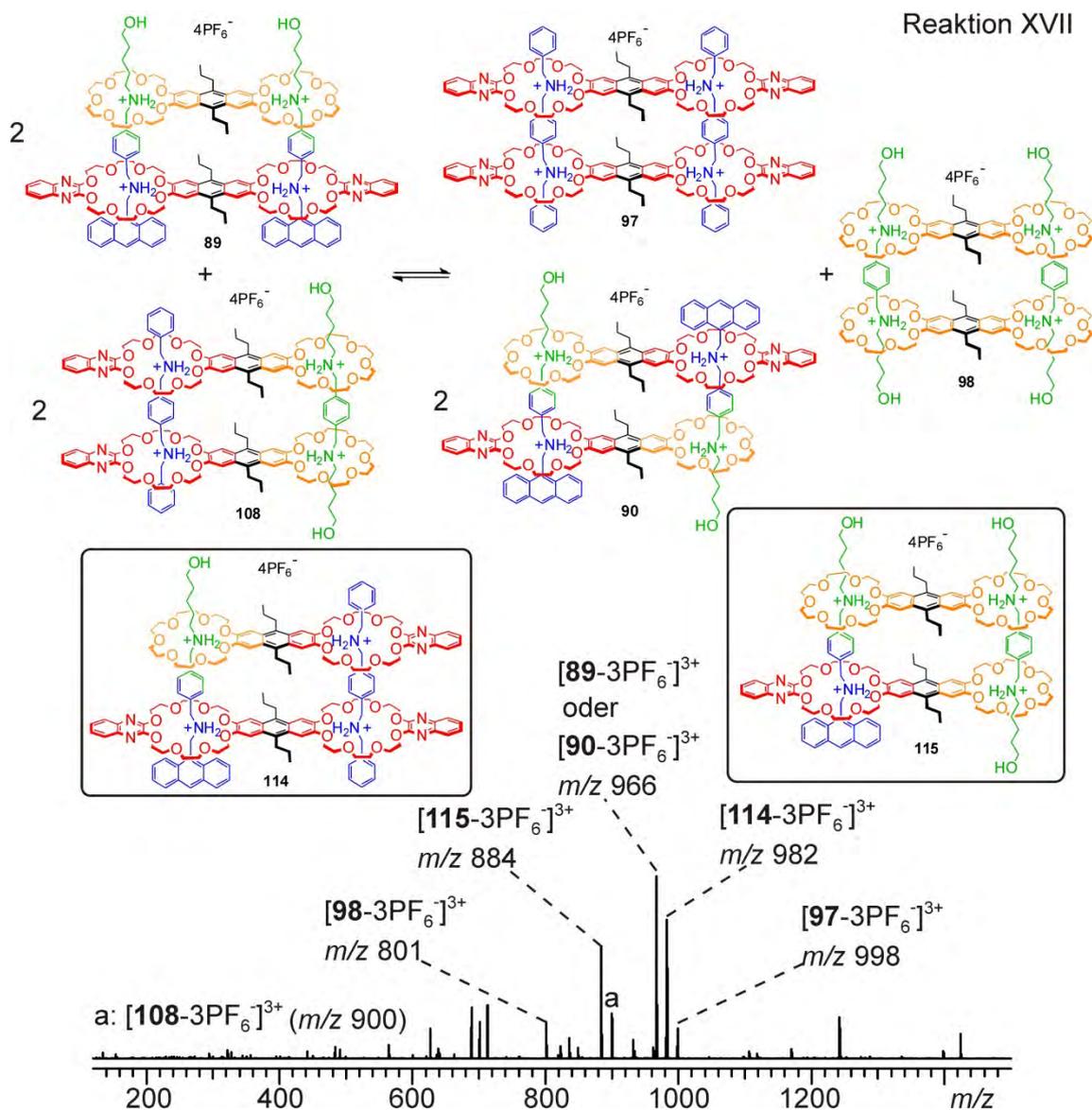


Abb. 4.58: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 2:1:1:2:1:1-Gemisches aus **G3**, **G4**, **G5**, **H1**, **H2** und **H3**.

Genauso unklar erscheint die Situation in Reaktion XVII. Neben zahlreichen Fragmenten können Peaks für die Komplexe **97**, **98** und **108** im Massenspektrum identifiziert werden (Abb. 4.58). Die Peaks der Komplexe **89** und **90** treten aufgrund der Isomerie beider Komplexe an den gleichen m/z -Positionen auf, sodass der jeweilige Anteil der entsprechenden Komplexe nicht festzustellen ist. Interessant ist dabei die Beobachtung der Komplexe **114** und **115**, die zwar zunächst unerwartet aber durchaus möglich sind. Dass das Gemisch auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung die gleiche Anzahl von Teilchen besitzt, verhindert eine starke Verschiebung des Gleichgewichts in eine Richtung, sodass es sich irgendwo zwischen den beiden Seiten befindet. Dieses Experiment kann wichtige Hinweise für das Design eines

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Selbstsortierungssysteme mit mehreren Komplexen liefern, da es aufzeigt, dass bei gleichen oder sehr ähnlichen Bindungsaffinitäten der Komponenten und keiner Änderung der Teilchenanzahl während der Reaktion, die größtmögliche Vielfalt an Komplexen gebildet wird. Dies führt zwar zu keiner Erhöhung der Gesamtteilchenanzahl, führt aber zu mehr unterschiedlichen Teilchen, was ebenfalls die Entropie des Systems leicht erhöht.

Werden die oben beschriebenen Experimente zusammengefasst, kann festgehalten werden, dass mehrere Komplexe mithilfe von Selbstsortierungsprozessen konstruiert werden konnten. Dann wurden ausgewählte Strukturen von diesen Komplexen gemischt und deren Verhalten im thermodynamischen Gleichgewicht untersucht. Die Lage des Gleichgewichts hängt von der Anzahl der entstandenen Komplexe ab. Je größer der Unterschied in der Teilchenanzahl zwischen den beiden Seiten der Reaktion ist, desto selektiver verhält sich ein Gemisch und die entropisch begünstigten Strukturen bilden sich als Hauptprodukte aus. Dieser entropische Effekt ist dadurch begünstigt, dass jeweils die gleiche Art von Bindungsmotiven mit gleichen oder aber sehr ähnlichen Bindungsaffinitäten verwendet wird und somit der enthalpische Effekt so gut wie ausgeschlossen ist. Gibt es keine Unterschiede in der Menge der Komplexe innerhalb einer Reaktionsgleichung, kann die Selektivität der Reaktion bedeutend beeinträchtigt werden.

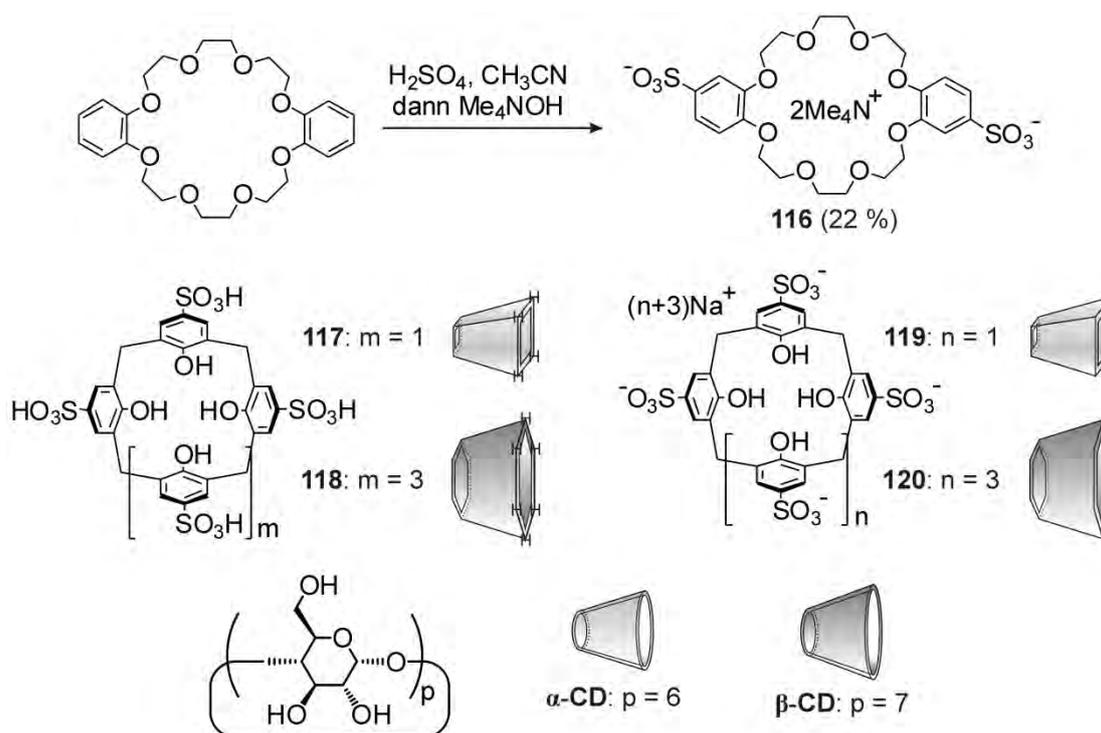
4.3 Wasserlösliche Wirtmoleküle

Selbstsortierung spielt in der Natur sowohl auf zellulärer Ebene¹ als auch auf molekularer Ebene (z. B. die Paarung von Nukleobasen) eine sehr wichtige Rolle. Dieses Phänomen kann auch in vielen synthetischen Systemen beobachtet werden.^{84, 85, 86, 87, 88} Um die Natur halbwegs vernünftig nachzuahmen, sollten die entsprechenden Systeme in Wasser untersucht werden, da dieses der Natur als Medium für fast alle Prozesse dient. Daher ist es wünschenswert, auch synthetische Moleküle hinsichtlich ihrer Selbstsortierungsprozesse in Wasser zu untersuchen. Einige exzellente Beispiele wurden in vergangenen Jahren bereits von verschiedenen Gruppen beschrieben.^{25b, 88n, 138b-d, 155} Hierbei überwiegen Wirt-Gast-Systeme, die auf wasserlöslichen Wirt-Molekülen beruhen, wobei besonders die Cucurbiturile eine entscheidende Rolle spielen, was unter anderem durch unsere eigene Forschung bewiesen werden konnte.¹⁴⁷ Jedoch ist die Anwendungsmöglichkeit aufgrund der niedrigen Löslichkeit einiger Homologe des Cucurbiturils begrenzt.^{62d}

Bei der Suche nach neuen Wirt-Molekülen fällt einem eine Reihe von modifizierten klassischen Wirten ins Auge. Zum Beispiel können die Erkenntnisse aus der Kronenether-

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

forschung im Rahmen sulfonierter Kronenether angewendet werden, um wasserlösliche Systeme zu erschaffen, die zur Selbstorganisation und Selbstsortierung befähigt sind. Die Modifizierung erfolgt hierbei durch den Einsatz von konzentrierter Schwefelsäure (Schema 4.7). Die dabei entstehende Sulfonsäure wird anschließend mit Tetramethylammoniumhydroxid neutralisiert und ein Gemisch aus den entsprechenden *syn*- und *anti*-Isomeren wird erhalten. Hieraus lässt sich ein Teil des *anti*-Produkts (**116**) durch vorsichtige Kristallisation isolieren. Der neue Kronenether ist in der Lage, in wässriger Phase ein Pyridiniumion an sich zu binden.¹⁵⁶ Es eröffnet sich somit die Möglichkeit, dass die im Rahmen dieser Arbeit für die Ausbildung von CB-basierten Komplexen synthetisierten Gäste hier zur Anwendung kommen könnten. Es wurde berichtet, dass Pseudo[2]rotaxane wie **121** (Abb. 4.59) aus 1,2-Bis(bipyridinium) und **116** mit einer Bindungskonstante $K = 2.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ gebildet werden können, was den prinzipiellen Einsatz der vorher beschriebenen Viologen-basierten Gäste für diese Forschung bestätigt.^{156a}



Schema 4.7: Die Synthese von Dibenzo-24-Krone-8-etherdisulfonat (DSDB24C8, **116**) und die Strukturen der Calix[x]arensulfonsäuren (**117**, $m=1$; **118**, $m=3$), Calix[x]arensulfonat (**119**, $n=1$; **120**, $n=3$) sowie α - bzw. β -Cyclodextrin.

Weitere mögliche Kandidaten für den Aufbau von Selbstsortierungssystemen in Wasser sind Calix[n]arensulfonsäuren ($n = 4, 6$, **117** und **118**) und deren Natriumsalze (**119** und **120**, Schema 4.7). Ausgehend von den kommerziell erhältlichen Sulfonsäuren werden unter leicht basischen Bedingungen ($\text{pH} = 8-9$) die Säuregruppen selektiv deprotoniert.¹⁵⁷ Die

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Calixarene, vor allem aber die beiden Sulfonate können analog zum sulfonierten Kronenether auch ein Pyridiniumion aufnehmen.^{157c, 158} Die Bindungskonstante K des Komplexes **122** (Komplex aus **117** und MV^{2+} , Abb. 4.59) beträgt $3.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ bei $\text{pH} = 2.0$. Die Wechselwirkung zwischen **119** und MV^{2+} ist etwas stärker ($9.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ bei $\text{pH} = 7.2$).^{157c} Der Komplex **125** aus **120** und einem Viologen wurde zwar untersucht, aber seine Bindungskonstante wurde leider nicht ermittelt,^{158a} wohingegen die Bindungskonstante für den Komplex mit dem sechsfach an den OH-Positionen methylierten Makrozyklus **120** erhalten werden konnte ($K = 220 \text{ M}^{-1}$).¹⁵⁹ Es sollte angemerkt werden, dass sich **120** in seiner kristallinen Form nicht in der in Abb. 4.59 skizzierten Konformation befindet, sondern eine „1,2,3-alternate“ (s.g. „double partial cone“) Konformation einnimmt, in der drei benachbarte OH-Gruppen nach oben gerichtet sind, während der Rest der OH-Gruppen sich nach unten orientiert.

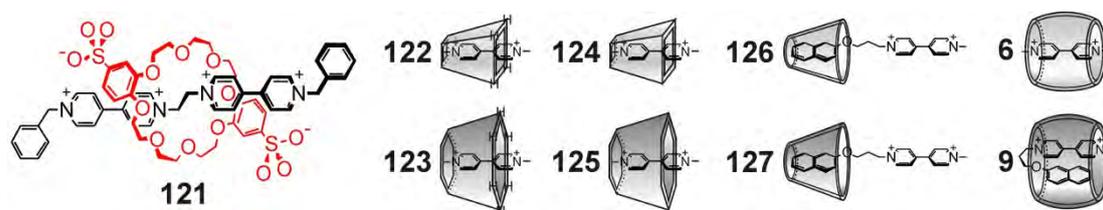


Abb. 4.59: Schematische Darstellung von **121-125** im Vergleich mit **6** und **9**.

Cyclodextrine (CDs) sind eine Reihe von normalerweise wasserlöslichen cyclischen Oligosacchariden, die in der Wirt-Gast-Chemie oft verwendet werden.^{61b, 160} Verfügt ein Viologen über einer aliphatischen Kette, so kann ein Molekül ein Gast für α - und β -CD werden.¹⁶¹ Zum Beispiel kommt es mit dem in dieser Arbeit zuvor für die Bildung von Komplexen mit CBs verwendeten Gast **1** ebenfalls mit CDs zur Komplexbildung (mit α -CD: $K_{126} = 110 \text{ M}^{-1}$; mit β -CD: $K_{127} = 450 \text{ M}^{-1}$).¹⁶² Die Interaktion sollte dabei unter Ausnutzung des hydrophoben Effekts hauptsächlich zwischen dem entsprechenden Cyclodextrin und der Naphthalin-Einheit stattfinden. β -CD zeigt darüber hinaus eine gewisse Affinität zu **DHN** und 2-Naphthol.¹⁶³ Beide CDs sind naturgemäß wasserlöslich, jedoch löst sich das größere β -CD viel schlechter in Wasser als das kleinere α -CD.^{61a} Besonders interessant sind die CDs als kongeniale Partner passender CBs in Bezug auf die Einkapselung von Viologen-Gästen.^{87b, 87c, 137, 164}

Zum Überprüfen der Komplexbildung wurden **116-120** bzw. α - und β -CD jeweils mit einer äquimolaren MV^{2+} -Lösung versetzt. Die Komplexbildung wurde anschließend durch Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren überwacht, wobei eine detaillierte kinetische Betrachtung

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

nicht möglich war. Allerdings erreicht die Reaktion ihren Gleichgewichtszustand erst nach einigen Stunden, weswegen die für die Charakterisierung der Komplexe verwendeten Spektren jeweils nach einem Tag aufgenommen wurden.

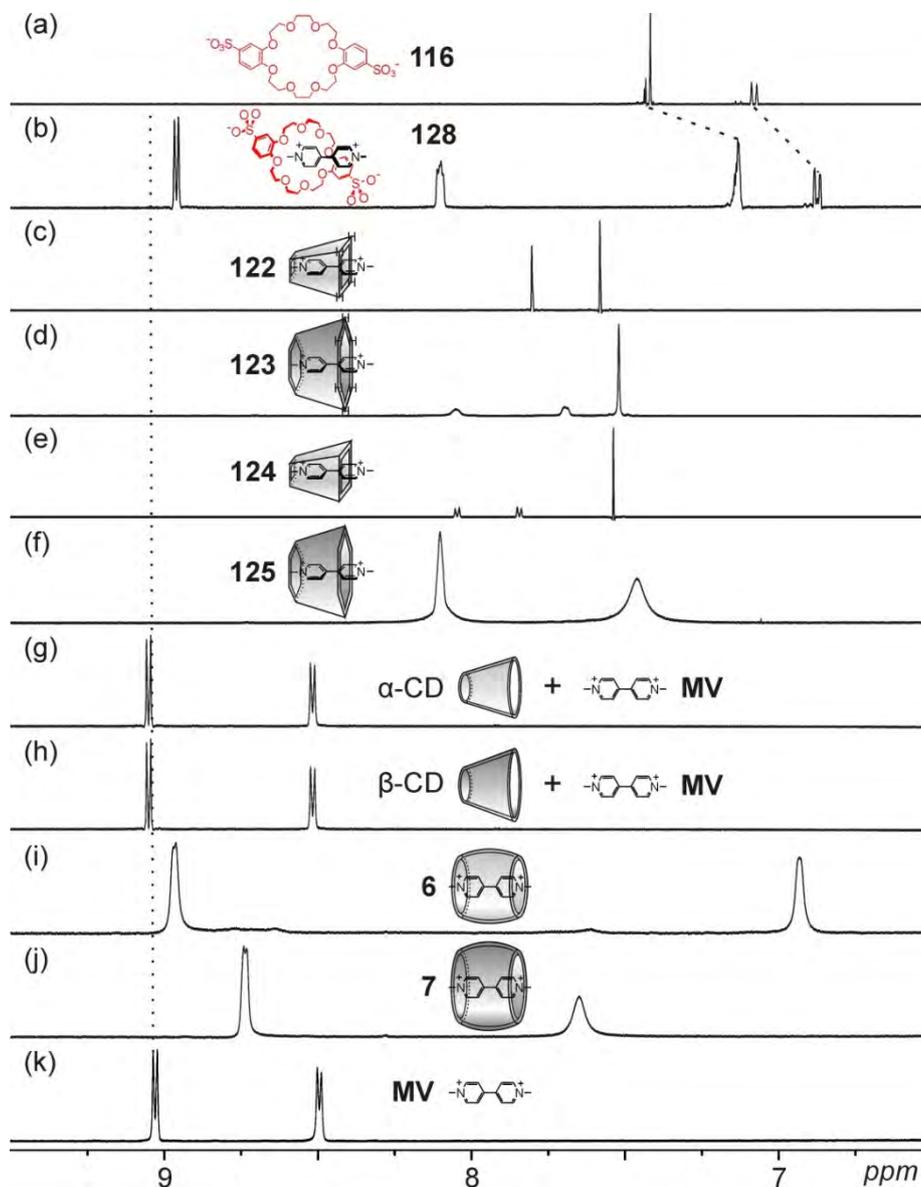


Abb. 4.60: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (a) **116**, (k) MV^{2+} sowie der 1:1-Mischungen aus MV^{2+} und (b) **116**, (c) **117**, (d) **118**, (e) **119**, (f) **120** (g) α -CD, (h) β -CD, (i) CB[7] bzw. (j) CB[8].

Anhand des NMR-Spektrums kann eine Wechselwirkung zwischen **116** und MV^{2+} eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 4.60b). Im Vergleich zu den Spektren beider Bestandteile (Abb. 4.60a und k) ist eine Hochfeldverschiebung festzustellen, was die Auffädung von **116** auf den Gast widerspiegelt. Eine derartige Verschiebung wurde auch in der Literatur beobachtet.^{156a} Die NMR-Signale von MV^{2+} sind rechts ihrer ursprünglichen Positionen mit unterschiedlichen Abständen wiederzufinden und erscheinen scharf und symmetrisch, was

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

darauf schließen lässt, dass **116** genau in der Mitte von MV^{2+} sitzt, sodass die H-Atome direkt neben dem Viologen-N-Atom in MV^{2+} die kleinere chemische Verschiebung vorweisen.

In den Spektren von **122-125** befinden sich die Signale von MV^{2+} ebenfalls nicht an ihren ursprünglichen Positionen, sondern bei höherem Feld (Abb. 4.60c-f). Der scharfe Peak bei 7.5 ppm kann dem Wirt zugeordnet werden. In Abb. 4.60c sind die Verschiebungen von zwei MV^{2+} im aromatischen Bereich zufällig isochron und in einem gemeinsamen Peak resultieren. Wenn der Sulfonat-Wirt **119** verwendet wird, findet ebenfalls eine Komplexbildung statt (Abb. 4.60e), was durch die Übereinstimmung des Ergebnisses mit aus der Literatur bekannten Daten bestätigt werden.^{157c} Eine artgleiche Struktur lässt sich auch für den Komplex **123** vermuten (Abb. 4.60d). Die Signale von **125** sind dagegen viel breiter, was den Schluss nahe legt, dass möglicherweise zwei Konformationen vorhanden sind. Bei einer geht MV^{2+} längsgehend in die Kavität von **120** hinein, was der Darstellung von **125** in Abb. 4.59 entspricht, während der Gast in der zweiten Konformation quer auf dem anionischen Portal des Wirts liegt und teilweise in dieses eindringt.^{157c} Die Verbreiterung könnte die Folge einer Mischung aus beiden Konformationen sein.

Laut NMR-Spektren (Abb. 4.60g-h) binden die CDs wie erwartet kein MV^{2+} -Molekül, denn die Peaks von MV^{2+} tauchen in den entsprechenden NMR-Spektren jeweils an den gleichen Stellen auf und es kommt somit zu keiner chemischen Verschiebung, die auf eine Einkapselung von MV^{2+} hindeuten würde.

Mithilfe der Massenspektrometrie lassen sich weitere Aussagen über die Situation in den oben beschriebenen Systemen treffen (Abb. 4.61 und 4.62). Im Spektrum des Komplexes **128** werden die erwarteten Peaks bei m/z 793 gefunden, was die Bildung des Komplexes eindeutig belegt. Neben diesen Peaks werden weitere beobachtet, die anderen Spezies wie 1:2- oder 2:3-Komplexen von **116** und MV^{2+} zugeordnet werden können. Dies könnte einerseits ein Anzeichen für die Existenz von Oligomeren sein, die bei der Ionisation zerfallen, andererseits kann es sich hierbei aber auch um unspezifische Aggregate handeln, welche sich während des Ionisationsprozesses bilden.

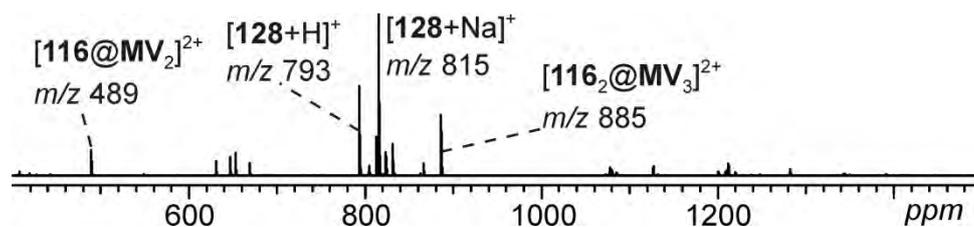


Abb. 4.61: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 1:1-Gemisches aus MV^{2+} und **116**.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

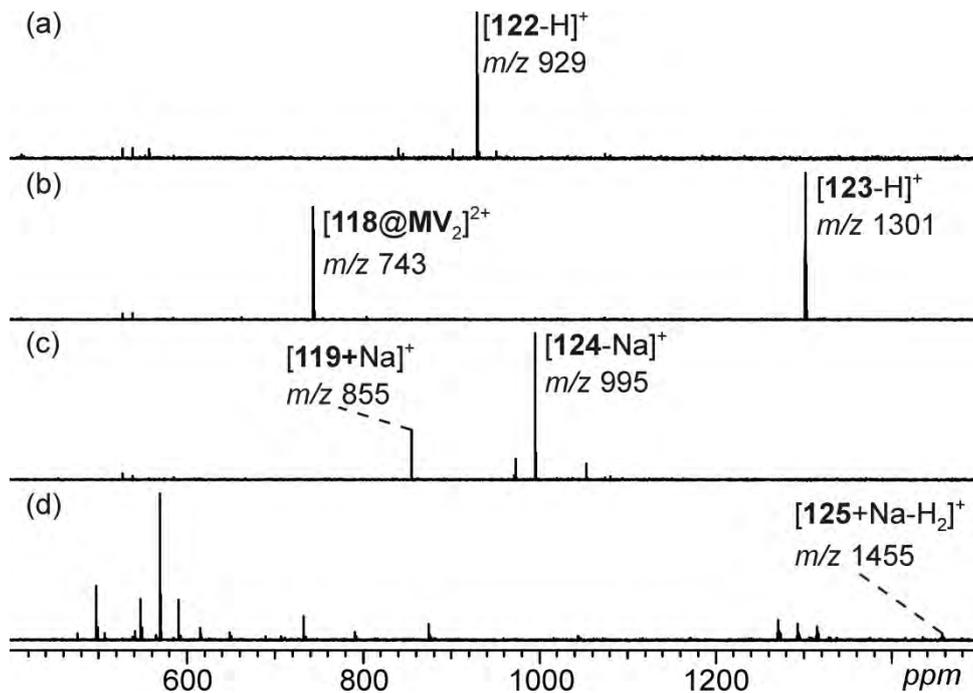


Abb. 4.62: ESI-FTICR-Massenspektren eines 1:1-Gemisches aus MV^{2+} und (a) 117, (b) 118, (c) 119 sowie (d) 120.

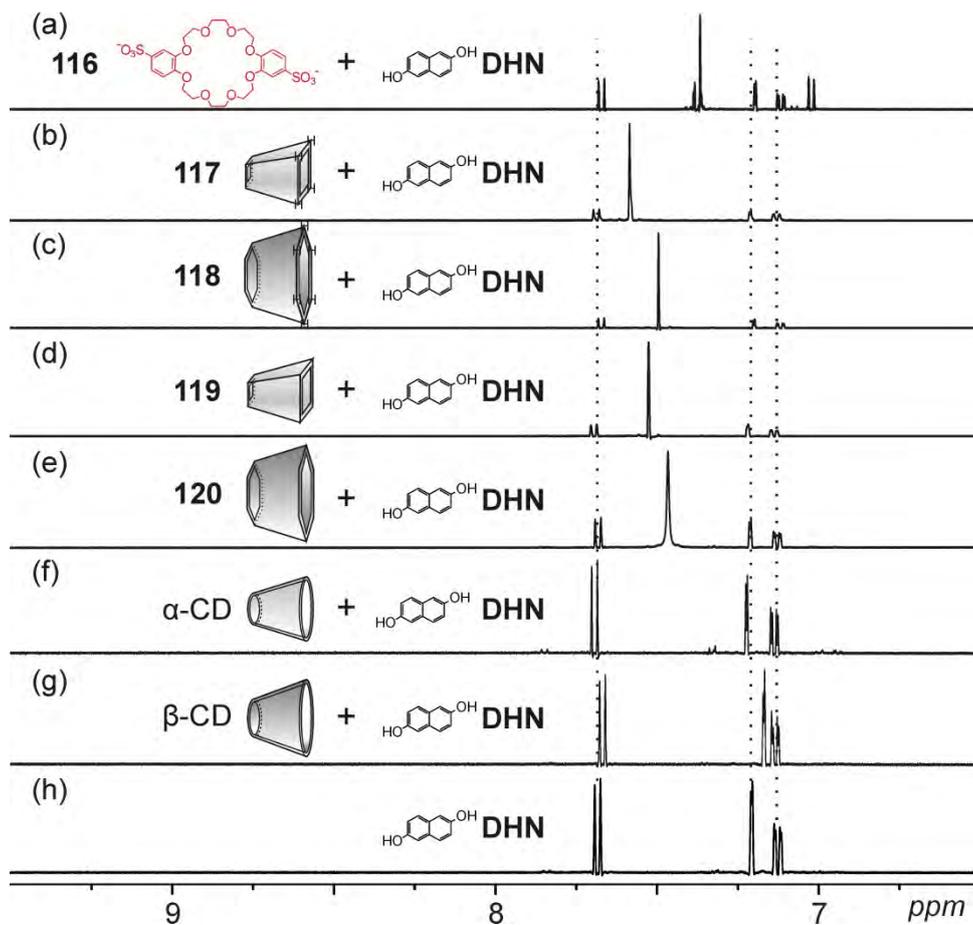


Abb. 4.63: Ausschnitte der 1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) von (h) DHN, sowie der 1:1-Mischungen aus DHN und (a) 116, (b) 117, (c) 118, (d) 119, (e) 120 (f) α -CD sowie (g) β -CD.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Komplex **122** kann problemlos nachgewiesen werden und tritt als einzige Spezies im Massenspektrum in Erscheinung (Abb. 4.62a). Für Komplex **123** wird neben dem Peak für Komplex **123** auch ein Peak entdeckt, der einem 1:2-Komplex zugeordnet werden kann (Abb. 4.62b). Dies könnte eine Erklärung für die leichte Verbreiterung der NMR-Signale liefern. Für System **124** wird neben dem Komplex selbst ein kleiner Anteil an freiem Wirt detektiert (Abb. 4.62c). Interessanterweise sieht das Spektrum von **125** nicht wie erwartet aus (Abb. 4.62d). Ein Peak bei m/z 1455 kann allerdings als Indiz dafür herangezogen werden, dass eine OH-Gruppe des eigentlichen Wirtes **120** trotz vorsichtiger pH-Kontrolle in ein Oxid umgewandelt wurde. Eine Betrachtung der anderen drei zwischen m/z 1250-1320 beobachteten Peaks, die denen es sich um Wirte mit 2-4 neutralisierten OH-Gruppen handelt, kann dies bestätigen. Mehr MV^{2+} -Komplexe treten im positiven Modus der Massenspektrometrie aufgrund des leicht abspaltbaren Na^+ -Ions nicht auf. Anhand des NMR-Spektrums sollte die Aufnahme von MV^{2+} in den Wirt jedoch erfolgt sein. Alle Wirte wurden anschließend mit **DHN** statt MV^{2+} gemischt und bezüglich ihrer Komplexbildung untersucht. Die NMR-Spektren liefern Hinweise darauf, dass außer β -CD kein Wirt erkennbar Komplexe mit **DHN** bildet (Abb. 4.63). Obwohl sich im System mit β -CD nur kleine Verschiebungen feststellen lassen, sprechen diese für die Bildung eines Komplexes.

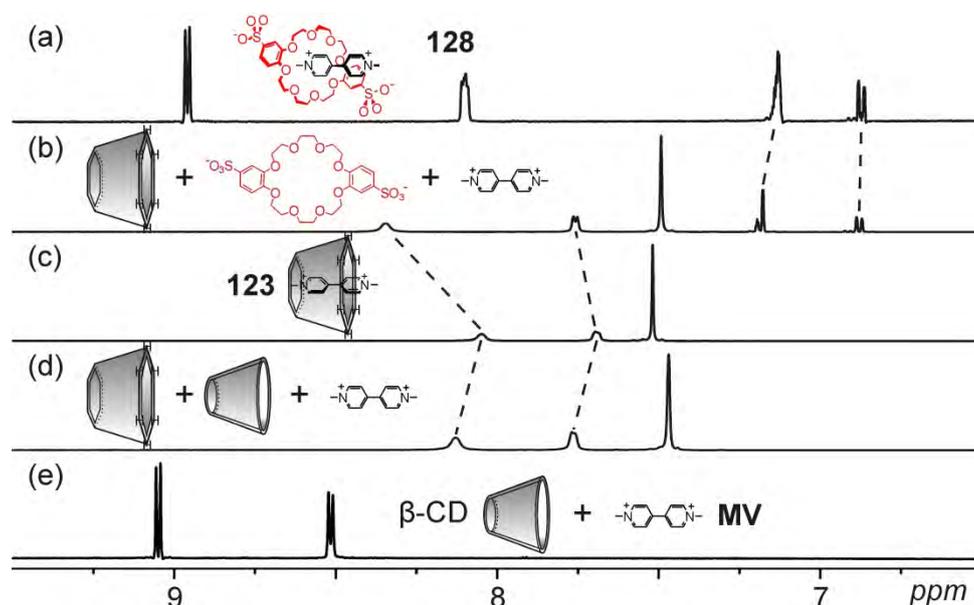


Abb. 4.64: Ausschnitte der 1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) der 1:1-Mischungen aus MV^{2+} und (a) **116**, (c) **118**, sowie (e) β -CD bzw. der 1:1:1-Mischungen aus MV^{2+} , **118** und (b) **116**, sowie (d) β -CD.

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

Werden zwei wasserlösliche Wirte im 1:1-Verhältnis gemischt, können ihre Affinität zum gleichen Gast (MV^{2+}) direkt miteinander verglichen werden. Dafür wurden die Wirte **116**, **118**, **120** sowie β -CD ausgewählt, denn sie sind vermutlich groß genug, um ähnlich wie CB[8] ein MV^{2+} oder **DHN** durch ihre Öffnung durchlassen zu können.

Für den direkten Vergleich zwischen den Wirten **116**, **118** und β -CD wurden äquivalente Mischungen aus MV^{2+} und einem oder zwei Wirten vorbereitet, deren NMR-Spektrum anschließend aufgenommen wurde. In Abb. 4.64b ist ein Spektrum gezeigt, das nicht der Summe der beiden einzelnen Spektren (Abb. 4.64a und c) entspricht. Dies bedeutet, dass beide Komplexe im Gleichgewicht miteinander in der Lösung vorhanden sind. Weil der Austauschprozess zwischen den Wirt-Gast-Komplexen schnell ist, handelt es sich bei dem Spektrum um eine Aufnahme die den Durchschnitt aller Zustände zeigt. Dieses Phänomen wird in geringem Maße ebenfalls für das System aus β -CD, Wirt **118** und Gast MV^{2+} beobachtet. β -CD bindet den Gast nur relativ schwach, sodass das Gleichgewicht zwischen beiden Komplexen fast komplett auf der Seite von Komplex **123** liegt.

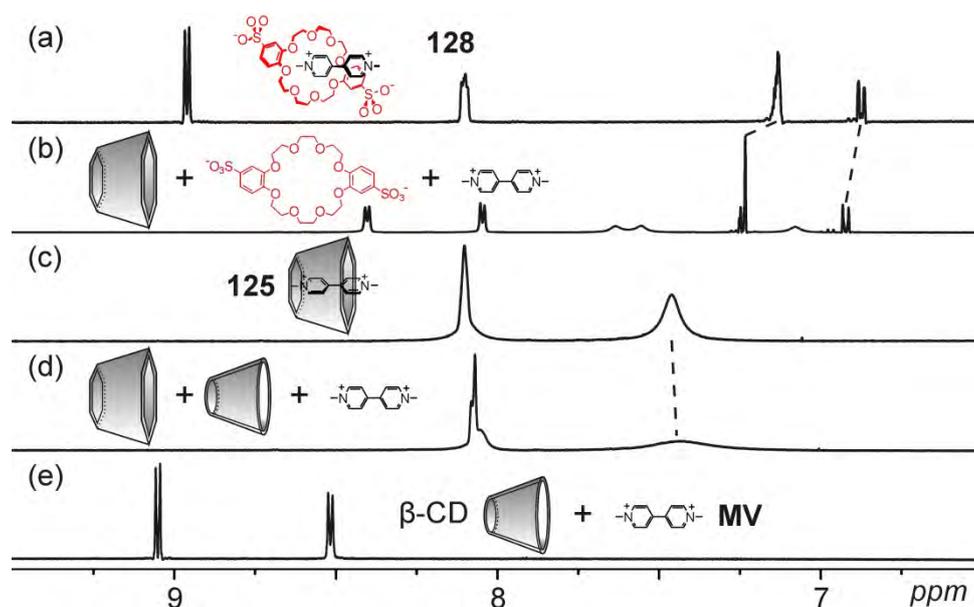


Abb. 4.65: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D_2O , 1.0 mM) der 1:1-Mischungen aus MV^{2+} und (a) **116**, (c) **120**, sowie (e) β -CD bzw. der 1:1:1-Mischungen aus MV^{2+} , **120** und (b) **116**, sowie (d) β -CD.

Zu einer größeren Verschiebung kommt beim Spektrum der 1:1:1-Mischung aus **116**, **120** und MV^{2+} (Abb. 4.65). Da die Signale trotz der Verschiebung aufgrund der Austauschreaktionen zwischen den beiden möglichen Komplexen immer noch scharf sind, kann von einem relativ schnellen Austausch ausgegangen werden. Da die Peaklagen der Mischung deutlich näher zu den chemischen Verschiebungen des Kronenether-Komplexes **128** liegen, kann man

4 Selbstsortierung von Pseudorotaxanen

annehmen, dass dieser Komplex leicht gegenüber dem auch möglichen Komplex **125** bevorzugt ist.

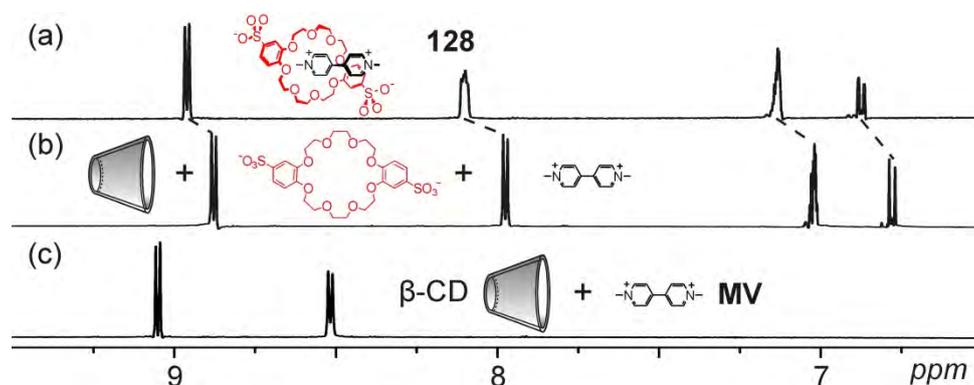


Abb. 4.66: Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, 298 K, D₂O, 1.0 mM) von den 1:1-Mischungen aus MV²⁺ und (a) **116**, sowie (c) β-CD bzw. 1:1:1-Mischungen aus MV²⁺, **116** sowie β-CD.

Das NMR-Spektrum einer 1:1:1-Mischung aus MV²⁺, **116** und β-CD wies die Signale auf, die ähnlich wie die des Komplexes **128** sind, was auf eine bessere Affinität des Wirtes **116** zu MV²⁺ hindeutet (Abb. 4.66).

Aus zeitlichen Gründen konnten nicht alle geplanten Tests durchgeführt werden. Aber die ersten Experimente zeigen die Fähigkeit einiger Wirte, MV²⁺ und DHN zu binden, wobei einige Wirte gegenüber anderen eine relativ gute Selektivität zeigen. Aus diesem Grund scheint es durchaus plausibel, aus diesen Wirten und den vorher synthetisierten Viologen-Naphthalin-Gästen Selbstsortierungskomplexe zu konstruieren.

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

5.1 Komplexe aus dynamisch-kombinatorischen Bibliotheken

Metallo-supramolekulare Architekturen stellen eine tragende Säule der supramolekularen Chemie dar, und das nicht nur wegen ihrer faszinierenden strukturellen Vielfalt, sondern auch wegen ihres Potenzials zum Aufbau funktioneller Materialien. Sie basieren auf der strukturellen und funktionellen Organisation und Integration innerhalb eines Supramoleküls von photo-, elektro- oder ionenaktiven Komponenten (Liganden und Metalle).⁹ Eine der gängigen Methoden zur Konstruktion von metallo-supramolekularen Strukturen ist die Selbstorganisation spezifischer Liganden und ausgewählter Metallionen mit passenden Bindungsstellen, welche in Kombination miteinander die Geometrie der selbstorganisierten Strukturen vorgeben. Aufgrund der reversiblen Natur der Koordinationsbindung können sich dynamische Bibliotheken, also Gemische aus mehreren Metall-Komplexen, im Gleichgewicht miteinander ausbilden.

Da das Auftreten von Komplexen in einer dynamischen Bibliothek durch den Einfluss von internen (Stöchiometrie, etc.) und externen Faktoren (Lösungsmittel, Anwesenheit von bestimmten Molekülen oder Ionen, etc.) beeinflussbar und im Idealfall sogar umschaltbar ist, wird die dynamisch-kombinatorische Chemie (DCC) als eine leistungsfähige Methode für die Entwicklung von neuen Rezeptoren, Katalysatoren und Materialien in den grundlegenden Publikationen der Arbeitsgruppen von Lehn^{24a, 165} und Sanders beschrieben.^{93, 97b}

Eine Schlüsselrolle für die Ausbildung dynamisch-kombinatorischer Bibliotheken (DCLs) spielt die Wahl von reversiblen Reaktionen, mit denen die entsprechenden Strukturen aufgebaut werden können. Verschiedene Austauschreaktionen wie zum Beispiel der Austausch von Iminen, der Thiol-Disulfid-Austausch, Veresterungen und Ligandenaustauschreaktionen wurden für verschiedene Metall-Komplexe untersucht.^{24a, 93, 97b, 165} Eine Kombination von zwei solchen Reaktionen führt zu zweistufigen DCLs, in denen die Austauschprozesse entweder orthogonal^{96a} oder kommunikativ^{96b} verlaufen. Orthogonale Austauschprozesse sind unabhängig voneinander ablaufende, reversible Reaktionen. Dagegen beeinflussen sich die kommunikativen Prozesse gegenseitig.¹⁶⁶ Ein interessantes Konzept der kommunikativen DCL ist als „*Subcomponent self-assembly*“ bekannt, nach dem die Konstruktion komplexer Architekturen aus einfachen Bausteinen durch die Bildung kovalenter Bindungen mithilfe von Metalltemplaten erfolgt.¹⁶⁷ Für die Bildung der im

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

Gleichgewicht favorisierten Architekturen einer DCL gelten einige grundlegende Charakteristika wie die Koordinationsgeometrien der jeweiligen Baueinheiten, auftretende Stapelwechselwirkungen und inter- sowie intramolekulare sterische Hinderung als entscheidende Faktoren.¹⁶⁸ Dies macht DCLs, in denen komplexe Strukturen unkompliziert durch Eintopfreaktionen dargestellt werden können, sehr interessant, da diese Faktoren genutzt werden können, um zum Beispiel die Selbstsortierung^{25a, 155a, 169} solcher Systeme zu untersuchen.

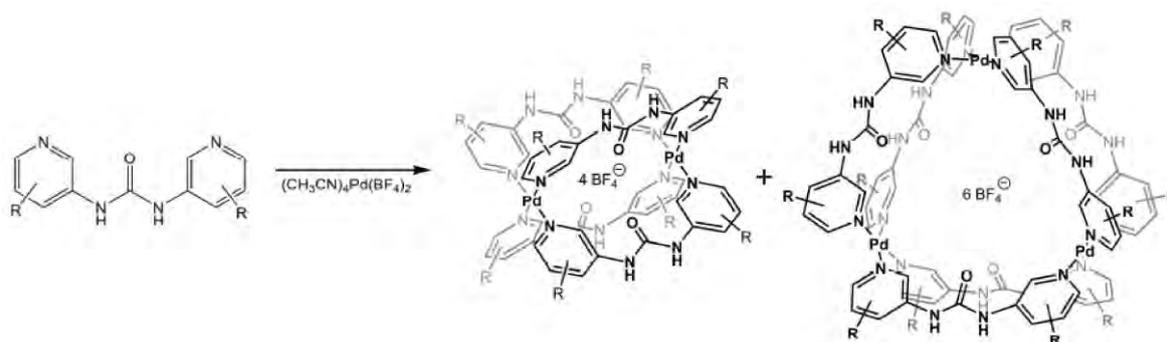
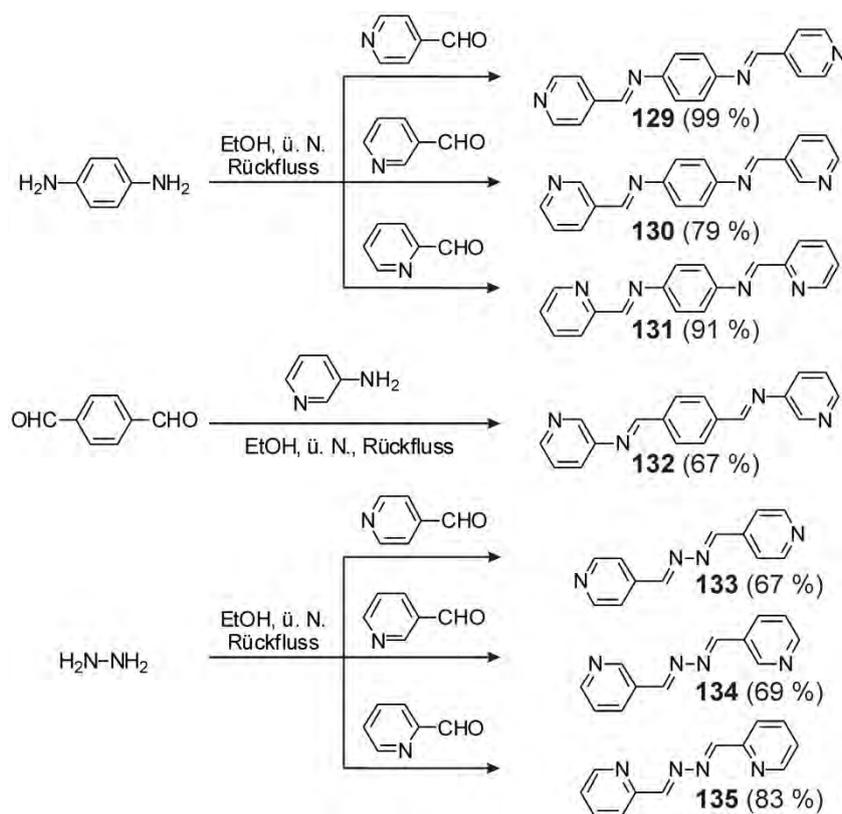


Abb. 5.1: Selbstorganisation von metallo-supramolekularen M_2L_4 - und M_3L_6 -Komplexen.¹⁷⁰

Im Rahmen der vorherigen Forschung der Arbeitsgruppe Schalley wurde unter anderem die Ausbildung von M_2L_4 - und M_3L_6 -Komplexen in einem Gemisch untersucht (Abb. 5.1).¹⁷⁰ Die Harnstoff-Liganden spielen hierbei eine wichtige Rolle. Dank der genügenden Flexibilität der Liganden können beide Komplex-Typen gleichzeitig erhalten werden. Allerdings müssen die Liganden vorher synthetisiert werden, was zeit- und kostenaufwendig ist. Eine günstigere Lösung wäre durch die dynamisch-kombinatorische Chemie gegeben.

Im Rahmen von Komplexierungsversuchen mit Pd(II) Ionen wurde eine Reihe von Imin-Liganden synthetisiert, die zwei Pyridyl-Gruppen besitzen und deren Struktur den Harnstoff-Liganden in Abb. 5.1 ähnelt (Schema 5.1). Aus dem elektronenreichen *p*-Phenylendiamin als zentraler Baueinheit und verschiedenen Pyridinaldehyden als anzubindende „Flügel“ wurden durch Kondensation zuerst die Liganden **129-131** hergestellt. Die Synthesen der Liganden **133-135** konnten mithilfe von Hydrazin ebenso erfolgreich durchgeführt werden. Lediglich die Bildung der „umgedrehten Imine“ mit *p*-Benzoldicarbaldehyd verlief wegen des negativen Einflusses der elektronenarmen Aminopyridine nicht wie erwartet. Als das einzige von drei möglichen Liganden konnten lediglich **132** erhalten werden.

5 Metallo-supramolekulare Komplexe



Schema 5.1: Synthese der Imin-Liganden **129-135**.

Da die Strukturen der Liganden **130**, **132** und **134** der des Harnstoff-Liganden aus Abb. 5.1 ähnlich sind, sollten sich mit $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2$ ähnliche Komplexe bilden. Nachdem die Reaktionsmischungen in DMSO unter Hochvakuum getrocknet wurden, wurden die Komplexe mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert (Abb. 5.2). Im Vergleich zu den Spektren der reinen Liganden weisen die Spektren der Mischungen klare Verschiebungen auf, was auf die Bildung der jeweiligen Komplexe hindeutet. Für die Mischung aus Ligand **130** und $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2$ tritt nur ein einziger Satz von Signalen auf, was darauf schließen lässt, dass nur eine Spezies gebildet wird. In diesem Spektrum haben die Protonen eine umso größere Verschiebung, je näher sie zu den an die Pd^{2+} -Ionen koordinierten N-Atome der Pyridyl-Gruppen stehen. Aus diesem Grund bleiben die Protonen *f* fast unverändert bezüglich ihrer originalen Position, während die Protonen *a* und *b* eine relativ große chemische Verschiebung erfahren. Die Peaks im Spektrum des Gemisches aus Pd(II) und **132** sind dagegen schwer zuzuordnen. Es lässt die Vermutung zu, dass mehrere Spezies gleichzeitig vorhanden sind. Im in Abb. 5.2e gezeigten NMR-Spektrum sind zwei Sätze von Signalen zu identifizieren, was bedeutet, dass zwei verschiedene Komplexe bei der Komplexierung mit Liganden **134** entstanden sein sollen. Die unterschiedlichen Verschiebungen können, wie zuvor für das System mit Ligand **130** beschrieben, anhand der Komplexierung erklärt werden.

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

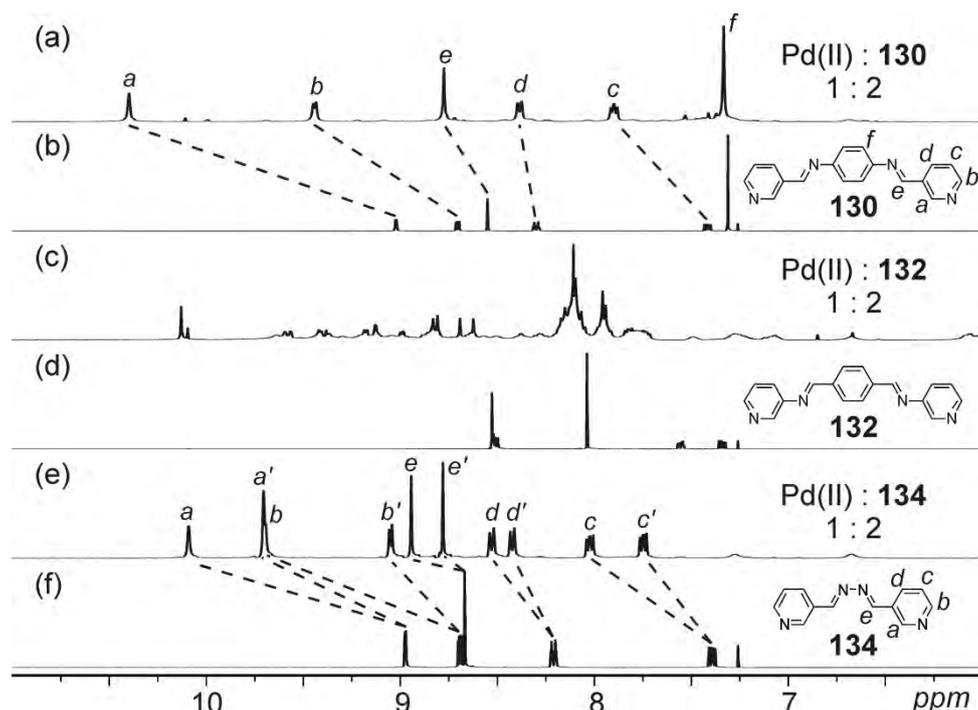


Abb. 5.2: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, 298 K, $\text{DMSO-}d_6$) von (b) **130**, (d) **132** und (f) **134** sowie den 1:2-Mischungen aus Pd(II) und (a) **130**, (c) **132** bzw. (e) **134**. (Pd(II) wurde in Form von $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$ eingegeben.)

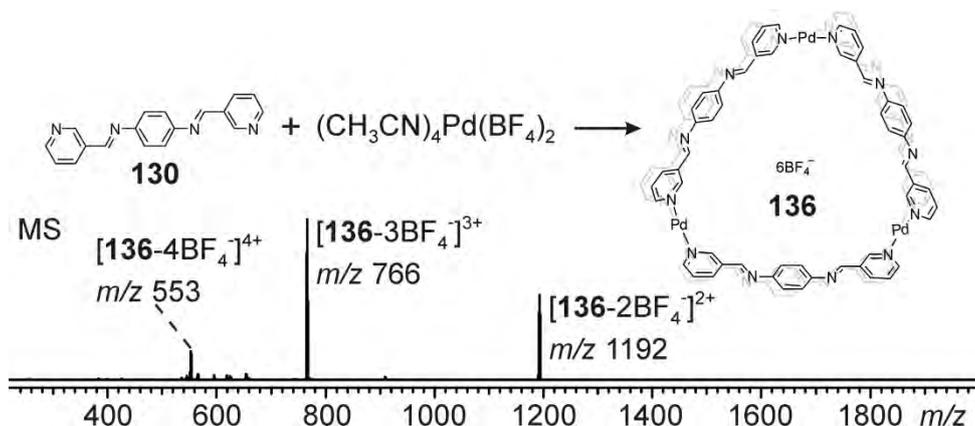


Abb. 5.3: ESI-FTICR-Massenspektrum eines 2:1-Gemisches aus **130** und $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$ und die schematische Darstellung des gebildeten Komplexes **136**.

In dem Massenspektrum der 1:2-Mischung aus Pd(II) und **130** sind nur Peaks des gleichen Komplexes zu beobachten, was der selektiven Bildung des M_3L_6 -Komplexes **136** entspricht. Dies stimmt mit dem Ergebnis der NMR-Analyse überein. Die Zusammensetzung dieses Komplexes kann durch den Vergleich der experimentellen Isotopenmuster mit den berechneten bestätigt werden. In Abb. 5.2 ist die wahrscheinlichste Struktur von Komplex **136** schematisch dargestellt, die der Struktur des M_3L_6 -Harnstoff-Komplexes (Abb. 5.1) ähnelt.

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

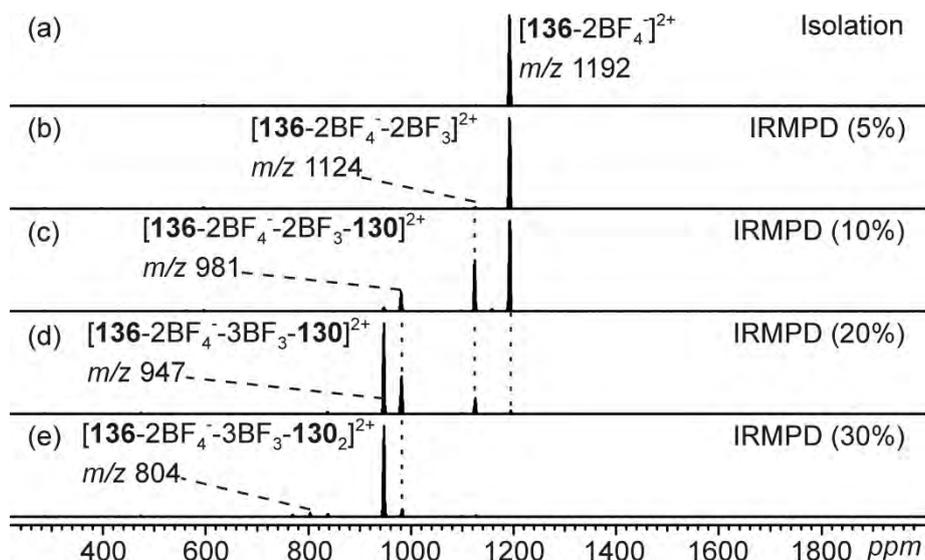


Abb. 5.4: Tandem-Massenspektren des Peaks bei m/z 1192 durch IRMPD (200 ms).

Die Tandem-MS-Experimente des isolierten Peaks bei m/z 1192 liefern Hinweise darauf, dass die Koordinationsbindungen in Komplex **136** relativ stabil sind (Abb. 5.4). Der Komplex verliert eher zwei BF_3 wobei eine Bindung von BF_4^- gebrochen werden muss (Abb. 5.4b), als dass ein Ligand (**130**) sich aus dem Komplex löst (Abb. 5.4c). Das F^- -Ion bleibt als Gegenion im Komplex erhalten. Dem Verlust eines weiteren BF_3 folgt dann die Abspaltung eines Liganden (Abb. 5.4d und e).

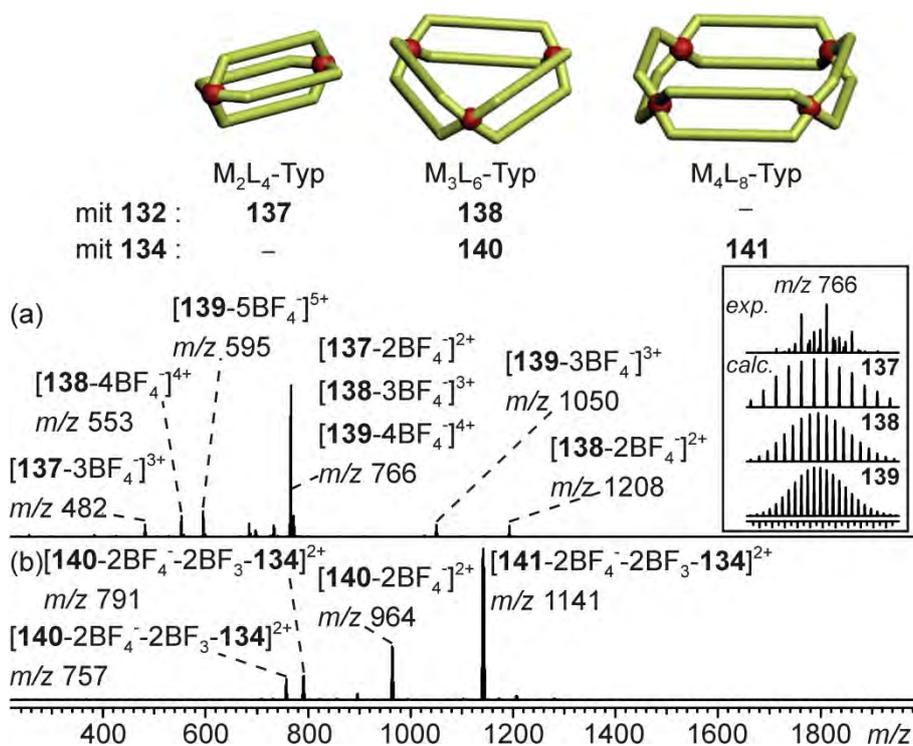


Abb. 5.5: Schematische Darstellung von drei möglichen Komplexentypen und ESI-FTICR-Massenspektren von den 1:2-Mischungen aus Pd(II) und (a) **132** bzw. (b) **134**.

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

Anhand der MS-Ergebnisse führt die Komplexbildung von Pd(II) und **132** bzw. **134** zu Multikomponenten-Systemen, in denen neben M_3L_6 -Komplexen auch M_2L_4 - und M_4L_8 -Komplexe auftreten (Abb. 5.5). In dem Massenspektrum des Systems mit Ligand **132** kommen M_2L_4 - und M_3L_6 -Komplexe in verschiedenen Ladungszuständen vor. Bei dem Komplex **139** handelt es sich wahrscheinlich um das Dimer von **137**. Der Peak bei m/z 766 ist interessant, weil er aus einer Kombination aller drei Spezies aufgebaut ist (Abb. 5.5a, in dem Kästchen). In Abb. 5.5b sind Ionen der Komplexe **140** und **141** sowie Fragmente dieser Spezies zu finden. Ein Teil der Komplexe verliert einen Liganden und zwei BF_3 -Einheiten, was die Bildung der Fragmente erklärt und bereits für andere Komplexe dieser Art beobachtet wurde.

Mithilfe von 1H -DOSY-NMR-Spektren können zwei wichtige Fragen beantwortet werden, einerseits kann belegt werden, wie viele Komponenten in einem System existieren und andererseits können über deren Diffusionskoeffizienten (D) Aussagen über die jeweilige Komplexgröße getroffen werden. Anhand der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 4) können aus den Diffusionskoeffizienten die korrespondierenden hydrodynamischen Radien (r) der einzelnen in Lösung vorhandenen Spezies bestimmt werden, wobei T die absolute Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante und η die Viskosität des Lösungsmittels bei gegebener T ist.

$$D = k_B T / 6\pi\eta r \quad (\text{Gl. 4})$$

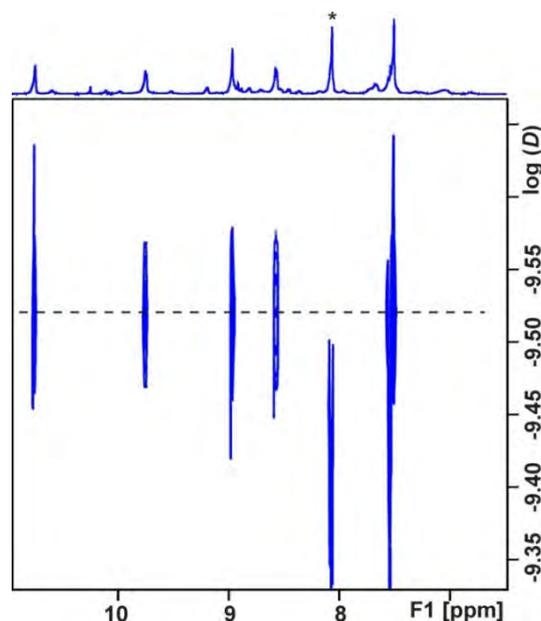


Abb. 5.6: Ausschnitt des 1H -DOSY-NMR-Spektrums (500 MHz, 243 K, $DMF-d_7$) des Komplexes **136**. (Das mit „*“ markierte Signal stammt vom DMF.)

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

In dem ^1H -DOSY-NMR-Spektrum von **136** dominiert eine einzige Spezies, wobei einige winzige Signale auf nicht umgesetzte Edukte im Reaktionsgleichgewicht und Verunreinigungen zurückzuführen sind (Abb. 5.6). Der mit „*“ markierte Peak zeigt aufgrund der Überlappung der Signale von **136** und DMF einen abweichenden Diffusionskoeffizienten, der daher bei der Berechnung von r nicht berücksichtigt wird.

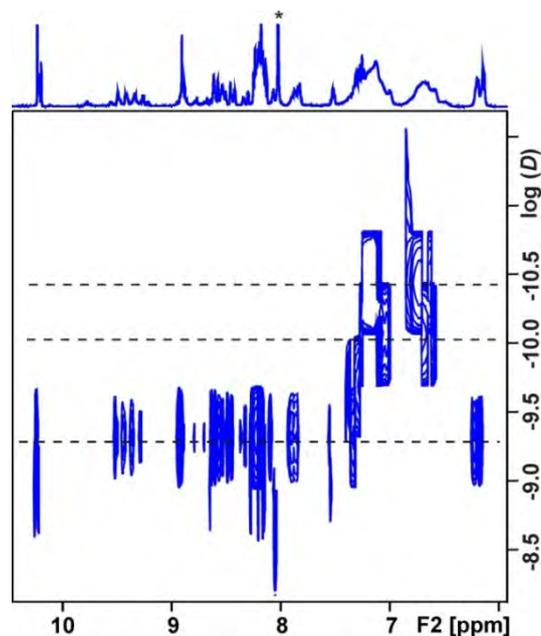


Abb. 5.7: Ausschnitt des ^1H -DOSY-NMR-Spektrums (500 MHz, 298 K, $\text{DMF-}d_7$) der 1:2-Mischung aus Pd(II) und **132**. (Das mit „*“ markierte Signal stammt vom DMF.)

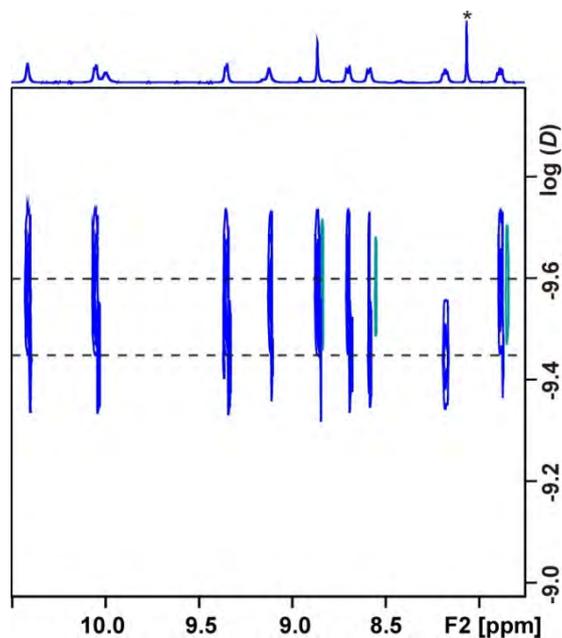


Abb. 5.8: Ausschnitt des ^1H -DOSY-NMR-Spektrums (500 MHz, 243 K, $\text{DMF-}d_7$) der 1:2-Mischung aus Pd(II) und **134**. (Das mit „*“ markierte Signal stammt vom DMF.)

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

Nach den ^1H -NMR- und MS-Untersuchungen wird ein viel komplizierteres ^1H -DOSY-NMR-Spektrum der 1:2-Mischung aus Pd(II) und **132** erwartet, weil zwei verschiedene Komplexe vorhanden können. Tatsächlich sind zwei Gruppen von Peaks, die unterschiedliche D besitzen, in dem Spektrum zu finden (Abb. 5.7). Das Fehlen des dritten Signalsatzes spricht auch dafür, dass **139** das Dimer von **137** ist. Allerdings trat nach einiger Zeit ein Niederschlag in der DMF-Lösung auf. Es ist daher nicht auszuschließen, dass solche Aggregate schon während der Messung entstanden sind und somit Ungenauigkeiten in dem Ergebnis verursachten.

Auf den ersten Blick findet sich nur eine Spezies mit einheitlichem Diffusionskoeffizienten in dem ^1H -DOSY-NMR-Spektrum der 1:2-Mischung aus Pd(II) und **134** (Abb. 5.8). Jedoch wurden zwei Spezies in den ^1H -NMR- und Massenspektren entdeckt. Wird das DOSY-NMR-Spektrum in dem Bereich von 7.8-8.3 ppm vergrößert, werden beide Spezies deutlich sichtbar.

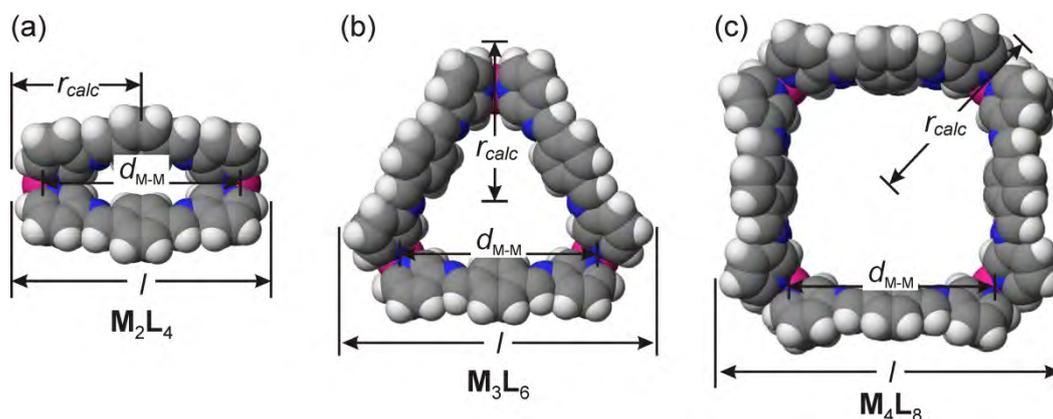


Abb. 5.9: Kalottenmodelle der MM2-minimierten M_2L_4 -, M_3L_6 - und M_4L_8 -Komplexe aus **132** und Pd(II).

Wenn die aus den DOSY-NMR-Experimenten erhaltenen Diffusionskoeffizienten in Gl. 4 eingesetzt werden, können die hydrodynamischen Radien (r) der jeweiligen Spezies berechnet werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, diese experimentell ermittelten Radien (r_{exp}) mit den mithilfe von computergestützten Modellierungen berechneten Werten (r_{calc}) zu vergleichen, und somit genauere strukturelle Informationen zu gewinnen.

Da die experimentellen Radien relativ gut zu den kalkulierten Werten passen, können die Aussagen der anderen analytischen Methoden bezüglich der Ergebnisse bekräftigt werden. Bei 243 K sind die experimentellen Radien größer als die theoretischen. Dafür sind vermutlich zum einen die bei tieferen Temperaturen zunehmende Aggregation einzelner Komplexe und zum anderen die relativ ungenaue Extrapolation der Viskosität des DMFs verantwortlich.¹⁷⁰

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

Tab. 5.1: Experimentell ermittelte Diffusionskoeffizienten D und hydrodynamische Radien r_{exp} ¹⁷¹ sowie geometrische Parameter r_{calc} , d_{M-M} und l (Abb. 5.9) der modellierten Strukturen.

Komplex	T [K]	D [m ² s ⁻¹]	r_{exp} [nm]	r_{calc} [nm]	d_{M-M} [nm]	l [nm]
136	243	$9.17 \cdot 10^{-11}$	1.35	1.25	1.57	2.17
137	298	$2.92 \cdot 10^{-11}$	0.90	0.86	1.47	1.72
138	298	$2.10 \cdot 10^{-11}$	1.25	1.26	1.54	2.18
139	298	*	*	1.61	1.60	2.28
140	243	$7.64 \cdot 10^{-11}$	1.35	1.03	1.16	1.78
141	243	$6.76 \cdot 10^{-10}$	1.53	1.39	1.08	1.97

*: Statt dieses Komplexes sind Aggregate mit einem Radius von über 6 nm im Spektrum gefunden worden.

Nachdem diese Systeme mit Imin-Liganden und Pd(II) mithilfe von ¹H-NMR, DOSY-NMR- und Massenspektren analysiert wurden, stellt es sich heraus, dass Pd(II) und **130** im 1:2-Verhältnis die selektivste und effizienteste Mischung darstellt, wobei sich Komplex **136** als einziges Produkt ergibt. Deswegen wurde dieses System für weitere Untersuchungen ausgewählt.

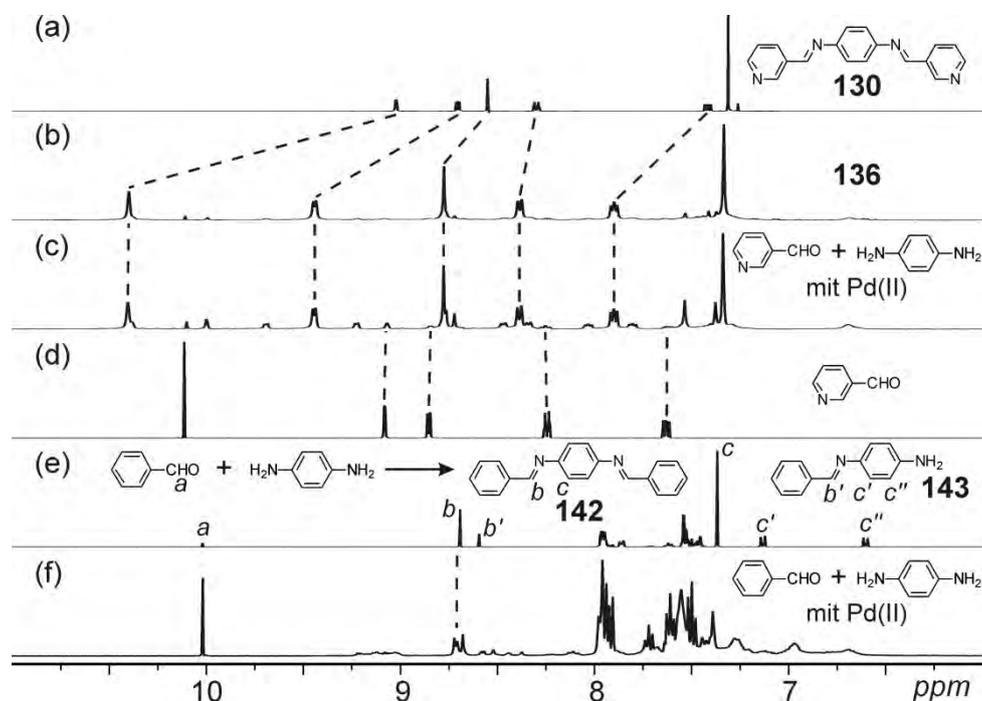


Abb. 5.10: Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, 298 K, DMSO-*d*₆) von (a) **130**, (b) **136** und (d) 3-Pyridinaldehyd sowie der Mischungen aus (c) 3-Pyridinaldehyd, *p*-Phenyldiamin und Pd(II) (4:2:1), (e) Benzaldehyd und *p*-Phenyldiamin (2:1) bzw. (f) Benzaldehyd, *p*-Phenyldiamin und Pd(II) (4:2:1). (Pd(II) wurde in Form von (CH₃CN)₄Pd(BF₄)₂ eingegeben.)

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

Werden die Edukte von **130** im richtigen Verhältnis mit $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2$ vermischt, wird Komplex **136** auch ohne vorherige Synthese von Ligand **130** erhalten. Das entsprechende NMR-Spektrum weist kaum einen Unterschied zu dem Spektrum auf, das vom über den klassischen Weg synthetisierten Komplex gemacht wurde (Abb. 5.10c). Der Anteil von Edukten und Nebenprodukten erhöht sich nur leicht. Trotzdem bleibt die Bildung von **136** der dominierende Prozess in diesem System. Dies wird auch mithilfe der Massenspektrometrie bestätigt, wo kaum Spuren anderer Spezies beobachtet werden können. Als Kontroll-experimente wurden die gleichen Experimente mit Benzaldehyd statt dem Pyridinaldehyd durchgeführt. In einem Gleichgewicht erfolgt hierbei die Bildung des Mono- und des Diimins (Abb. 5.10e). Wenn Pd(II) anwesend ist, sieht das zugehörige NMR-Spektrum stark verändert aus, wobei die Imine nur teilweise gebildet werden bzw. die entstandenen Imine stark deformiert sein könnten, was durch den intensiver werdenden Peak von Benzaldehyd (H_a in Abb. 5.10f) und verschwindenden Peaks von Iminen (H_b , $\text{H}_{b'}$, H_c , $\text{H}_{c'}$ und $\text{H}_{c''}$ in Abb. 5.10f) signalisiert wird. Dies liegt vermutlich daran, dass *p*-Phenylendiamin mit Pd(II) koordiniert und somit keine Reaktion mit dem Benzaldehyd eingehen kann. Derartige Phänomene werden dagegen bei der Reaktion mit dem entsprechenden Pyridinaldehyd (Abb. 5.10c) nicht gefunden, was für die Stabilität des Prozesses spricht.

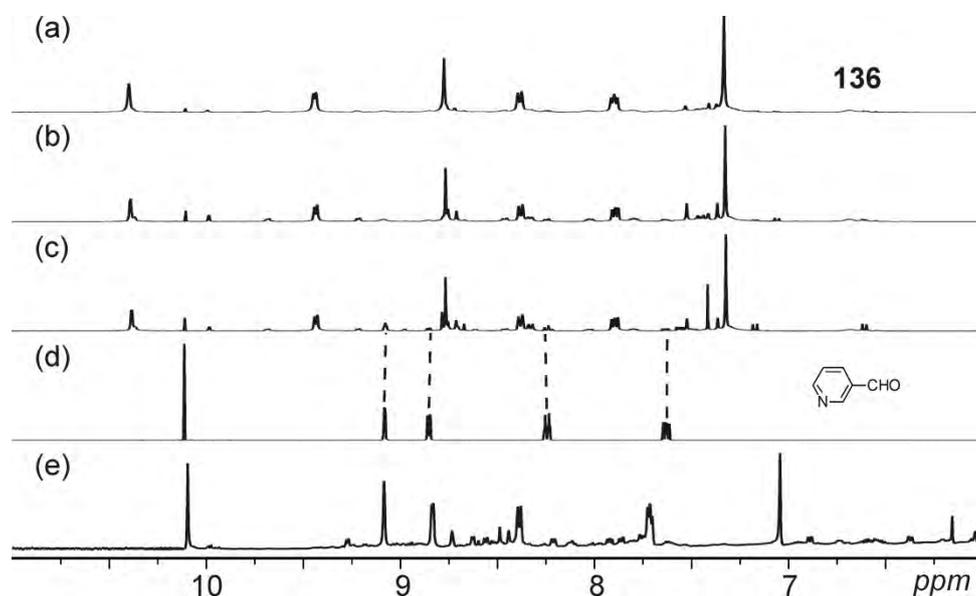
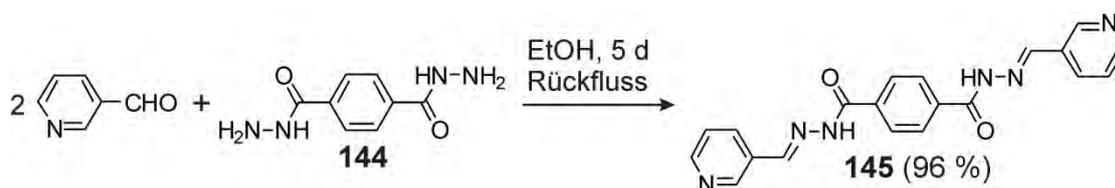


Abb. 5.11: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, 298 K, $\text{DMSO}-d_6$) von (a) **136**, (b) **136** nach 40 Tagen, (c) **136** ohne Trocknen, (d) 3-Pyridinaldehyd, und (e) **136** in D_2O .

Ein weiterer Beweis für die Beständigkeit von **136** ist in Abb. 5.11 gezeigt. Weder eine lange Wartezeit, noch die Prozedur ohne Trocknen-Vorgang nach dem Mischen der Edukte können das Produkt der 1:2-Mischung aus Pd(II) und **130** ernsthaft beeinflussen (Abb. 5.11b und c).

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

Lediglich ein Lösungsmittelwechsel zu Wasser kann das System komplett zerstören (Abb. 5.11e).



Schema 5.2: Synthese von Hydrazid **145** aus 3-Pyridinaldehyd und **144**.

Neben der Iminbildung stellt auch die Synthese von Hydraziden eine wichtige Kondensationsreaktion dar, die wegen ihrer Reversibilität ebenfalls sehr interessant für dynamisch-kombinatorische Chemie sein kann. In einer solchen Reaktion wurde Ligand **145** aus dem Baustein **144** und 3-Pyridinaldehyd synthetisiert. Wenn beide Edukte direkt gemischt werden, entsteht eine Mischung aus den Edukten und dem Produkt, wobei das Produkt den größeren Anteil aufweist (Abb. 5.12a-d). Der Grund dafür dürfte eine Gleichgewichtseinstellung in Lösung sein, da das erzeugte Wasser nicht aus dem System entfernt wird. Der Hydrazid-Ligand **145** verfügt über zwei Pyridin-Gruppen, die ähnlich ausgerichtet sind wie die beiden Pyridin-Gruppen in Ligand **130**. Deshalb ist zu erwarten, dass **145** mit Pd(II) Komplexe von dem M_3L_6 - und/oder M_4L_8 -Typ bilden kann. Nach dem gleichen Prinzip, das bei der Bildung des dynamisch-kombinatorischen Systems mit **136** angewendet wurde, wurde einer 1:1:2-Mischung aus Pd(II), **144** und 3-Pyridinaldehyd hergestellt. Dabei sollte zuerst **145** erzeugt werden und anschließend mit Pd(II) komplexieren. In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Mischung sind im Vergleich zu den Signalen von **145** kleine Verschiebungen aller Signale festzustellen (Abb. 5.12e). Außerdem werden die Signale breiter. Es wird vermutet, dass neben den erwünschten Komplexen ebenfalls andere oder aber unfertige Komplexe bzw. Komplexe mit den Edukten bilden, wobei deren Art durch die NMR-Ergebnisse allein nicht bestimmt werden kann.

Eine MS-Analyse liefert mehr Informationen über die Komplexbildung der 1:2-Mischung aus Pd(II) und **145** (Abb. 5.13). Der intensivste Peak bei m/z 373 stammt von dem protonierten Liganden **145**. Das Signal bei m/z 426 kann von mehreren Spezies hervorgerufen werden. Nach genauer Beobachtung des Isotopenmusters stellte sich heraus, dass $\text{Pd}@145_2$, $\text{Pd}_2@145_4$ und $\text{Pd}_4@145_8$ an dieser Stelle überlagern und diesen Peak bilden. Der Peak bei m/z 499 entspricht dagegen nur der Spezies $\text{Pd}_4@145_8$. Da $\text{Pd}@145_2$ und $\text{Pd}_2@145_4$ Fragmente eines dissoziierten Komplexes $\text{Pd}_4@145_8$ sein können, ist es möglich, dass der Komplex $\text{Pd}_4@145_8$ das einzige Produkt der Komplexbildung in dieser dynamisch-kombinatorischen Bibliothek

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

ist. Aber auch die Komplexbildung von Pd(II) mit Carbonyl-O und Imin-N könnte zum Pd@**145**₂ führen. Allerdings fehlt ein weiterer Beweis für die vollständige Aufklärung.

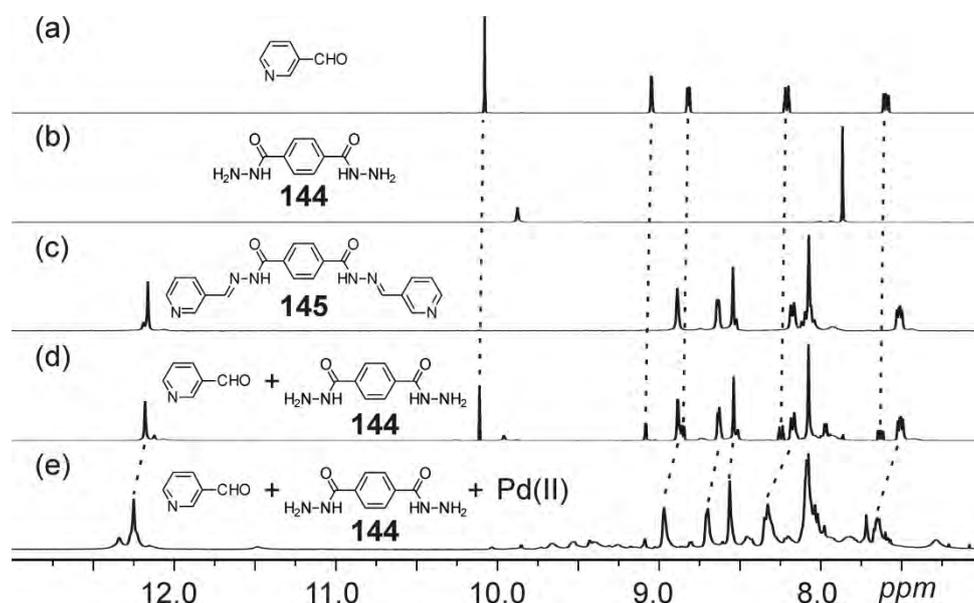


Abb. 5.12: Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, 298 K, DMSO-*d*₆) von (a) 3-Pyridinaldehyd, (b) **144**, (c) **145**, (d) einer 1:2-Mischung aus **144** und 3-Pyridinaldehyd, (e) einer 1:1:2-Mischung aus Pd(II), **144** und 3-Pyridinaldehyd.

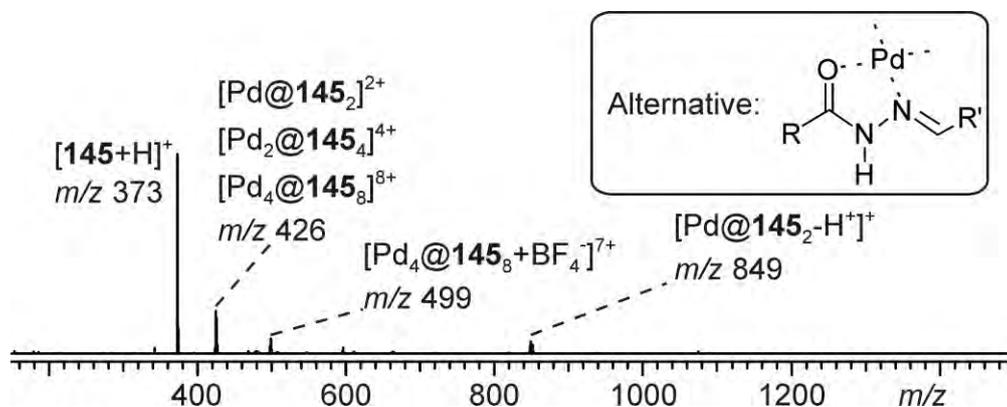


Abb. 5.13: ESI-FTICR-Massenspektrum einer 1:2-Mischung aus Pd(II) und **145**.

In diesem Kapitel wurde die Synthese einiger Imin-Liganden beschrieben und anschließend wurde ihre Komplexbildung mit Pd(II) untersucht. Der Ligand **130** bildet mit Pd(II) einen einzigen Komplex **136**. Durch die Zusammensetzung von Pd(II), *p*-Phenylendiamin und 3-Pyridinaldehyd im 1:1:2-Verhältnis wurde eine dynamisch-kombinatorische Bibliothek konstruiert, in der **136** sich mit hoher Selektivität und Effizienz ausbilden konnte. Unter dem gleichen Prinzip wurde eine 1:1:2-Mischung aus Pd(II), **144** und 3-Pyridinaldehyd bereitgestellt. Allerdings ist die Komplexbildung hierbei nicht sehr effizient.

5.2 Synthese potenzieller Liganden

Aufgrund der erfolgreich verlaufenden vorangegangenen Forschungen mit Imin-Liganden, wurde zunächst versucht, die Arbeiten fortzusetzen. Statt $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$, in dem alle vier Bindungsstellen von Pd(II) für Koordination mit Imin-Liganden so gut wie frei sind, wurde zunächst $(\text{dppp})\text{Pd}(\text{OTf})_2$ eingesetzt, was auch als „Stang-Ecke“ bekannt ist.^{74b} Dieser Pd-Komplex hat nur zwei senkrecht zueinander stehende freie Koordinationsstellen, womit ein solches $(\text{dppp})\text{Pd}^{2+}$ -Ion zwei weiteren Liganden an sich binden kann. Eine der typischen Strukturen von Produkten aus rechtwinkligen $(\text{dppp})\text{Pd}(\text{OTf})_2$ Komplexen und linearen bivalenten Liganden ist ein metallo-supramolekulares Quadrat. Weil die Imin-Liganden über zwei Pyridin-Einheiten verfügen, haben sie das Potenzial, mit $(\text{dppp})\text{Pd}(\text{OTf})_2$ eine solche geordnete Struktur zu bilden. Allerdings wird die Ausbildung einer oder einiger bestimmter Strukturen durch die dynamischen Imin-Bindungen erschwert. Deshalb konnten leider keine aussagekräftigen ^1H -NMR-Spektren aufgenommen werden. Die erhaltenen ^1H -NMR-Spektren sprechen für Produktmischungen, was auch durch die MS-Messungen bestätigt wurde. In den Massenspektren sind neben vielen unidentifizierbaren Peaks vor allem die Peaks von 1:1-, bzw. 1:2-Komplexen aus $(\text{dppp})\text{Pd}(\text{OTf})_2$ und Liganden zu beobachten. Lediglich das entsprechende Spektrum des Gemisches mit Liganden **133** weist viele Multikomponenten-Komplexe auf (Abb. 5.14). Aufgrund der Vielfältigkeit der Komplexe lässt sich vermuten, dass ein Gemisch aus verschiedenen Produkten oder ein Koordinationspolymer entstanden sind.

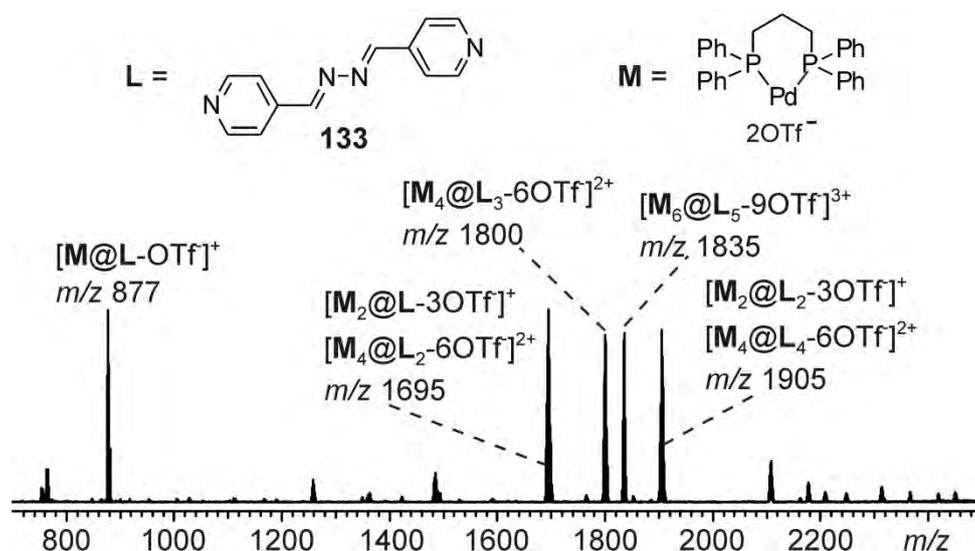
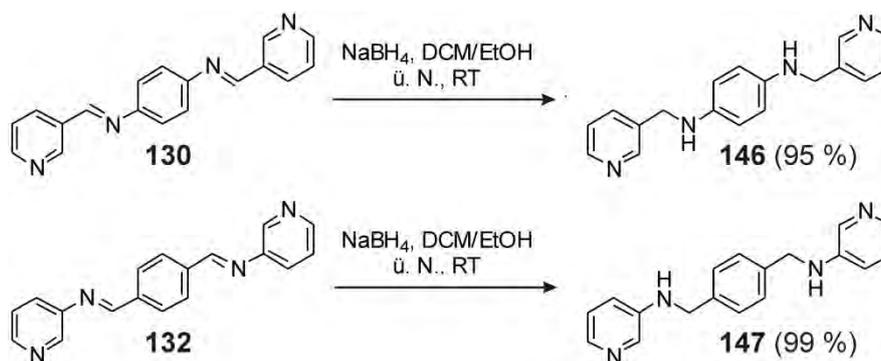


Abb. 5.14: ESI-FTICR-Massenspektrum einer 1:1-Mischung aus $(\text{dppp})\text{Pd}(\text{OTf})_2$ (M) und **133** (L).

5 Metallo-supramolekulare Komplexe



Schema 5.3: Synthesen von 146 und 147.

Mit verschiedenen Pyridinaldehyden asymmetrische Imin-Liganden herzustellen, ist zwar für die Konstruktion neuer Komplexe sehr interessant, aber aus synthetischer Sicht oft nicht sehr vielversprechend, weil die Imine durch Austauschprozesse ihre ursprüngliche Struktur verlieren können. Dies kann durch einfache Synthese-Experimente gezeigt werden, deren NMR-Analysen in Abb. 5.15 wiedergegeben werden. Anhand der NMR-Analyse scheinen die vermeintlichen Produkte aus Mischungen der symmetrischen Imine zu bestehen. Da keine neuen Signale aufgetreten sind, fehlt der Beweis für die Entstehung der erwünschten Produkte.

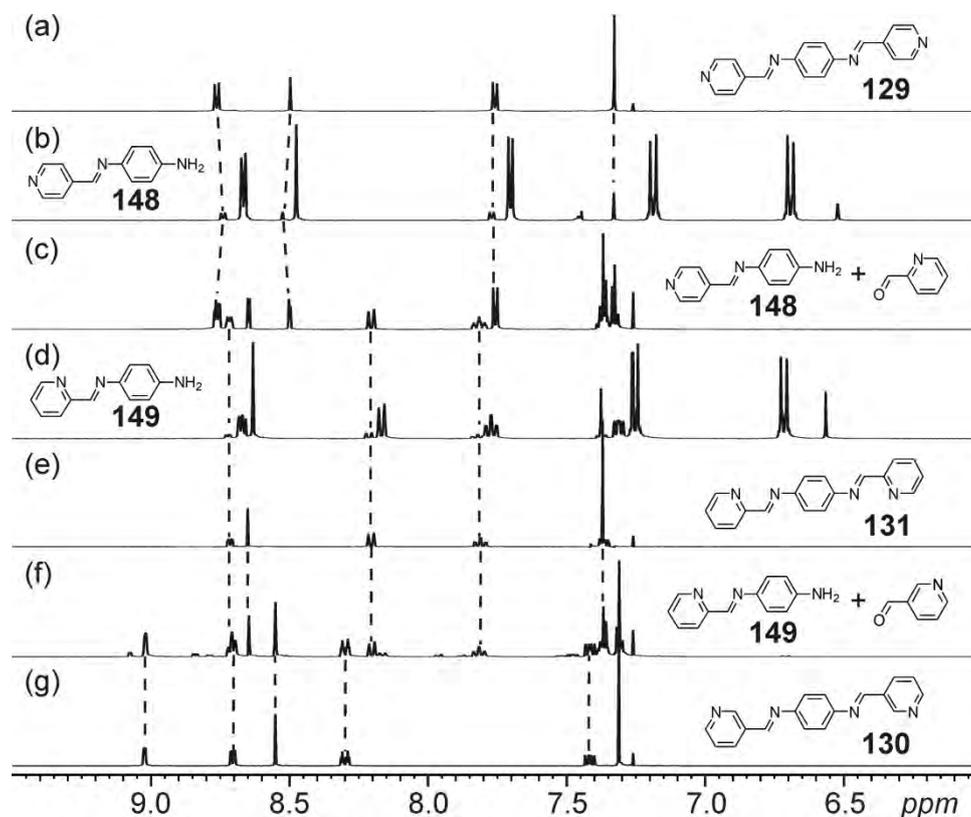
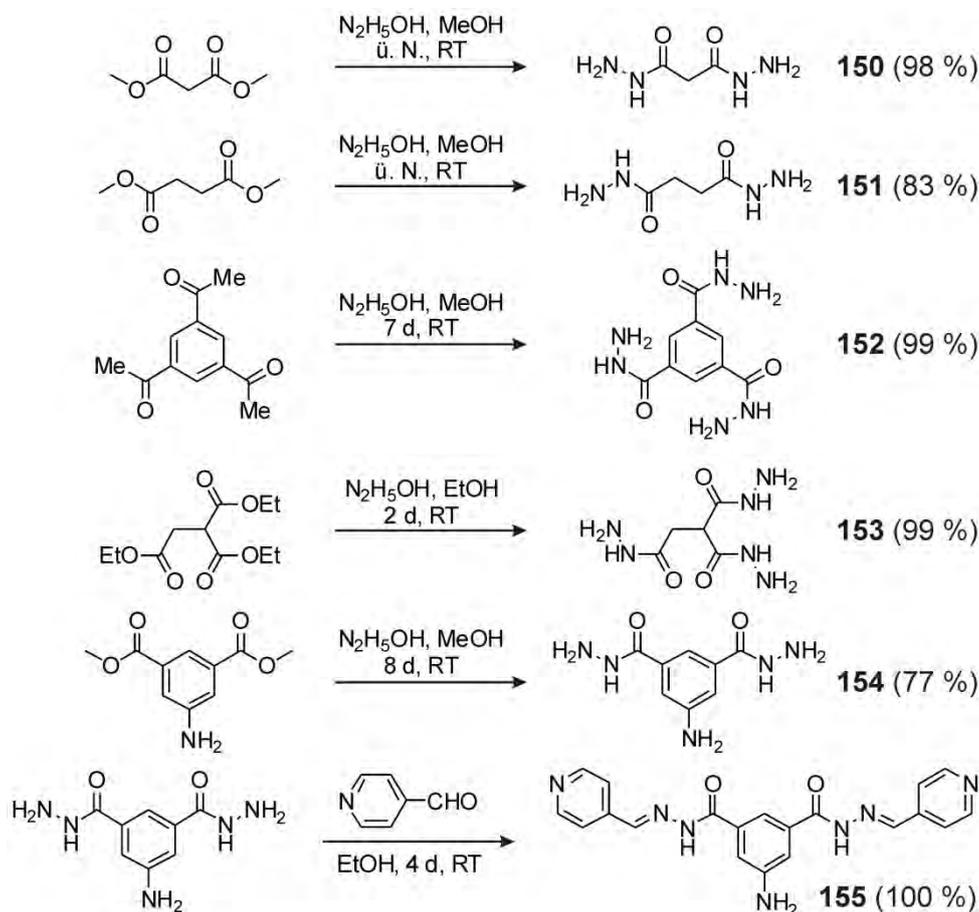


Abb. 5.15: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, 298 K, CDCl_3) von (a) 129, (e) 131, (g) 130 sowie der Rohspektren von (b) 148, (d) 149 bzw. den Kondensationen zwischen (c) 148 und 2-Pyridinaldehyd sowie (f) 149 und 3-Pyridinaldehyd.

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

Um derartige Austauschprozesse zu vermeiden, wurden die Imin-Bindungen durch NaBH_4 reduziert. Danach bleibt nur eine C-N-Einfachbindung, deren Bindung irreversibel ist. Damit können die während der Komplexierung gebildeten Strukturen stabilisiert werden. Zum Beispiel wandelten **130** und **132** nach der Reduktion in sekundäre Amine um (Schema 5.3).



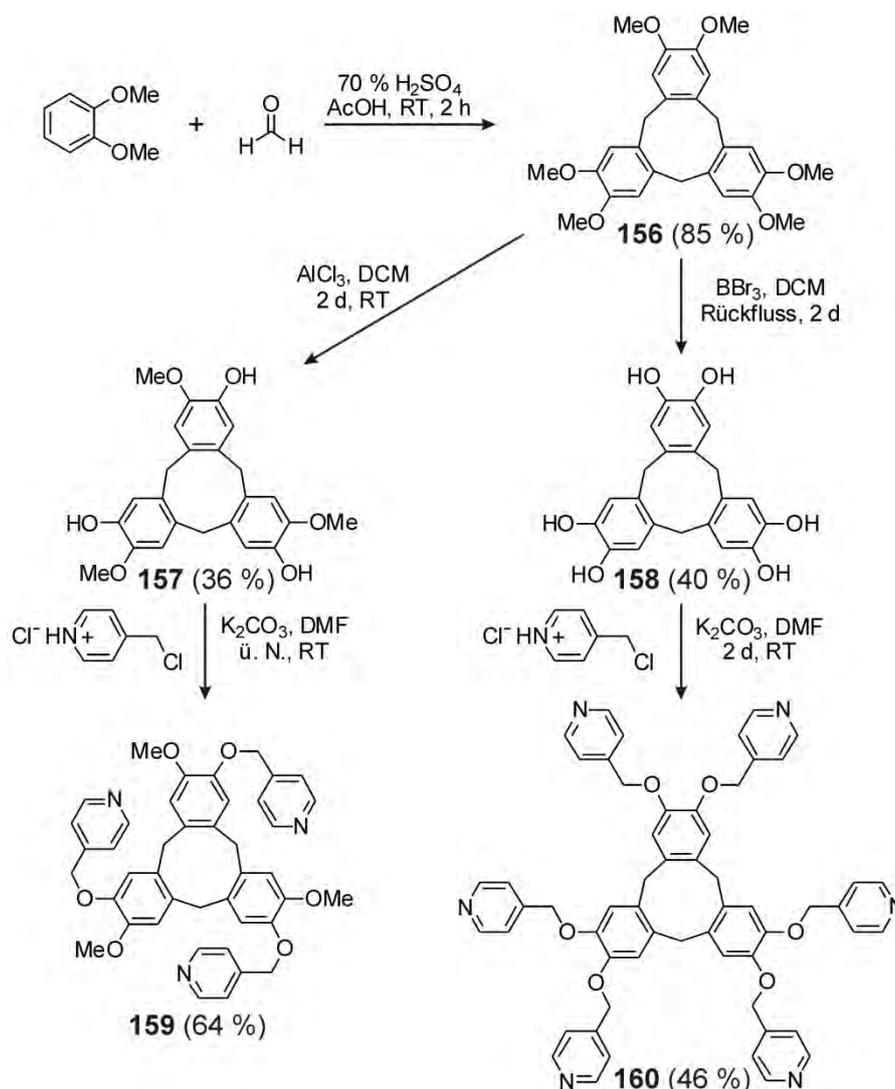
Schema 5.4: Synthesen von **150-155**.

Wie bereits zuvor erwähnt, kann die Hydrazid-Bildung eine Alternative für die Iminbildung darstellen. Der erste Schritt der Synthese von Hydrazid-Liganden erfolgt mittels Substitution der entsprechenden Methyl- oder Ethylester durch Hydrazin. Die Hydrazide **150-154** konnten mithilfe dieser Reaktion erfolgreich synthetisiert werden (Schema 5.4). Einerseits können diese dank ihrer nukleophilen NH_2 -Gruppe bereits als Liganden verwendet werden, andererseits kann ein Hydrazid aber auch durch Kondensationsreaktionen mit weiteren funktionellen Gruppen verknüpft werden. Ein interessantes Beispiel hierfür liefert die Synthese des Liganden **155** aus **154**. Obwohl **154** drei primäre Aminogruppen besitzt, können davon nur zwei Aminogruppen der Hydrazide weiter mit Pyridinaldehyd reagieren. Die Aminogruppe, die direkt am aromatischen Ring substituiert ist, ist offenbar wegen des Einflusses des elektronenarmen aromatischen Systems inaktiv. Eine Verlängerung der

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

Reaktionszeit und Erhöhung der Temperatur zeigten hierbei keinerlei Wirkung, um auch eine Reaktion an besagter Aminogruppe zu erhalten.

Nicht nur Imin- und Hydrazid-Liganden sind für die Bildung metallo-supramolekularer Komplexe interessant, auch die durch klassische Methoden synthetisierten Liganden sind nützlich. Dabei spielen auf Pyridin-Einheiten basierenden Liganden eine sehr wichtige Rolle, weil Pyridin mit zahlreichen Metallionen koordinieren kann und die räumliche Anordnung der Komplexe relativ einfach vorherzusagen ist. In dieser Hinsicht wurden einige multi-valente Pyridin-Liganden hergestellt.

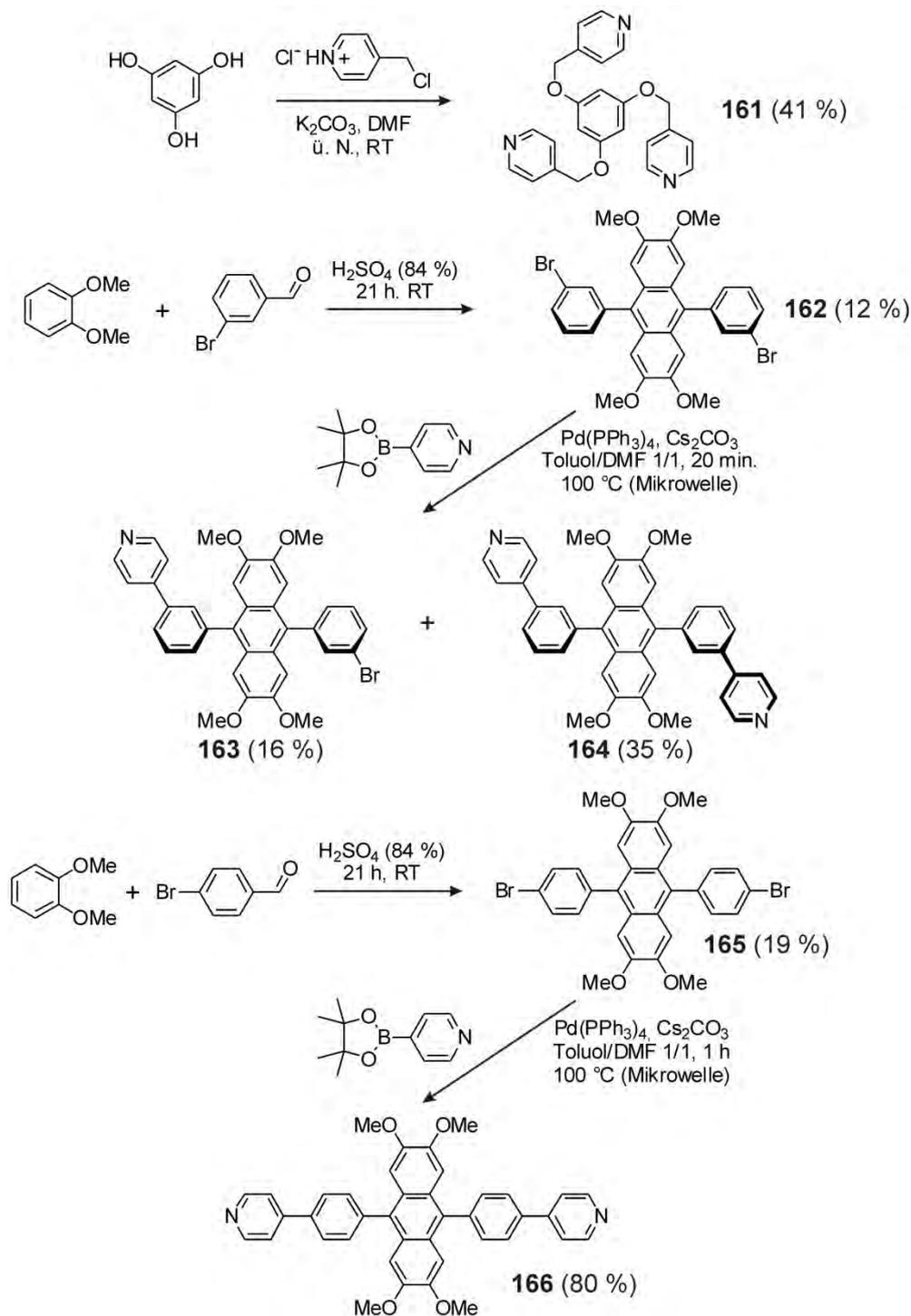


Schema 5.5: Synthese von **156-160**.

Es wurde zum Beispiel versucht Liganden auf der Basis von Cyclotrimeratrylen (**156**) herzustellen, welches ein schalenförmiges Molekül ist, das unter sauren Bedingungen durch die Kondensation von Veratrol und Formaldehyd synthetisiert werden kann. Mithilfe einer entsprechenden Lewis-Säure konnte entweder die Hälfte oder aber auch alle der sechs

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

Methylgruppen von **156** abgespalten werden (**157** und **158**, Schema 5.5). Daraus wurden die tri- bzw. hexavalenten Liganden **159** und **160** erhalten. Beide Liganden können im Prinzip unter bestimmten Bedingungen mit Metallionen käfigähnliche Komplexe bilden.



Schema 5.6: Synthese von **161-166**.

Ebenfalls mittels einer nukleophilen Substitution konnte ein kleiner trivalenter Ligand **161** hergestellt werden. Außerdem konnten die beiden Dibromide **162** und **165** durch Friedel-

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

Crafts-Acylierung sowie eine anschließende Oxidation erhalten werden. Sie beinhalten jeweils eine Anthracen-Einheit, die spezifische photochemische Eigenschaften besitzt und ein interessantes Spektrum an neuen Eigenschaften in einen möglichen Komplex einbringen könnte. Nach einer Suzuki-Kopplung unter Anwendung der Mikrowellentechnik wurden die Liganden **163** und **164** isoliert, wobei es sich bei **163** um ein unvollständiges Nebenprodukt der Reaktion zu **164** handelt. Als einziges Produkt der Kopplungsreaktion von **165** wurde Ligand **166** erhalten. Allerdings sind die Ausbeuten für die Liganden **164** und **166** nicht sehr hoch, denn die Oxidation von Anthracen durch Luftsauerstoff ist besonders während der Säulenchromatographie unter großem Aufwand unvermeidbar.

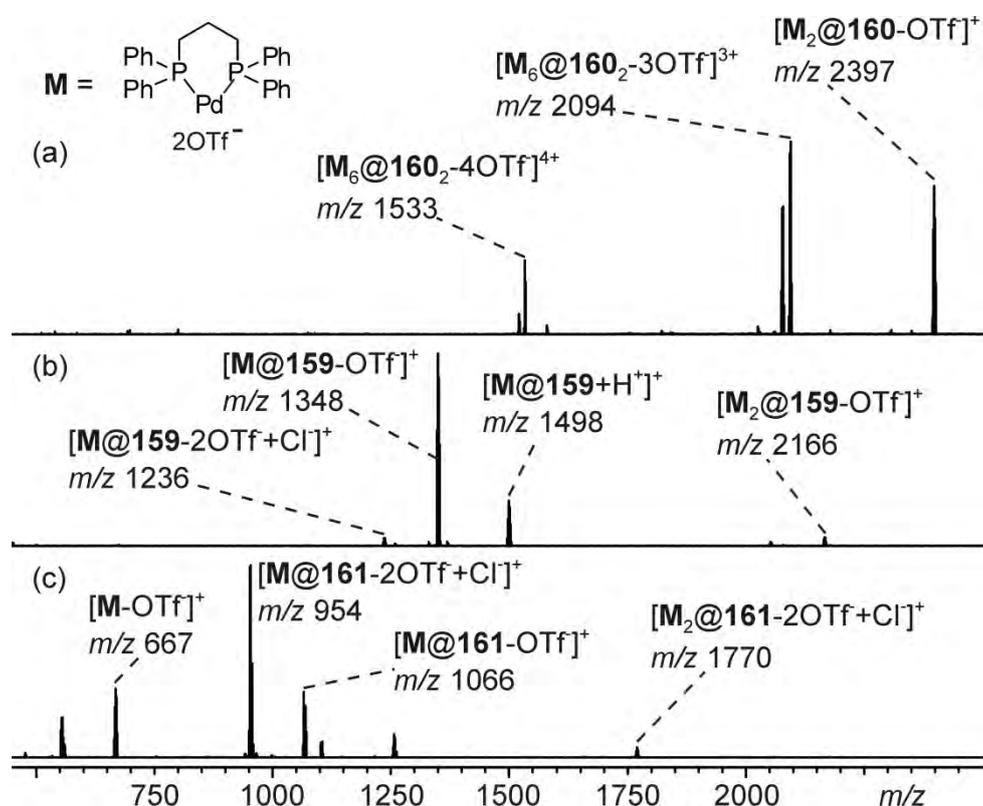
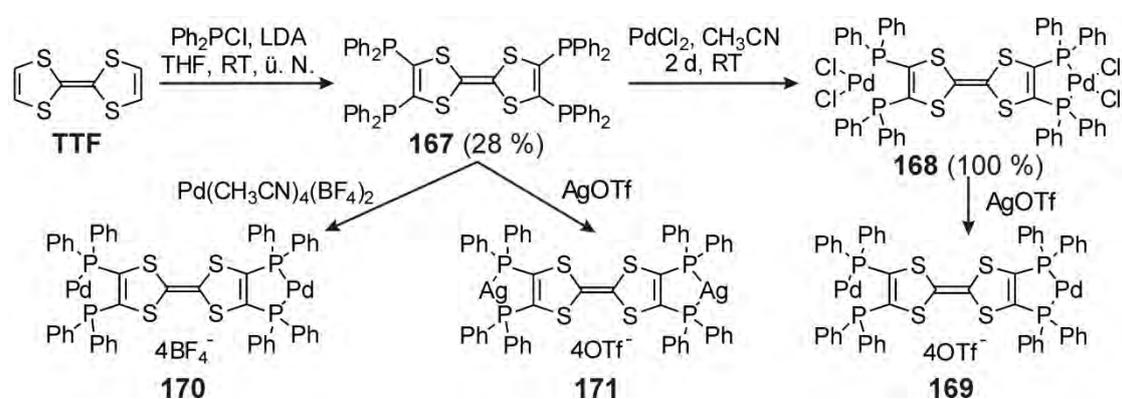


Abb. 5.16: ESI-FTICR-Massenspektren (a) einer 3:1-Mischung aus $(dppp)Pd(OTf)_2$ (**M**) und **160**, (b) einer 3:2-Mischung aus **M** und **159**, (c) einer 3:2-Mischung aus **M** und **161**.

Bei den Versuchen, Komplexe aus $(dppp)Pd(OTf)_2$ und **159-161** zu bilden, waren die NMR-Spektren der Komplexe aufgrund der Verbreiterung nicht aussagekräftig. In den entsprechenden Massenspektren konnten jedoch Spezies gefunden werden, die für erfolgreiche Komplexbildungen sprechen (Abb. 5.16). Mithilfe von sechs $(dppp)Pd(OTf)_2$ können zwei **160** zusammengehalten werden, wodurch sich eine Kapsel bildet, was im Massenspektrum durch die Peaks bei m/z 1533 und 2094 belegt werden kann. Aber auch ein 2:1-Komplex (m/z 2397) kann identifiziert werden. Neben Fragmentierung und

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

unvollständiger Komplexierung kommt für das Auftreten dieser Spezies auch die Koordination des Eckenmoleküls mit Pyridin-Einheiten vom gleichen **160** in Frage. Ein ähnliches Experiment mit **159** zeigt überwiegend 1:1-Komplexe und keine Spur des erwünschten kapselförmigen 3:2-Komplex kann gefunden werden, obwohl beide Komponenten in diesem Verhältnis eingesetzt wurden. Dies liegt vermutlich an der im Vergleich zu **160** schwächeren Präorganisation von **159**. Die gleiche Situation ist auch bei Komplexierungsversuchen mit **161** aufgetreten. Die dabei entdeckten Cl-Atome könnten von einer Verunreinigung des Liganden stammen, die bei der Synthese entsteht und während der Isolation des Produkts nicht abgetrennt werden kann.



Schema 5.7: Synthesen von **167-171**.

Des Weiteren wurden Experimente mit Liganden auf der Basis des Tetrathiafulvalens (TTF) durchgeführt, welches ein guter Elektronen-Donor ist, der in zwei Zuständen reversibel oxidiert bzw. reduziert werden kann. Deswegen wird TTF häufig als redoxaktive Einheit in der supramolekularen Chemie verwendet.¹⁷² Aus diesem Grund ist es sehr interessant, TTF zu modifizieren und es somit in die Koordinationschemie einzuführen. Mithilfe von LDA können alle H-Atome des TTFs durch PPh_2 -Gruppe ersetzt werden. Das vierfach substituierte TTF (**167**) kann mit PdCl_2 komplexieren und der dabei entstehende Komplex (**168**) sollte anschließend durch Ionenaustausch zum entsprechenden Tetratriflat-Salz (**169**) umgewandelt werden. Dies verlief jedoch aufgrund der Schwerlöslichkeit von **168** so langsam, dass auch nach 10 Tagen kaum ein Cl-Verlust festzustellen ist. Die Reaktionen zwischen **167** und Pd(II) bzw. Ag(I), wobei **170** und **171** entstehen sollen, führen zu unerwarteter Polymerbildung. Nicht nur ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden breiter, sondern auch die Massenspektren weisen Signale verschiedener Polymer-Fragmente auf. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 5.17 gezeigt.

5 Metallo-supramolekulare Komplexe

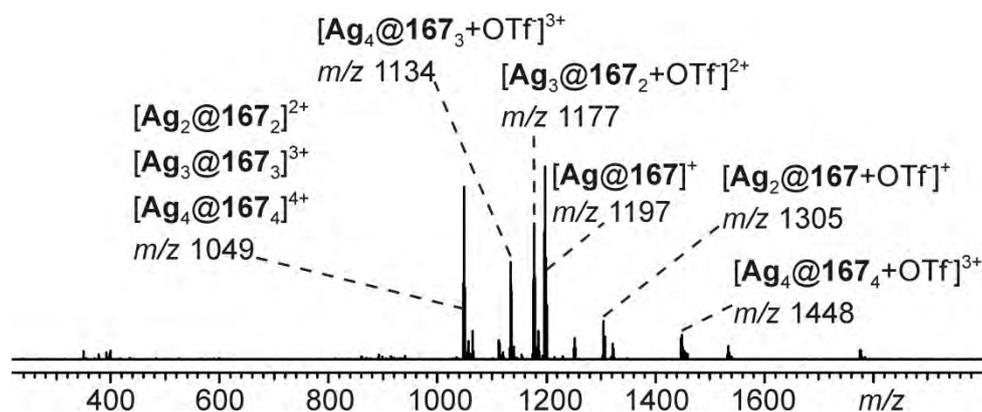


Abb. 5.17: ESI-FTICR-Massenspektrum von **171**.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass diverse Liganden für die Bildung metallo-supramolekularer Komplexe synthetisiert werden konnten. Die Herstellung von Imin- und Hydrazid-Liganden (**150-155**) erfolgte durch reversible Kondensationsreaktionen. Wenn die C-N-Doppelbindungen anschließend reduziert werden, wird der Prozess irreversibel und die Liganden können ihre Struktur behalten (**146** und **147**). Des Weiteren wurden drei multivalente (**159-161**), zwei Anthracen-haltige bivalente Liganden (**164** und **166**) sowie ein TTF-Ligand (**167**) als Bausteine für molekulare Käfige synthetisiert. Die Experimente, aus den verschiedenen Liganden wohldefinierte Komplexe zu bilden, blieben jedoch leider erfolglos. Es wurde lediglich Gemische aus unterschiedlichen Komplexen bzw. Fragmenten dieser beobachtet.

6 Massenspektrometrische Charakterisierung von PDI-Komplexen

Perylentetracarbonsäurediimide (PDIs) finden als Farbstoffklasse aufgrund ihrer ausgezeichneten Thermo- und Photostabilität, ihrer hohen Lumineszenz-Effizienz sowie ihrer optoelektronischen Eigenschaften häufig Anwendung im Bereich photonischer Materialien.¹⁷³ Weiterhin sind PDIs literaturbekannte gute Elektronenakzeptoren,¹⁷⁴ weshalb PDIs als Fluorophore, die auf photoinduziertem Elektronentransfer basieren, sehr gut geeignet sein sollten. Im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Li wurden verschiedene PDI-Komplexe, die spezifische Fluoreszenz-Eigenschaften besitzen, massenspektrometrisch untersucht.

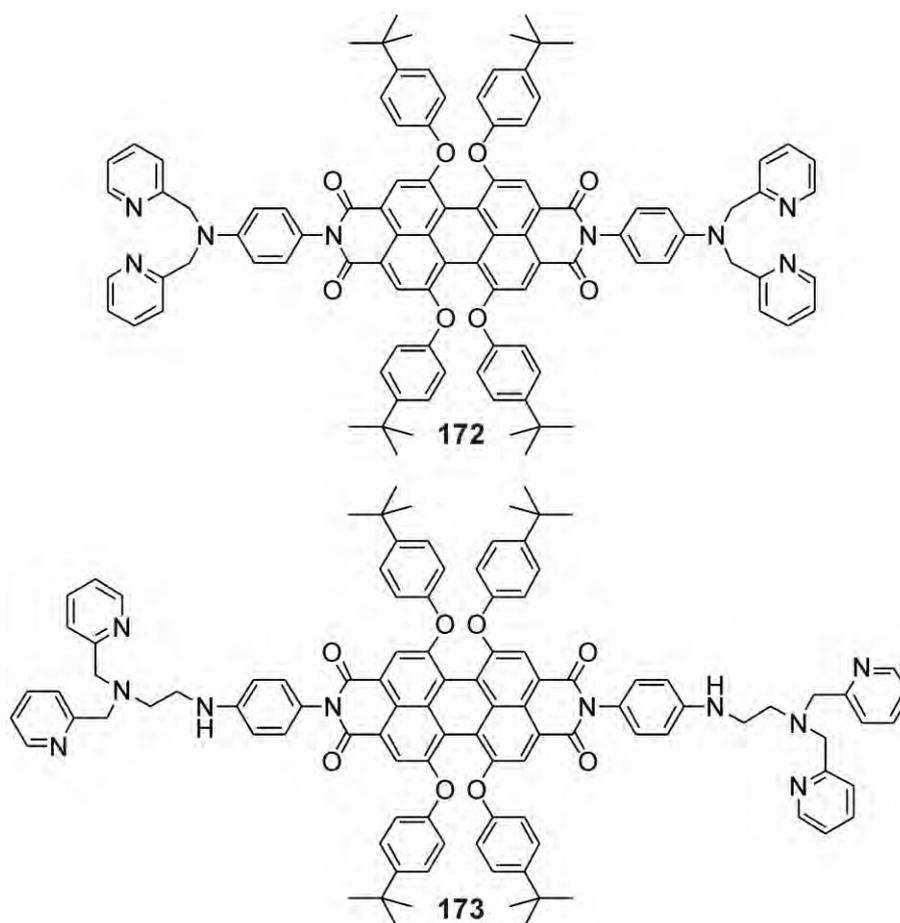


Abb. 6.1: Schematische Darstellung von **172** und **173**.

Beide im Rahmen dieser Forschung verwendeten PDIs (**172** und **173**) wurden freundlicherweise von Prof. Li's Arbeitsgruppe bereitgestellt. Vier verschiedene Metallionen (Ni^{II} , Zn^{II} , Cu^{II} und Fe^{III}) wurden für die Komplexbildung mit **172** und **173** verwendet.

6 Massenspektrometrische Charakterisierung von PDI-Komplexen

Eine Lösung von **172** in Methanol wurde als die Referenz für die Messungen der Komplexe ausgewählt, weil das entsprechende Massenspektrum deutlich beweisen kann, dass **172** zum einen die erwartete Zusammensetzung besitzt und zum anderen bis zu zwei Protonen aufnehmen kann (Abb. 6.2). Unter extremen Bedingungen kann während eines IRMPD-MS/MS-Experimentes eine 2-Picolyl-Gruppe abgespalten werden.

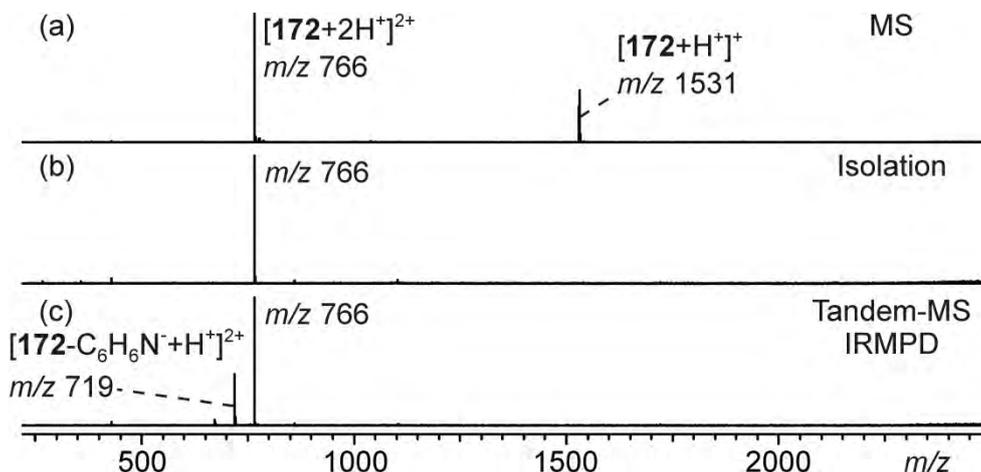


Abb. 6.2: ESI-FTICR-Massenspektrum von (a) **172** in Methanol, und Tandem-Massenspektren von (b) der Isolation des Peaks bei m/z 766 sowie (c) der Fragmentierung durch IRMPD.

Die Komplexbildung von **172** und $Ni(OAc)_2$ ist abhängig vom Verhältnis, in dem beide Komponenten eingesetzt wurden. Bei einem 1:1-Verhältnis bilden sich sowohl 1:1- als auch 1:2-Komplexe von **172** und Ni(II) aus. Dagegen werden ausschließlich nur 1:2-Komplexe gebildet (Abb. 6.3). In einem 1:2-Komplex sollte jeweils nur ein Ni-Ion an einer der beiden Di-(2-picolyl)-amin-Gruppe (DPA) von **172** gebunden sein.

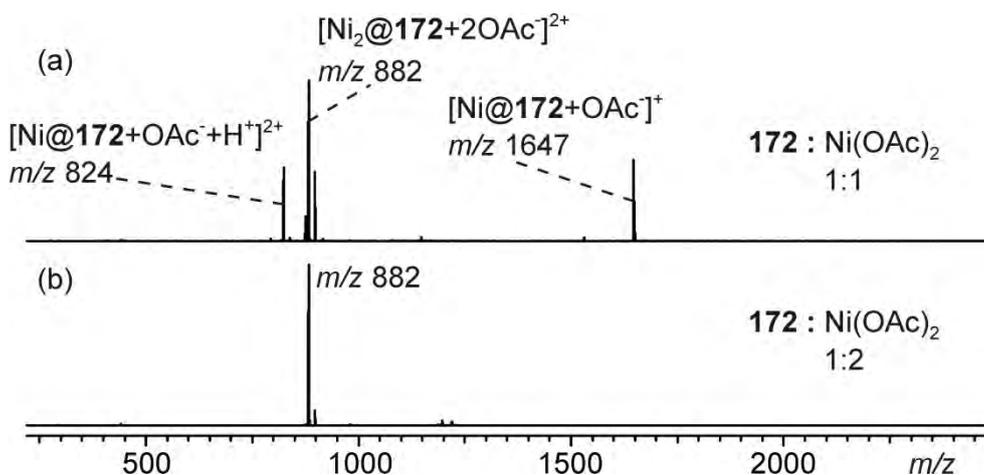


Abb. 6.3: ESI-FTICR-Massenspektren (a) einer 1:1-Mischung sowie (b) einer 1:2-Mischung aus **172** und $Ni(OAc)_2$.

6 Massenspektrometrische Charakterisierung von PDI-Komplexen

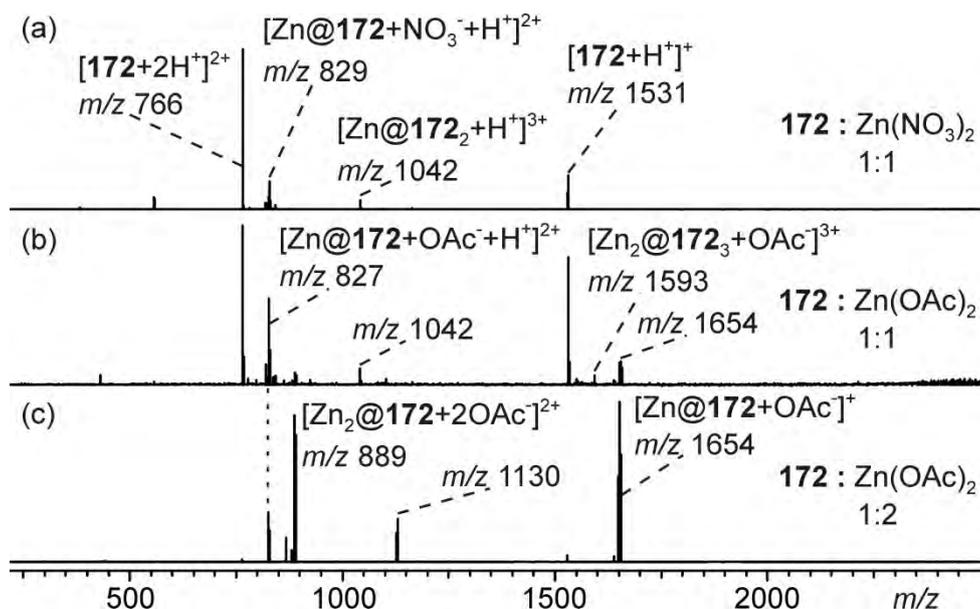


Abb. 6.4: ESI-FTICR-Massenspektren (a) einer 1:1-Mischung aus **172** und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (b) einer 1:1-Mischung aus **172** und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, (c) einer 1:2-Mischung aus **172** und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

Anhand der Ergebnisse weiterer Experimente kann eine niedrigere Affinität von **172** zu $\text{Zn}(\text{II})$ im Vergleich zu $\text{Ni}(\text{II})$ festgestellt werden (Abb. 6.4). In einer 1:2-Mischung wurde ein großer Teil der Produkte im Massenspektrum als 1:1-Komplex beobachtet. Es wurde kein Einfluss des Gegenions festgestellt, sodass sich die Komplexe von Nitrat und Acetat nur in sehr geringem Maße unterscheiden und keine großen Änderungen in Massenspektren zu beobachten sind. Interessanterweise tritt im Massenspektrum der 1:2-Mischung aus **172** und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ein Peak bei m/z 1130 auf, der detaillierter untersucht werden muss.

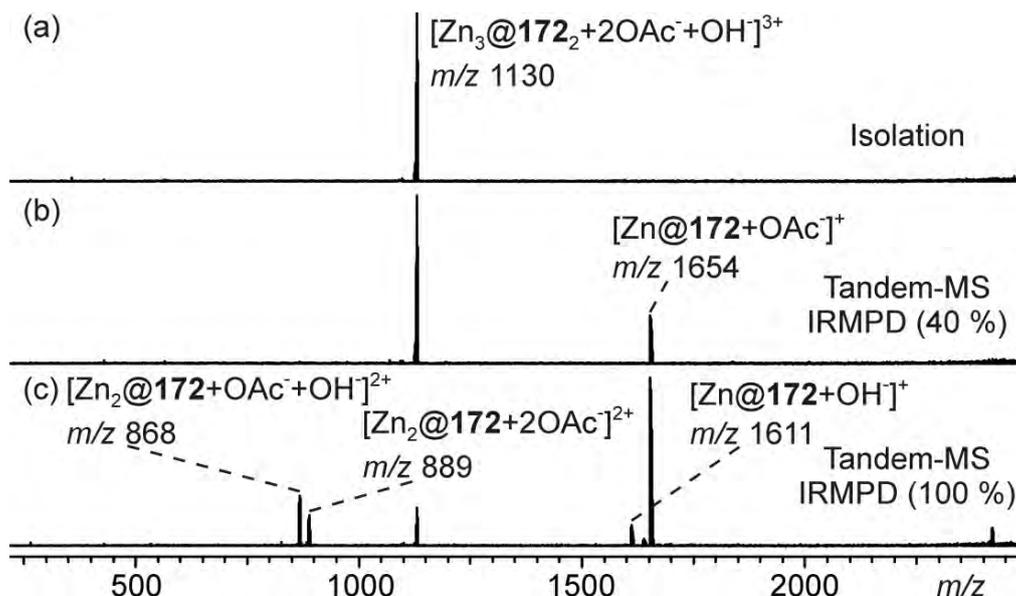


Abb. 6.5: Tandem-Massenspektren des Peaks bei m/z 1130.

6 Massenspektrometrische Charakterisierung von PDI-Komplexen

Durch eine tandem-massenspektrometrische Untersuchung konnte der Peak bei m/z 1130 letztendlich als 2:3-Komplex von **172** und Zn(II) identifiziert werden (Abb. 6.5). Die Fragmentierungen des zuvor isolierten Peaks unterstützen diese Struktur, denn aus der Addition der Peaks bei m/z 868 und 1654 bzw. 889 und 1611 resultiert genau den Peak bei m/z 1130. Dies weist darauf hin, dass ebenfalls kleine Oligomere entstehen können.

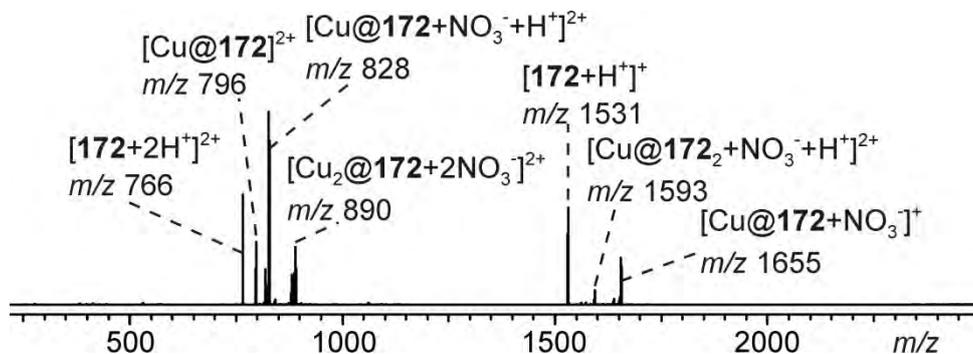


Abb. 6.6: ESI-FTICR-Massenspektrum einer 1:1-Mischung aus **172** und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Ähnlich wie mit Zn(II) koordiniert **172** auch mit Cu(II) nicht zu klar definierten Strukturen (Abb. 6.6). Dies verursachte ein sehr kompliziertes Massenspektrum. Hier wurde zum Beispiel ebenfalls ein 2:1-Komplex bei m/z 1593 beobachtet.

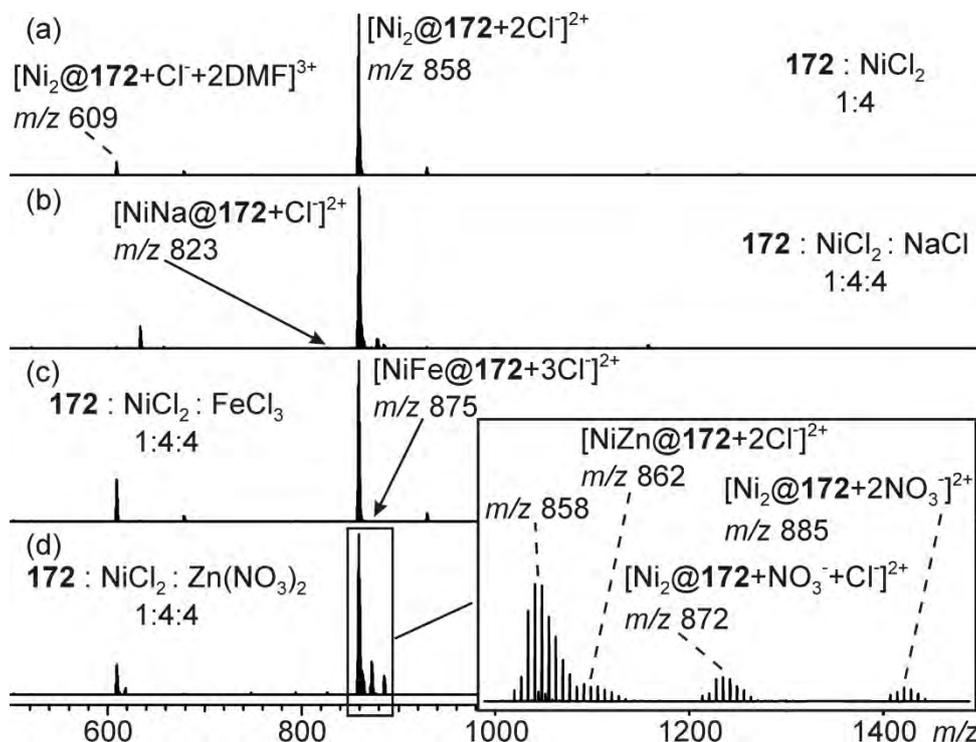


Abb. 6.7: ESI-FTICR-Massenspektren (a) einer 1:4-Mischung aus **172** und NiCl_2 , (b) einer 1:4:4-Mischung aus **172**, NiCl_2 und NaCl , (c) einer 1:4:4-Mischung aus **172**, NiCl_2 und FeCl_3 , (d) einer 1:4:4-Mischung aus **172**, NiCl_2 und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

6 Massenspektrometrische Charakterisierung von PDI-Komplexen

Werden die Ergebnisse der oben gezeigten Massenspektren (Abb. 6.2-6.6) zusammengefasst, hat offenbar Ni(II) die höchste Affinität zu **172**. Die Resultate der im Rahmen weiterer Experimente durchgeführten Fluoreszenz-Analysen konnten diese Tendenz bestätigen.¹⁷⁵ Daraufhin wurde eine Reihe von Konkurrenzexperimenten durchgeführt, um direkte Vergleiche zwischen Ni(II) und anderen Metallionen zu ermöglichen.

In der 1:4-Mischung aus **172** und NiCl₂ und der 1:4:4-Mischung aus **172**, NiCl₂ und NaCl lässt sich jeweils nur ein 1:2-Komplex von **172** und Ni(II) finden (Abb. 6.7a-b). Dies ist zu erwarten, weil die Metallionen im Überschuss vorhanden sind und die somit eine komplette Besetzung aller Koordinationsstellen des Liganden erfolgt. Die Anwesenheit der Na(I)-Ionen zeigt keine Wirkung auf den Bildungsprozess dieser Komplexe. Die Suche nach binären Komplexen wie dem bei *m/z* 823 erwarteten Komplex war vergeblich. Dies liegt daran, dass Na-Ionen mit **172** keine stabilen Komplexe bilden können und damit sehr leicht von den Ni(II)-Ionen verdrängt werden. Auch die Anwesenheit von Fe(III) kann die Produktbildung nicht wesentlich beeinflussen (Abb. 6.7c); von binären Komplexen mit Ni(II) und Fe(III) fehlt jede Spur. Lediglich in der 1:4:4-Mischung aus **172**, NiCl₂ und Zn(NO₃)₂ kann ein binärer Komplex in niedriger Intensität detektiert werden (Abb. 6.7d). Die obengenannten Ergebnisse liefern einen eindeutigen Beweis für die hohe Selektivität von **172** zu Ni(II) gegenüber anderen Metallionen. Es ist zwar bekannt, dass DPA ein sehr geeigneter Ligand für die Komplexierung von Ni(II), Cu(II) und Zn(II) ist,¹⁷⁶ aber eine derartige Favorisierung von Ni(II)-Ionen wurde bisher noch nicht berichtet. Als Grund dafür lassen sich vermutlich die unterschiedlichen Arten der Komplexierung heranziehen. In einem Komplex von DPA und Zn(II) sollte das Anilin-Stickstoff-Atom nicht an der Koordination zum Zn(II) beteiligt sein.¹⁷⁷ Dagegen koordiniert der Anilin-Stickstoff neben den Pyridin-Stickstoffen ohne weiteres an Ni(II),¹⁷⁷⁻¹⁷⁸ weswegen der Komplex mit Ni(II) stabiler als der mit Zn(II) ist. Dies stimmt mit dem Ergebnis der Fluoreszenz-Analyse überein.

Bei der Erweiterung des Chelat-Systems der Di-(2-picolyl)-amin-Gruppe (DPA) wird eine Ethylenamin-Brücke zwischen dem Amin des DPAs und der Phenylgruppe eingebaut und der Ligand wird in ein Derivat des *N*-Ethyldipicolylaminanilins (EDPA) umgewandelt. Damit nimmt ein weiteres Stickstoffatom am Koordinationsprozess teil. Diese Konstruktion ist in der Lage, verschiedene Metallionen zu komplexieren.¹⁷⁹

Die MS-Messung der Methanol-Lösung von **173** bestätigt die angebliche Zusammensetzung des Moleküls durch die gefundenen Peaks (Abb. 6.8a). Werden **173** und Ni(OAc)₂ in einem

6 Massenspektrometrische Charakterisierung von PDI-Komplexen

1:2-Verhältnis zusammengemischt, wird wie im Fall von **172** ein 1:2-Komplex erhalten (Abb. 6.8b).

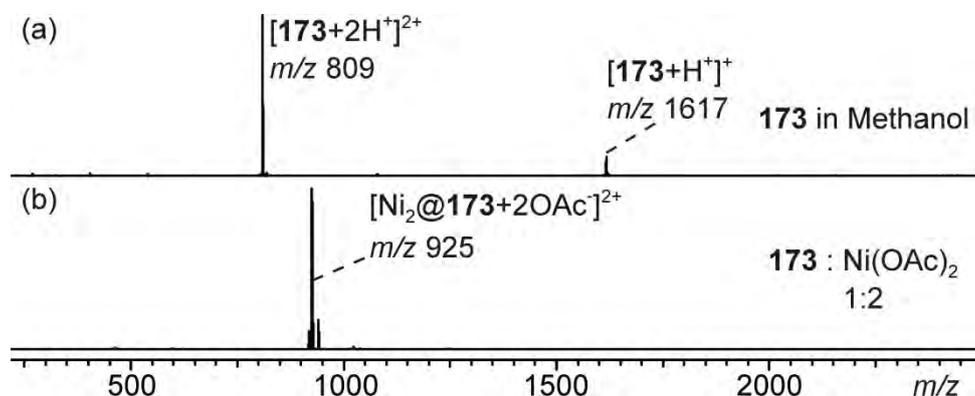


Abb. 6.8: ESI-FTICR-Massenspektren von (a) **173** in Methanol, sowie (b) einer 1:2-Mischung aus **173** und $Ni(OAc)_2$.

Im Massenspektrum einer 1:2-Lösung von **173** und $Zn(II)$ ergeben sich nur Signale einer einzigen Spezies, die einem 1:2-Komplex entspricht (Abb. 6.9b). Die 1:1-Lösung der entsprechenden Komponenten scheint allerdings ein Gemisch aus protoniertem **173**, 1:1- und 1:2-Komplexen zu sein.

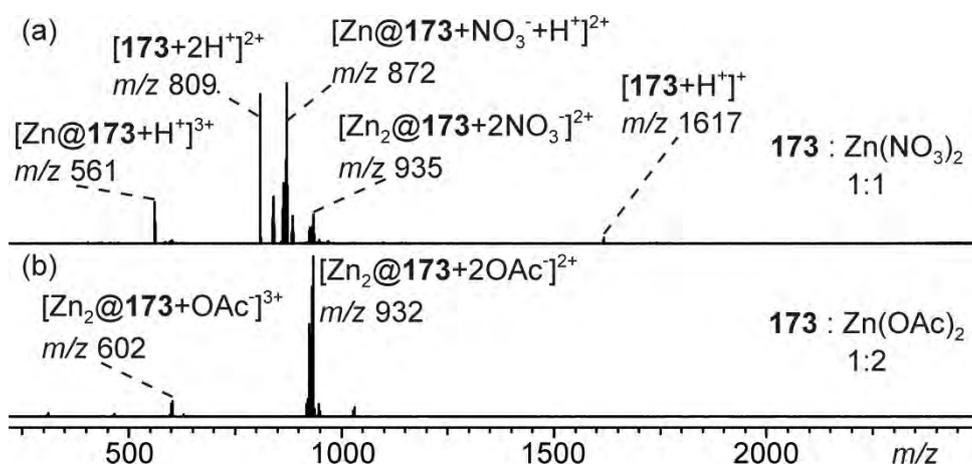


Abb. 6.9: ESI-FTICR-Massenspektren (a) einer 1:1-Mischung aus **173** und $Zn(NO_3)_2$, sowie (b) einer 1:2-Mischung aus **173** und $Zn(OAc)_2$.

Die Komplexierung von **173** und $Cu(II)$ verlief relativ gut, da 1:2-Komplex in verschiedenen Zuständen (Ladungen, Gegenionen) als Hauptprodukt auftreten. Lediglich ein kleiner Peak kann einem 1:1-Komplex zugeordnet werden.

6 Massenspektrometrische Charakterisierung von PDI-Komplexen

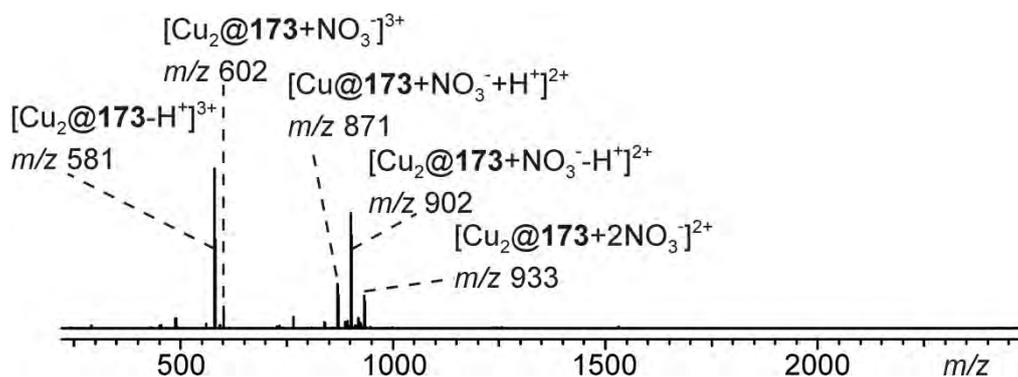


Abb. 6.10: ESI-FTICR-Massenspektren einer 1:2-Mischung aus **173** und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Laut Fluoreszenz-Analysen weist **173** die höchste Affinität zu Fe(III)-Ionen auf. Im entsprechenden Massenspektrum einer 1:2-Mischung aus **173** und FeCl_3 wurde nur ein einziger Peak beobachtet, wobei es sich um eine Spezies handelt, in der die Ladungen der Fe(III)-Ionen teilweise durch ein Oxidation (O^{2-}) und zwei Chlorid-Ionen (Cl^-) ausgeglichen wird. Das Oxidation sollte dabei aus dem Wasser, welches im FeCl_3 -Salz vorhanden ist, stammen. Der Grund dieser Oxidbildung ist aber noch unklar.

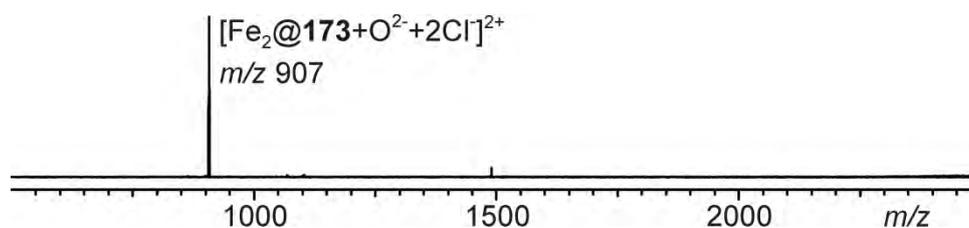


Abb. 6.11: ESI-FTICR-Massenspektrum einer 1:2-Mischung aus **173** und FeCl_3 .

Anhand der im Rahmen weiterer Experimente durchgeführten Fluoreszenz-Analyse konnte eine höhere Affinität von **173** zu Fe(III) gegenüber Zn(II) festgestellt werden,¹⁷⁵ was eigentlich nicht zu erwarten ist, da in der Literatur die höchste Affinität von DPA zu Zn(II) mehrfach berichtet wurde.^{179a-c} Dies kann auf der gleichen Grundlage wie die hohe Selektivität von **172** zu Ni(II) erklärt werden. Der Anilin-Stickstoff kann in diesem Fall nicht mit Zn(II) koordinieren, aber mit Fe(III) tritt eine Koordination auf, sodass der Fe(III)-Komplex stabiler sein sollte. Die NMR-Ergebnisse haben diese Vermutung unterstützt.

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der MS-Messungen von verschiedenen PDI-Metall-Komplexen präsentiert. Zum einen konnten die Komplexbildung von **172** oder **173** mit verschiedenen Metallionen bestätigt werden, zum anderen wurden Konkurrenzexperimente durchgeführt, um die hohe Selektivität von **172** zu Ni(II) zu bekräftigen.

7 Summary/Zusammenfassung

7.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Studien durchgeführt, die einen Beitrag zum Verständnis und zur Optimierung der supramolekularen Synthese leisten. Hierbei wurden die beiden hochgradig selektiven und effektiven Konzepte der integrativen Selbstsortierung und der dynamisch-kombinatorischen Chemie untersucht, da diese potenziell zu einer perfekten supramolekularen Synthese führen können.

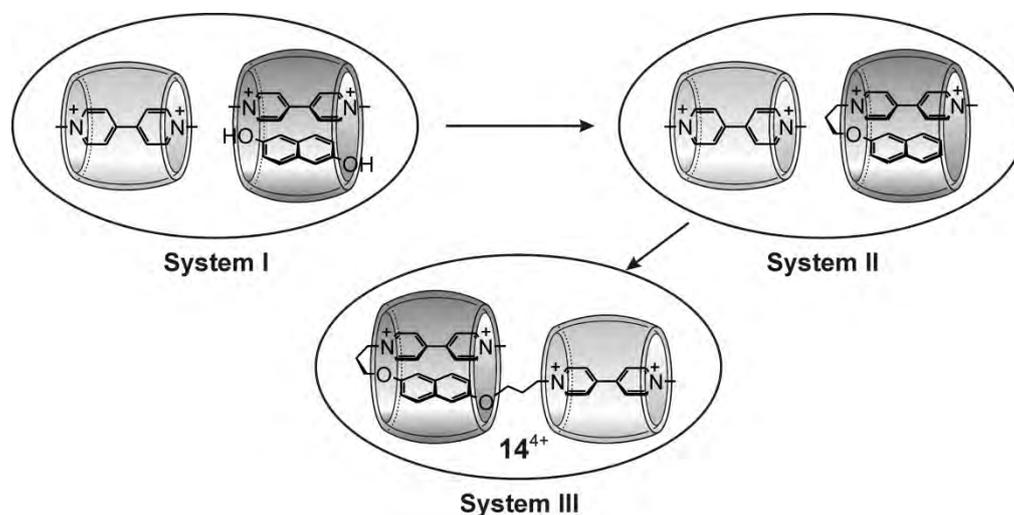


Abb. 7.1: Schematische Darstellung drei Selbstsortierungssysteme.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde zunächst Selbstsortierungs-Phänomen in einem Gemisch von MV^{2+} , DHN , $\text{CB}[7]$ und $\text{CB}[8]$ beobachtet, wobei beide Komplexe MV^{2+} enthalten. Ein zweites Selbstsortierungssystem basiert auf dem Gast $\mathbf{1}^{2+}$, der durch Verknüpfung von MV^{2+} mit einem Naphthalin über einen kovalenten Linker entsteht. Obwohl beide CBs den Gast $\mathbf{1}^{2+}$ vor MV^{2+} bevorzugen, tritt Selbstsortierung in einer äquimolaren Mischung aller vier Komponenten auf. Deshalb ist das System aus MV^{2+} , $\mathbf{1}^{2+}$, $\text{CB}[7]$ und $\text{CB}[8]$ eines der wenigen Beispiele des Typs II der sozialen Selbstsortierung. Beide Komplexe aus diesem System konnten durch die integrative Selbstsortierungs-Strategie zu einem Komplex ($\mathbf{14}^{4+}$) umgewandelt werden, in dem sich $\text{CB}[7]$ und $\text{CB}[8]$ positionsspezifisch vereinen ließen (Abb. 7.1). Dabei wurden zwei orthogonale Bindungsmotive (MV^{2+} und $\mathbf{1}^{2+}$) in eine Komponente (Gastmolekül von $\mathbf{14}^{4+}$) kombiniert. Ein derartiger Selbstsortierungsprozess weist hohe Selektivität und Effizienz bei der Synthese von Hetero[3]pseudorotaxan $\mathbf{14}^{4+}$ auf. Diese Selbst-

sortierungssysteme sind besonders, weil beide Bindungsmotive Viologen-Einheit enthalten und eine Naphthalin-Einheit das Unterscheiden der unterschiedlichen Größe der beiden CB-Kavitäten ermöglicht, worauf die Selbstsortierung basiert. Mit solchen Komplexen konnte die erfolgreiche Übertragung des Konzepts der integrativen Selbstsortierung auf wasserlösliche Systeme bewiesen werden. Außerdem konnten in einem weiteren Versuch zwei Pseudo[5]-rotaxane aus einem 1:1:3-Gemisch von zwei trivalenten Gästen und CB[8] erhalten werden.

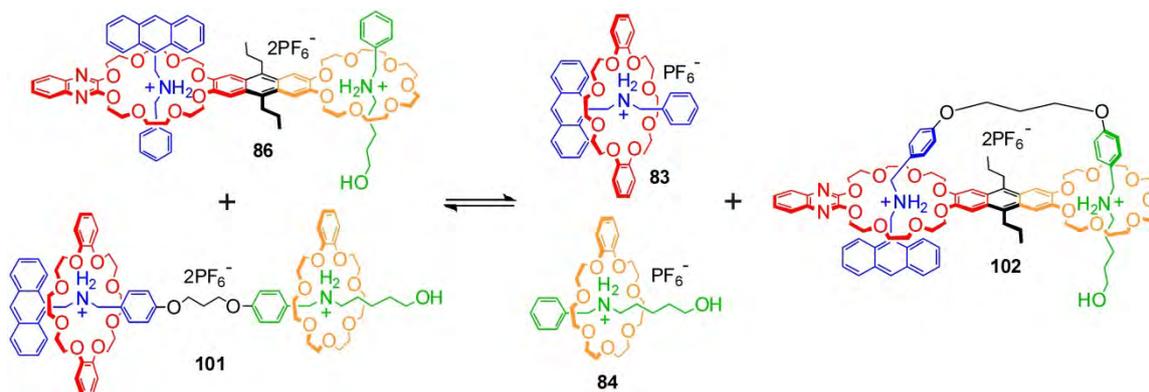


Abb. 7.2: Ausgewähltes Beispiel einer Selbstsortierungsreaktion.

Die verschiedenen Kombinationen der von Dr. Jiang bereitgestellten Ammonium-Gäste und Kronenether-Wirte führten zu zahlreichen Pseudo[n]rotaxanen, die teilweise nicht literaturbekannt sind. Durch das Zusammenmischen von ausgewählten Gästen und Wirten konnten Gleichgewichte zwischen je zwei Selbstsortierungssystemen untersucht werden, deren Ausgangsverbindungen identisch sind. Obwohl beide Systeme aus Selbstsortierungskomplexen bestehen, ist nur eines der beiden bevorzugt. Dieses Phänomen wurde als thermodynamische Selbstsortierungsreaktion bezeichnet (Abb. 7.2). Insgesamt ließ sich die Tendenz erkennen, dass eine höhere Teilchenzahl eines Systems klar favorisiert wird. Diese Reaktionen zeigen die Möglichkeit, dass ein Selbstsortierungskomplex durch Zugabe anderer Gäste und Wirte gezielt umgewandelt wird. Außerdem wurde hiermit bewiesen, dass Entropie den Selbstsortierungsprozess durchaus beeinflussen und die Art sowie die Anzahl der Komplexe mitentscheiden kann.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden verschiedene Imin-Liganden synthetisiert, um deren Komplexierung mit Metallionen zu untersuchen. Die Komplexierung von Diimin **130** mit Pd(II) führte dabei selektiv zu einem einzigen Komplex (**136**, Abb. 7.3), während ein Gemisch mehrerer Komplexe in den analogen Experimenten mit anderen Liganden resultierte, die eine ähnliche Geometrie wie **130** besitzen. Dies deutet darauf hin, dass eine dynamisch-kombinatorische Bibliothek (DCL) sehr sensibel ist und deren Zusammensetzung von kleinen

Änderungen beeinflusst werden kann. Eine DCL ohne künstliche Kontrolle kann auch nur aus einem einzigen Komplex bestehen. Im Komplex **136** tragen zwei orthogonale Bindungsmotive (Iminbindungen und koordinative Bindungen) zusammen dazu bei, die Struktur des Komplexes zu halten. Darüber hinaus wurde die Komplexbildung aus Edukten von Ligand **130** und Pd(II) untersucht, wobei der identische Komplex **136** aus 21 kleinen Komponenten hergestellt werden konnte. Der Komplex **136** weist gewisse Stabilität auf und dessen Bildungsprozess „*subcomponent self-assembly*“ ähnelt. Dadurch können Zeit und Ressource gespart werden und die Effizienz der supramolekularen Synthese steigt.

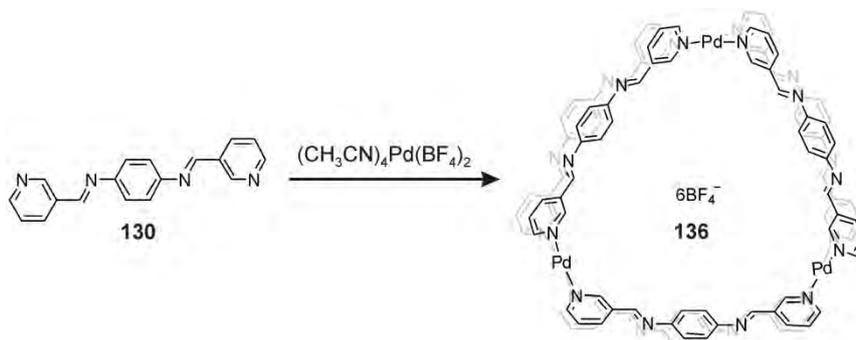


Abb. 7.3: Die Ausbildung von **136** durch die Mischung von **130** und $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden die Komplexe aus modifizierten Perylentetracarbonsäurediimiden und verschiedenen Metallionen massenspektrometrisch untersucht. Ligand **172** bildete mit Metallionen 1:2-Komplexe aus, wenn Liganden und Metallionen in einem 1:2-Verhältnis zusammengegeben wurden. Interessanterweise wurde eine hohe Selektivität von **172** für Ni(II) gefunden, was sich durch ein günstigeres Bindungsmotiv erklären lässt. Aus dem gleichen Grund wurde eine stabile Bindung von **173** mit Fe(III) festgestellt. Der gebildete 1:2-Komplex aus **173** und Fe(III) wurde durch ein Oxidation (O²⁻) und zwei Chlorid-Ionen (Cl⁻) stabilisiert. Diese Experimente lieferten eine wichtige Information darüber, dass nicht alle N-Atome, die sich in der Nähe des Metallions befinden, in den weniger günstigen Bindungsmotiven involviert waren, obwohl die Geometrie passen würde. Dagegen sind alle geeigneten N-Atome in den günstigeren Bindungsmotiven bei der Komplexbildung beteiligt. Dies hängt von dem Charakter des Metallions ab und verursacht unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften des Komplexes.

7.2 Summary (English)

The studies performed in this thesis make a contribution to optimize supramolecular synthesis. Therefore, two concepts with high selectivity and efficiency, namely integrative self-sorting and dynamic combinatorial chemistry, were examined.

In the first part of the thesis, the self-sorting phenomenon was observed in a mixture of MV^{2+} , DHN , $\text{CB}[7]$ and $\text{CB}[8]$, in which MV^{2+} was contained in both resulting complexes. A second self-sorting system was based on the guest $\mathbf{1}^{2+}$, which was synthesized via the combination of MV^{2+} and naphthalene over a covalent linker. Although both CBs prefer the guest $\mathbf{1}^{2+}$ to MV^{2+} , self-sorting occurs in an equimolar mixture of all four components. Therefore, the system consisting of MV^{2+} , $\mathbf{1}^{2+}$, $\text{CB}[7]$ and $\text{CB}[8]$ one of the little examples for type II of the social self-sorting. The both complexes of this system could be converted to one complex ($\mathbf{14}^{4+}$), in which $\text{CB}[7]$ and $\text{CB}[8]$ were fixed position-specifically (Abb. 7.1). Thereby, two orthogonal binding sites (MV^{2+} and $\mathbf{1}^{2+}$) were combined in one component (guest molecule from $\mathbf{14}^{4+}$). A suchlike self-sorting process shows high selectivity and efficiency during the synthesis of hetero[3]pseudorotaxane $\mathbf{14}^{4+}$. These self-sorting systems are special, because both binding sites contain viologen unit and a naphthalene unit makes the differentiation between the sizes of the both CBs possible, on that the self-sorting was based. According to the complexes from these systems, the concept of the integrative self-sorting could be successfully transferred to water soluble CB complexes. Furthermore, two pseudo[5]-rotaxanes were obtained from a 1:1:3 mixture of two trivalent guests and $\text{CB}[8]$.

The different combinations of ammonium guests and crown ether hosts, which were provided by Dr. Jiang, lead to numerous pseudo[n]rotaxanes. Some of them are still unknown in the literature. Mixing selected guests and hosts lead to the formation of equilibrium between two self-sorting systems, which need the same starting compounds. Although both systems were built up of self-sorting complexes, is only one system favoured. This phenomenon was named as thermodynamic self-sorting reaction (Abb. 7.2). Overall, a clear tendency was recognized, that the equilibrium favours the reaction site containing the larger total number of supramolecules. These reactions show the possibility, that one self-sorting complex is converted via adding other guests and hosts properly. Besides, it was proved, that entropy can influence quite the self-sorting process and co-decide the type and the number of the complexes.

In the second part of the thesis, several imine ligands were synthesized and their behaviour in the formation of metal complexes was examined. The assembly of ligand **130** and Pd(II) ions led selectively to one single complex (**136**, Abb. 7.3), while the analogous experiments with other ligands ended in mixtures of different complexes. This indicates that a dynamic combinatorial library (DCL) is very sensible and its composition can be influenced by small changes. A DCL can also be built up of one single complex, without artificial control. In complex **136**, two orthogonal binding sites (imine bonds and coordinative bonds) make together a contribution to holding the structure of the complex. In addition, complex **136** was also gained from a mixture of Pd(II) ions and the starting reagents for the synthesis of ligand **130**. In this case, one supramolecule was assembled effectively from 21 small components. The complex **136** shows certain stability and its building process is similar to „*subcomponent self-assembly*“. Thereby, time and resource can be saved and the efficiency of the supramolecular synthesis enhances.

In the last part of the thesis, complexes of modified perylene tetracarboxylic diimide ligands (**172** and **173**) and different metal ions were analysed by mass spectrometry. Ni(II), Zn(II) und Cu(II) ions formed complexes with **172**, which mainly represent 1:2-complexes, when the ligands and the metal ions were mixed in a ratio of 1:2. Interestingly, the high selectivity of **172** to Ni(II) ions can be explained by a more favourable binding motif. The same reason led to a stable binding between **173** and Fe(III) ion. The 1:2 complex consisting of **173** and Fe(III) ion was stabilized by one oxide anion (O^{2-}) and two chloride ions (Cl^-). These experiments delivered important information, that not all N-atoms, which are located close to metal ion, were involved in the less favoured binding site, although the geometry would be suitable. In contrast, all adequate N-atoms participate in complex building in the favoured binding site. This depends on the character of the metal ions and causes different physical and chemical properties of the complexes

8 Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Pseudo[5]rotaxane **15** und **16** konstruiert. Dies zeigt das große Potenzial der CB-Komplexe, auch als Multikomponenten-Strukturen ihre Funktionen zu erfüllen.

Mit den gleichen Liganden in unterschiedlichen Sequenzen können sich zwei Liganden (**174** und **175**) auf zwei verschiedene Arten verhalten (Abb. 8.1). Während sich eine schnelle Komplexbildung aus **174** und CB[8] bei einer ebenfalls schnell ablaufender Dimerisierung zur Bildung von **176** vermuten lässt, kann die Ausbildung von **177** aus **175** und CB[8] wahrscheinlich nur über einen sehr langsamen Prozess geschehen. Dies wird durch elektrostatische Abstoßung beider Viologen-Dikationen beim Vorbeischleusen in einem CB[8]-Hohlraum verursacht. Falls die Ladungsabstoßung dabei zu hohen Energie-Barrieren führt, die die Selbstorganisation des Pseudorotaxans erschweren, kann das System auf ein Modell mit nur einem CB[8] ausweichen.

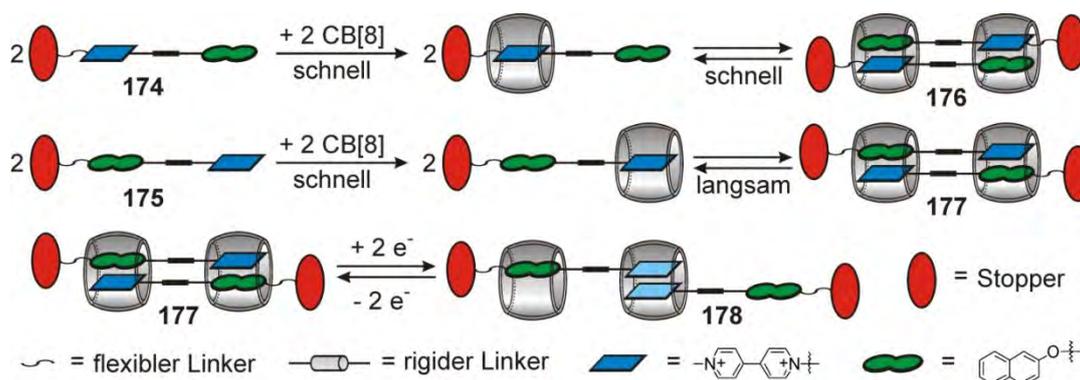


Abb. 8.1: Mögliche Darstellung von zwei Pseudorotaxanen (**176** und **177**) aus Liganden mit inversen Sequenzen (**174** und **175**) sowie elektrochemisch induzierter Variation von **177**.

Die Achsen von **177** lassen sich elektrochemisch verlängern, indem die Viologen-Einheiten reduziert werden. Dabei ziehen sich beide Viologen-Radikalkationen zueinander und bilden ein Dimer im Inneren eines CB[8]s. Ein solcher Prozess kann durch eine Oxidation rückgängig gemacht werden. Dieses System würde wie ein molekularer Muskel funktionieren.¹⁸⁰ Zur Erweiterung solcher Selbstsortierungssysteme kann CB[6] als ein dritter Wirt integriert werden (Abb. 8.2). Einer der passenden Gäste ist dabei ein doppelt protoniertes 1,6-Diaminohexan (DH^{2+}).^{62c} Es ist in der Literatur bekannt, dass eine MV^{2+} -Einheit problemlos durch das kleine CB[6] durchfädelt,^{142, 181} daher kann DH^{2+} in jeder Position des Liganden eingebaut werden und die Komplexbildung von CB[6] wird dadurch nicht behindert. Somit wäre ein Komplex **179** als eine von vielen Möglichkeiten darstellbar (Abb. 8.2).

8 Ausblick

Durch weitere Kondensationen zwischen Hydrazonen (**150-154**) und Diformyl-Verbindungen könnten Mischungen von Hydrazon-Makrozyklen verschiedener Größe erhalten werden. Solche Makrozyklen haben aufgrund zusätzlicher Carbonyl-Gruppen und einer NH-Gruppen bessere Möglichkeiten, mit Gast-Molekülen zu interagieren. Damit können sie zum Beispiel biochemische Funktionen simulieren und vielleicht sogar erfüllen.¹⁸⁴

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Angaben

9.1.1 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Die Ausgangskemikalien und Reagenzien stammen von den Firmen Acros Organics, Alfa Aesar, Carl-Roth, Deutero, Fluka, Merck, Sigma-Aldrich und TCI und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach Standardmethoden getrocknet und absolutiert.

9.1.2 Chromatographie

Dünnschichtchromatographien (DC) wurden auf mit Kieselgel beschichteten Aluminiumplatten (SiO_2 , 60 Å, Fluoreszenzindikator F254, Merck) durchgeführt. Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel (SiO_2 , 40-60 nm, 230-400 Masche, Merck) oder neutralem Aluminiumoxid (Al_2O_3 , Brockmann I, 50-200 µm) durchgeführt.

9.1.3 NMR-Spektroskopie

^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{31}P - und ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektren wurden an den Geräten Bruker ECX 400 MHz, Bruker AC 500 MHz, Bruker AVANCE III 700 MHz und Joel Eclipse 500 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben mit den jeweiligen Lösungsmittelsignalen als internem Standard. Die Kopplungskonstanten (J) sind in Hz angegeben. Die folgende Abkürzungszeichen werden für die Multiplizität der Signale verwendet: s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; m, Multipllett.

9.1.4 Massenspektrometrie

Die ESI-TOF-HR-Massenspektren wurden an einem Agilent 6210 ESI-TOF-Massenspektrometer gemessen. Die ESI-FTICR-MS-Messungen wurden an einem IonSpec QFT-7

9 Experimenteller Teil

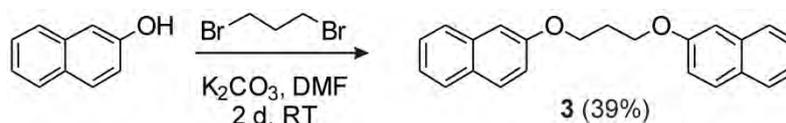
ESI-FTICR-Massenspektrometer der Firma Varian durchgeführt. Das Massenspektrometer ist mit einem supraleitenden 7-Tesla-Magneten und einer Micromass Z-Spray ESI-Quelle der Firma Waters Co. ausgestattet. Die Analyten wurden durch eine Spritzenpumpe (Harvard Apparatus) mit einer Flussrate von ca. $2.0 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ in die Quelle eingeleitet. Die Messparameter wurden wie folgt eingestellt: Quelltemperatur: $40 \text{ }^\circ\text{C}$; Temperatur des Desolvationsgases: $40 \text{ }^\circ\text{C}$; Parameter für die Kapillarspannung sowie die Spannung der Sample- und Extraktor-Cone wurden bis zur maximalen Intensität der Peaks optimiert. Die Ionen wurden im Hexapol des Instruments für 0.5 bis fünf Sekunden gesammelt, sodass akzeptable Signal-Rausch-Verhältnisse erreicht werden konnten. Danach wurden die Ionen in die ICR-Zelle eingeleitet, in der ein Hochvakuum bei einem Druck unter 10^{-9} mbar herrschte. Die Detektion der Ionen fand nach dem Standardverfahren statt. Bei den Tandem-MS-Experimenten wurden die zu untersuchenden Ionen isoliert und mit einem CO_2 -Laser (Wellenlänge $10.6 \mu\text{m}$, 25 W) im IR-Bereich angeregt und fragmentiert (IRMPD). Für jede Messung wurden 10 bis 40 Scans gemittelt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

9.1.5 Molekulare Modellierung

Die in dieser Doktorarbeit gezeigten MM2-minimierten theoretischen Strukturen wurden durch Computer-Kalkulation mit Hilfe von CaChe 5.0 für Windows-Systeme (Fujitsu Ltd., Krakow/Poland, 2001) erhalten.

9.2 Synthesevorschriften

2-(3-(Naphthalin-2-yloxy)propoxy)naphthalin (**3**)¹⁴⁷

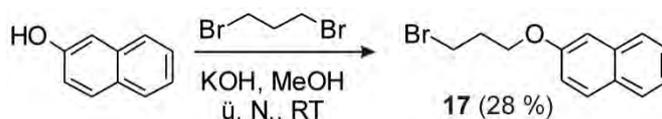


1,3-Dibromopropan (0.67 g, 1.0 Äq., 30 mmol, 0.34 ml), 2-Naphthol (1.44 g, 3.0 Äq., 10 mmol) und K₂CO₃ (2.07 g, 4.5 Äq., 15 mmol) wurden in wasserfreiem DMF (20 ml) gelöst. Dann wurde die Lösung zwei Tage bei RT gerührt. Anschließend wurde das DMF entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Ethylacetat kristallisiert. Man erhielt einen weißen Feststoff (0.42 g, 13 mmol, 39 %) als Produkt.

9 Experimenteller Teil

C₂₃H₂₀O₂	328.40 g/mol
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 298K) δ [ppm] = 2.42 (quint, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H; CH ₂), 4.34 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz, 4H; CH ₂), 7.17-7.20 (m, 4H; Ar-H), 7.33-7.37 (m, 2H; Ar-H), 7.43-7.47 (m, 2H; Ar-H), 7.73-7.79 (m, 6H; Ar-H).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 298K) δ [ppm] = 29.4 (s, CH ₂), 64.7 (s, CH ₂), 106.8 (s, Ar-C), 119.0 (s, Ar-C), 123.7 (s, Ar-C), 126.5 (s, Ar-C), 126.9 (s, Ar-C), 127.8 (s, Ar-C), 129.1 (s, Ar-C), 129.5 (s, Ar-C), 134.7 (s, Ar-C), 157.0 (s, Ar-C).
ESI-MS	TOF, Positivmodus, aus Aceton <i>m/z</i> = 351.1350 ([M+Na] ⁺ , berechnet: 351.1356).

2-(3-Brompropoxy)naphthalin (17)¹⁸⁵



2-Naphthol (4.30 g, 1.0 Äq., 30 mmol) und KOH (1.87 g, 1.6 Äq., 48 mmol) wurden in wasserfreiem Methanol (20 ml) gelöst. Zu der Lösung wurde 1,3-Dibrompropan (18.20 g, 3 Äq., 90 mmol, 9.2 ml) zugegeben. Dann wurde das Gemisch über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde 1 M HCl (20 ml) zugegossen und die Lösung mit DCM dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc = 100/1) gereinigt. Man erhielt einen weißen Feststoff (2.20 g, 8 mmol, 28 %) als Produkt. (*R_f* = 0.7 (Hexan/EtOAc 10/1)).

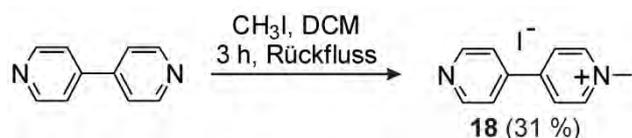
C₁₃H₁₃OBr	265.15 g/mol
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 298K) δ [ppm] = 2.40 (tt, <i>J</i> ₁ = <i>J</i> ₂ = 6.1 Hz, 2H; CH ₂), 3.66 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H; CH ₂), 4.23 (t, <i>J</i> = 5.9 Hz, 2H; CH ₂), 7.15-7.18 (m, 2H; Ar-H), 7.35-7.39 (m, 1H; Ar-H), 7.45-7.49 (m, 1H; Ar-H), 7.74-7.80 (m, 3H; Ar-H).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 298K)

9 Experimenteller Teil

δ [ppm] = 30.2 (s, CH₂), 32.5 (s, CH₂), 65.4 (s, CH₂), 106.9 (s, Ar-C), 118.9 (s, Ar-C), 123.8 (s, Ar-C), 126.5 (s, Ar-C), 126.9 (s, Ar-C), 127.8 (s, Ar-C), 129.2 (s, Ar-C), 129.6 (s, Ar-C), 134.6 (s, Ar-C), 156.7 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁸⁶

N-Methyl-4,4'-bipyridiniumiodid (**18**)



Eine Lösung von 4,4'-Bipyridin (2.0 g, 1.0 Äq., 12.8 mmol) in DCM (50 ml) wurde mit Argon geschützt und unter Rückfluss gerührt. Eine Lösung von Methyljodid (2.3 g, 1.3 Äq., 16.1 mmol, 1 ml) in DCM (25 ml) wurde tropfenweise zugegeben. Nach dreistündigem Rühren unter Rückfluss wurde das gelbe Reaktionsgemisch filtriert und der Feststoff mit DCM gewaschen. Der gelbe Feststoff (1.2 g, 4.0 mmol, 31 %) wurde als Produkt erhalten.

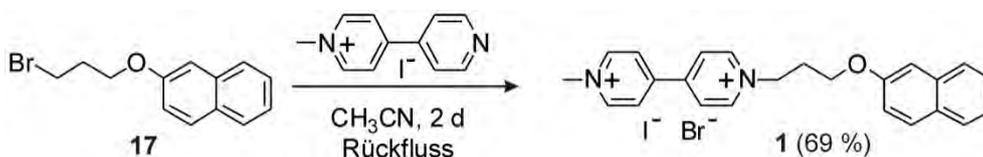
C₁₁H₁₁IN₂ 298.12 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 298K)

δ [ppm] = 4.37 (s, 3H; CH₃), 7.81 (dd, $J_1 = 4.4$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 2H; Ar-H), 8.33 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H; Ar-H), 8.80-8.85 (m, 4H; Ar-H).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁸⁷

N-(3-(Naphthalin-2-yloxy)propyl)-*N'*-methyl-4,4'-bipyridiniumbromidiodid (**1**)¹⁴⁷



In wasserfreiem Acetonitril (30 ml) wurden 2-(3-Brompropoxy)naphthalin (**17**, 0.40 g, 1.2 Äq., 1.51 mmol) und *N*-Methyl-4,4'-bipyridiniumiodid (**18**, 0.40 g, 1.0 Äq., 1.26 mmol) gelöst und zwei Tage unter Rückfluss gerührt. Danach wurde der Feststoff abfiltriert und mit wenigem Acetonitril gespült. Schließlich erhielt man einen orangefarbenen Feststoff (470 mg, 0.83 mmol, 69 %).

C₂₄H₂₄BrIN₂O 563.27 g/mol

9 Experimenteller Teil

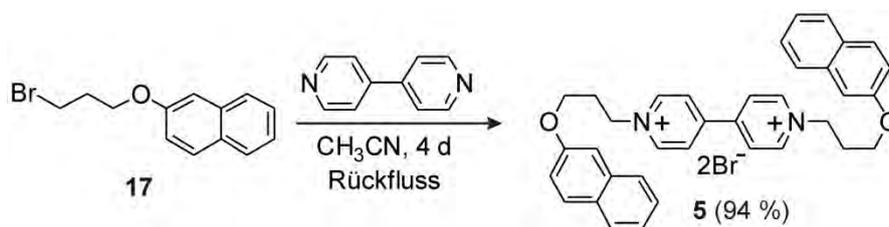
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)
δ [ppm] = 2.59 (tt, *J*₁ = 6.1 Hz, *J*₂ = 5.9 Hz, 2H; CH₂), 4.27 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H; CH₂), 4.46 (s, 3H; CH₃), 4.97 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H; CH₂), 6.93 (dd, *J*₁ = 9.0 Hz, *J*₂ = 2.5 Hz, 1H; Ar-H), 7.29 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H; Ar-H), 7.32-7.36 (m, 1H; Ar-H), 7.43-7.47 (m, 1H; Ar-H), 7.75-7.82 (m, 3H; Ar-H), 8.78-8.83 (m, 4H; Ar-H), 9.32 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H; Ar-H), 9.50 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)
δ [ppm] = 29.9 (s, CH₂), 48.1 (s, CH₃), 59.0 (s, CH₂), 64.9 (s, CH₂), 106.8 (s, Ar-C), 118.3 (s, Ar-C), 123.7 (s, Ar-C), 126.1 (s, Ar-C), 126.4 (s, Ar-C), 126.5 (s, Ar-C), 126.7 (s, Ar-C), 127.5 (s, Ar-C), 128.5 (s, Ar-C), 129.3 (s, Ar-C), 134.1 (s, Ar-C), 146.1 (s, Ar-C), 146.6 (s, Ar-C), 148.1 (s, Ar-C), 148.6 (s, Ar-C), 155.8 (s, Ar-C).

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus H₂O
m/z = 356.1847 ([M-BrI]⁺, berechnet: 356.1883).

* Die Viologen-Einheit wurde bei der Ionisierung reduziert und zu einem Radikalkation umgewandelt.

N,N'-Bis(3-(Naphthalin-2-yloxy)propyl)-4,4'-bipyridiniumdibromid (**5**)¹⁴⁷



2-(3-Brompropoxy)naphthalin (**17**, 1.06 g, 4 Äq., 4 mmol) und 4,4'-Bipyridin (0.16 g, 1 Äq., 1 mmol) wurden in wasserfreiem Acetonitril (30 ml) gelöst und 4 Tage unter Rückfluss gerührt. Danach wurde der Feststoff filtriert und aus Methanol kristallisiert. Schließlich erhielt man einen roten Feststoff (0.65 g, 0.95 mmol, 94 %).

C₃₆H₃₄Br₂N₂O₂ 686.47 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)
δ [ppm] = 2.60 (tt, *J*₁ = *J*₂ = 6.0 Hz, 4H; CH₂), 4.28 (t, *J* = 5.6 Hz, 4H; CH₂), 4.98 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H; CH₂), 6.93 (dd, *J*₁ = 8.9 Hz, *J*₂ = 2.5 Hz, 2H; Ar-H), 7.29 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H; Ar-H), 7.32-7.36 (m, 2H; Ar-H), 7.43-7.47 (m, 2H; Ar-H), 7.74-7.80 (m, 6H; Ar-H).

9 Experimenteller Teil

¹³C-NMR

(100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 29.9 (s, CH₂), 59.1 (s, CH₂), 65.0 (s, CH₂), 106.8 (s, Ar-C), 118.3 (s, Ar-C), 123.8 (s, Ar-C), 126.4 (s, Ar-C), 126.5 (s, Ar-C), 126.7 (s, Ar-C), 127.5 (s, Ar-C), 128.5 (s, Ar-C), 129.3 (s, Ar-C), 134.1 (s, Ar-C), 146.2 (s, Ar-C), 148.6 (s, Ar-C), 155.8 (s, Ar-C).

ESI-MS

TOF, Positivmodus, aus H₂O

m/z = 526.2566 ([M-2Br]⁺⁺, berechnet: 526.2615);

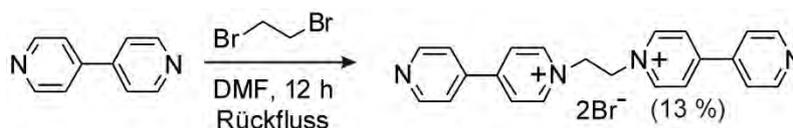
368.1859 ([M-C₁₀H₇OCH₃-2Br]⁺⁺, berechnet: 368.1883);

356.1854 ([M-C₁₀H₇OC₂H₃-2Br]⁺⁺, berechnet: 356.1883);

341.1626 ([M-C₁₀H₇OC₃H₆-2Br]⁺⁺, berechnet: 341.1648).

* Die Viologen-Einheit wurde bei der Ionisierung reduziert und zu einem Radikalkation umgewandelt.

N,N'-(1,2-Ethandiyl)bis(4,4'-bipyridinium)dibromid



4,4'-Bipyridin (5.0 g, 3.8 Äq., 32.0 mmol) und 1,2-Dibromethan (1.6 g, 1 Äq., 8.5 mmol, 0.73 ml) wurden in DMF (30 ml) unter Argon gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h unter Rückfluss gerührt und dann filtriert. Das Rohprodukt wurde aus H₂O kristallisiert. Der Feststoff wurde mit DCM und Aceton gewaschen und anschließend getrocknet. Ein violetter Feststoff (0.57 g, 1.14 mmol, 13 %) wurde als Produkt erhalten.

C₂₂H₂₀Br₂N₄

500.23 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 5.27 (s, 4H; CH₂), 7.92 (d, *J* = 9.8 Hz, 4H; Ar-H), 8.45 (d, *J* = 10.6 Hz, 4H; Ar-H), 8.76 (d, *J* = 9.8 Hz, 4H; Ar-H), 8.99 (d, *J* = 10.6 Hz, 4H; Ar-H).

ESI-MS

TOF, Positivmodus, aus H₂O

m/z = 419.0880 ([M-Br]⁺, berechnet: 419.0866);

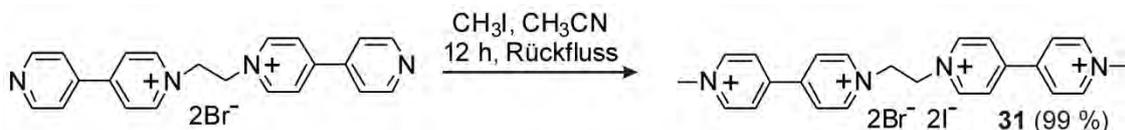
339.1614 ([M-Br-HBr]⁺, berechnet: 339.1604);

265.0165 ([M-C₁₀H₈N₂-Br]⁺, berechnet: 265.0158);

183.0915 ([M-C₁₀H₉N₂Br-Br]⁺, berechnet: 183.0917).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁰⁷

***N,N''*-(1,2-Ethandiy)bis(*N*-methyl-[4,4'-bipyridin]-*N,N''*-dium)dibromid-diiodid (31)^{158c}**



Eine Lösung von *N,N''*-(1,2-Ethandiy)bis(4,4'-bipyridinium)dibromid (0.20 g, 1 Äq., 0.4 mmol) in DMF (10 ml) wurde Methyljodid (2.28 g, 40 Äq., 16.0 mmol, 1 ml) unter Argon zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h unter Rückfluss gerührt und danach filtriert. Das Rohprodukt wurde mit DCM gewaschen und getrocknet. Man erhielt einen orange-farbenen Feststoff (0.31 g, 0.4 mmol, 99 %) als Produkt.

C₂₄H₂₆Br₂I₂N₄ 784.11 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 4.46 (s, 6H; CH₃), 5.39 (s, 4H; CH₂), 8.80-8.94 (m, 8H; Ar-H), 9.33-9.41 (m, 8H; Ar-H).

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus H₂O

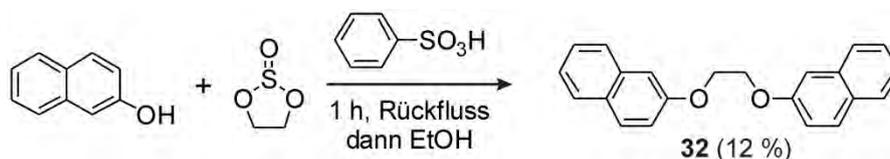
m/z = 497.1202 ([M-2Br-I]⁺⁺, berechnet: 497.1197);

198.1152 ([M-C₁₁H₁₂N₂I-2Br-I]⁺⁺, berechnet: 198.1152);

171.0916 ([C₁₁H₁₁N₂]⁺, berechnet: 171.0917).

* Die Viologen-Einheiten wurden bei der Ionisierung reduziert und zu Radikalkationen umgewandelt. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^{158c}

1,2-Bis(naphthalin-2-yloxy)ethan (32)¹⁸⁸



Zu einer Lösung von 2-Naphthol (7.20 g, 12.5 Äq., 50 mmol) in Benzolsulfonsäure (0.75 g, 1 Äq., 4 mmol, 0.6 ml) wurde unter Argon Ethylensulfit (5.40 g, 12.5 Äq., 50 mmol, 3.7 ml) zugegeben und eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Danach wurde ca. 20-30 ml EtOH zugegossen und die Gasentwicklung von SO₂ beobachtet. Außerdem löste sich nach der Zugabe von EtOH der gesamte grüne Feststoff und es entstand eine karamellfarbige Suspension. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 20 Minuten unter Rückfluss gerührt

9 Experimenteller Teil

und anschließend abgekühlt und filtriert. Ein weißer Feststoff (1.90 g, 6.0 mmol, 12 %) wurde als Produkt erhalten.

C₂₂H₁₈O₂ 314.38 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

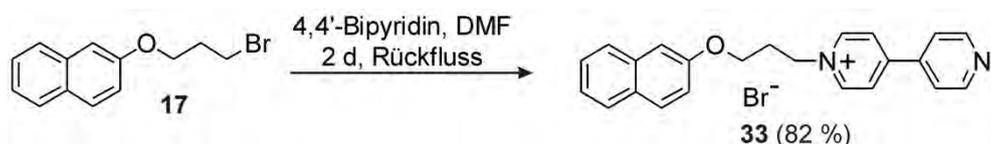
δ [ppm] = 4.53 (s, 4H; CH₂), 7.22-7.80 (m, 14H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 66.6 (s, CH₂), 107.0 (s, Ar-C), 119.1 (s, Ar-C), 123.9 (s, Ar-C), 126.5 (s, Ar-C), 126.9 (s, Ar-C), 127.8 (s, Ar-C), 129.6 (s, Ar-C).

* Das Produkt war nicht ionisierbar unter ESI-Bedingungen. Eine Spezies [**31**•**32**@CB[8]₂-2Br-2I]⁴⁺ wurde bei *m/z* 835.5341 gefunden (berechnet: 835.5330), was die Struktur des Produkts nachweist.

1-[3-(Naphthalin-2-yloxy)propyl]-4,4'-bipyridinylbromid (**33**)^{143b}



2-(3-Bromopropoxy)naphthalin (**17**, 0.47 g, 1 Äq., 1.77 mmol) und 4,4'-Bipyridin (1.38 g, 5 Äq., 8.86 mmol) wurden in wasserfreiem DMF (3 ml) gelöst und 2 Tage unter Rückfluss gerührt. Dann wurde Ethylacetat zugegossen und das Gemisch filtriert. Der Feststoff wurde mit Ethylacetat gespült und dann getrocknet. Schließlich erhielt man einen gelben Feststoff (0.61 g, 1.45 mmol, 82 %).

C₂₃H₂₁BrN₂O 421.33 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 2.56 (tt, *J*₁ = 6.4 Hz, *J*₂ = 5.6 Hz, 2H; CH₂), 4.26 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H; CH₂), 4.92 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H; CH₂), 6.90 (dd, *J*₁ = 8.8 Hz, *J*₂ = 2.4 Hz, 1H; Ar-H), 7.27 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.32-7.36 (m, 1H; Ar-H), 7.43-7.47 (m, 1H; Ar-H), 7.75-7.82 (m, 3H; Ar-H), 8.06 (dd, *J*₁ = 4.8 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz, 2H; Ar-H), 8.66 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H; Ar-H), 8.88 (d, *J*₁ = 4.8 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz, 2H; Ar-H), 9.36 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 29.8 (s, CH₂), 58.8 (s, CH₂), 64.8 (s, CH₂), 106.6 (s, Ar-C), 118.2 (s, Ar-C), 121.9 (Ar-C), 123.6 (s, Ar-C), 125.2 (s, Ar-C), 126.4 (s, Ar-C), 126.6 (s, Ar-C), 127.4 (s, Ar-C), 128.4 (s, Ar-C), 129.2 (s,

9 Experimenteller Teil

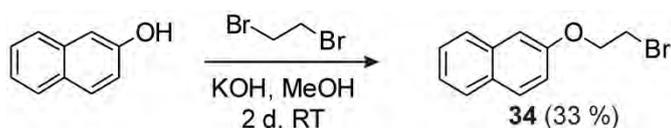
Ar-C), 134.0 (s, Ar-C), 140.8 (Ar-C), 145.6 (s, Ar-C), 150.9 (s, Ar-C), 152.3 (s, Ar-C), 155.7 (s, Ar-C).

ESI-MS

TOF, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 341.1627$ ($[M-Br]^+$, berechnet: 341.1648).

2-(2-Bromethoxy)naphthalin (34)



2-Naphthol (4.30 g, 1.0 Äq., 30 mmol) und KOH (1.87 g, 1.6 Äq., 48 mmol) wurden in wasserfreiem Methanol (20 ml) gelöst. Zu der Lösung wurde 1,2-Dibromethan (16.90 g, 3.0 Äq., 90 mmol, 7.8 ml) zugegeben. Dann wurde die Lösung über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde 1 M HCl (20 ml) zugegossen. Die Lösung wurde mit DCM dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/EtOAc = 100/1) gereinigt. Man erhielt einen weißen Feststoff (2.6 g, 10 mmol, 33 %) als Produkt. ($R_f = 0.65$ (Hexan/EtOAc 10/1)).

$C_{12}H_{11}OBr$

251.12 g/mol

1H -NMR

(400 MHz, $CDCl_3$, 298K)

δ [ppm] = 3.71 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H; CH_2), 4.42 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H; CH_2), 7.14-7.20 (m, 2H; Ar-H), 7.35-7.39 (m, 1H; Ar-H), 7.44-7.48 (m, 1H; Ar-H), 7.73-7.80 (m, 3H; Ar-H).

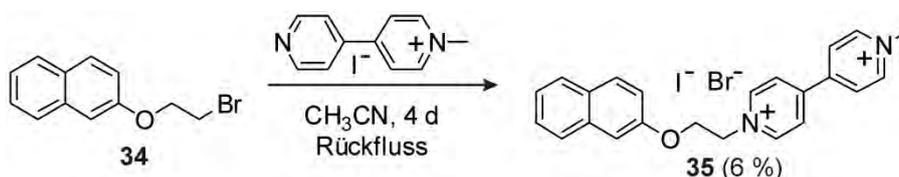
^{13}C -NMR

(100 MHz, $CDCl_3$, 298K)

δ [ppm] = 29.2 (s, CH_2), 68.0 (s, CH_2), 107.2 (s, Ar-C), 118.9 (s, Ar-C), 124.1 (s, Ar-C), 126.7 (s, Ar-C), 126.9 (s, Ar-C), 127.8 (s, Ar-C), 129.4 (s, Ar-C), 129.8 (s, Ar-C), 134.5 (s, Ar-C), 156.2 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁸⁹

N-(2-(Naphthalin-2-yloxy)ethyl)-N'-methyl-4,4'-bipyridiniumbromidiodid (35)



9 Experimenteller Teil

2-(3-Bromomethyl)naphthalin (**34**, 0.38 g, 1.2 Äq., 1.51 mmol) und *N*-Methyl-4,4'-bipyridinium-iodid (**18**, 0.38 g, 1.0 Äq., 1.26 mmol) wurden in wasserfreiem Acetonitril (30 ml) gelöst und 4 Tage unter Rückfluss gerührt. Danach wurde der Feststoff filtriert, mit Acetonitril gespült und getrocknet. Schließlich erhielt man einen orangefarbenen Feststoff (40 mg, 0.07 mmol, 6 %).

C₂₃H₂₂BrIN₂O 549.24 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 4.46(s, 3H; CH₃), 4.71-4.75 (m, 2H; CH₂), 5.21-5.27 (m, 2H; CH₂), 7.15 (dd, *J*₁ = 8.8 Hz, *J*₂ = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 7.34-7.38 (m, 2H; Ar-H), 7.45-7.49 (m, 1H; Ar-H), 7.80-7.85 (m, 3H; Ar-H), 8.80 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H; Ar-H), 8.87 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H; Ar-H), 9.32 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H; Ar-H). 9.53 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H; Ar-H).

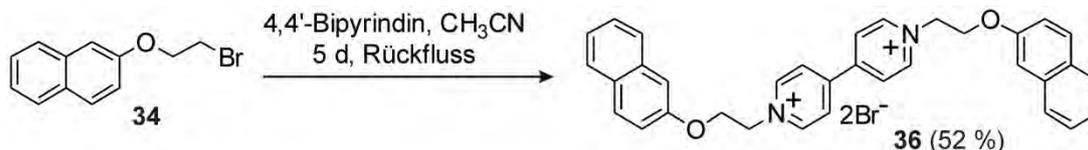
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 48.1 (s, CH₃), 60.0 (s, CH₂), 66.1 (s, CH₂), 107.4 (s, Ar-C), 118.3 (s, Ar-C), 124.1 (s, Ar-C), 126.2 (s, Ar-C), 126.4 (s, Ar-C), 126.7 (s, Ar-C), 126.8 (s, Ar-C), 127.6 (s, Ar-C), 128.8 (s, Ar-C), 129.5 (s, Ar-C), 134.0 (s, Ar-C), 146.5 (s, Ar-C), 146.6 (s, Ar-C), 148.1 (s, Ar-C), 149.1 (s, Ar-C), 155.3 (s, Ar-C).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus H₂O

m/z = 341.1633 ([M-Br-HI]⁺, berechnet: 341.1648),
198.1147 ([M-C₁₀H₇O-Br-HI]⁺, berechnet: 198.1152),
171.0857 ([C₁₁H₁₂N₂]⁺, berechnet: 171.0917).

N,N'-Bis(2-(naphthalin-2-yloxy)ethyl)-4,4'-bipyridiniumdibromid (**36**)



2-(2-Bromomethoxy)naphthalin (**34**, 1.00 g, 4 Äq., 4 mmol) und 4,4'-Bipyridin (0.16 g, 1 Äq., 1 mmol) wurden in wasserfreiem Acetonitril (30 ml) gelöst und 5 Tage unter Rückfluss gerührt. Danach wurde der Feststoff filtriert, mit Acetonitril gespült und getrocknet. Schließlich erhielt man einen gelben Feststoff (0.34 g, 0.52 mmol, 52 %).

9 Experimenteller Teil

$C_{34}H_{30}Br_2N_2O_2$ 658.42 g/mol

1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 298K)

δ [ppm] = 4.71-4.75 (m, 4H; CH₂), 5.23-5.26 (m, 4H; CH₂), 7.14 (dd, $J_1 = 8.9$ Hz, $J_2 = 2.3$ Hz, 2H; Ar-H), 7.34-7.38 (m, 4H; Ar-H), 7.44-7.49 (m, 2H; Ar-H), 7.80-7.85 (m, 3H; Ar-H), 8.87 (d, $J = 6.7$ Hz, 4H; Ar-H), 9.53 (d, $J = 6.7$ Hz, 4H; Ar-H).

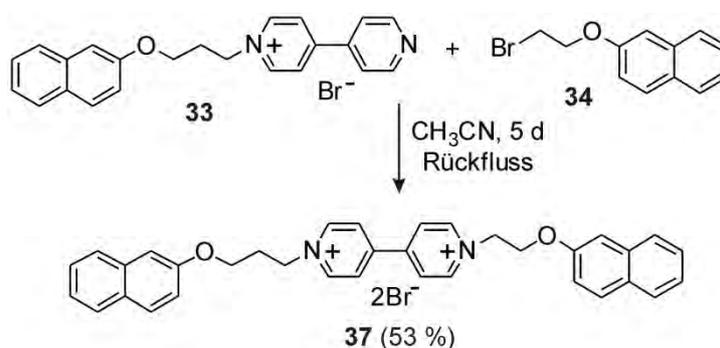
^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 298K)

δ [ppm] = 43.6 (s, CH₃), 60.0 (s, CH₂), 66.1 (s, CH₂), 107.4 (s, Ar-C), 118.3 (s, Ar-C), 124.0 (s, Ar-C), 126.5 (s, Ar-C), 126.6 (s, Ar-C), 126.7 (s, Ar-C), 127.6 (s, Ar-C), 128.8 (s, Ar-C), 129.5 (s, Ar-C), 134.0 (s, Ar-C), 146.4 (s, Ar-C), 149.1 (s, Ar-C), 155.3 (s, Ar-C).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus H₂O

$m/z = 354.1709$ ([M-C₁₀H₇O-Br-HBr]⁺, berechnet: 354.1727),
249.1140 ([M-2Br]²⁺, berechnet: 249.1148).

N-(2-(Naphthalin-2-yloxy)ethyl)-*N'*-(3-(naphthalin-2-yloxy)propyl)-[4,4'-bipyridin]-*N,N'*-diiumdibromid (**37**)



1-(3-(Naphthalin-2-yloxy)propyl)-[4,4'-bipyridin]-1-iumbromid (**33**, 0.20 g, 1.0 Äq., 0.5 mmol) und 2-(2-Bromomethoxy)naphthalin (**34**, 0.42 g, 3.5 Äq., 1.7 mmol) wurden unter Argon in Acetonitril (20 ml) gelöst und 5 Tage unter Rückfluss gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und mit Acetonitril gewaschen. Man erhielt einen hellbraunen Feststoff (0.17 g, 0.3 mmol, 53 %).

$C_{35}H_{32}Br_2N_2O_2$ 672.45 g/mol

1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 298K)

9 Experimenteller Teil

δ [ppm] = 2.58 (dd, $J_1 = 5.6$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz, 2H; CH₂), 4.27 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H; CH₂), 4.74 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H; CH₂), 4.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H; CH₂), 5.25 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H; CH₂), 6.90-6.93 (m, 1H; Ar-H), 7.15-7.17 (m, 1H; Ar-H), 7.27-7.39 (m, 4H; Ar-H), 7.42-7.50 (m, 4H; Ar-H), 7.73-7.86 (m, 6H; Ar-H), 8.82-8.87 (m, 4H; Ar-H), 9.50-9.54 (m, 4H; Ar-H).

ESI-MS

TOF, Positivmodus, aus H₂O

$m/z = 511.2393$ ([M-HBr-Br]⁺, berechnet: 511.2380),
368.1891 ([M-C₁₀H₇O-Br-HBr]⁺, berechnet: 368.1883),
327.1499 ([M-C₁₀H₇OC₃H₅-Br-HBr]⁺, berechnet: 327.1492),
256.1231 ([M-2Br]²⁺, berechnet: 256.1226).

* Wegen geringer verfügbarer Mengen der Substanz könnte kein auswertbares ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden. ¹H-¹H-COSY-Spektrum wurde als zusätzliche Charakterisierung gemessen.

6-Benzoyloxynaphthalin-2-ol (38)^{138a}



DHN (1.00 g, 1.0 Äq., 6.25 mmol) und K₂CO₃ (1.72 g, 2.0 Äq., 12.45 mmol) wurden in DMF (20 ml) unter Argon gemischt. Die Suspension wurde auf 60 °C erhitzt und Benzylbromid (1.18 g, 1.1 Äq., 6.90 mmol, 0.81 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde Wasser zugegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc = 2/1) gereinigt. Man erhielt einen beigefarbenen Feststoff (0.41 g, 1.64 mmol, 26 %) als Produkt. ($R_f = 0.675$ (Hexan/EtOAc 2/1)).

C₁₇H₁₄O₂

250.29 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 5.16 (s, 2H; CH₂), 7.06-7.11 (m, 2H; Ar-H), 7.19-7.23 (m, 2H; Ar-H), 7.35-7.44 (m, 3H; Ar-H), 7.49-7.51 (m, 2H; Ar-H), 7.59-7.65 (m, 2H; Ar-H).

¹³C-NMR

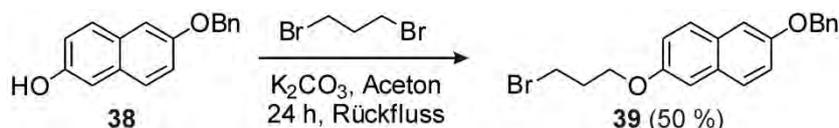
(100 MHz, CDCl₃, 298K)

9 Experimenteller Teil

δ [ppm] = 70.2 (s, CH₂), 107.6 (s, Ar-C), 109.8 (s, Ar-C), 118.2 (s, Ar-C), 119.8 (s, Ar-C), 127.7 (s, Ar-C), 128.0 (s, Ar-C), 128.1 (s, Ar-C), 128.6 (s, Ar-C), 128.7 (s, Ar-C), 129.7 (s, Ar-C), 130.1 (s, Ar-C), 137.1 (s, Ar-C), 152.0 (s, Ar-C), 155.3 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^{138a}

2-Benzyloxy-6-(3-brompropoxy)naphthalin (**39**)^{138a}



Unter Argon wurden 6-Benzyloxynaphthalin-2-ol (**38**, 0.4 g, 1.0 Äq., 1.60 mmol) und K₂CO₃ (0.7 g, 3.2 Äq., 5.06 mmol) in Aceton (15 ml) gemischt. Dann wurde 1,3-Dibrompropan (1.6 g, 5.0 Äq., 7.90 mmol, 0.81 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Rückfluss gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde mit DCM extrahiert und dann wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc = 100/1) gereinigt. Ein weißer Feststoff (0.3 g, 0.81 mmol, 50 %) wurde als Produkt erhalten. (R_f = 0.35 (Hexan/EtOAc 10/1)).

C₂₀H₁₉BrO₂ 371.26 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

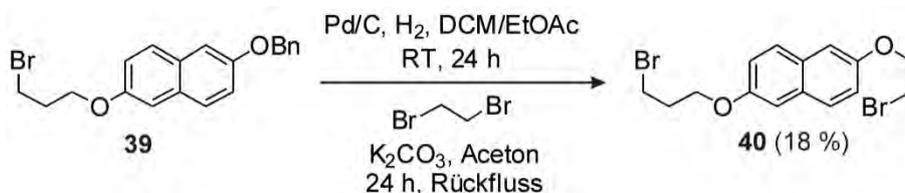
δ [ppm] = 2.38 (tt, $J_1 = 6.2$ Hz, $J_2 = 6.0$ Hz, 2H; CH₂), 3.66 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H; CH₂), 4.20 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H; CH₂), 5.16 (s, 2H; CH₂), 7.12-7.24 (m, 4H; Ar-H), 7.35-7.37 (m, 1H; Ar-H), 7.40-7.43 (m, 2H; Ar-H), 7.50-7.51 (d, 2H; Ar-H), 7.63-7.67 (m, 2H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 30.1 (s, CH₂), 32.4 (s, CH₂), 65.4 (s, CH₂), 70.1 (s, CH₂), 107.1 (s, Ar-C), 107.5 (s, Ar-C), 119.0 (s, Ar-C), 119.4 (s, Ar-C), 127.5 (s, Ar-C), 128.0 (s, Ar-C), 128.2 (s, Ar-C), 128.2 (s, Ar-C), 128.6 (s, Ar-C), 129.8 (s, Ar-C), 129.8 (s, Ar-C), 137.0 (s, Ar-C), 155.2 (s, Ar-C), 155.3 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^{138a}

2-(2-Bromethoxy)-6-(3-brompropoxy)naphthalin (**40**)



2-Benzyloxy-6-(3-brompropoxy)naphthalin (**39**, 0.26 g, 1 Äq., 0.70 mmol) und Pd (10 % auf Aktivkohle, 75 mg, 10 mol%, 0.07 mmol) wurden in einer Mischung aus DCM/EtOAc (1/1, 20 ml) gemischt und 24 h unter H₂-Atmosphäre bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wurde ohne weiteres Aufarbeiten für den nächsten Schritt verwendet. In Aceton (15 ml) wurden das Rohprodukt und K₂CO₃ (0.68 g, 7 Äq., 4.90 mmol) unter Argon gemischt. Dann wurde 1,2-Dibromethan (6.12 g, 47 Äq., 32.60 mmol, 2.8 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Rückfluss gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde mit DCM extrahiert und eingengt. Nach Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc = 100/1) wurde ein weißer Feststoff (0.05 g, 0.13 mmol, 18 %). (*R_f* = 0.45 (Hexan/EtOAc 10/1)).

C₁₅H₁₆Br₂O₂ 388.09 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 2.38 (tt, *J*₁ = *J*₂ = 6.2 Hz, 2H; CH₂), 3.63-3.71 (m, 4H; CH₂), 4.20 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H; CH₂), 4.39 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H; CH₂), 7.10-7.18 (m, 4H; Ar-H), 7.62-7.65 (m, 2H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

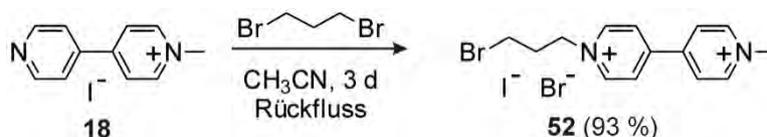
δ [ppm] = 29.1 (s, CH₂), 30.1 (s, CH₂), 32.4 (s, CH₂), 65.4 (s, CH₂), 67.9 (s, CH₂), 107.1 (s, Ar-C), 107.6 (s, Ar-C), 119.0 (s, Ar-C), 119.2 (s, Ar-C), 128.2 (s, Ar-C), 128.4 (s, Ar-C), 129.6 (s, Ar-C), 130.0 (s, Ar-C), 154.6 (s, Ar-C), 155.4 (s, Ar-C).

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 249.1455 ([M-2HBr+Na]⁺, berechnet: 249.0886).

* Der Verlust von HBr und die Entstehung von Doppelbindungen konnten weder in ¹H- noch in ¹³C-Spektrum beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass HBr während der MS-Analyse abgespalten war und die gemessene Substanz die gewünschte Struktur besitzt.

***N*-(3-Brompropyl)-*N'*-methyl-4,4'-bipyridin-*N,N'*-diiumbromidiodid (52)¹⁹⁰**



N-Methyl-4,4'-bipyridiniumiodid (**18**, 0.55 g, 1 Äq., 1.8 mmol) wurde in CH₃CN (20 ml) gelöst. Dann wurde 1,3-Dibrompropan (4.00 g, 11 Äq., 19.8 mmol, 2 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde drei Tage unter Rückfluss gerührt. Danach wurde die Suspension filtriert und der Niederschlag mit DCM gewaschen. Man erhielt einen gelben Feststoff (0.86 g, 1.7 mmol, 93 %) als Produkt.

C₁₄H₁₇Br₂I₂N₂ 500.01 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

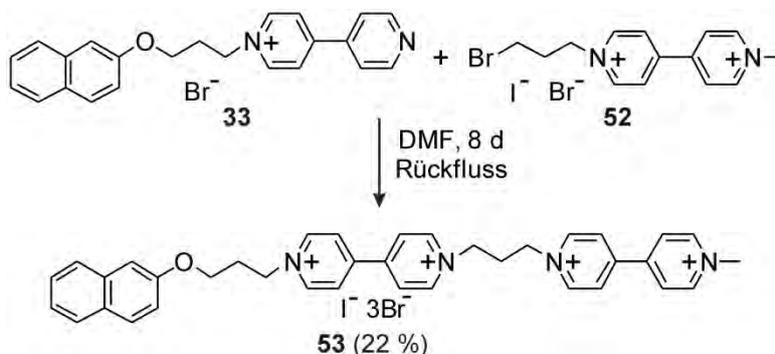
δ [ppm] = 2.59 (tt, $J_1 = J_2 = 7.0$ Hz, 2H; CH₂), 3.62 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H; CH₂), 4.46 (s, 3H; CH₃), 4.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H; CH₂), 8.81 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H; Ar-H), 8.85 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H; Ar-H), 9.32 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H; Ar-H), 9.44 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 30.1 (s, CH₂), 33.0 (s, CH₂), 48.0 (s, CH₃), 59.5 (s, CH₂), 126.0 (s, Ar-C), 126.5 (s, Ar-C), 146.0 (s, Ar-C), 146.6 (s, Ar-C), 148.0 (s, Ar-C), 148.6 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁹⁰

(*N*-Methyl-*N'*-(3-(*N'*-(3-(naphthalin-2-yloxy)propyl)-[4,4'-bipyridin]-*N,N'*-diium-1-yl)propyl)-[4,4'-bipyridin]-*N,N'*-diium)tribromidmonoiodid (53)



9 Experimenteller Teil

Eine Lösung von *N*-[3-(Naphtalin-2-yloxy)propyl]-4,4'-bipyridin-1-iumbromid (**33**, 0.11 g, 1 Äq., 0.25 mmol) und *N*-(3-Brompropyl)-*N'*-methyl-4,4'-bipyridin-*N,N'*-diiumbromidmonoiodid (**52**, 0.13 g, 0.25 mmol, 1 Äq.) wurden in DMF (10 ml) gelöst und 8 Tage unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Acetonitril (10 ml) versetzt und filtriert. Schließlich wurde der Feststoff mit Aceton gewaschen und getrocknet. Man erhielt einen dunkelbraunen Feststoff (0.05 g, 0.05 mmol, 22 %) als Produkt.

C₃₇H₃₈Br₃IN₄O

921.34 g/mol

¹H-NMR

(700 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 2.71-2.74 (m, 2H; CH₂), 2.96-3.00 (m, 2H; CH₂), 4.42 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H; CH₂), 4.53 (s, 3H; CH₃), 4.99-5.04 (m, 6H; CH₂), 6.94 (dd, *J*₁ = 9.0 Hz, *J*₂ = 2.5 Hz, 1H; Ar-H), 7.21 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H; Ar-H), 7.42 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H; Ar-H), 7.50 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H; Ar-H), 7.76-7.78 (m, 2H; Ar-H), 7.83 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H; Ar-H), 8.41 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H; Ar-H), 8.43 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H; Ar-H), 8.56 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H; Ar-H), 8.64 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H; Ar-H), 9.08 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H; Ar-H), 9.17 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H; Ar-H), 9.20 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H; Ar-H), 9.25 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H; Ar-H).

¹³C-NMR

(176 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 29.3 (s, CH₂), 31.8 (s, CH₂), 32.6 (s, CH₂), 48.4 (s, CH₃), 58.2 (s, CH₃), 60.3 (s, CH₂), 64.9 (s, CH₂), 107.2 (s, Ar-C), 117.9 (s, Ar-C), 124.4 (s, Ar-C), 126.7 (s, Ar-C), 126.7 (s, Ar-C), 126.8 (s, Ar-C), 127.0 (s, Ar-C), 127.2 (s, Ar-C), 127.4 (s, Ar-C), 127.6 (s, Ar-C), 128.7 (s, Ar-C), 129.6 (s, Ar-C), 134.0 (s, Ar-C), 145.7 (s, Ar-C), 145.7 (s, Ar-C), 146.4 (s, Ar-C), 149.6 (s, Ar-C), 150.3 (s, Ar-C), 150.8 (s, Ar-C), 155.1 (s, Ar-C).*

ESI-MS

TOF, Positivmodus, aus H₂O

m/z = 795.0570 ([M-I]⁺, berechnet: 791.0590),

713.1337 ([M-I-HBr]⁺, berechnet: 713.1311),

633.2167 ([M-I-2HBr]⁺, berechnet: 633.2051),

551.2812 ([M-I-3HBr]⁺, berechnet: 551.2805),

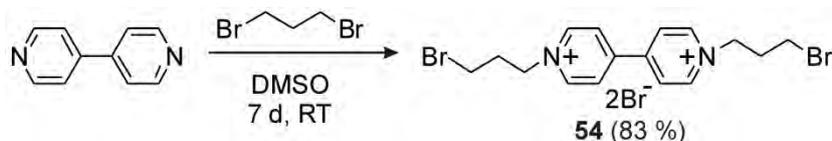
381.1967 ([M-C₁₁H₁₁N₂I-Br-2HBr]⁺, berechnet: 381.1961),

341.1653 ([M-C₁₄H₁₅N₂I-Br-2HBr]⁺, berechnet: 341.1648),

277.1521 ([M-3Br-I]^{***}, berechnet: 277.1517).

9 Experimenteller Teil

N,N'-Bis(3-Brompropyl)-4,4'-bipyridiniumdibromid (**54**)¹⁹¹



4,4'-Bipyridin (5.0 g, 1 Äq., 32 mmol) und 1,3-Dibrompropan (32.3 g, 5 Äq., 160 mmol, 16.3 ml) wurden unter Argon in DMSO (25 ml) gelöst und 7 Tage bei RT gerührt. Danach wurde die Suspension filtriert und der Feststoff mit Aceton gewaschen. Das Rohrprodukt wurde aus Wasser kristallisiert. Man erhielt einen gelben Feststoff (14.8 g, 26.4 mmol, 83 %) als Produkt.

C₁₆H₂₀Br₄N₂ 559.96 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 298K)

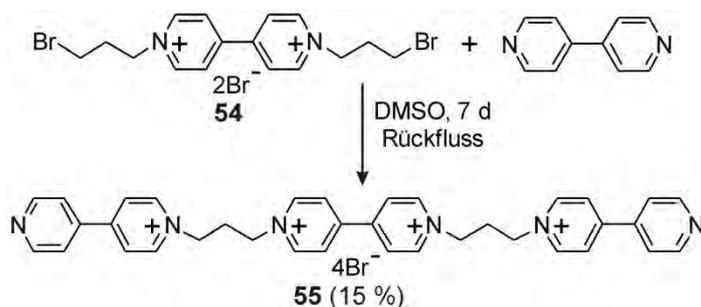
δ [ppm] = 2.65-2.70 (m, 4H; CH₂), 3.56 (t, *J* = 6.2 Hz, 4H; CH₂), 4.94 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H; CH₂), 8.59 (d, *J* = 6.4 Hz, 4H; Ar-H), 9.19 (d, *J* = 6.4 Hz, 4H; Ar-H).

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus H₂O

m/z = 478.9158 ([M-Br]⁺, berechnet: 476.9171),
399.9962 ([M-2Br]²⁺, berechnet: 399.9967),
277.0334 ([M-C₃H₅Br-Br-HBr]²⁺, berechnet: 277.0335),
157.0755 ([M-2C₃H₅Br-Br-HBr]⁺, berechnet: 157.0760).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁹¹

N,N'-Bis(3-[4,4'-bipyridin]-*N*-ium-*N*-ylpropyl)-[4,4'-bipyridin]-*N,N'*-diium-tetrabromid (**55**)¹⁹¹



N,N'-Bis(3-Brompropyl)-4,4'-bipyridiniumdibromid (**54**, 2.0 g, 1 Äq., 3.6 mmol) und 4,4'-Bipyridin (3.4 g, 6.1 Äq., 21.8 mmol) wurden unter Argon in DMSO (40 ml) gelöst und 7 Tage

9 Experimenteller Teil

bei RT gerührt. Danach wurde der Niederschlag filtriert, zuerst mit Aceton und dann mit DCM gewaschen und im Anschluss getrocknet. Ein gelber Feststoff (0.46 g, 0.53 mmol, 15 %) wurde als Produkt erhalten.

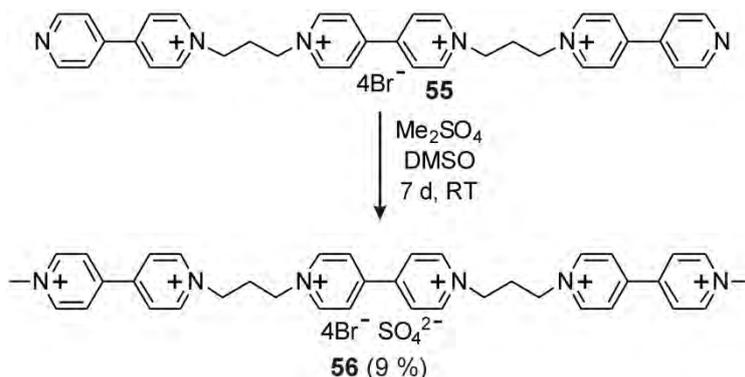
C₃₆H₃₆Br₄N₆ 872.33 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 2.92-2.99 (m, 4H; CH₂), 4.92-5.02 (m, 8H; Ar-CH₂), 7.93 (d, *J*₁ = 4.8 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz, 4H; Ar-H), 8.47 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H; Ar-H), 8.63 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H; Ar-H), 8.77 (d, *J* = 6.0 Hz, 4H; Ar-H), 9.09 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H; Ar-H), 9.25 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H; Ar-H).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁹¹

***N,N'*-(3-([4,4'-Bipyridin]-*N,N'*-diium-*N,N'*-diylbis(propan-3,1-diyl))bis(1-methyl-[4,4'-bipyridin]-*N,N'*-diium)tetrabromidsulfat (56)¹⁹¹**



N,N'-Bis(3-[4,4'-bipyridin]-*N*-ium-*N*-ylpropyl)-[4,4'-bipyridin]-*N,N'*-diiumtetrabromid (**55**, 0.45 g, 1.0 Äq., 0.52 mmol) und Dimethylsulfat (0.50 g, 7.7 Äq., 3.96 mmol, 0.5 ml) wurden unter Argon in DMSO (10 ml) gelöst und 7 Tage bei RT gerührt. Danach wurde Aceton (25 ml) zugegossen. Der Niederschlag wurde filtriert und getrocknet. Ein hellbraunes, klebriges Produkt (45 mg, 0.045 mmol, 9 %) wurde erhalten.

C₃₈H₄₂Br₄N₆O₄S 998.46 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 2.90-2.97 (m, 4H; CH₂), 4.49 (s, 6H; CH₃), 4.97 (t, *J* = 7.6 Hz, 8H; Ar-CH₂), 8.51-8.63 (m, 12H; Ar-H), 9.03-9.06 (m, 4H; Ar-H), 9.19-9.23 (m, 8H; Ar-H).

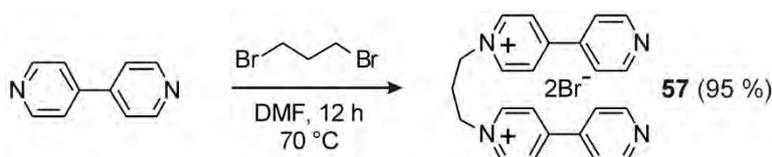
¹³C-NMR (100 MHz, D₂O, 298K)

9 Experimenteller Teil

δ [ppm] = 32.0 (s, CH₂), 48.6 (s, CH₃), 55.5 (s, CH₂), 58.4 (s, CH₂), 126.9 (s, Ar-C), 127.6 (s, Ar-C), 145.9 (s, Ar-C), 146.5 (s, Ar-C), 149.7 (s, Ar-C), 150.6 (s, Ar-C), 150.8 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁹¹

1,1''-(1,3-PropandiyI)-bis-4,4'-bipyridiniumdibromid (57)¹⁹²



In DMF (40 ml) wurde 4,4'-Bipyridin (5.0 g, 4 Äq., 32 mmol) und 1,3-Dibrompropan (1.6 g, 1 Äq., 8 mmol) gelöst. Die Lösung wurde 12 Stunden bei 70 °C gerührt. Dann wurde die Suspension filtriert und der Feststoff mit Aceton gespült. Ein blass gelber Feststoff wurde als Produkt (3.8 g, 7.6 mmol, 95 %) erhalten.

C₂₃H₂₂Br₂N₄ 514.26 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 298K)

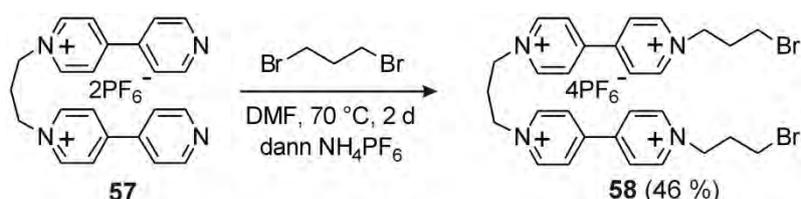
δ [ppm] = 2.97 (quint, $J = 7.7$ Hz, 2H; CH₂), 4.96 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H; CH₂), 7.82 (dd, $J_1 = 4.7$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 4H; Ar-H), 8.41 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H; Ar-H), 8.64 (dd, $J_1 = 4.8$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 4H; Ar-H), 9.10 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 31.8 (s, CH₂), 58.0 (s, CH₂), 122.5 (s, Ar-C), 126.4 (s, Ar-C), 142.0 (s, Ar-C), 145.1 (s, Ar-C), 150.0 (s, Ar-C), 154.1 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁹²

1',1'''-(1,3-PropandiyI)-bis(1-(3-brompropyl)-[4,4'-bipyridin]-1,1'-diium)-tetrakis(hexafluorosphat) (58)



9 Experimenteller Teil

In DMF (20 ml) wurden 1,1''-(1,3-Propandiyl)-bis-4,4'-bipyridiniumdibromid (**57**, 1.20 g, 1 Äq., 1.86 mmol) und 1,3-dibrompropan (3.76 g, 10 Äq., 18.60 mmol) gelöst. Die Lösung wurde zwei Tage bei 70 °C gerührt. Dann wurde die Suspension filtriert. Der Feststoff wurde mit Aceton gespült und anschließend in Wasser gelöst. Eine wässrige NH₄PF₆-Lösung (0.61 g, 2 Äq., 3.74 mmol) wurde zugetropft. Der entstehende Niederschlag wurde aus Methanol kristallisiert. Man erhielt einen hellgelben Feststoff als Produkt (1.00 g, 0.85 mmol, 46 %) erhalten.

C₂₉H₃₄Br₂F₂₄N₄P₄ 514.26 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 2.53-2.85 (m, 6H; CH₂), 3.59-3.63 (m, 4H; CH₂), 4.67-4.90 (m, 8H; CH₂), 8.69-8.91 (m, 8H; Ar-H), 9.30-9.46 (m, 8H; Ar-H).

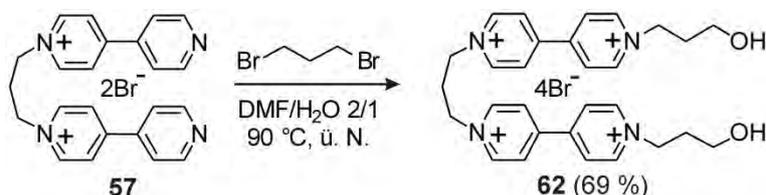
¹³C-NMR (100 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 30.1 (s, CH₂), 31.6 (s, CH₂), 33.0 (s, CH₂), 57.7 (s, CH₂), 59.8 (s, CH₂), 126.5 (s, Ar-C), 146.2 (s, Ar-C), 148.7 (s, Ar-C), 148.8 (s, Ar-C).

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 1033.0038 ([M-PF₆]⁺, berechnet: 1033.0052),
887.0319 ([M-PF₆-HPF₆]⁺, berechnet: 887.0331),
741.0601 ([M-PF₆-2HPF₆]⁺, berechnet: 741.0611),
444.0206 ([M-2PF₆]²⁺, berechnet: 444.0211).

1,1''-(1,3-Propandiyl)bis[1'-(3-hydroxypropyl)-4,4'-bipyridinium]tetrabromid (**62**)¹⁴⁶



1,1''-(1,3-Propandiyl)bis-4,4'-bipyridiniumdibromid (**57**, 1.0 g, 1 Äq., 1.93 mmol) wurde in DMF/H₂O (2/1, 30 ml) gelöst. 1,3-Dibrompropan (3.9 g, 10 Äq., 19.3 mmol) wurde zu der Lösung zugegeben. Bei 90 °C wurde das Gemisch über Nacht gerührt. Dann wurde Aceton zugegossen und anschließend filtriert. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol/H₂O (95/5) kristallisiert. Ein gelber Feststoff (1.1 g, 1.34 mmol, 69 %) wurde als Produkt erhalten.

9 Experimenteller Teil

C₂₉H₃₆Br₄N₄O₂

792.24 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 2.32-2.39 (m, 4H; CH₂), 2.96-3.04 (m, 2H; CH₂), 3.75 (t, *J* = 5.9 Hz, 4H; CH₂), 4.88 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H; CH₂), 5.01-5.05 (m, 4H; CH₂), 8.60-8.66 (m, 8H; Ar-H), 9.18-9.28 (m, 8H; Ar-H).

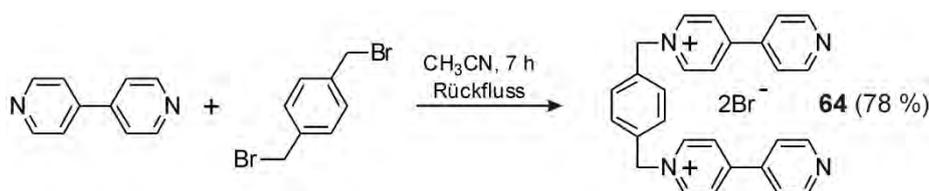
¹³C-NMR

(100 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 31.9 (s, CH₂), 32.7 (s, CH₂), 57.9 (s, CH₂), 58.3 (s, CH₂), 59.6 (s, CH₂), 127.18 (s, Ar-C), 127.55 (s, Ar-C), 145.8 (Ar-C), 150.0 (s, Ar-C), 150.8 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁴⁶

1,1'-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindibromid (**64**)



4,4'-Bipyridin (2.5 g, 4 Äq., 16 mmol) wurde in CH₃CN (20 ml) gelöst. Unter Rückfluss wurde 1,4-Bis(bromomethyl)benzol (1.1 g, 1 Äq., 4 mmol) in CH₃CN (70 ml) wurde innerhalb fünf Stunden zu der Lösung zugetropft. Dann wurde die gesamte Lösung für weitere zwei Stunden gerührt. Danach wurde die Suspension filtriert und mit CH₃CN gespült. Ein blass gelber Feststoff wurde als Produkt (1.8 g, 3 mmol, 78 %) erhalten.

C₂₈H₂₄Br₂N₄

576.32 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 5.84 (s, 4H; CH₂), 7.57 (s, 4H; Ph-H), 7.72 (dd, *J*₁ = 4.6 Hz, *J*₂ = 1.7 Hz, 4H; Ar-H), 8.27 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H; Ar-H), 8.54 (dd, *J*₁ = 4.8 Hz, *J*₂ = 1.3 Hz, 4H; Ar-H), 8.95 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H; Ar-H).

¹³C-NMR

(100 MHz, D₂O, 298K)

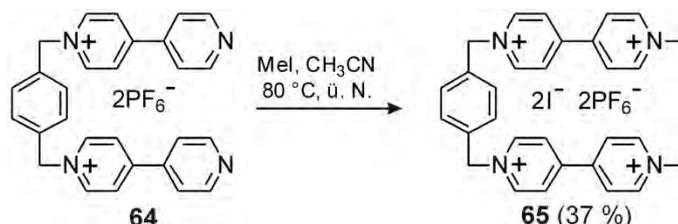
δ [ppm] = 63.7 (s, CH₂), 122.5 (s, Ar-C), 126.2 (s, Ar-C), 130.2 (s, Ar-C), 134.5 (s, Ar-C), 142.3 (Ar-C), 145.0 (s, Ar-C), 150.0 (s, Ar-C), 154.0 (s, Ar-C).

ESI-MS

TOF, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 495.114 ([M-Br]⁺, berechnet: 495.1179).

1,1''-[1,4-phenylenbis(methylen)]bis[1'-methyl]-4,4'-bipyridiniumbis(hexafluorophosphat)diiodid (65)



1,1''-[1,4-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridiniumbishexafluorophosphat (**64**, 0.50 g, 1.0 Äq., 0.71 mmol) wurde im CH₃CN (30 ml) gelöst. Bei 80 °C wurde Iodmethan (0.11 g, 1.1 Äq., 0.78 mmol, 48 µL) zutropft. Dann wurde die Lösung über Nacht bei 80 °C gerührt. Danach wurde die Suspension filtriert und mit CH₃CN und CH₂Cl₂ gespült. Ein dunkel-orangefarbener Feststoff wurde als Produkt (0.26 g, 0.26 mmol, 37 %) erhalten.

C₃₀H₃₀F₁₂I₂N₄P₂ 990.32 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 298K)

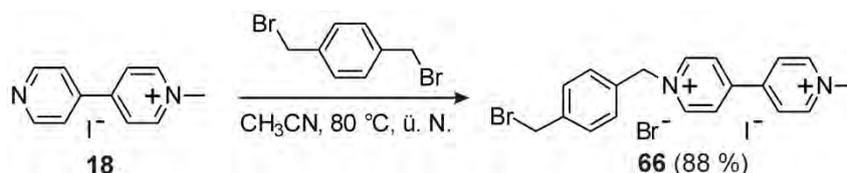
δ [ppm] = 4.49 (s, 6H; CH₃), 6.00 (s, 4H; CH₂), 7.66 (s, 4H; Ar-H), 8.52-8.58 (m, 8H; Ar-H), 9.05 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H; Ar-H), 9.18 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 48.6 (s, CH₃), 64.2 (s, CH₂), 126.9 (s, Ar-C), 127.5 (s, Ar-C), 130.6 (s, Ar-C), 134.1 (s, Ar-C), 145.7 (Ar-C), 146.4 (s, Ar-C), 149.7 (s, Ar-C), 150.5 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^{148b}

1-[4-(Brommethyl)benzyl]-1'-methyl-4,4'-bipyridiniumbromidiiodid (66)¹⁹³



1,4-Bis(bromomethyl)benzol (1.98 g, 5 Äq., 7.5 mmol) und 1-Methyl-4,4'-bipyridiniumiodid (**18**, 0.45 g, 1 Äq., 1.5 mmol) wurden in CH₃CN (40 ml) gelöst. Bei 80 °C wurde die Lösung

9 Experimenteller Teil

über Nacht gerührt. Dann wurde der Niederschlag filtriert und mit CH₃CN und CH₂Cl₂ gespült. Man erhielt einen hellgelben Feststoff (0.74 g, 1.3 mmol, 88 %) als Produkt.

C₁₉H₁₉Br₂IN₂ 562.08 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 4.47 (s, 3H; CH₃), 4.71 (s, 2H; CH₂), 6.05 (s, 2H; CH₂), 7.53 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H; Ar-H), 7.66 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H; Ar-H), 8.79-8.89 (m, 4H; Ar-H), 9.35 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H; Ar-H), 9.63 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H; Ar-H).

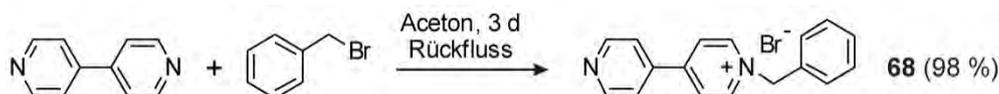
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 33.5 (s, CH₂), 47.9 (s, CH₃), 62.5 (s, CH₂), 126.1 (s, Ar-H), 127.0 (s, Ar-H), 129.3 (s, Ar-H), 130.0 (s, Ar-H), 134.1 (s, Ar-H), 139.3 (s, Ar-H), 145.6 (Ar-H), 146.5 (s, Ar-H), 148.0 (s, Ar-H), 149.0 (s, Ar-H).

ESI-MS TOP, Positivmodus, aus Methanol

m/z = 355.0658 ([M-HBr-I]⁺, berechnet: 355.0628),

1-Benzyl-[4,4'-bipyridin]-1-iumbromid (**68**)¹⁹⁴



4,4'-Bipyridin (2.00 g, 1.3 Äq., 12.8 mmol) und Benzylbromid (1.71 g, 1 Äq., 10.0 mmol) wurden in Aceton (100 ml) gelöst und drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Dann wurde die Lösung eingengt bis 10 ml. Der dabei entstehende Feststoff wurde filtriert und mit Diethylether gespült. Man erhielt einen hellgelben Feststoff (3.20 g, 9.8 mmol, 98 %) als Produkt.

C₁₇H₁₅BrN₂ 327.22 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 6.00 (s, 2H; CH₂), 7.40-7.47 (m, 3H; Ar-H), 7.65 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H; Ar-H), 8.04 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H; Ar-H), 8.69 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H; Ar-H), 8.84 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H; Ar-H), 9.48 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H; Ar-H).

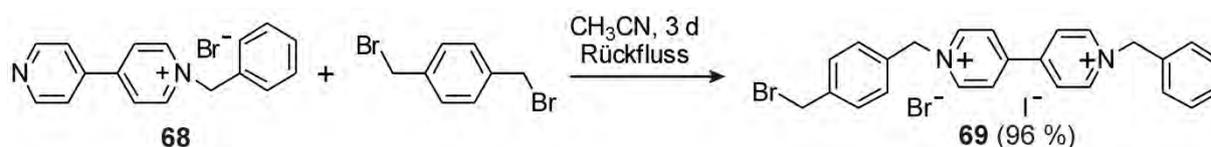
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

9 Experimenteller Teil

δ [ppm] = 62.6 (s, CH₂), 122.0 (s, Ar-C), 125.9 (s, Ar-C), 128.9 (s, Ar-C), 129.2 (s, Ar-C), 129.4 (s, Ar-C), 134.4 (Ar-C), 140.8 (s, Ar-C), 145.3 (Ar-C), 150.9 (Ar-C), 152.7 (Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁹⁴

1-[4-(Brommethyl)benzyl]-1'-benzyl-4,4'-bipyridiniumbromidiodid (**69**)



1,4-Bis(bromomethyl)benzol (**68**, 4.75 g, 6 Äq., 18.0 mmol) und 1-Benzyl-4,4'-bipyridiniumiodid (0.98 g, 1 Äq., 3.0 mmol) wurden in CH₃CN (50 ml) gelöst. Unter Rückfluss wurde die Lösung drei Tage gerührt. Dann wurde der Niederschlag filtriert und mit CH₃CN und CH₂Cl₂ gespült. Man erhielt einen orangefarbenen Feststoff (1.70 g, 2.9 mmol, 96 %) als Produkt.

C₂₅H₂₃N₂Br₃ 591.15 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 4.71 (s, 2H; CH₂), 6.01 (s, 4H; CH₂), 7.43-7.54 (m, 5H; Ar-H), 7.63-7.67 (m, 4H; Ar-H), 8.79 (d, $J = 6.3$ Hz, 4H; Ar-H), 9.60 (dd, $J_1 = 7.0$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 4H; Ar-H).

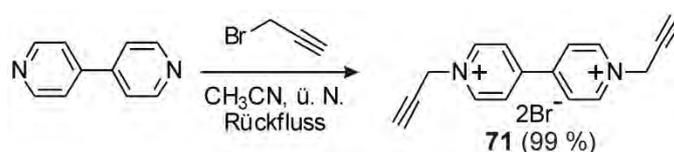
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 33.6 (s, CH₂), 63.2 (s, CH₂), 127.3 (s, Ar-C), 129.0 (s, Ar-C), 129.3 (s, Ar-C), 129.4 (s, Ar-C), 129.6 (s, Ar-C), 130.1 (Ar-C), 134.2 (s, Ar-C), 139.5 (s, Ar-C), 145.7 (Ar-C), 149.2 (Ar-C).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 429.0948$ ([M-Br-HBr]⁺, berechnet: 429.0961),
339.0484 ([M-C₇H₇Br-Br]⁺, berechnet: 339.0491),
259.1227 ([M-C₇H₇Br-Br-HBr]⁺, berechnet: 259.1230).

1,1'-Dipropargyl-4,4'-bipyridiniumdibromid (**71**)



9 Experimenteller Teil

4,4'-Bipyridin (1.56 g, 1 Äq., 10 mmol) und Propargylbromid (7.14 g, 6 Äq., 60 mmol) wurden in CH₃CN (20 ml) gelöst. Unter Rückfluss wurde die Lösung über Nacht gerührt. Dann wurde der Niederschlag filtriert und mit CH₃CN und CH₂Cl₂ gespült. Man erhielt einen dunkelbraunen Feststoff (3.90 g, 9.9 mmol, 99 %) als Produkt.

C₁₆H₁₄Br₂N₂ 394.10 g/mol

¹H-NMR (700 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 3.09 (t, *J* = 2.6 Hz, 2H; CH), 5.41 (d, *J* = 2.6 Hz, 4H; CH₂), 8.38 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H; Ar-H), 9.07 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H; Ar-H).

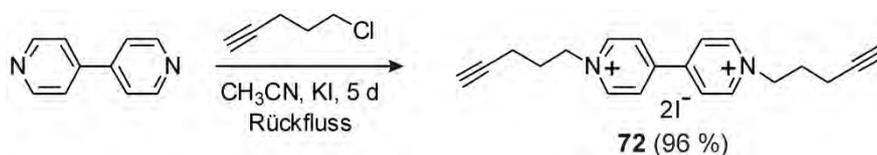
¹³C-NMR (176 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 50.5 (s, CH₂), 72.7 (s, CH), 80.4 (s, C), 126.7 (s, Ar-C), 144.9 (s, Ar-C), 150.6 (s, Ar-C).

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus Methanol

m/z = 233.1065 ([M-HBr-Br]⁺, berechnet: 233.1073),
195.0900 ([M-C₃H₃Br-Br]⁺, berechnet: 195.0917),
157.0750 ([M-2C₃H₃Br+H]⁺, berechnet: 157.0760).

1,1'-Di-4-pentin-1-yl-4,4'-bipyridiniumdiiodid (72)



5-Chlorpent-1-in (1.03 g, 2.5 Äq., 10 mmol) und 4,4'-Bipyridin (0.63 g, 1.0 Äq., 4 mmol) wurden in CH₃CN (20 ml) gelöst. Dazu wurde KI (1.66 g, 2.5 Äq., 10 mmol) zugegeben. Bei 80 °C wurde die Lösung 5 Tage gerührt. Dann wurde der Niederschlag filtriert und mit CH₃CN und CH₂Cl₂ gespült. Man erhielt einen orangefarbenen Feststoff (2.10 g, 3.9 mmol, 96 %) als Produkt.

C₂₀H₂₂I₂N₂ 544.21 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 2.17-2.24 (m, 4H; CH₂), 2.29-2.33 (m, 4H; CH₂), 2.84-2.88 (m, 2H; CH), 4.75-4.81 (m, 4H; CH₂), 8.83 (dd, *J*₁ = 12.0 Hz, *J*₂ = 8.0 Hz, 4H; Ar-H), 9.44 (dd, *J*₁ = 12.0 Hz, *J*₂ = 8.0 Hz, 4H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

9 Experimenteller Teil

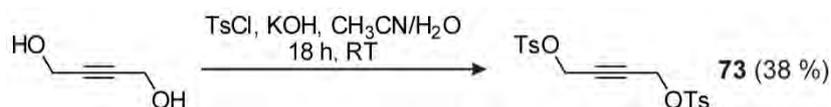
δ [ppm] = 14.9 (s, CH₂), 29.2 (s, CH₂), 60.1 (s, CH₂), 72.5 (s, C≡C), 82.4 (s, C≡C), 126.6 (s, Ar-C), 146.0 (s, Ar-C), 148.7 (s, Ar-C).

ESI-MS

FTICR, Positivmodus, aus H₂O

m/z = 290.1771 ([M-2I]⁺⁺, berechnet: 290.1778).

But-2-in-1,4-diyl-bis(4-methylbenzolsulfonat) (**73**)¹⁹⁵



But-2-in-1,4-diol (21.6 g, 1.0 Äq., 0.25 mol) und TsCl (111.0 g, 2.3 Äq., 0.58 mol) wurden in CH₃CN (190 ml) gelöst. Bei 0 °C wurde eine Lösung von KOH (28.0 g, 2.0 Äq., 0.50 mol) in Wasser (50 ml) zugetropft. Das Gemisch wurde für weitere 30 min. bei 0 °C und anschließend 18 Stunden bei RT gerührt. Dann wurden 300 ml Wasser und 200 ml Diethylether zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, dann über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Methanol kristallisiert. Ein weißer Feststoff wurde als Produkt (37.3 g, 0.10 mmol, 38 %) erhalten.

C₁₈H₁₈O₆S₂

394.46 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 2.43 (s, 6H; CH₃), 4.56 (s, 4H; CH₂), 7.33 (d, J = 8.0 Hz, 4H; Ar-H), 7.74 (d, J = 8.0 Hz, 4H; Ar-H).

¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 21.7 (s, CH₃), 57.2 (s, CH₂), 81.0 (s, C≡C), 128.1 (s, Ar-C), 130.0 (s, Ar-C), 132.7 (s, Ar-C), 145.5 (Ar-C).

ESI-MS

FTICR, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 827.0692 ([M₂+K]⁺, berechnet: 827.0721),

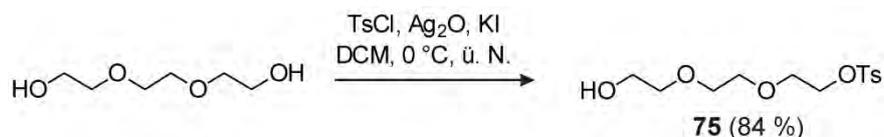
811.0953 ([M₂+Na]⁺, berechnet: 811.0982),

433.0170 ([M+K]⁺, berechnet: 433.0176),

417.0431 ([M+Na]⁺, berechnet: 417.0437).

9 Experimenteller Teil

2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl-4-methylbenzenesulfonat (**75**)¹⁹⁶



Triethylenglykol (1.50 g, 1 Äq., 10 mmol, 1.3 ml) wurde in getrocknetem CH₂Cl₂ (100 ml) gelöst. Dazu wurden Ag₂O (3.48 g, 1.5 Äq., 15 mmol), TsCl (2.10 g, 1.1 Äq., 11 mmol) und KI (0.33 g, 0.2 mmol, 2 %) zugegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei 0 °C gerührt. Danach wurde der Niederschlag über eine Trommelsäule getrennt und mit Essigester gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurde eingengt und anschließend durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc = 1/1) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl (2.55 g, 8.4 mmol, 84 %). (R_f = 0.55 (EtOAc)).

C₁₃H₂₀O₆S

304.36 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 2.42 (s, 3H; CH₃), 3.53-3.55 (m, 2H; CH₂), 3.56-3.59 (m, 4H; CH₂), 3.66-3.69 (m, 4H; CH₂), 4.13-4.15 (m, 2 H; CH₂), 7.32 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H; Ar-H), 7.77 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H; Ar-H).

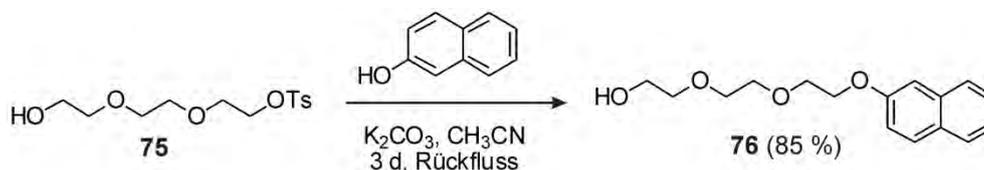
¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 21.5 (s, CH₃), 61.6 (s, CH₂), 68.6 (s, CH₂), 69.1 (s, CH₂), 70.2 (s, CH₂), 70.6 (s, CH₂), 72.4 (s, CH₂), 127.8 (s, Ar-C), 129.8 (s, Ar-C), 132.8 (s, Ar-C), 144.8 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁹⁶

2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy-2-naphthalin (**76**)¹⁹⁷



2-Naphthol (1.44 g, 1.0 Äq., 10 mmol) und 2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl-4-methylbenzolsulfonat (**75**, 3.04 g, 1.0 Äq., 10 mmol) wurden unter Argon in CH₃CN (60 ml) gelöst. Dann wurde K₂CO₃ (2.9 g, 2.1 Äq., 21 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und

9 Experimenteller Teil

durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc = 1/1) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl (2.4 g, 8.5 mmol, 85 %) als Produkt. (R_f = 0.35 (DCM/EtOAc 1/1)).

C₁₆H₂₀O₄ 276.33 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

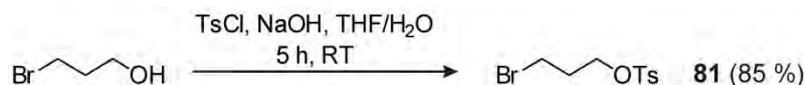
δ [ppm] = 3.61-3.63 (m, 2H; CH₂), 3.70-3.77 (m, 6H; CH₂), 3.91-3.94 (m, 2H; CH₂), 4.24-4.26 (m, 2H; CH₂), 7.14-7.21 (m, 2H; Ar-H), 7.32-7.36 (m, 1H; Ar-H), 7.42-7.46 (m, 1H; Ar-H), 7.71-7.77 (m, 3H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 61.7 (s, CH₂), 67.3 (s, CH₂), 69.6 (s, CH₂), 70.3 (s, CH₂), 70.8 (s, CH₂), 72.4 (s, CH₂), 106.7 (s, Ar-C), 118.9 (s, Ar-C), 123.6 (s, Ar-C), 126.3 (s, Ar-C), 126.7 (s, Ar-C), 127.6 (s, Ar-C), 129.0 (s, Ar-C), 129.3 (s, Ar-C), 134.4 (s, Ar-C), 156.6 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.¹⁹⁸

3-Brompropyl-4-methylbenzolsulfonat (**81**)¹⁹⁹



In THF (10 ml) wurden 3-Brompropan-1-ol (1.39 g, 1.00 Äq., 10.0 mmol) und die Hälfte des TsCl (1.00 g, 1.05 Äq., 5.3 mmol) gemischt. Die Hälfte der NaOH-Lösung (0.30 g, 1.5 Äq., 7.5 mmol, 5 M in H₂O) wurde langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei RT gerührt. Dann wurde die andere Hälfte von TsCl und NaOH-Lösung tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde weitere 4 Stunden bei RT gerührt und danach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (SiO₂, DCM/Hexan = 1/1) gereinigt. Ein farbloses Öl wurde als Produkt erhalten (2.50 g, 8.5 mmol, 85 %). (R_f = 0.8 (DCM/Hexan 1/1)).

C₁₀H₁₃BrO₃S 293.18 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

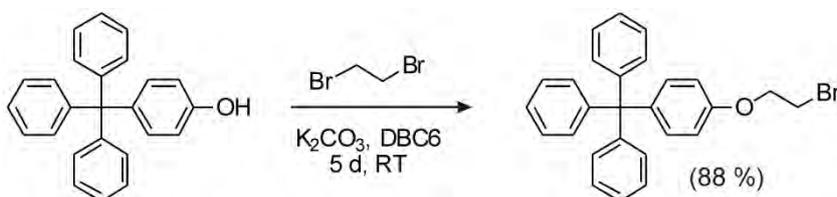
δ [ppm] = 2.17 (tt, $J_1 = J_2 = 6.1$ Hz, 2H; CH₂), 2.45 (s, 3H; CH₃), 3.41 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H; CH₂), 4.16 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H; CH₂), 7.35 (dd, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 0.6$ Hz, 2H; Ar-H), 7.79 (dd, $J_1 = 6.5$, $J_2 = 1.7$ Hz, 2H; Ar-H).

9 Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298K)
 δ [ppm] = 21.8 (s, CH_2), 28.6 (s, CH_2), 31.9 (s, CH_2), 67.9 (s, CH_3), 128.0 (s, Ar-C), 130.1 (s, Ar-C), 132.8 (s, Ar-C), 145.1 (s, Ar-C).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton
 m/z = 332.9365 ($[\text{M}+\text{K}]^+$, berechnet: 332.9379),
314.9647 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, berechnet: 314.9661).

2-Bromethyl-tritylphenylether



Tritylphenol (0.67 g, 1.0 Äq., 2.0 mmol) und K_2CO_3 (1.52 g, 5.5 Äq., 11.0 mmol) wurden in Dibromethan (50 ml) gelöst. Dazu wurde Dibenzo-18-Krone-6-ether (1.44 g, 2 Äq., 4.0 mmol) zugegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch 5 Tage bei RT gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Dibromethan entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus DCM und Wasser im Verhältnis 1:1 versetzt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und dann wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (SiO_2 , DCM) gereinigt. Man erhielt einen weißen Feststoff (0.78 g, 1.8 mmol, 88 %) als Produkt. (R_f = 0.75 (Hexan/EtOAc 4/1)).

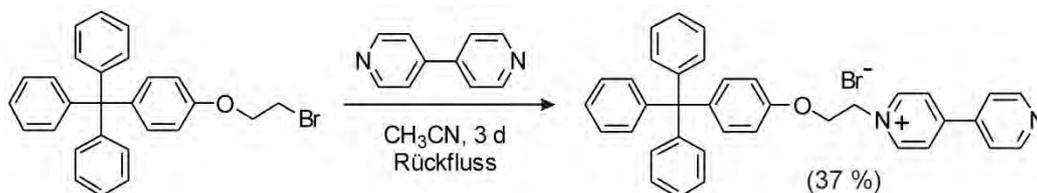
$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{BrO}$ 443.38 g/mol

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298K)
 δ [ppm] = 3.63 (t, J = 6.4 Hz, 2H; CH_2), 4.27 (t, J = 6.4 Hz, 2H; CH_2), 6.77-6.81 (m, 2H; Ar-H), 7.10-7.13 (m, 2H; Ar-H), 7.16-7.26 (m, 15H; Ar-H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298K)
 δ [ppm] = 29.2 (s, CH_2), 64.3 (s, C), 67.7 (s, CH_2), 113.5 (s, Ar-C), 125.9 (s, Ar-C), 127.4 (s, Ar-C), 131.1 (s, Ar-C), 132.3 (s, Ar-C), 139.8 (s, Ar-C), 146.9 (s, Ar-C), 156.0 (s, Ar-C).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton
 m/z = 483.0507 ($[\text{M}+\text{K}]^+$, berechnet: 483.0545),
465.0794 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, berechnet: 465.0825).

1-(2-(4-Triptylphenoxy)ethyl)-[4,4'-bipyridin]-1-iumbromid²⁰⁰



((4-(2-Bromomethoxy)phenyl)methanetriyl)tribenzol (0.22 g, 1 Äq., 0.5 mmol) und 4,4'-Bipyridin (0.16 g, 2 Äq., 1.0 mmol) wurden in CH₃CN (15 ml) gelöst und drei Tage unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff mit CH₂Cl₂ gespült. Man erhielt einen hellgelben Feststoff (0.11 g, 0.2 mmol, 37 %) als Produkt.

C₃₇H₃₁BrN₂O 599.56 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 4.48 (m, 2H; CH₂), 5.04 (s, 2H; CH₂), 6.79-7.22 (m, 19H; Ar-H), 7.98 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H; Ar-H), 8.61 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H; Ar-H), 8.79 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H; Ar-H), 9.25 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H; Ar-H).

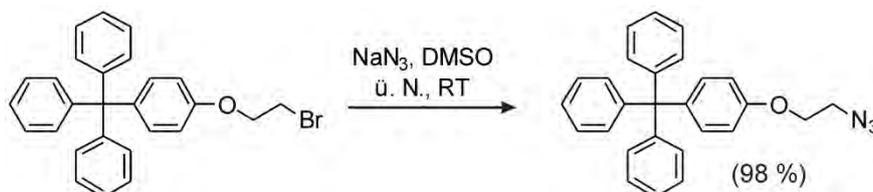
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 60.1 (s, CH₂), 64.3 (s, C), 66.5 (s, CH₂), 114.2 (s, Ar-C), 122.4 (s, Ar-C), 125.7 (s, Ar-C), 126.4 (s, Ar-C), 128.2 (s, Ar-C), 130.9 (s, Ar-C), 132.1 (s, Ar-C), 139.8 (Ar-C), 141.3 (s, Ar-C), 146.5 (Ar-C), 147.0 (s, Ar-C), 151.5 (s, Ar-C), 153.2 (Ar-C), 155.9 (Ar-C).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 519.2423 ([M-Br]⁺, berechnet: 519.2431).

2-Azidoethyl-tritylphenylether



Natriumazid (78 mg, 1.2 Äq., 1.2 mmol) wurde in DMSO (5 ml) gelöst. Dazu wurde eine Lösung von ((4-(2-Bromomethoxy)phenyl)methanetriyl)tribenzol (440 mg, 1 Äq., 1.0 mmol) in DMSO (15 ml) zugetropft. Die gesamte Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Dann

9 Experimenteller Teil

wurden Wasser und CH_2Cl_2 zugegossen. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und eingengt. Ein weißer Feststoff (400 mg, 0.98 mmol, 98 %) als Produkt wurde erhalten.

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$ 405.49 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298K)

δ [ppm] = 3.58 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H; CH_2), 4.13 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H; CH_2), 6.81 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H; Ar-H), 7.14 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H; Ar-H), 7.18-7.28 (m, 15H; Ar-H).

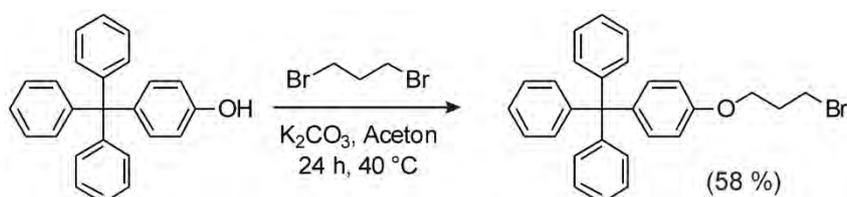
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298K)

δ [ppm] = 50.3 (s, CH_2), 64.4 (s, C), 66.9 (s, CH_2), 113.5 (s, Ar-C), 126.0 (s, Ar-C), 127.6 (s, Ar-C), 131.2 (s, Ar-C), 132.4 (Ar-C), 139.8 (s, Ar-C), 147.0 (Ar-C), 156.3 (Ar-C).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 444.1444$ ($[\text{M}+\text{K}]^+$, berechnet: 444.1473),
428.1707 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, berechnet: 428.1733).

3-Brompropyl-tritylphenylether²⁰⁰



Dibrompropan (2.02 g, 5.0 Äq., 10 mmol) und K_2CO_3 (0.83 g, 3.0 Äq., 6.0 mmol) wurden in Aceton (70 ml) gelöst. Tritylphenol (0.67 g, 1.0 Äq., 2.0 mmol) in Aceton (30 ml) wurde langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 40 °C gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in DCM gelöst und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde eingengt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/EtOAc = 20/1) gereinigt. Ein weißer Feststoff (0.53 g, 1.16 mmol, 58 %) wurde als Produkt erhalten. ($R_f = 0.9$ (Hexan/EtOAc 4/1)).

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{BrO}$ 457.40 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298K)

9 Experimenteller Teil

δ [ppm] = 2.30 (tt, $J_1 = 6.4$ Hz, $J_2 = 5.8$ Hz, 2H; CH₂), 3.60 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H; CH₂), 4.07 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H; CH₂), 6.76-6.80 (m, 2H; Ar-H), 7.09-7.12 (m, 2H; Ar-H), 7.16-7.26 (m, 15H; Ar-H).

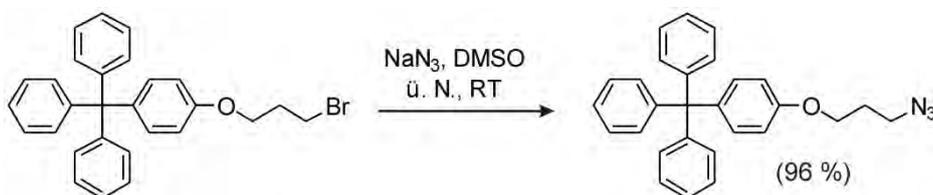
¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 30.1 (s, CH₂), 32.4 (s, CH₂), 64.3 (s, CH₂), 68.7 (s, CH₂), 113.2 (s, Ar-C), 125.8 (s, Ar-C), 127.4 (s, Ar-C), 131.1 (s, Ar-C), 132.2 (s, Ar-C), 139.2 (s, Ar-C), 147.0 (s, Ar-C), 156.6 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²⁰⁰

3-Azidopropyl-tritylphenylether



Natriumazid (62 mg, 1.2 Äq., 0.95 mmol) wurde in DMSO (5 ml) gelöst. Dazu wurde eine Lösung von ((4-(2-Brompropoxy)phenyl)methanetriyl)tribenzol (360 mg, 1 Äq., 0.79 mmol) in DMSO (15 ml) zugetropft. Die gesamte Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Dann wurden Wasser und CH₂Cl₂ zugegossen. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und eingengt. Ein weißer Feststoff (320 mg, 0.76 mmol, 96 %) als Produkt wurde erhalten.

C₂₈H₂₅N₃O

419.51 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 2.06 (tt, $J_1 = 6.6$ Hz, $J_2 = 6.0$ Hz, 2H; CH₂), 3.54 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H; CH₂), 4.05 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H; CH₂), 6.80 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H; Ar-H), 7.14 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H; Ar-H), 7.21-7.30 (m, 15H; Ar-H).

¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 28.9 (s, CH₂), 48.4 (s, CH₂), 64.4 (s, CH₂), 68.9 (s, C), 113.3 (s, Ar-C), 126.0 (s, Ar-C), 127.5 (s, Ar-C), 131.2 (s, Ar-C), 132.3 (Ar-C), 139.4 (s, Ar-C), 147.1 (Ar-C), 156.7 (Ar-C).

ESI-MS

FTICR, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 458.1606$ ([M+K]⁺, berechnet: 458.1629),

420.2299 ([M+H]⁺, berechnet: 420.2070).

3-Hydroxypropyl-4-methylbenzolsulfonat²⁰¹



1,3-Propandiol (3.04 g, 1.0 Äq., 40 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (40 ml) gelöst. Bei 0 °C wurden TsCl (8.39 g, 1.1 Äq., 44 mmol) und Pyridin (3.48 g, 1.1 Äq., 44 mmol, 3.6 ml) dazu portionsweise zugegeben. Die Lösung wurde weitere drei Tage bei RT gerührt. Danach wurden Wasser (200 ml) und gesättigte wässrige NH_4Cl -Lösung (100 ml) zugegossen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Die Trennung des Produkts erfolgte durch Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/EtOAc = 1/1). Man erhielt ein farbloses Öl (4.2 g, 18 mmol, 41 %) als Produkt. (R_f = 0.33 (Hexan/EtOAc 1/1)).

C₁₀H₁₄O₄S

230.28 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, CDCl_3 , 298K)

δ [ppm] = 1.83 (tt, $J_1 = J_2 = 6.1$ Hz, 2H; CH_2), 2.41 (s, 3H; CH_3), 3.63 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H; CH_2), 4.13 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H; CH_2), 7.32 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H; Ar-H), 7.74 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H; Ar-H).

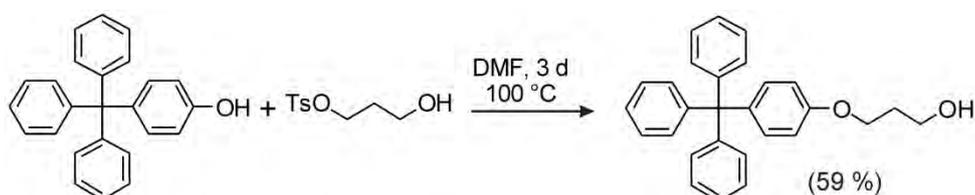
¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl_3 , 298K)

δ [ppm] = 21.6 (s, CH_3), 31.6 (s, CH_2), 58.2 (s, CH_2), 67.7 (s, CH_2), 127.8 (s, Ar-C), 130.0 (s, Ar-C), 132.8 (Ar-C), 145.0 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²⁰¹

3-Hydroxypropyl-tritylphenylether



4-Tritylphenol (2.02 g, 1 Äq., 6.0 mmol) und 3-Hydroxypropyl-4-methylbenzenesulfonat (1.38 g, 1 Äq., 6.0 mmol) wurden in DMF (25 ml) gelöst. Dazu wurde K_2CO_3 (1.00 g, 1.2 Äq., 7.2 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde drei Tage bei 100 °C erhitzt. Dann wurden Wasser und CH_2Cl_2 zugegossen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Die

9 Experimenteller Teil

Trennung des Produkts erfolgte durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc = 20/1 zu 5/1). Ein weißer Feststoff (1.40 g, 3.5 mmol, 59 %) als Produkt wurde erhalten. ($R_f = 0.25$ (Hexan/EtOAc 4/1)).

C₂₈H₂₆O₂ 394.50 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 2.03 (tt, $J_1 = J_2 = 5.9$ Hz, 2H; CH₂), 3.85 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H; CH₂), 4.10 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H; CH₂), 6.79 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H; Ar-H), 7.12 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H; Ar-H), 7.17-7.27 (m, 15H; Ar-H).

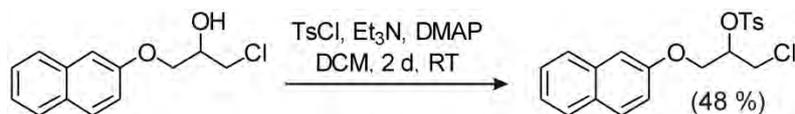
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 32.1 (s, CH₂), 60.6 (s, CH₂), 64.4 (s, C), 65.7 (s, CH₂), 113.3 (s, Ar-C), 126.0 (s, Ar-C), 127.5 (s, Ar-C), 131.2 (s, Ar-C), 132.3 (Ar-C), 139.3 (s, Ar-C), 147.1 (Ar-C), 156.8 (Ar-C).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 811.3776$ ([M₂+Na]⁺, berechnet: 811.3758),
433.1569 ([M+K]⁺, berechnet: 433.1564),
417.1832 ([M+Na]⁺, berechnet: 417.1825).

1-Chlor-3-(naphthalin-2-yloxy)propan-2-yl-4-methylbenzolsulfonat



1-Chlor-3-(naphthalin-2-yloxy)propan-2-ol (1.89 g, 1.0 Äq., 8 mmol) und TsCl (5.34 g, 3.5 Äq., 28 mmol) wurden in CH₂Cl₂ (25 ml) gelöst. Dazu wurden Et₃N (2.83 g, 3.5 Äq., 28 mmol) und DMAP (1.95 g, 2 Äq., 16 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde zwei Tage bei RT gerührt und die Reaktion durch DC verfolgt. Danach wurde das Gemisch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc = 1/1) wurde das Produkt als hellgelbes Öl (1.50 g, 3.8 mmol, 48 %) isoliert.

C₂₀H₁₉ClO₄S 390.88 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 3.86 (dd, $J_1 = 7.0$ Hz, $J_2 = 5.4$ Hz, 2H; CH₂), 4.30 (dd, $J_1 = J_2 = 5.3$ Hz, 2H; CH₂), 4.98 (dddd, $J_1 = J_2 = J_3 = J_4 = 5.1$ Hz, 1H; CH),

9 Experimenteller Teil

6.94-7.04 (m, 3H; Ar-H), 7.30-7.48 (m, 4H; Ar-H), 7.70-7.85 (m, 5H; Ar-H).

^{13}C -NMR

(100 MHz, CDCl_3 , 298K)

δ [ppm] = 21.7 (s, CH_3), 42.4 (s, CH_2), 66.1 (s, CH_2), 78.0 (s, CH), 107.0 (s, Ar-C), 118.4 (s, Ar-C), 124.2 (s, Ar-C), 126.7 (s, Ar-C), 126.9 (s, Ar-C), 127.7 (s, Ar-C), 128.2 (s, Ar-C), 129.3 (s, Ar-C), 129.6 (s, Ar-C), 130.0 (s, Ar-C), 133.2 (s, Ar-C), 134.3 (s, Ar-C), 145.4 (s, Ar-C), 155.7 (s, Ar-C).

ESI-MS

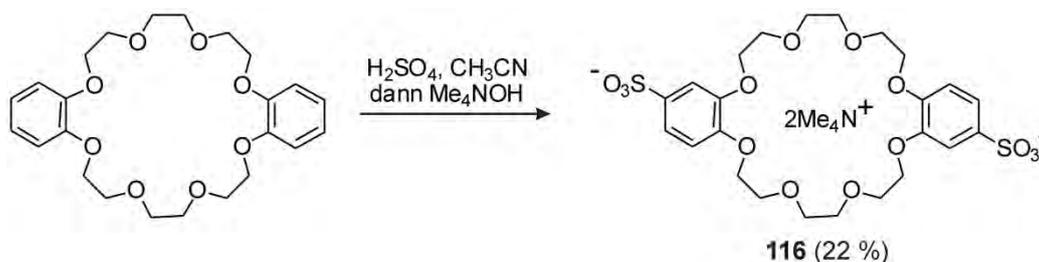
FTICR, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 429.0302$ ($[\text{M}+\text{K}]^+$, berechnet: 429.0324),

413.0564 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, berechnet: 413.0585),

391.0748 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, berechnet: 391.0765).

Dibenzo-24-krone-8-etherdisulfonat (**116**)^{156a}



Dibenzo-24-krone-8-ether (1.00 g, 1.0 Äq., 2.2 mmol) wurde in CH_3CN (9 ml) gelöst. Dazu wurde eine Lösung von H_2SO_4 (0.49 g, 2.2 Äq., 5.0 mmol, 98 %) in CH_3CN (1 ml) zugetropft. Unter Rückfluss wurde die gesamte Lösung 16 h erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel entfernt worden ist, wurde Me_4NOH (0.45 g, 2.1 ml, 20 % in MeOH) und dann Ethylacetat (15 ml) dazu gegeben. Die Suspension wurde 40 min ultraschallbehandelt und anschließend filtriert. Der Feststoff wurde mit Ethylacetat gespült und ein weißes Pulver (360 mg, 0.48 mmol, 22 %) als Produkt erhalten.

$\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ 754.87 g/mol

^1H -NMR

(400 MHz, CDCl_3 , 298K)

δ [ppm] = 3.15 (s, 24H; CH_3), 3.79 (s, 8H; CH_2), 3.89-3.94 (m, 8H; CH_2), 4.19-4.28 (m, 8H; CH_2), 7.05-7.10 (m, 2H; Ar-H), 7.40-7.43 (m, 4H; Ar-H).

^{13}C -NMR

(100 MHz, CDCl_3 , 298K)

9 Experimenteller Teil

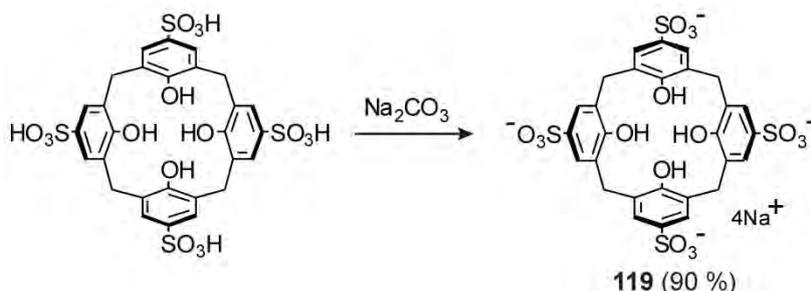
δ [ppm] = 55.2 (t, CH₃), 68.5 (s, CH₂), 68.7 (s, CH₂), 69.0 (s, CH₂), 69.1 (s, CH₂), 70.1 (s, CH₂), 70.2 (s, CH₂), 111.0 (s, Ar-C), 113.0 (s, Ar-C), 120.0 (s, Ar-C), 135.5 (s, Ar-C), 147.4 (Ar-C), 150.2 (s, Ar-C).

ESI-MS

FTICR, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 793.2465$ ([M+K]⁺, berechnet: 793.2648).

5,11,17,23-Tetrasulfonat-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[6]aren (119)^{157a}



Calix[4]aren-*p*-hexasulfonsäure (1.0 g, 1 Äq., 1.2 mmol) wurde in Wasser gelöst. Dazu wurde verdünnte Na₂CO₃-Lösung zugetropft, bis die pH-Wert 8-9 erreicht hat. Dann wurde die Lösung eingengt und mit Ethanol versetzt. Ein weißer Niederschlag (0.9 g, 1.08 mmol, 90 %) wurde als Produkt erhalten.

C₂₈H₂₀O₁₆S₄Na₄ 832.63 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 3.99 (s, 8H; CH₂), 7.57 (s, 8H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

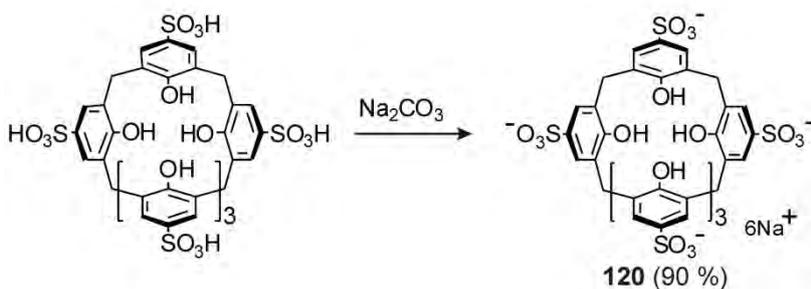
δ [ppm] = 31.9 (s, CH₂), 125.9 (s, Ar-C), 130.6 (s, Ar-C), 133.6 (s, Ar-C), 155.8 (s, Ar-C).

ESI-MS

FTICR, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 854.9856$ ([M+Na]⁺, berechnet: 854.9117).

5,11,17,23,29,35-Hexasulfonat-37,38,39,40,41,42-hexahydroxycalix[6]aren (120)^{157a}



9 Experimenteller Teil

Calix[6]aren-*p*-hexasulfonsäure (1.0 g, 1 Äq., 0.8 mmol) wurde in Wasser gelöst. Dazu wurde verdünnte Na₂CO₃-Lösung zugetropft, bis die pH-Wert 8-9 erreicht hat. Dann wurde die Lösung eingeeengt und mit Ethanol versetzt. Ein weißer Niederschlag (0.9 g, 0.72 mmol, 90 %) wurde als Produkt erhalten.

C₄₂H₃₀O₂₄S₆Na₆ 1248.98 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 298K)

δ [ppm] = 3.99 (s, 12H; CH₂), 7.51 (s, 12H; Ar-H).

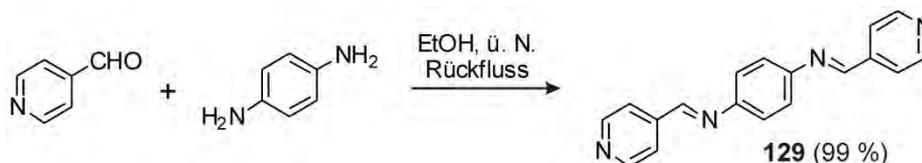
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 32.7 (s, CH₂), 125.8 (s, Ar-C), 129.1 (s, Ar-C), 132.1 (s, Ar-C), 158.0 (s, Ar-C).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 1270.9081 ([M+Na]⁺, berechnet: 1270.8730).

*N*¹,*N*⁴-Bis(pyridin-4-ylmethylen)benzol-1,4-diamin (**129**)



Pyridin-4-carboxaldehyd (2.14 g, 2 Äq., 20 mmol, 1.89 ml) und *p*-Phenylendiamin (1.08 g, 1 Äq., 10 mmol) wurden in wasserfreiem Ethanol (30 ml) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Danach fiel ein Niederschlag bei RT aus der Lösung aus. Der Feststoff wurde filtriert und mit wenigem Ethanol gespült. Schließlich erhielt man einen gelben Feststoff (2.82 g, 9.9 mmol, 99 %).

C₁₈H₁₄N₄ 286.33 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 7.33 (s, 4H; Ar-H), 7.76 (dd, *J*₁ = 4.4 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz, 4H; Ar-H), 8.50 (s, 2H; CH), 8.76 (dd, *J*₁ = 4.4 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz, 4H; Ar-H).

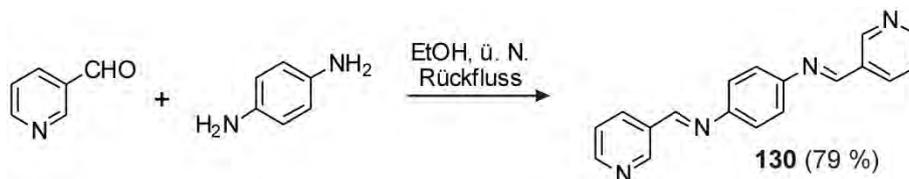
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 122.1 (s, Ar-C), 122.2 (s, Ar-C), 142.6 (s, Ar-C), 149.6 (s, Ar-C), 150.6 (s, Ar-C), 157.6 (s, CH).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 287.1275 ([M+H]⁺, berechnet: 287.1291).

***N*¹,*N*⁴-Bis(pyridin-3-ylmethylen)benzol-1,4-diamin (130)**



Pyridin-3-carboxaldehyd (2.14 g, 2 Äq., 20 mmol, 1.90 ml) und *p*-Phenyldiamin (1.08 g, 1 Äq., 10 mmol) wurden in wasserfreiem Ethanol (30 ml) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Danach fiel ein Niederschlag bei RT aus der Lösung aus. Der Feststoff wurde filtriert und mit wenigem Ethanol gespült. Schließlich erhielt man einen gelben Feststoff (2.26 g, 7.9 mmol, 79 %).

C₁₈H₁₄N₄ 286.33 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 7.31 (s, 4H, Ar-H), 7.42 (dd, *J*₁ = 8.0 Hz, *J*₂ = 4.8 Hz, 2H; Ar-H), 8.30 (ddd, *J*₁ = 8.0 Hz, *J*₂ = *J*₃ = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 8.55 (s, 2H; CH), 8.70 (dd, *J*₁ = 4.8 Hz, *J*₂ = 1.8 Hz, 2H; Ar-H), 9.02 (d, *J* = 1.8 Hz, 6H; Ar-H).

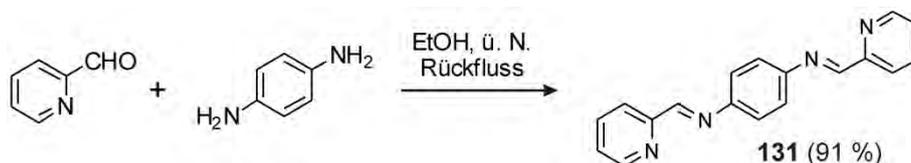
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 121.9 (s, Ar-C), 123.8 (s, Ar-C), 131.8 (s, Ar-C), 134.8 (s, Ar-C), 149.8 (s, Ar-C), 151.0 (s, Ar-C), 152.0 (s, Ar-C), 156.7 (s, CH).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 287.1275 ([M+H]⁺, berechnet: 287.1291).

***N*¹,*N*⁴-Bis(pyridin-2-ylmethylen)benzol-1,4-diamin (131)**



Pyridin-2-carboxaldehyd (2.14 g, 2 Äq., 20 mmol, 1.90 ml) und *p*-Phenyldiamin (1.08 g, 1 Äq., 10 mmol) wurden in wasserfreiem Ethanol (30 ml) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Danach fiel ein Niederschlag bei RT aus der Lösung aus. Der Feststoff

9 Experimenteller Teil

wurde filtriert und mit wenigem Ethanol gespült. Schließlich erhielt man einen gelben Feststoff (2.61 g, 9.1 mmol, 91 %).

C₁₈H₁₄N₄ 286.33 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 7.35-7.38 (m, 6H; Ar-H und Ar-H), 7.81 (ddd, $J_1 = J_2 = 7.8$ Hz, $J_3 = 1.6$ Hz, 2H; Ar-H), 8.21 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; Ar-H), 8.65 (s, 2H; CH), 8.71 (ddd, $J_1 = 4.8$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, $J_3 = 0.9$ Hz, 2H; Ar-H).

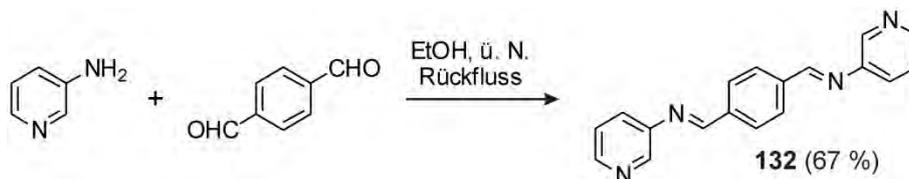
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 121.9 (s, Ar-C), 122.2 (s, Ar-C), 125.1 (s, Ar-C), 136.6 (s, Ar-C), 149.5 (s, Ar-C), 149.7 (s, Ar-C), 154.5 (s, Ar-C), 160.2 (s, CH).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 287.1275$ ([M+H]⁺, berechnet: 287.1291).

***N,N'*-(1,4-phenylenbis(methanylyliden))bis(pyridin-3-amin) (132)**



Pyridin-3-amin (1.88 g, 2 Äq., 20 mmol) und Terephthalaldehyd (1.34 g, 1 Äq., 10 mmol) wurden in wasserfreiem Ethanol (30 ml) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Danach fiel ein Niederschlag bei RT aus der Lösung aus. Der Feststoff wurde filtriert und mit wenigem Ethanol gespült. Schließlich erhielt man einen gelben Feststoff (1.93 g, 6.7 mmol, 67 %).

C₁₈H₁₄N₄ 286.33 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 7.34 (ddd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 4.8$ Hz, $J_3 = 0.8$ Hz, 2H; Ar-H), 7.56 (ddd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, $J_3 = 1.6$ Hz, 2H; Ar-H), 8.04 (s, 4H, Ar-H), 8.50-8.53 (m, 6H; Ar-H und CH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 123.7 (s, Ar-C), 127.8 (s, Ar-C), 129.4 (s, Ar-C), 138.5 (s, Ar-C), 142.6 (s, Ar-C), 147.4 (s, Ar-C), 147.5 (s, Ar-C), 160.9 (s, CH).

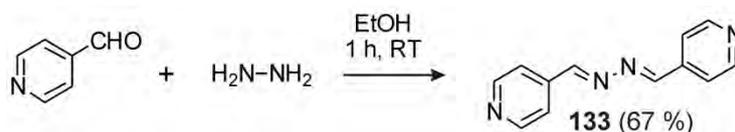
9 Experimenteller Teil

ESI-MS

FTICR, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 287.1275$ ($[M+H]^+$, berechnet: 287.1291).

1,2-Bis(pyridin-4-ylmethylen)hydrazin (133)



Pyridin-4-carboxaldehyd (2.25 g, 2 Äq., 21 mmol, 2.0 ml) wurde in wasserfreiem Ethanol (7.5 ml) gelöst. Hydrazinhydrat (0.52 g, 1 Äq., 10 mmol, 0.5 ml) wurde langsam zugetropft und anschließend das Gemisch eine Stunde bei RT gerührt. Danach wurde der Niederschlag filtriert und mit wenigem Methanol gespült. Schließlich erhielt man einen gelben Feststoff (1.46 g, 7.0 mmol, 67 %).

C₁₂H₁₀N₄

210.23 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 7.69 (dd, $J_1 = 4.4$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 4H; Ar-H), 8.56 (s, 2H; CH), 8.75 (dd, $J_1 = 4.4$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 4H; Ar-H).

¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl₃, 298K)

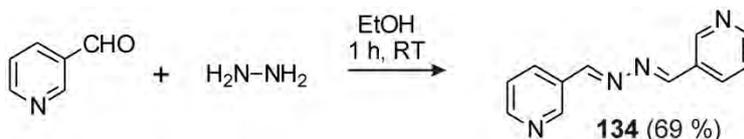
δ [ppm] = 122.1 (s, Ar-C), 140.6 (s, Ar-C), 150.6 (s, Ar-C), 160.4 (s, CH).

ESI-MS

FTICR, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 211.0969$ ($[M+H]^+$, berechnet: 211.0978).

1,2-Bis(pyridin-3-ylmethylen)hydrazin (134)



Pyridin-3-carboxaldehyd (2.25 g, 2 Äq., 21 mmol, 2.0 ml) wurde in wasserfreiem Ethanol (7.5 ml) gelöst. Hydrazinhydrat (0.52 g, 1 Äq., 10 mmol, 0.5 ml) wurde langsam zugetropft und anschließend das Gemisch eine Stunde bei RT gerührt. Danach wurde der Niederschlag

9 Experimenteller Teil

filtriert und mit wenigem Methanol gespült. Schließlich erhielt man einen gelben Feststoff (1.49 g, 7.1 mmol, 69 %).

C₁₂H₁₀N₄ 210.23 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 7.39 (ddd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 4.8$ Hz, $J_3 = 0.4$ Hz, 2H; Ar-H), 8.21 (ddd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 2.0$ Hz, $J_3 = 1.6$ Hz, 2H; Ar-H), 8.67 (s, 2H; CH), 8.69 (dd, $J_1 = 4.8$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 2H; Ar-H), 8.98 (dd, $J_1 = 2.0$ Hz, $J_2 = 0.4$ Hz, 2H; Ar-H).

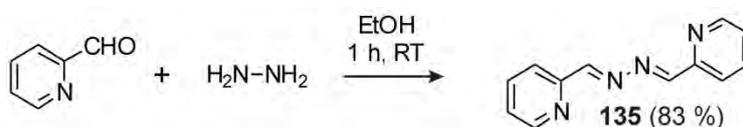
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 123.8 (s, Ar-C), 129.7 (s, Ar-C), 134.8 (s, Ar-C), 150.5 (s, Ar-C), 152.1 (s, Ar-C), 159.8 (s, CH).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 211.0969$ ([M+H]⁺, berechnet: 211.0978).

1,2-Bis(pyridin-2-ylmethyl)hydrazin (135)



Pyridin-2-carboxaldehyd (2.25 g, 2 Äq., 21.0 mmol, 2.0 ml) wurde im wasserfreien Ethanol (7.5 ml) gelöst. Hydrazinhydrat (0.52 g, 1 Äq., 10.3 mmol, 0.5 ml) wurde langsam zugetropft und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der Niederschlag abfiltriert und mit wenigem Methanol gespült. Schließlich erhält man einen gelben Feststoff (1.79 g, 8.5 mmol, 83 %).

C₁₂H₁₀N₄ 210.23 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 7.35 (ddd, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 4.8$ Hz, $J_3 = 1.2$ Hz, 2H; Ar-H), 7.78 (ddd, $J_1 = J_2 = 7.6$ Hz, $J_3 = 1.6$ Hz, 2H; Ar-H), 8.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H; Ar-H), 8.67 (s, 2H; CH), 8.71 (ddd, $J_1 = 5.2$ Hz, $J_2 = 2.0$ Hz, $J_3 = 1.2$ Hz, 2H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

9 Experimenteller Teil

δ [ppm] = 122.5 (s, Ar-C), 125.1 (s, Ar-C), 136.5 (s, Ar-C), 150.0 (s, Ar-C), 152.8 (s, Ar-C), 162.1 (s, CH).

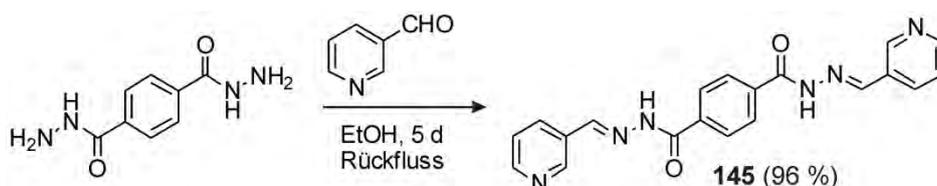
ESI-MS

FTICR, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 233.0787 ($[M+Na]^+$, berechnet: 233.0798),

211.0969 ($[M+H]^+$, berechnet: 211.0978).

*N*¹,*N*⁴-Bis(pyridin-4-ylmetylen)terephthalohydrazid (**145**)²⁰²



Pyridin-3-carboxaldehyd (1.07 g, 2 Äq., 10 mmol, 94 ml) und Terephthalohydrazid (0.97 g, 1 Äq., 5 mmol) wurden in wasserfreiem Ethanol (20 ml) gelöst und 5 Tage unter Rückfluss gerührt. Danach wurde der Feststoff filtriert und mit wenigem Ethanol gespült. Schließlich erhielt man einen hellgelben Feststoff (1.80 g, 4.8 mmol, 96 %).

C₂₀H₁₆N₆O₂

372.38 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 7.51 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 4.8$ Hz, 2H; Ar-H), 8.08 (s, 4H; Ar-H), 8.18 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H; Ar-H), 8.54 (s, 2H; CH), 8.64 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H; Ar-H), 8.89 (s, 2H; Ar-H), 12.16 (br. s, 2H; NH).

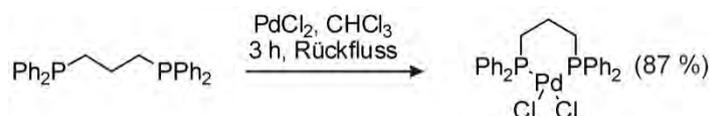
ESI-MS

FTICR, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 373.1392 ($[M+H]^+$, berechnet: 373.1407).

* Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produkts war das ¹³C-NMR-Spektrum nicht verwertbar.

(1,3-Bis(diphenylphosphin)propan)palladium(II)dichlorid²⁰³



Unter Argon wurden Palladium(II)dichlorid (0.49 g, 1.0 Äq., 2.8 mmol), das zuvor 24 Stunden bei 80 °C getrocknet wurde, und 1,3-Bis(diphenylphosphin)propan (1.26 g, 1.1 Äq., 3.1 mmol) in wasserfreiem Chloroform (140 ml) gemischt. Die Suspension wurde fünf

9 Experimenteller Teil

Stunden unter Rückfluss gerührt. Die heiße Suspension wurde mit *n*-Hexan (280 ml) versetzt. Der dabei entstehende weiße Feststoff wurde noch heiß filtriert und mit *n*-Hexan (100 ml) gewaschen. Um das Produkt von nicht abreagiertem Palladium(II)dichlorid zu trennen, wurde es mit DCM (180 ml) aus der Fritte gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt getrocknet. Es wurde ein beigefarbener Feststoff (1.43 g, 2.4 mmol, 87 %) erhalten.

C₂₇H₂₆Cl₂P₂Pd 589.77 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 1.95-2.12 (m, 2H; CH₂), 2.36-2.41 (m, 4H; PCH₂), 7.37-7.48 (m, 12H; Ar-H), 7.75-7.80 (s, 8H; Ar-H).

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 11.90.

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus CH₂Cl₂

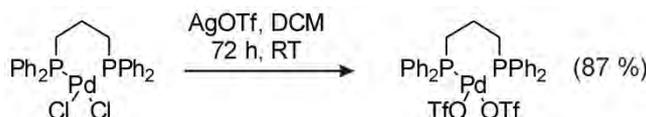
m/z = 1143.0119 ([2M-Cl]⁺, berechnet: 1143.0158),

555.0216 ([M-Cl]⁺, berechnet: 555.0227),

517.0411 ([M-HCl-Cl]⁺, berechnet: 517.0470).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²⁰⁴

(1,3-Bis(diphenylphosphin)propan)palladium(II)bis(trifluormethansulfonat)²⁰⁵



Unter Argon wurden (1,3-Bis(diphenylphosphin)propan)palladium(II)dichlorid (0.31 g, 1 Äq., 0.53 mmol) und Silbertrifluormethansulfonat (1.09 g, 8 Äq., 4.20 mmol) in wasserfreiem DCM suspendiert und anschließend 72 Stunden unter Lichtausschluss bei RT gerührt. Um das entstehende Silberchlorid zu entfernen, wurde die Suspension über filtriert und das Filtrat auf etwa 2 ml eingeeengt. Dazu wurde Diethylether (8 ml) zugegeben und das Gemisch vier Stunden in den Kühlschrank gestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Diethylether (20 ml) gewaschen und anschließend getrocknet. Ein gelber Feststoff (0.38 g, 0.46 mmol, 87 %) wurde erhalten.

C₂₉H₂₆F₆O₆P₂S₂Pd 817.00 g/mol

9 Experimenteller Teil

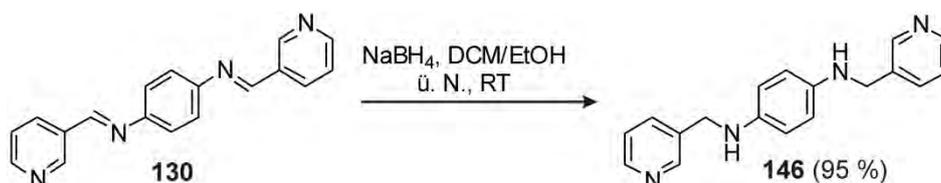
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)
δ [ppm] = 2.10-2.33 (m, 2H; CH₂), 2.81-2.87 (m, 4H; PCH₂), 7.48-7.65 (m, 20H; Ar-H).

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 298K)
δ [ppm] = 11.74.

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus CH₂Cl₂
 m/z = 677.0052 ([M-OTf]⁺, berechnet: 677.0069),
279.5394 ([M-2OTf+CH₃CN]²⁺, berechnet: 279.5404),
259.0263 ([M-2OTf]²⁺, berechnet: 259.0271).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²⁰⁶

*N*¹,*N*⁴-Bis(pyridin-3-ylmethyl)benzol-1,4-diamin (**146**)



*N*¹,*N*⁴-Bis(pyridin-3-ylmethyl)benzol-1,4-diamin (**130**, 0.28 g, 1 Äq., 0.98 mmol) wurde in DCM/EtOH (1/1, 20 ml) gelöst. Dazu wurde NaBH₄ (0.37 g, 10 Äq., 9.80 mmol) portionsweise zugegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei RT gerührt. Dann wurde Wasser zugegeben und die Reaktion gequencht. Das Gemisch wurde mit DCM dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Man erhielt einen gelben Feststoff (0.27 g, 0.93 mmol, 95 %).

C₁₈H₁₈N₄ 290.36 g/mol

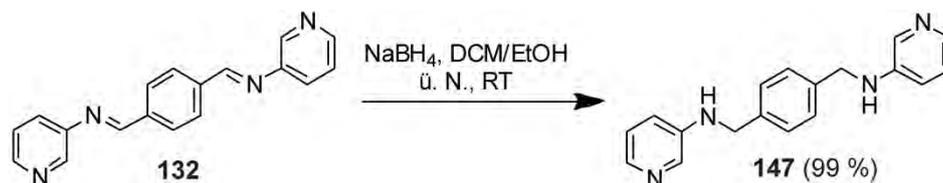
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)
δ [ppm] = 3.71 (br. s, 2H; NH), 4.28 (s, 4H; CH₂), 6.55 (s, 4H; Ar-H), 7.24 (dd, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 4.8$ Hz, 2H; Ar-H), 7.68 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H; Ar-H), 8.51 (dd, $J_1 = 4.8$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, 2H; Ar-H), 8.61 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)
δ [ppm] = 47.0 (s, CH₂), 114.9 (s, Ar-C), 123.6 (s, Ar-C), 135.3 (s, Ar-C), 135.4 (Ar-C), 140.5 (Ar-C), 148.8 (s, Ar-C), 149.4 (s, Ar-C).

9 Experimenteller Teil

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton
 $m/z = 291.1603$ ($[M+H]^+$, berechnet: 291.1604).

N,N'-(1,4-Phenylbis(methylen))bis(pyridin-3-amin) (**147**)



N-(4-((pyridin-3-ylimino)methyl)benzylidene)pyridin-3-amin (**132**, 0.28 g, 1 Äq., 0.98 mmol) wurde in DCM/EtOH (1/1, 20 ml) gelöst. Dazu wurde NaBH₄ (0.37 g, 10 Äq., 9.80 mmol) portionsweise zugegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei RT gerührt. Dann wurde Wasser zugegeben und die Reaktion gequenchet. Das Gemisch wurde mit DCM dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Man erhielt einen gelben Feststoff (0.28 g, 0.98 mmol, 99 %).

C₁₈H₁₈N₄ 290.36 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

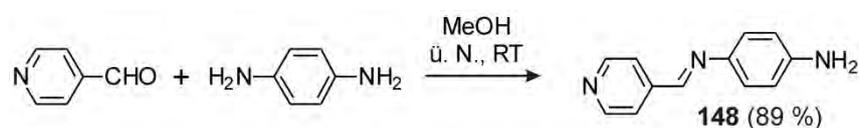
δ [ppm] = 4.24 (br. s, 2H; NH), 4.28 (s, 4H; CH₂), 6.88 (ddd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, $J_3 = 1.0$ Hz, 2H; Ar-H), 7.04 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 4.8$ Hz, 2H; Ar-H), 7.29 (s, 4H; Ar-H), 7.76 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H; Ar-H), 7.89 (d, $J = 2.8$ Hz, 2H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 47.3 (s, CH₂), 119.5 (s, Ar-C), 124.4 (s, Ar-C), 127.8 (s, Ar-C), 135.1 (Ar-C), 137.3 (Ar-C), 138.0 (s, Ar-C), 145.1 (s, Ar-C).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton
 $m/z = 291.1601$ ($[M+H]^+$, berechnet: 291.1604).

N-(Pyridin-4-ylmethylen)phenylen-1,4-diamin (**148**)



9 Experimenteller Teil

Pyridin-4-carboxaldehyd (1.07 g, 1 Äq., 10 mmol) und *p*-Phenylendiamin (1.14 g, 1 Äq., 10 mmol) wurden in wasserfreiem Methanol (10 ml) gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Dann wurde der entstehende Niederschlag filtriert, mit Methanol gespült und getrocknet. Schließlich erhielt man einen gelben Feststoff (1.76 g, 8.9 mmol, 89 %).

C₁₂H₁₁N₃ 197.24 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 4.15 (br. s, 2H; NH₂), 6.63 (dd, *J*₁ = 6.6 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz, 2H; Ar-H), 7.13 (d, *J*₁ = 6.6 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz, 2H; Ar-H), 7.65 (d, *J*₁ = 4.8 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz, 2H; Ar-H), 8.42 (s, 1H; CH), 8.61 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H; Ar-H).

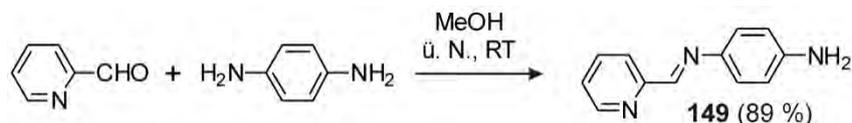
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 114.6 (s, Ar-C), 121.4 (s, Ar-C), 122.4 (s, Ar-C), 140.1 (s, Ar-C), 143.0 (s, Ar-C), 146.7 (s, Ar-C), 149.8 (s, Ar-C), 152.1 (s, CH).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 198.1022 ([M+H]⁺, berechnet: 198.1026).

N-(Pyridin-2-ylmethylen)phenylen-1,4-diamin (**149**)



Pyridin-2-carboxaldehyd (1.07 g, 1 Äq., 10 mmol) und *p*-Phenylendiamin (1.14 g, 1 Äq., 10 mmol) wurden in wasserfreiem Methanol (10 ml) gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Dann wurde der entstehende Niederschlag filtriert, mit Methanol gespült und getrocknet. Schließlich erhielt man einen gelben Feststoff (1.75 g, 8.9 mmol, 89 %).

C₁₂H₁₁N₃ 197.24 g/mol

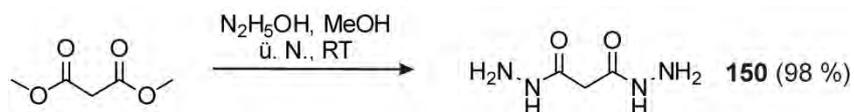
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 3.67 (br. s, 2H; NH₂), 6.59-6.61 (m, 2H; Ar-H), 7.13-7.15 (m, 2H; Ar-H), 7.18-7.21 (m, 1H; Ar-H), 7.63-7.68 (m, 1H; Ar-H), 8.05 (d, *J* = 8 Hz, 1H; Ar-H), 8.52 (s, 1H; CH), 8.54-8.57 (m, 1H; Ar-H).

9 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$	(100 MHz, CDCl_3 , 298K) δ [ppm] = 115.4 (s, Ar-C), 121.4 (s, Ar-C), 122.9 (s, Ar-C), 124.5 (s, Ar-C), 136.5 (s, Ar-C), 141.6 (s, Ar-C), 146.0 (s, Ar-C), 149.5 (s, Ar-C), 155.1 (s, Ar-C), 156.4 (s, CH).
ESI-MS	FTICR, Positivmodus, aus Aceton $m/z = 198.1019$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, berechnet: 198.1026).

Malonsäuredihydrazid (150)

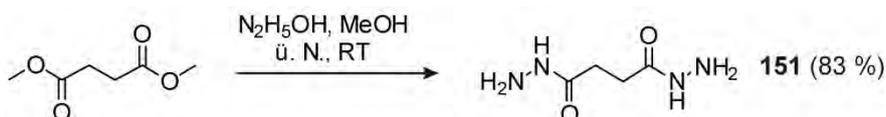


Malonsäuredimethylester (1.32 g, 1.0 Äq., 10 mmol, 1.15 ml) und Hydrazinhydrat (3.25 g, 6.5 Äq., 65 mmol, 3.16 ml) wurden in wasserfreiem Methanol (15 ml) gelöst. Die Lösung wurde anschließend über Nacht bei RT gerührt. Dann wurde der Niederschlag filtriert und mit wenig Methanol gespült. Schließlich erhielt man einen weißen Feststoff (1.30 g, 9.8 mmol, 98 %).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$	132.12 g/mol
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298K) δ [ppm] = 2.90 (s, 2H; CH_2), 4.22 (br. s, 4H; NH_2), 9.05 (br. s, 2H; NH).
$^{13}\text{C-NMR}$	(100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298K) δ [ppm] = 40.0 (s, CH_2), 166.0 (s, $\text{C}=\text{O}$).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²⁰⁷

Bernsteinsäuredihydrazid (151)²⁰⁸



Bernsteinsäuredimethylester (1.46 g, 1.0 Äq., 10 mmol, 1.3 ml) und Hydrazinhydrat (3.25 g, 6.5 Äq., 65 mmol, 3.2 ml) wurden in wasserfreiem Methanol (15 ml) gelöst. Die Lösung wurde anschließend über Nacht bei RT gerührt. Danach wurde der Niederschlag filtriert und

9 Experimenteller Teil

mit wenig Methanol gespült. Schließlich erhielt man einen weißen Feststoff (1.21 g, 8.3 mmol, 83 %).

C₄H₁₀N₄O₂ 146.15 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

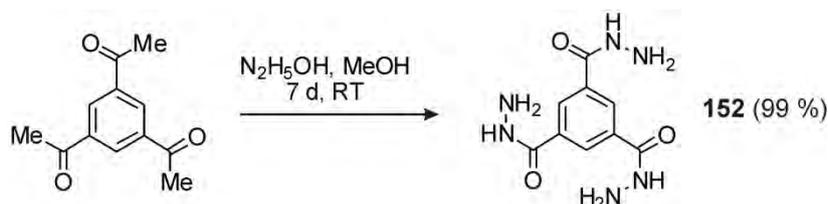
δ [ppm] = 2.24 (s, 4H; CH₂), 4.13 (br. s, 4H; NH₂), 8.96 (br. s, 2H; NH).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 29.0 (s, CH₂), 170.8 (s, C=O).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²⁰⁹

Benzol-1,3,5-tricarbohydrazid (152)



Trimethylbenzol-1,3,5-tricarboxylat (1.01 g, 1 Äq., 4 mmol) wurde in wasserfreiem Methanol (40 ml) gelöst. Hydrazinhydrat (2.00 g, 10 Äq., 40 mmol, 1.95 ml) wurde langsam zugetropft und das Gemisch 4 Tage bei RT gerührt. Dann wurde noch eine Portion von Hydrazinhydrat (1.00 g, 5 Äq., 20 mmol, 0.97 ml) dazu zugegeben. Nach drei Tagen wurde der Niederschlag filtriert und mit wenig Methanol gespült. Schließlich erhielt man einen weißen Feststoff (1.00 g, 4 mmol, 99 %).

C₉H₁₂N₆O₃ 252.23 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

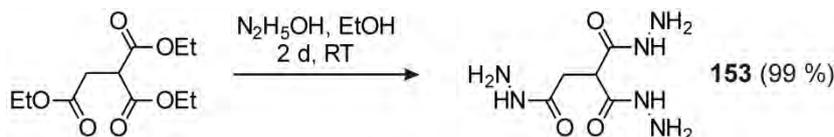
δ [ppm] = 4.58 (br. s, 6H; NH₂), 8.32 (s, 3H; Ar-H), 9.85 (br. s, 3H; NH).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 128.0 (s, Ar-C), 133.8 (s, Ar-C), 164.9 (s, C=O).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²¹⁰

Ethan-1,1,2-tricarbohydrazid (153)



Triethylethan-1,1,2-tricarboxylat (0.99 g, 1 Äq., 4 mmol) wurde in wasserfreiem Ethanol (10 ml) gelöst. Hydrazinhydrat (2.00 g, 10 Äq., 40 mmol, 1.95 ml) wurde langsam zugetropft und anschließend zwei Tage bei RT gerührt. Danach wurde der Niederschlag filtriert und mit wenig Ethanol gespült. Schließlich erhielt man einen weißen Feststoff (0.81 g, 3.9 mmol, 99 %).

C₅H₁₂N₆O₃

204.19 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 2.49 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H; CH₂), 3.44 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H; CH), 4.10 (br. s, 2H; NH₂), 4.20 (br. s, 4H; NH₂), 8.80 (br. s, 2H; NH), 8.98 (br. s, 1H; NH).

¹³C-NMR

(100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 32.0 (s, CH₂), 55.3 (s, CH), 168.0 (s, CO), 169.6 (s, CO).

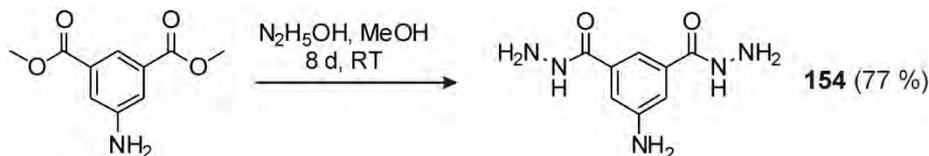
ESI-MS

FTICR, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 347.1800 ([M+Na+3Me₂CO-3H₂O]²⁺, berechnet: 347.1802).

* Das Produkt reagiert offensichtlich mit dem Lösungsmittel Aceton schnell. Dieses Phänomen wird auch bei nachfolgenden Verbindungen beobachtet.

5-Aminoisophthalohydrazid (154)



5-Aminoisophthalsäuredimethylester (1.05 g, 1.0 Äq., 5 mmol) wurde in wasserfreiem Methanol (40 ml) gelöst. Hydrazinhydrat (2.71 g, 11.0 Äq., 54 mmol, 2.63 ml) wurde langsam zugetropft und das Gemisch anschließend 4 Tage bei RT gerührt. Dann wurde eine weitere Portion von Hydrazinhydrat (1.35 g, 5.5 Äq., 27 mmol, 1.31 ml) zugegeben. Nach

9 Experimenteller Teil

weiteren vier Tagen Rühren wurde der Niederschlag filtriert und mit wenig Methanol gespült. Schließlich erhielt man einen weißen Feststoff (0.81 g, 3.9 mmol, 77 %).

C₈H₁₁N₅O₂ 209.21 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 4.44 (br. s, 4H; NH₂), 5.42 (br. s, 2H; NH₂), 7.08 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H; Ar-H), 7.32 (s, 1H; Ar-H), 9.47 (br. s, 2H; NH).

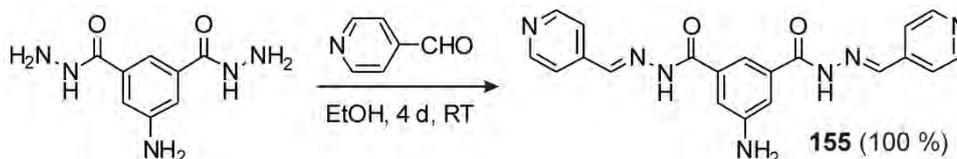
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 112.5 (s, Ar-C), 114.7 (s, Ar-C), 134.2 (s, Ar-C), 148.7 (s, Ar-C), 166.3 (s, C=O).

ESI-MS FTICR, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 290.1612 ([M+H+2Me₂CO-2H₂O]⁺, berechnet: 290.1612).

5-Amino-*N*^{1'},*N*^{3'}-bis(pyridin-4-ylmetylen)isophthalohydrazid (**155**)



5-Aminoisophthalohydrazid (**154**, 0.21 g, 1 Äq., 1 mmol) wurde in wasserfreiem Ethanol (10 ml) gelöst. Isonikotinaldehyd (0.32 g, 3 Äq., 3 mmol, 0.28 ml) wurde langsam zugetropft und anschließend 4 Tage bei RT gerührt. Danach wurde der Niederschlag filtriert und mit Ethanol gespült. Schließlich erhielt man einen hellgelben Feststoff (0.38 g, 1 mmol, 100 %).

C₂₀H₁₇N₇O₂ 387.39 g/mol

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 5.70 (br. s, 2H; NH₂), 7.28 (s, 2H; Ar-H), 7.56 (s, 1H; Ar-H), 7.67 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H; Ar-H), 8.44 (s, 2H; CH), 8.66 (d, *J* = 4.7 Hz, 4H; Ar-H), 12.14 (br. s, 2H; NH).

¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 116.1 (s, Ar-C), 121.0 (s, Ar-C), 122.3 (s, Ar-C), 134.3 (s, Ar-C), 141.5 (s, CH), 145.3 (s, Ar-C), 150.3 (s, Ar-C), 150.7 (s, Ar-C), 163.7 (s, CO).

9 Experimenteller Teil

ESI-MS

FTICR, Positivmodus, aus Aceton

$m/z = 1356.4994$ ($[7M+2H]^{2+}$, berechnet: 1356.5140),

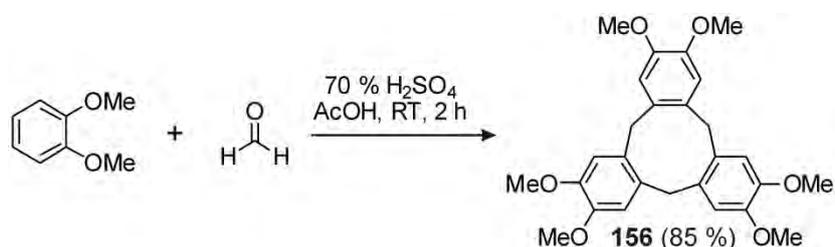
1162.4275 ($[3M+H]^+$, berechnet: 1162.4404),

775.2905 ($[2M+H]^+$, berechnet: 775.2960),

388.1502 ($[M+H]^+$, berechnet: 388.1517).

* Wegen der zunehmenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und eventuell vorhandenen π - π -Wechselwirkungen können die Moleküle Aggregat bilden.

Cyclotrimeratrylen (156)²¹¹



Bei 0 °C wurde Veratrol (10.0 g, 1 Äq., 72 mmol, 9.2 ml) mit H₂SO₄ (70 %, 22.6 ml) gemischt. Nach dem Zutropfen von Formaldehyd (14.3 g, 35 % in Wasser, 2.3 Äq., 166 mmol, 13.2 ml) zu dem Gemisch wurde Eisessig (50 ml) zugegeben. Dann wurde die Reaktionslösung weitere zwei Stunden bei RT gerührt und anschließend mit Ethanol gespült. Die Trennung des Niederschlags von der Lösung erfolgte durch Filtration. Der Niederschlag wurde in Ethanol umkristallisiert. Cyclotrimeratrylen wurde als weißer Feststoff (9.2 g, 20 mmol, 85 %) erhalten.

C₂₇H₃₀O₆

450.20 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 3.56 (d, $J = 13.7$ Hz, 3H; CH₂), 3.84 (s, 18H; OCH₃), 4.78 (d, $J = 13.7$ Hz, 3H; CH₂), 6.83 (s, 6H; Ar-H).

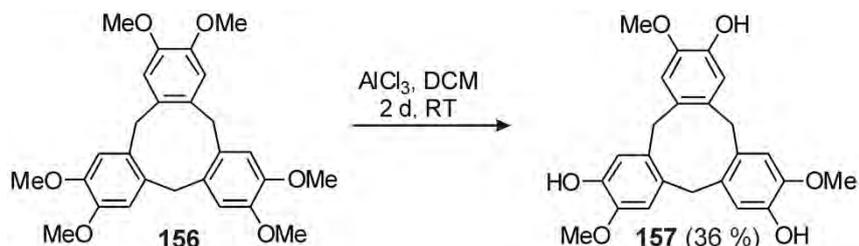
¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 36.5 (s, CH₂), 56.0 (s, CH₃), 113.1 (s, Ar-C), 131.7 (s, Ar-C), 147.7 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²¹²

Cyclotriguaiacylen (157)²¹³



Cyclotrimeratrylen (0.50 g, 1 Äq., 1.1 mmol) wurde unter Argon in DCM (25 ml) gelöst. Dazu wurde wasserfreies AlCl_3 (5.33 g, 36 Äq., 40.0 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde zwei Tage bei RT gerührt. Dann wurde Wasser zugegossen und anschließend das Gemisch mit DCM extrahiert. Danach wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Der Feststoff wurde mit Methanol gespült und getrocknet. Man erhielt einen weißen Feststoff (0.16 g, 0.4 mmol, 36 %) als Produkt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$

408.44 g/mol

$^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, Aceton- d_6 , 298K)

δ [ppm] = 3.48 (d, $J = 13.5$ Hz, 3H; CH_2), 3.79 (s, 9H, OCH_3), 4.72 (d, $J = 13.5$ Hz, 3H; CH_2), 6.93 (s, 3H; Ar-H), 6.98 (s, 3H; Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$

(100 MHz, Aceton- d_6 , 298K)

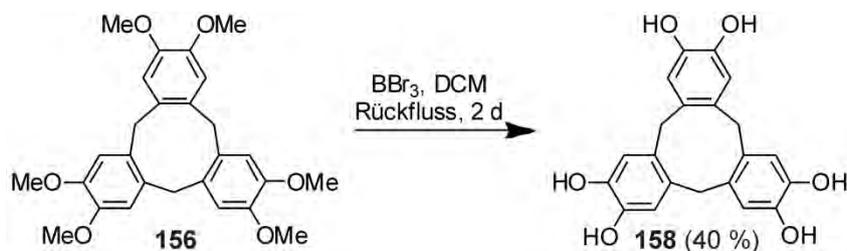
δ [ppm] = 36.6 (s, CH_2), 56.6 (s, OCH_3), 114.3 (s, Ar-C), 117.3 (s, Ar-C), 132.1 (s, Ar-C), 134.0 (s, Ar-C), 146.0 (s, Ar-C), 147.0 (s, Ar-C).

ESI-MS

TOF, Positivmodus, aus CH_2Cl_2

$m/z = 431.1468$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, berechnet: 431.1465).

Cyclotricatechylene (158)²¹⁴



Bei 0 °C wurde Cyclotrimeratrylen (1.5 g, 1 Äq., 3.3 mmol) in DCM (50 ml) unter Argon gelöst. Dazu wurde kaltes BBr_3 (5.8 g, 1 M in DCM, 23.1 mmol, 23.1 ml) langsam zugetropft.

9 Experimenteller Teil

Nachher wurde das Gemisch zwei Tage unter Rückfluss gerührt und anschließend durch Zugabe von kaltem Wasser (30 ml) gequenchet. Das Gemisch wurde filtriert und der Feststoff in Ethanol gelöst. Die Ethanol-Lösung wurde langsam zu Wasser zugegossen und anschließend das Ethanol entfernt. Nach Filtration und Trocken wurde Cyclotricatechylen (0.5 g, 1.4 mmol, 40 %) als weißer Feststoff erhalten.

C₂₁H₁₈O₆ 366.36 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 3.20 (d, *J* = 13.5 Hz, 3H; CH₂), 4.48 (d, *J* = 13.5 Hz, 3H; CH₂), 6.64 (s, 6H; Ar-H), 8.54 (s, 6H; OH).

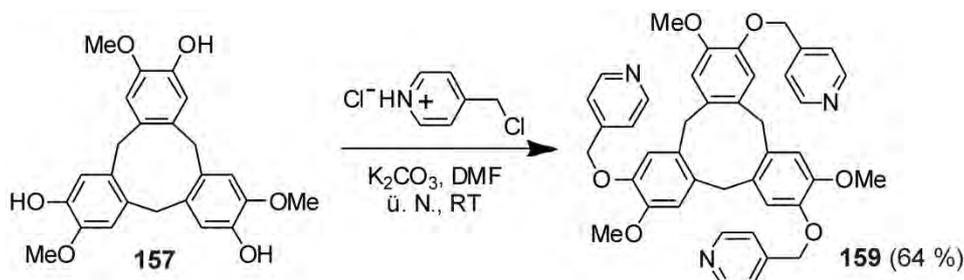
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 34.9 (s, CH₂), 116.6 (s, Ar-C), 130.7 (s, Ar-C), 143.3 (s, Ar-C).

ESI-MS TOF, Negativmodus, aus MeOH

m/z = 365.1017 ([M-H]⁻, berechnet: 365.1031).

Tris(4-pyridinylmethoxy)cyclotriguaiacylen (159)²¹⁵



Cyclotriguaiacylen (0.09 g, 1.0 Äq., 0.22 mmol) und K₂CO₃ (0.13 g, 4.3 Äq., 0.94 mmol) wurden in DMF (2 ml) unter Argon gemischt und eine halbe Stunde bei RT gerührt. Dazu wurde ein Gemisch von Picolylchloridhydrochlorid (0.14 g, 4.0 Äq., 0.88 mmol) und K₂CO₃ (0.13 g, 4.3 Äq., 0.94 mmol) in DMF (2 ml), das 30 min. bei RT gerührt wurde, zugegeben. Danach wurde die Suspension über Nacht bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde eingengt. Nach der Säulenchromatographie (SiO₂, DCM/Aceon = 1/1) erhielt man einen grauen Feststoff (96 mg, 0.14 mmol, 64 %). (R_f = 0.1 (DCM)).

C₄₂H₃₉N₃O₆ 681.78 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆, 298K)

9 Experimenteller Teil

δ [ppm] = 3.53 (d, J = 13.6 Hz, 3H; CH₂), 3.72 (s, 9H, OCH₃), 4.76 (d, J = 13.6 Hz, 3H; CH₂), 5.13 (s, 6H, CH₂), 7.03 (s, 3H; Ar-H), 7.17 (s, 3H; Ar-H), 7.39 (d, J = 4.8 Hz, 6H, Ar-H), 8.54 (m, 6H, Ar-H).

¹³C-NMR

(100 MHz, Aceton-*d*₆, 298K)

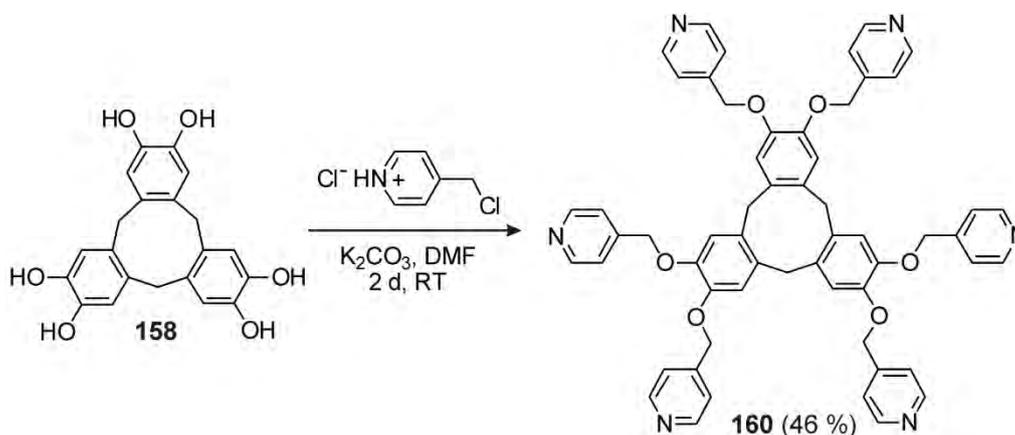
δ [ppm] = 37.4 (s, CH₂), 57.6 (s, OCH₃), 71.1 (s, OCH₂), 116.1 (s, Ar-C), 118.2 (s, Ar-C), 123.4 (s, Ar-C), 134.0 (s, Ar-C), 135.3 (s, Ar-C), 148.5 (s, Ar-C), 148.8 (s, Ar-C), 150.5 (s, Ar-C), 151.6 (s, Ar-C).

ESI-MS

FTICR, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 682.2942 ([M+H]⁺, berechnet: 682.2912).

Hexa(4-Pyridinylmethyl)-Cyclotricatechylen (160)



Cyclotricatechylen (0.59 g, 1.0 Äq., 1.6 mmol) wurde mit K₂CO₃ (1.66 g, 7.5 Äq., 12.0 mmol) in DMF (10 ml) gemischt und eine Stunde unter Argon gerührt. 4-Picolylchlorid-hydrochlorid (1.64 g, 6.2 Äq., 10.0 mmol) wurde ebenfalls mit K₂CO₃ (1.66 g, 7.5 Äq., 12.0 mmol) in DMF (10 ml) gemischt und eine Stunde unter Argon gerührt. Die beiden Lösungen wurden zusammengefügt und zwei weitere Tage bei RT unter Argon gerührt. Danach wurde Wasser zugegossen und der Feststoff nach Filtration in Aceton gelöst. Die Lösung eingengt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Al₂O₃, DCM zu Aceton) gereinigt. Es wurde ein dunkelgrüner Feststoff (0.68 g, 0.7 mmol, 46 %) erhalten.

C₅₇H₄₈N₆O₆

913.03 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, Aceton-*d*₆, 298K)

δ [ppm] = 3.53 (d, J = 13.5 Hz, 3H; CH₂), 4.73 (d, J = 13.5 Hz, 3H; CH₂), 5.13 (s, 12H; OCH₂), 7.17 (s, 6H; Ar-H), 7.41 (dd, J_1 = 4.4 Hz,

9 Experimenteller Teil

$J_2 = 1.6$ Hz, 12H; Ar-H), 8.51 (dd, $J_1 = 4.4$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 12H; Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$

(100 MHz, Aceton- d_6 , 298K)

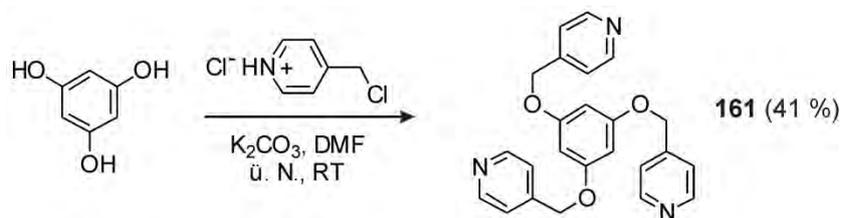
δ [ppm] = 36.4 (s, CH_2), 70.0 (s, OCH_2), 117.3 (s, Ar-C), 122.2 (Ar-C), 134.1 (s, Ar-C), 147.5 (s, Ar-C), 147.9 (s, Ar-C), 150.5 (s, Ar-C).

ESI-MS

TOF, Positivmodus, aus Methanol/Aceton

$m/z = 951.3272$ ($[\text{M}+\text{K}]^+$, berechnet: 951.3267),
935.3533 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, berechnet: 935.3528),
913.3709 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, berechnet: 913.3708).

1,3,5-Tris(pyridin-4-ylmethoxy)benzol (161)²¹⁶



Eine Lösung von Phloroglucin (1.0 g, 1.0 Äq., 8.0 mmol) und K_2CO_3 (4.0 g, 3.6 Äq., 28.9 mmol) in DMF (15 ml) wurde eine Stunde bei RT gerührt. Dazu wurde eine Lösung von Picolylchloridhydrochlorid (3.9 g, 3.0 Äq., 24.0 mmol) und K_2CO_3 (4.0 g, 3.6 Äq., 28.9 mmol) in DMF (15 ml), die vorher schon eine Stunde gerührt wurde, hinzugefügt. Das Gemisch wurde anschließend über Nacht bei RT gerührt. Dann wurde DMF entfernt und Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde filtriert und der Feststoff aus Ethanol kristallisiert. Man erhielt einen gelben Feststoff (1.3 g, 3.3 mmol, 41 %) als Produkt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$

399.44 g/mol

$^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, DMSO- d_6 , 298K)

δ [ppm] = 5.04 (s, 6H; CH_2), 6.21 (s, 3H; Ar-H), 7.32 (dd, $J_1 = 4.4$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 6H; Ar-H), 8.61 (dd, $J_1 = 4.4$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 6H; Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$

(100 MHz, DMSO- d_6 , 298K)

δ [ppm] = 68.3 (s, CH_2), 95.1 (s, Ar-C), 121.4 (s, Ar-C), 145.7 (s, Ar-C), 150.0 (s, Ar-C), 160.1 (s, Ar-C).

ESI-MS

TOF, Positivmodus, aus CH_2Cl_2

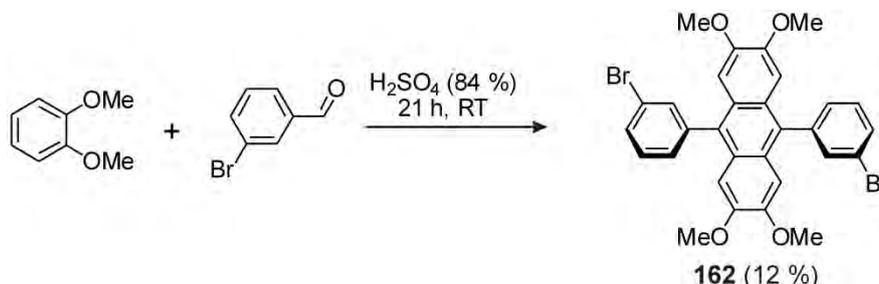
$m/z = 438.1209$ ($[\text{M}+\text{K}]^+$, berechnet: 438.1215),

9 Experimenteller Teil

422.1471 ($[M+Na]^+$, berechnet: 422.1475),

400.1650 ($[M+H]^+$, berechnet: 400.1656).

9,10-Bis(3-bromphenyl)-2,3,6,7-tetramethoxyanthracen (162)²¹⁷



Veratrol (2.2 g, 1 Äq., 16 mmol, 2 ml) und 3-Brombenzaldehyd (5.9 g, 2 Äq., 32 mmol, 3.7 ml) wurden in DCM (5 ml) gelöst. Dazu wurde konzentrierte Schwefelsäure (84 %, 22.9 ml) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 21 Stunden bei RT gerührt. Dann wurde der Rest der Schwefelsäure mit Ammoniak neutralisiert. Das Gemisch wurde mit DCM extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und eingengt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/DCM = 1/1 zu DCM). Ein brauner Feststoff (1.1 g, 2 mmol, 12 %) wurde erhalten. (R_f = 0.34 (Hexan/DCM = 1/1))

$C_{30}H_{24}Br_2O_4$ 608.32 g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298K)

δ [ppm] = 3.77 (s, 12H; CH_3O), 6.76 (s, 4H; Ar-H), 7.42-7.44 (m, 2H; Ar-H), 7.50 (ddd, $J_1 = J_2 = 7.7$ Hz, $J_3 = 1.7$ Hz, 2H; Ar-H), 7.66-7.70 (m, 4H; Ar-H).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 298K)

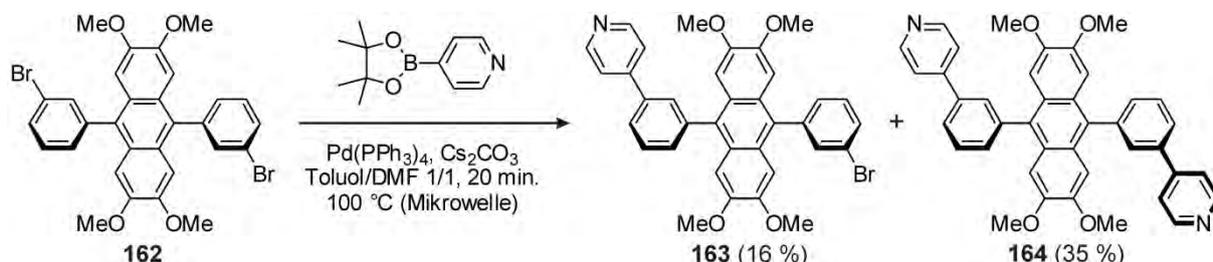
δ [ppm] = 55.7 (s, CH_3O), 103.7 (s, Ar-C), 122.9 (s, Ar-C), 125.8 (s, Ar-C), 129.9 (s, Ar-C), 130.5 (s, Ar-C), 130.8 (s, Ar-C), 131.8 (s, Ar-C), 134.2 (s, Ar-C), 142.0 (s, Ar-C), 149.3 (s, Ar-C).

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus Methanol

m/z = 608.0013 ($[M]^+$, berechnet: 608.0017).

* Die elektronenreiche Anthracen-Einheit verliert bei der Ionisierung leicht ein Elektron.

4-(3-(10-(3-Bromphenyl)-2,3,6,7-tetramethoxyanthracen-9-yl)phenyl)pyridin (163) und 4,4'-((2,3,6,7-Tetramethoxyanthracen-9,10-diyl)bis(3,1-phenylen))dipyridin (164)



9,10-Bis(3-bromphenyl)-2,3,6,7-tetramethoxyanthracen (**162**, 91.2 mg, 1.0 Äq., 0.15 mmol) wurde mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (17.3 mg, 0.1 Äq., 0.015 mmol) und Cs_2CO_3 (400.0 mg, 8 Äq., 1.20 mmol) in Toluol/DMF (1/1, 20 ml) unter Argon gemischt. Dazu wurde 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyridin (76.9 mg, 2.5 Äq., 0.38 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde anschließend eine Stunde bei 100 °C (Mikrowelle) erhitzt und dann eingengt. Danach wurden zwei Produkte durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 , Hexan/DCM = 10/1 zu DCM) getrennt. Man erhielt **163** (14.9 mg, 0.025 mmol, 16 %) und **164** (31.8 mg, 0.053 mmol, 35 %) als braune Feststoffe. ($R_f(\mathbf{163}) = 0.44$; $R_f(\mathbf{164}) = 0.91$ (DCM/MeOH 3/1)).

Für **163**:

$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{BrNO}_4$ 606.51 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298K)
 δ [ppm] = 3.72 (s, 6H; OCH_3), 3.77 (s, 6H; OCH_3), 6.78 (s, 2H; Ar-H), 6.82 (s, 2H; Ar-H), 7.42-7.82 (m, 10H; Ar-H), 8.71 (d, $J = 27.2$ Hz, 2H; Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298K)
 δ [ppm] = 55.7 (s, CH_3), 103.6 (s, Ar-C), 117.7 (s, Ar-C), 121.6 (s, Ar-C), 125.8 (s, Ar-C), 127.1 (s, Ar-C), 128.5 (s, Ar-C), 128.7 (s, Ar-C), 129.2 (s, Ar-C), 132.0 (s, Ar-C), 132.1 (s, Ar-C), 132.2 (s, Ar-C), 149.3 (s, Ar-C), 150.3 (s, Ar-C), 150.4 (s, Ar-C).

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus Aceton
 $m/z = 628.1018$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, berechnet: 628.1094),
 606.1379 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, berechnet: 606.1275).

9 Experimenteller Teil

Für **164**:

C₄₀H₃₂N₂O₄ 604.69 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 3.76 (s, 12H; OCH₃), 6.76 (s, 4H; Ar-H), 7.42-7.70 (m, 12H; Ar-H), 8.66 (d, *J* = 5.3 Hz, 4H; Ar-H).

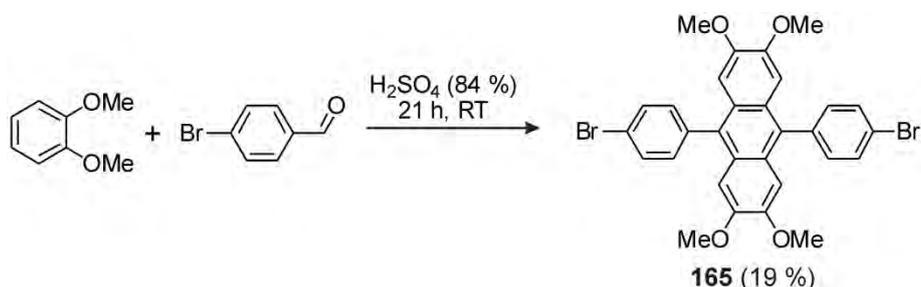
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 55.7 (s, CH₃), 103.6 (s, Ar-C), 121.7 (s, Ar-C), 125.7 (s, Ar-C), 127.1 (s, Ar-C), 128.5 (s, Ar-C), 128.6 (s, Ar-C), 129.1 (s, Ar-C), 129.2 (s, Ar-C), 132.1 (s, Ar-C), 132.2 (s, Ar-C), 148.4 (s, Ar-C), 149.2 (s, Ar-C), 150.3 (s, Ar-C).

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus Aceton

m/z = 605.2430 ([M+H]⁺, berechnet: 605.2435).

9,10-Bis(4-bromphenyl)-2,3,6,7-tetramethoxyanthracen (**165**)²¹⁸



Veratrol (2.2 g, 1.0 Äq., 16 mmol, 2 ml) und 4-Brombenzaldehyd (5.9 g, 2.0 Äq., 32 mmol) wurden in DCM (5 ml) gelöst. Dazu wurde konzentrierte Schwefelsäure (84 %, 22.9 ml) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 21 Stunden bei RT gerührt. Dann wurde der Rest der Schwefelsäure mit Ammoniak neutralisiert. Das Gemisch wurde mit DCM extrahiert und anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/DCM = 1/1 zu DCM). Ein brauner Feststoff (1.85 g, 3 mmol, 19 %) wurde erhalten. (*R_f* = 0.45 (Hexan/EtOAc 3/1))

C₃₀H₂₄Br₂O₄ 608.32 g/mol

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 298K)

9 Experimenteller Teil

δ [ppm] = 3.76 (s, 12H; OCH₃), 6.75 (s, 4H; Ar-H), 7.36 (d, J = 8.4 Hz, 4H; Ar-H), 7.75 (d, J = 8.4 Hz, 4H; Ar-H).

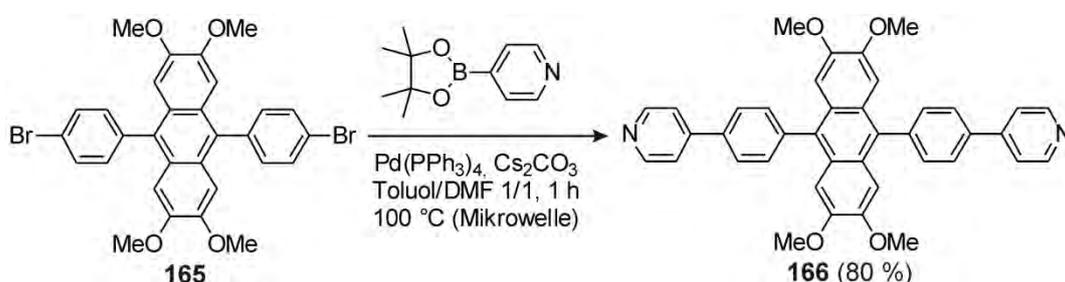
¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 55.8 (s, CH₂), 103.7 (s, Ar-C), 121.8 (s, Ar-C), 125.8 (s, Ar-C), 132.0 (s, Ar-C), 132.2 (s, Ar-C), 132.9 (s, Ar-C), 138.9 (s, Ar-C), 149.3 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²¹⁸

4,4'-((2,3,6,7-Tetramethoxyanthracen-9,10-diyl)bis(4,1-phenylen))dipyridin (**166**)



9,10-Bis(4-bromophenyl)-2,3,6,7-tetramethoxyanthracen (**165**, 91.2 mg, 1.0 Äq., 0.15 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (17.3 mg, 0.1 Äq., 0.015 mmol) wurden mit Cs₂CO₃ (400.0 mg, 8.0 Äq., 1.20 mmol) in Toluol/DMF (1/1, 20 ml) unter Argon gemischt. Dazu wurde 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyridin (76.9 mg, 2.5 Äq., 0.38 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde anschließend eine Stunde bei 100 °C (Mikrowelle) erhitzt und dann eingeeengt. Danach wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Al₂O₃, Hexan/DCM = 10/1 zu DCM) gereinigt. Man erhielt einen gelben Feststoff (73.0 mg, 0.12 mmol, 80 %) als Produkt. (R_f = 0.4 (DCM)).

C₄₀**H**₃₂**N**₂**O**₄

604.69 g/mol

¹H-NMR

(700 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 3.75 (s, 12H; OCH₃), 6.85 (s, 4H; Ar-H), 7.66 (d, J = 7.0 Hz, 4H; Ar-H), 7.81 (s, 4H; Ar-H), 7.97 (d, J = 7.0 Hz, 4H; Ar-H), 8.71-8.86 (m, 4H; Ar-H).

¹³C-NMR

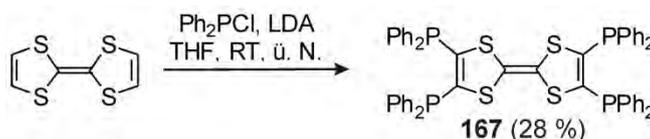
(176 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 55.8 (s, OCH₃), 103.9 (s, Ar-C), 125.9 (s, Ar-C), 127.5 (s, Ar-C), 132.2 (s, Ar-C), 132.4 (s, Ar-C), 136.6 (s, Ar-C), 141.6 (s, Ar-C), 145.8 (s, Ar-C), 149.1 (s, Ar-C), 149.3 (s, Ar-C), 150.7 (s, Ar-C).

9 Experimenteller Teil

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus Aceton
 $m/z = 303.1236$ ($[M+H]^+$, berechnet: 303.1254).

2-(4,5-Bis(diphenylphosphin)-1,3-dithiol-2-yliden)-4,5-bis(diphenylphosphin)-1,3-dithiol (**167**)²¹⁹



Eine Lösung von 2-(1,3-Dithiol-2-yliden)-1,3-dithiol (0.20 g, 1 Äq., 1 mmol) in THF (10 ml) wurde auf -78°C abgekühlt. Dazu wurde LDA (0.54 g, 2 M in THF, 5 Äq., 5 mmol, 2.5 ml) zugegeben und das Gemisch 30 min. bei -78°C gerührt. Danach wurde Ph_2PCl (0.88 g, 4 Äq., 4 mmol, 0.72 ml) tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei RT gerührt und dann das Lösungsmittel entfernt. Der Rest wurde in DCM gelöst und mit Wasser gespült. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und eingedunstet. Das Rohprodukt wurde aus Toluol kristallisiert. Man erhielt 2-(4,5-Bis(diphenylphosphin)-1,3-dithiol-2-yliden)-4,5-bis(diphenylphosphin)-1,3-dithiol (0.26 g, 0.28 mmol, 28 %) als orangefarbenen Feststoff.

C₅₄H₄₀P₄S₄ 941.01 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298K)
 δ [ppm] = 7.17-7.32 (m, 40H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298K)
 δ [ppm] = 128.6 (t, Ar-C), 129.3 (s, Ar-C), 133.4 (t, Ar-C), 135.2 (m, Ar-C), 142.9 (m, Ar-C).

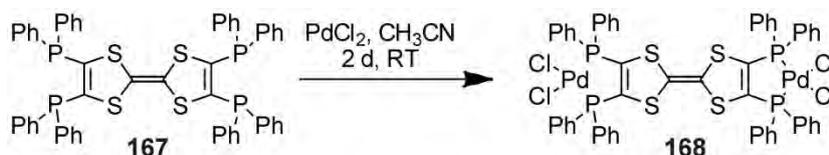
³¹P-NMR (162 MHz, CDCl_3 , 298K)
 δ [ppm] = 18.1 (s, 4P; Ar-P).

ESI-MS TOF, Positivmodus, aus MeOH
 $m/z = 979.0653$ ($[M+K]^+$, berechnet: 979.0595),
 963.0862 ($[M+Na]^+$, berechnet: 963.0855),
 940.0963 (M^+ , berechnet: 940.0958).

* Die elektronenreiche Tetrathiafulvalen-Einheit verliert bei der Ionisierung leicht ein Elektron.

9 Experimenteller Teil

$\text{Pd}_2(\text{TTFTp})\text{Cl}_4$ (168)



In Acetonitril (2 ml) wurde PdCl_2 (15.8 mg, 2 Äq., 89 μmol) gelöst und 30 min. bei RT gerührt. Anschließend wurde dazu eine Lösung aus TTFTp-Ligand (42.0 mg, 1 Äq., 45 μmol) in Acetonitril (3 ml) zugegeben und dann zwei weitere Tage gerührt. Danach wurde die Lösung eingengt und ein gelber Feststoff (58.3 mg, 45 μmol , 100 %) erhalten.

$\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_4$ 1295.70 g/mol

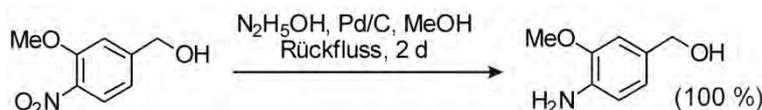
ESI-MS TOF, Positivmodus, aus MeOH

$m/z = 1318.77$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, berechnet: 1318.77),

1260.81 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, berechnet: 1260.81).

* Aufgrund der äußerst geringen Löslichkeit des Produkts in allen NMR-geeigneten Lösungsmitteln könnten NMR-Spektren aufgenommen werden. Deshalb ist die Reinheit des Produkts nicht zu bestimmen und die Struktursicherung durch NMR-Spektren nicht möglich.

(4-Amino-3-methoxyphenyl)methanol²²⁰



(3-Methoxy-4-nitrophenyl)methanol (1.17 g, 1 Äq., 6.9 mmol) und Pd/C-Katalysator (10 %, 0.1 Äq., 0.69 mmol) wurden in Methanol (10 ml) gemischt. Bei 0 °C wurde $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1.44 g, 4.1 Äq., 28.8 mmol, 1.4 ml) in Methanol (1.5 ml) tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde zwei Tage unter Rückfluss gerührt und anschließend filtriert, um den Katalysator zu entfernen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rest von Hydrazin am Hochvakuum abgezogen. Das Rohprodukt wurde in DCM gelöst und noch mal filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und (4-Amino-3-methoxyphenyl)methanol (0.97 g, 6.9 mmol, 100 %) als gelber Feststoff erhalten.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ 153.18 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298K)

9 Experimenteller Teil

δ [ppm] = 3.86 (s, 3H; CH₃), 4.57 (s, 2H; CH₂), 6.68 (d, J = 8.0 Hz, 1H; Ar-H), 6.77 (dd, J_1 = 8.0 Hz, J_2 = 2.0 Hz, 1H; Ar-H), 6.84 (d, J = 2.0 Hz, 1H; Ar-H).

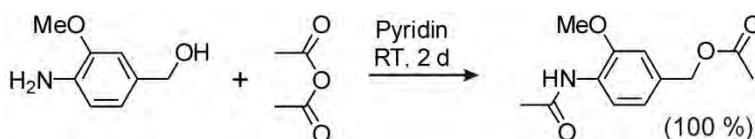
¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 55.5 (s, CH₃), 65.7 (s, CH₂), 109.8 (s, Ar-C), 114.6 (s, Ar-C), 120.1 (s, Ar-C), 131.2 (s, Ar-C), 135.8 (s, Ar-C), 147.4 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²²⁰

4-Acetamid-3-methoxybenzylacetat²²⁰



In Pyridin (3 ml) wurde (4-Amino-3-methoxyphenyl)methanol (0.42 g, 1 Äq., 3 mmol) bei 0 °C gelöst. Danach wurde Essigsäureanhydrid (0.92 g, 3 Äq., 9 mmol, 0.85 ml) langsam zutropft. Anschließend wurde die Lösung zwei Tage bei RT gerührt. Dann wurde Eis und konz. HCl (37 %, 4 ml) zugegeben und die Reaktion gequenchet. Der Niederschlag wurde durch Filtration getrennt und mit Wasser gespült. Nach dem Trocknen erhielt man 4-Acetamid-3-methoxybenzylacetat (0.42 g, 1.8 mmol, 100 %) als weißer Feststoff.

C₁₂H₁₅NO₄

237.25 g/mol

¹H-NMR

(400 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 2.09 (s, 3H; CH₃CO), 2.20 (s, 3H; CH₃CO), 3.90 (s, 3H; CH₃O), 5.05 (s, 2H; CH₂), 6.88 (d, J = 1.7 Hz, 1H; Ar-H), 6.96 (dd, J_1 = 8.2 Hz, J_2 = 1.7 Hz, 1H; Ar-H), 7.74 (s, broad, 1H; NH), 8.34 (d, J = 8.2 Hz, 1H; Ar-H).

¹³C-NMR

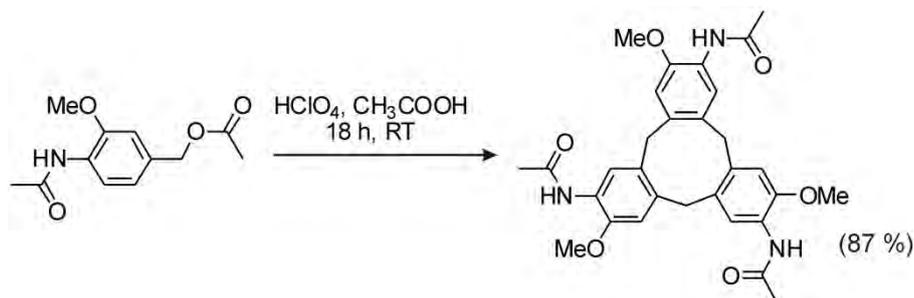
(100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 21.2 (s, CH₃), 25.1 (s, CH₃), 55.9 (s, CH₃O), 66.5 (s, CH₂), 110.3 (s, Ar-C), 119.7 (s, Ar-C), 121.5 (s, Ar-C), 127.9 (s, Ar-C), 131.3 (s, Ar-C), 147.7 (s, Ar-C), 168.3 (s, CO), 171.0 (s, CO).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²²⁰

9 Experimenteller Teil

N,N',N''-(3,8,13-Trimethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[*a,d,g*][9]annulen-2,7,12-triyl)triacetamid²²⁰



Zu einer Lösung von 4-Acetamid-3-methoxybenzylacetat (0.20 g, 1 Äq., 0.84 mmol) in Essigsäure (2 ml) wurde Perchlorsäure (70 %, 3.7 ml) langsam zugegeben. Danach wurde das Gemisch 18 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wurde das Gemisch mit Wasser (11 ml) versetzt. Das Gemisch wurde filtriert und der Feststoff mit Wasser, Ethanol und Diethylether gespült und anschließend getrocknet. Man erhielt Cyclotriacetamid (0.13 g, 0.24 mmol, 87 %) als weißen Feststoff.

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_6$

531.60 g/mol

$^1\text{H-NMR}$

(700 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298K)

δ [ppm] = 2.03 (s, 9H; CH_3), 3.51 (s, 3H; CH_2), 3.80 (s, 9H; OCH_3), 4.75 (s, 3H; CH_2), 6.94 (s, 3H; Ar-H), 7.98 (s, 3H; Ar-H), 8.94 (s, 3H; NH).

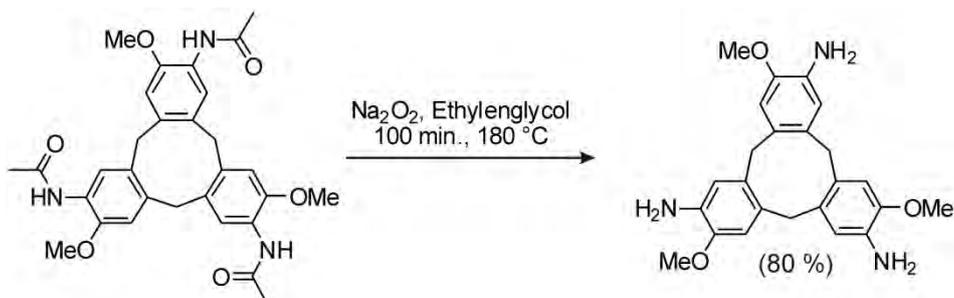
$^{13}\text{C-NMR}$

(176 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298K)

δ [ppm] = 23.7 (s, CH_3), 35.4 (s, CH_2), 55.5 (s, CH_3), 112.0 (s, Ar-C), 123.7 (s, Ar-C), 125.5 (s, Ar-C), 130.9 (s, Ar-C), 135.6 (s, Ar-C), 148.2 (s, Ar-C), 168.2 (s, CO).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²²⁰

3,8,13-Trimethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[*a,d,g*][9]annulen-2,7,12-triamin²²⁰



9 Experimenteller Teil

Das Triacetamid (0.12 g, 1 Äq., 0.23 mmol) und Na₂O₂ (0.11 g, 6 Äq., 1.35 mmol) wurden in Ethylenglycol (5 ml) gelöst und anschließend 100 min. bei 180 °C gerührt. Dann wurde H₂O (10 ml) zugegossen. Der entstehende weiße Niederschlag wurde filtriert und dann durch Säulenchromatographie (SiO₂, EtOAc zu Aceton) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl (74.6 mg, 0.18 mmol, 80 %) als Produkt. (*R_f* = 0.25 (EtOAc)).

C₂₄H₂₇N₃O₃ 405.49 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

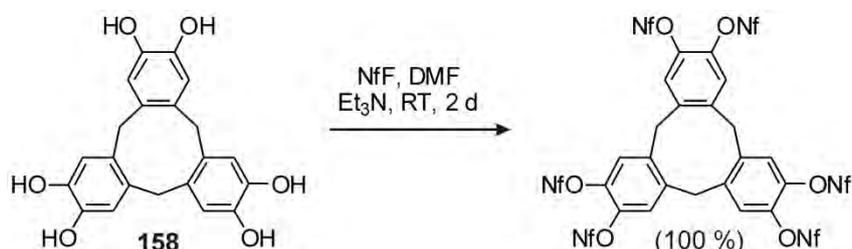
δ [ppm] = 3.43 (d, *J* = 13.7 Hz, 3H; CH₂), 3.82 (s, 9H; OCH₃), 4.67 (d, *J* = 13.7 Hz, 3H; CH₂), 6.68 (s, 3H; Ar-H), 6.71 (s, 3H; Ar-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 36.4 (s, CH₂), 55.9 (s, CH₃), 112.4 (s, Ar-C), 116.6 (s, Ar-C), 130.1 (s, Ar-C), 132.7 (s, Ar-C), 134.7 (s, Ar-C), 146.3 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²²⁰

Cyclotricatechylenhexanonafluorbutylsulfonat²²¹



Cyclotricatechylen (0.25 g, 1 Äq., 0.68 mmol) und Triethylamin (1.24 g, 18 Äq., 1.7 ml, 12.3 mmol) wurde in DMF (3 ml) gelöst. Dann wurde Nonafluorbutylsulfonylfluorid (3.72 g, 18 Äq., 2.1 ml, 12.3 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Tage bei RT gerührt. Danach wurde der Niederschlag (Et₃N•HF) durch Filtration entfernt und mit CHCl₃ gespült. Das Filtrat wurde zweimal mit NaOH-Lösung (5 %, 10 ml) und einmal mit Wasser (10 ml) gewaschen. Durch die Säulenchromatographie (SiO₂, CHCl₃) wurde ein farbloser Feststoff (1.4 g, 0.68 mmol, 100 %) erhalten. (*R_f* = 0.81 (CHCl₃))

C₄₅H₁₂F₅₄O₁₈S₆ 2058.87 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298K)

9 Experimenteller Teil

δ [ppm] = 3.92 (d, J = 14.2 Hz, 3H; CH₂), 4.85 (d, J = 14.2 Hz, 3H; CH₂), 7.45 (s, 6H; Ar-H).

¹³C-NMR

(100 MHz, CDCl₃, 298K)

δ [ppm] = 36.3 (s, CH₂), 108-117 (m, C₄F₉), 124.7 (s, Ar-C), 138.7 (s, Ar-C), 140.0 (s, Ar-C).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.²²¹

9.3 Abkürzungen

A	Adenin
Abb.	Abbildung
AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>atomic force microscope</i>)
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Ar	Aryl
Äq.	Äquivalent
bpy	Bipyridin
Bu	Butyl
br.	breit (NMR)
C	Cytosin
C6	18-Krone-6-ether
C7	Benzo-21-krone-7-ether
C8	Dibenzo-24-krone-8-ether
CB	Cucurbituril
CD	Circulardichroismus
CD	Cyclodextrin
CDCl ₃	deutertes Chloroform
CHCl ₃	Chloroform
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CH ₃ CN	Acetonitril
(CH ₃) ₂ CO	Aceton
CH ₃ OH	Methanol
CI	Chemische Ionisation
CID	<i>collision-induced dissociation</i>
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
°C	Grad Celsius
d	Dublett (NMR)
d	Tag(e)
D	Dimension
D ₂ O	deutertes Wasser
DBC6	Dibenzo-18-krone-6-ether

9 Experimenteller Teil

DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	dynamisch-kombinatorische Chemie
DCL	dynamisch-kombinatorische Bibliothek
DHN	2,6-Dihydroxynaphthalin
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DOSY	<i>diffusion ordered spectroscopy</i>
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphin)propan
e.g.	<i>exempli gratia</i>
EI	Elektronenstoßionisation
engl.	englisch
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et ₃ N	Triethylamin
EtOAc	Essigsäureethylester (Ethylacetat)
EtOH	Ethanol
EXSY	<i>exchange spectroscopy</i>
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
FID	<i>free induction decay</i>
FT	Fourier-Transformation
G	Guanin
Gl.	Gleichung
GPC	Gel-Permeationschromatographie
h	Stunde(n)
HCl	Salzsäure
H ₂ O	Wasser
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
Hz	Hertz
ICR	Ionencyclotronresonanz (<i>ion cyclotron resonance</i>)
IR	Infrarot
IRMPD	<i>infrared multiphoton dissociation</i>

9 Experimenteller Teil

<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
KOH	Kaliumhydroxid
konz.	Konzentriert
LDA	Lithiumdiisopropylamid
m	Multiplett (NMR)
MALDI	<i>matrix assisted laser desorption/ionization</i>
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
MHz	Megahertz
min.	Minute(n)
ms	Millisekunde(n)
MS	Massenspektrometrie
MV ²⁺	Methylviologen
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
NaCl	Natriumchlorid
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
Nap	Naphthyl
Na ₂ S ₂ O ₃	Natriumthiosulfat
NfF	Nonafluorbutylsulfonylfluorid
(NH ₄) ₂ CO ₃	Ammoniumcarbonat
NH ₄ PF ₆	Ammoniumhexafluorphosphat
NMR	Kernmagnetresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
NOESY	<i>nuclear overhauser enhancement spectroscopy</i>
OTf	Triflat
P ₄	weißer Phosphor
PDI	Perylentetracarbonsäurediimid
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett (NMR)

9 Experimenteller Teil

ROESY	<i>rotating frame overhauser enhancement spectroscopy</i>
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde(n)
s	Singulett (NMR)
s.g.	sogenannt
SiO ₂	Kieselgel
<i>t</i>	tertiär
t	Triplett (NMR)
T	Thymin
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMV	Tabakmosaikvirus
TOF	<i>time of flight</i>
TTF	Tetrathiafulvalen
UV/Vis	<i>ultraviolet-visible</i>
ü. N.	über Nacht
z. B.	zum Beispiel

10 Literaturverzeichnis

- [1] (a) M. Abercrombie, J. E. M. Heaysman, H. M. Karthausser, *Exp. Cell Res.* **1957**, *13*, 276-291; (b) M. L. Burdick, *J. Exp. Zool.* **1970**, *175*, 357-367; (c) J. J. Cassiman, M. R. Bernfield, *Pediatr. Res.* **1974**, *8*, 184-192.
- [2] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- [3] D. J. Cram, J. M. Cram, *Science* **1974**, *183*, 803-809.
- [4] J.-M. Lehn, *Struct. Bond.* **1973**, *16*, 1-69.
- [5] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/.
- [6] (a) H. An, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 543-572; (b) G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2723-2750.
- [7] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2885-2888.
- [8] (a) D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6752-6754; (b) D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1039-1057.
- [9] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim/Germany, **1995**.
- [10] E. J. Corey, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 111-133.
- [11] (a) R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 145-178; (b) A. Eschenmoser, C. E. Wintner, *Science* **1977**, *196*, 1410-1420.
- [12] (a) R. W. Armstrong, J. M. Beau, S. H. Cheon, W. J. Christ, H. Fujioka, W. H. Ham, L. D. Hawkins, H. Jin, S. H. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7530-7533; (b) E. M. Suh, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11205-11206.
- [13] K. C. Nicolaou, Z. Yang, J. J. Liu, H. Ueno, P. G. Nantermet, R. K. Guy, C. F. Claiborne, J. Renaud, E. A. Couladouros, K. Paulvannan, E. J. Sorensen, *Nature* **1994**, *367*, 630-634.
- [14] K. C. Nicolaou, F. P. J. T. Rutjes, E. A. Theodorakis, J. Tiebes, M. Sato, E. Untersteller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1173-1174.
- [15] K. Gloe, K. Gloe, H. Heßke, L. F. Lindoy, *Wiss. Z. TU Dresden* **2007**, *56*, 32-38.
- [16] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2001**, *40*, 253-264.
- [17] M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393-401.
- [18] (a) G. A. Breault, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5265-5293; (b) J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1521-1529.
- [19] Z. Niu, H. W. Gibson, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6024-6046.
- [20] S. J. Loeb, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 226-235.

10 Literaturverzeichnis

- [21] (a) C. Reuter, R. Schmieder, F. Vögtle, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2233-2241; (b) J. Recker, F. Vögtle, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2001**, *41*, 3-5.
- [22] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304-1319.
- [23] (a) R. Vilar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1460-1477; (b) N. Gimeno, R. Vilar, *Coordin. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 3161-3189.
- [24] (a) J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2455-2463; (b) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898-952; (c) S. Ladame, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 219-226.
- [25] (a) A. Wu, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4831-4835; (b) P. Mukhopadhyay, A. Wu, L. Isaacs, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6157-6164.
- [26] (a) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391; (b) B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; (c) V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines. A Journey into the Nano World: A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim/Germany, **2003**; (d) H. Tian, Q.-C. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 361-374; (e) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191; (f) V. Balzani, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1631-1650.
- [27] (a) E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *14*, 19-38; (b) E. J. Corey, A. K. Long, S. D. Rubenstein, *Science* **1985**, *228*, 408-418.
- [28] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **1999**.
- [29] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, New York/USA, **2000**.
- [30] P. Blondeau, M. Segura, R. Pérez-Fernández, J. de Mendoza, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 198-210.
- [31] (a) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 53-61; (b) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-908; (c) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457-3498; (d) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043; (e) F. Würthner, C.-C. You, C. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133-146; (f) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3644-3662; (g) S.-S. Li, B. H. Northrop, Q.-H. Yuan, L.-J. Wan, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 249-259.
- [32] (a) F. C. Simmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5884-5887; (b) Á. Somoza, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9406-9408; (c) W. M. Shih, C. Lin, *Curr. Opin. Struct. Biol.*

- 2010**, *20*, 276-282; (d) J. Nangreave, D. Han, Y. Liu, H. Yan, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 608-615.
- [33] (a) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37-44; (b) A. Marsh, M. Silvestri, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 1527-1528; (c) R. H. Vreekamp, J. P. M. van Duynhoven, M. Hubert, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1215-1218.
- [34] (a) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647-1668; (b) J. Rebek, Jr., *Chem. Commun.* **2000**, 637-643; (c) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488-1508; (d) J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2068-2078; (e) S. M. Biro, J. Rebek, Jr., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 93-104.
- [35] (a) S. S. Zhu, H. Staats, K. Brandhorst, J. Grunenberg, F. Gruppi, E. Dalcanale, A. Lützen, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 788-792; (b) Y. Hua, A. H. Flood, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1262-1271.
- [36] R. E. Dawson, A. Hennig, D. P. Weimann, D. Emery, V. Ravikumar, J. Montenegro, T. Takeuchi, S. Gabutti, M. Mayor, J. Mareda, C. A. Schalley, S. Matile, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 533-538.
- [37] J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons., The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex/England, **2007**.
- [38] N. T. Southall, K. A. Dill, A. D. J. Haymet, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *106*, 521-533.
- [39] D. B. Smithrud, E. M. Sanford, I. Chao, S. B. Ferguson, D. R. Carcanague, J. D. Evanseck, K. N. Houk, F. Diederich, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 2227-2236.
- [40] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311-2327.
- [41] E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564-2571.
- [42] E. Weber, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1981**, *98*, 1-41.
- [43] (a) R. D. Hancock, P. W. Wade, M. P. Ngwenya, A. S. de Sousa, K. V. Damu, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1968-1974; (b) R. D. Hancock, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 615-621; (c) I. Cukrowski, E. Cukrowska, R. D. Hancock, G. Anderegg, *Anal. Chim. Acta* **1995**, *312*, 307-321.
- [44] (a) D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6540-6541; (b) D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2151-2153.

10 Literaturverzeichnis

- [45] D. N. Reinhoudt, P. J. Dijkstra, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 477-482.
- [46] R. Hilgenfeld, W. Saenger, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *101*, 1-82.
- [47] L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
- [48] (a) A. G. Kolchinski, D. H. Busch, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1289-1291; (b) P. R. Ashton, P. J. Campbell, P. T. Glink, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, E. J. T. Chrystal, S. Menzer, D. J. Williams, P. A. Tasker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1865-1869.
- [49] C. Zhang, S. Li, J. Zhang, K. Zhu, N. Li, F. Huang, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5553-5556.
- [50] (a) A. Arduini, R. Ferdani, A. Pochini, A. Secchi, F. Ugozzoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3453-3456; (b) A. Arduini, F. Calzavacca, A. Pochini, A. Secchi, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 793-799; (c) A. Credi, S. Dumas, S. Silvi, M. Venturi, A. Arduini, A. Pochini, A. Secchi, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5881-5887.
- [51] T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T.-a. Yamagishi, Y. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022-5023.
- [52] (a) C. D. Gutsche, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 161-170; (b) V. Böhmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713-745; (c) F. Sansone, L. Baldini, A. Casnati, R. Ungaro, *New. J. Chem.* **2010**, *34*, 2715-2728.
- [53] (a) H.-J. Schneider, U. Schneider, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1994**, *19*, 67-83; (b) I. Higler, P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2689-2702.
- [54] (a) A. Collet, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5725-5759; (b) M. J. Hardie, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 516-527.
- [55] D. Cao, Y. Kou, J. Liang, Z. Chen, L. Wang, H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9721-9723.
- [56] (a) G. Gattuso, A. Notti, M. F. Parisi, I. Pisagatti, M. E. Amato, A. Pappalardo, S. Pappalardo, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2381-2385; (b) C. Gaeta, F. Troisi, P. Neri, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2092-2095; (c) C. Han, F. Ma, Z. Zhang, B. Xia, Y. Yu, F. Huang, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4360-4363.
- [57] T. Ogoshi, Y. Nishida, T.-a. Yamagishi, Y. Nakamoto, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7068-7072.
- [58] N. K. Beyeh, M. Kogej, A. Åhman, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5214-5218.

10 Literaturverzeichnis

- [59] (a) A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1209-1212; (b) D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 728-732; (c) A. S. Lane, D. A. Leigh, A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11092-11093.
- [60] (a) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303-5311; (b) F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1619-1622; (c) H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter, N. J. Osborne, *Chem. Commun.* **1996**, 2529-2530; (d) C. Allott, H. Adams, C. A. Hunter, J. A. Thomas, P. L. Bernad Jr., C. Rotger, *Chem. Commun.* **1998**, 2449-2450.
- [61] (a) J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743-1754; (b) S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1959-1976.
- [62] (a) P. Cintas, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1994**, *17*, 205-220; (b) K. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 96-107; (c) J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim, K. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 621-630; (d) J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Isaacs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4844-4870; (e) L. Isaacs, *Chem. Commun.* **2009**, 619-629.
- [63] W. L. Mock, N. Y. Shih, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4440-4446.
- [64] H.-J. Kim, W. S. Jeon, Y. H. Ko, K. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5007-5011.
- [65] H.-J. Kim, J. Heo, W. S. Jeon, E. Lee, J. Kim, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1526-1529.
- [66] E. Zangrando, M. Casanova, E. Alessio, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4979-5013.
- [67] R.-D. Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert, *Chem. Commun.* **1999**, 675-676.
- [68] R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851-853.
- [69] (a) M. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3463-3465; (b) M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2005**, 157-165.
- [70] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469-471.
- [71] S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, Y. Ozawa, N. Yasuda, K. Toriumi, M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6488-6491.
- [72] S. Roche, C. Haslam, S. L. Heath, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1681-1682.
- [73] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810-6918.

10 Literaturverzeichnis

- [74] (a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645-5647; (b) P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981-4982.
- [75] C. J. Kuehl, S. D. Huang, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9634-9641.
- [76] (a) W. L. Jorgensen, J. Pranata, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2008-2010; (b) T. J. Murray, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4010-4011.
- [77] (a) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153-180; (b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312-1319; (c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154-1196.
- [78] (a) G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418-2421; (b) G. M. Whitesides, M. Boncheva, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4769-4774.
- [79] K.-B. G. Scholthof, S. Adkins, H. Czosnek, P. Palukaitis, E. Jacquot, T. Hohn, B. Hohn, K. Saunders, T. Candresse, P. Ahlquist, C. Hemenway, G. D. Foster, *Mol. Plant. Pathol.* **2011**, *12*, 938-954.
- [80] C. Sachse, J. Z. Chen, P.-D. Coureux, M. E. Stroupe, M. Fändrich, N. Grigorieff, *J. Mol. Biol.* **2007**, *371*, 812-835.
- [81] A. Fokine, P. R. Chipman, P. G. Leiman, V. V. Mesyanzhinov, V. B. Rao, M. G. Rossmann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 6003-6008.
- [82] R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1699-1701.
- [83] M. Yoshizawa, M. Nagao, K. Kumazawa, M. Fujita, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5383-5388.
- [84] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394-5398.
- [85] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1440-1442.
- [86] S. J. Rowan, D. G. Hamilton, P. A. Brady, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2578-2579.
- [87] (a) C. R. South, M. N. Higley, K. C.-F. Leung, D. Lanari, A. Nelson, R. H. Grubbs, J. F. Stoddart, M. Weck, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3789-3797; (b) T. Ooya, D. Inoue, H. S. Choi, Y. Kobayashi, S. Loethen, D. H. Thompson, Y. H. Ko, K. Kim, N. Yui, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3159-3162; (c) Y. Liu, C.-F. Ke, H.-Y. Zhang, W.-J. Wu, J. Shi, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 280-283; (d) H.-B. Yang, K. Ghosh, B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, M. M. Lyndon, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14187-14189; (e) D. Zou, S. Andersson, R. Zhang, S. Sun, B. Åkermark, L. Sun, *Chem. Commun.*

- 2007**, 4734-4736; (f) X. Ma, Q. Wang, D. Qu, Y. Xu, F. Ji, H. Tian, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 829-837; (g) Y. Liu, A. Bruneau, J. He, Z. Abliz, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 765-768; (h) S. Hiraoka, Y. Sakata, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10058-10059; (i) K. Ghosh, H.-B. Yang, B. H. Northrop, M. M. Lyndon, Y.-R. Zheng, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5320-5334; (j) G. Gröger, V. Stepanenko, F. Würthner, C. Schmuck, *Chem. Commun.* **2009**, 698-700; (k) F. Grimm, K. Hartnagel, F. Wessendorf, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2009**, 1331-1333.
- [88] (a) M. A. Masood, E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 928-932; (b) L. J. Prins, J. Huskens, F. de Jong, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Nature* **1999**, *398*, 498-502; (c) X. Shi, J. C. Fettinger, M. Cai, J. T. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3124-3127; (d) X. Shi, J. C. Fettinger, J. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6738-6739; (e) L. Isaacs, D. Witt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1905-1907; (f) I.-W. Hwang, T. Kamada, T. K. Ahn, D. M. Ko, T. Nakamura, A. Tsuda, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16187-16198; (g) T. Kamada, N. Aratani, T. Ikeda, N. Shibata, Y. Higuchi, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, K. S. Kim, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7670-7678; (h) M. Hutin, C. J. Cramer, L. Gagliardi, A. R. M. Shahi, G. Bernardinelli, R. Cerny, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8774-8780; (i) Y.-R. Zheng, H.-B. Yang, B. H. Northrop, K. Ghosh, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4706-4711; (j) D. Braekers, C. Peters, A. Bogdan, Y. Rudzevich, V. Böhmer, J. F. Desreux, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 701-706; (k) H. Ito, Y. Furusho, T. Hasegawa, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14008-14015; (l) Y. Rudzevich, V. Rudzevich, F. Klautzsch, C. A. Schalley, V. Böhmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3867-3871; (m) K. Mahata, M. Schmittel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16544-16554; (n) N. Tomimasu, A. Kanaya, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12339-12343.
- [89] (a) A. Hori, K. Yamashita, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5016-5019; (b) K. Osowska, O. S. Miljanić, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133*, 724-727.
- [90] (a) J.-M. Vincent, C. Philouze, I. Pianet, J.-B. Verlhac, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3595-3599; (b) E. Murguly, R. McDonald, N. R. Branda, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3169-3172; (c) R. G. Cooks, D. Zhang, K. J. Koch, F. C. Gozzo, M. N. Eberlin, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3646-3655; (d) A. Saghatelian, Y. Yokobayashi, K. Soltani, M. R. Ghadiri, *Nature* **2001**, *409*, 797-801; (e) V. Amendola, L. Fabbrizzi, L. Gianelli, C. Maggi, C.

10 Literaturverzeichnis

- Mangano, P. Pallavicini, M. Zema, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3579-3587; (f) Y. Ishida, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14017-14019.
- [91] (a) A. Shivanyuk, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12074-12075; (b) A. Rang, M. Nieger, M. Engeser, A. Lützen, C. A. Schalley, *Chem. Commun.* **2008**, 4789-4791; (c) D. Ajami, J.-L. Hou, T. J. Dale, E. Barrett, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 10430-10434.
- [92] (a) W. Jiang, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13852-13853; (b) W. Jiang, C. A. Schalley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 10425-10429.
- [93] P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652-3711.
- [94] B. de Bruin, P. Hauwert, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2660-2663.
- [95] (a) J. T. Goodwin, D. G. Lynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9197-9198; (b) S. J. Rowan, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1913-1916; (c) N. Giuseppone, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11448-11449; (d) A. González-Álvarez, I. Alfonso, F. López-Ortiz, Á. Aguirre, S. García-Granda, V. Gotor, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1117-1127.
- [96] (a) V. Goral, M. I. Nelen, A. V. Eliseev, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 1347-1352; (b) D. M. Epstein, S. Choudhary, M. R. Churchill, K. M. Keil, A. V. Eliseev, J. R. Morrow, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1591-1596; (c) J. R. Nitschke, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 11970-11974; (d) J. R. Nitschke, M. Hutin, G. Bernardinelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6724-6727; (e) F. Dumitru, E. Petit, A. van der Lee, M. Barboiu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4255-4262.
- [97] (a) H. Hioki, W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 904-905; (b) S. Otto, R. L. E. Furlan, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12063-12064; (c) S. Otto, R. L. E. Furlan, J. K. M. Sanders, *Science* **2002**, *297*, 590-593; (d) A. L. Kieran, A. D. Bond, A. M. Belenguer, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **2003**, 2674-2675; (e) J. Leclaire, L. Vial, S. Otto, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **2005**, 1959-1961; (f) A. T. ten Cate, P. Y. W. Dankers, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5799-5803; (g) J. M. A. Carnall, C. A. Waudby, A. M. Belenguer, M. C. A. Stuart, J. J.-P. Peyralans, S. Otto, *Science* **2010**, *327*, 1502-1506.
- [98] (a) G. R. L. Cousins, S.-A. Poulsen, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **1999**, 1575-1576; (b) R. Nguyen, I. Huc, *Chem. Commun.* **2003**, 942-943; (c) W. G. Skene, J.-M.

- P. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 8270-8275; (d) R. T. S. Lam, A. Belenguer, S. L. Roberts, C. Naumann, T. Jarrosson, S. Otto, J. K. M. Sanders, *Science* **2005**, *308*, 667-669; (e) E. Kolomiets, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2005**, 1519-1521; (f) T. Ono, T. Nobori, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2005**, 1522-1524.
- [99] (a) T. Giger, M. Wigger, S. Audétat, S. A. Benner, *Synlett* **1998**, 688-691; (b) K. C. Nicolaou, R. Hughes, S. Y. Cho, N. Winssinger, H. Labischinski, R. Endermann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3824-3843; (c) P. C. M. van Gerven, J. A. A. W. Elemans, J. W. Gerritsen, S. Speller, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Chem. Commun.* **2005**, 3535-3537.
- [100] P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697-1699.
- [101] M. Hochgürtel, R. Biesinger, H. Kroth, D. Piecha, M. W. Hofmann, S. Krause, O. Schaaf, C. Nicolau, A. V. Eliseev, *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 356-358.
- [102] H. Y. Au-Yeung, G. D. Pantoş, J. K. M. Sanders, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 10466-10470.
- [103] H. F. Gilbert, *J. Biol. Chem.* **1997**, *272*, 29399-29402.
- [104] C. A. Schalley, *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [105] (a) P. R. Ashton, S. J. Cantrill, J. A. Preece, J. F. Stoddart, Z.-H. Wang, A. J. P. White, D. J. Williams, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1917-1920; (b) B. H. Northrop, S. J. Khan, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2159-2162.
- [106] (a) C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 905-916; (b) Y. Li, C. M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3527-3530; (c) C. M. Yang, X. Li, W. Wei, Y. Li, Z. Duan, J. Zheng, T. Huang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3120-3130; (d) F. Reviriego, P. Navarro, V. J. Arán, M. L. Jimeno, E. García-España, J. Latorre, M. J. R. Yunta, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8223-8231.
- [107] S. J. Loeb, J. Tiburcio, S. J. Vella, J. A. Wisner, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 667-680.
- [108] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520-554.
- [109] A. Hori, K. Kumazawa, T. Kusakawa, D. K. Chand, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4142-4149.
- [110] C. A. Schalley, A. Springer, *Mass Spectrometry and Gas-Phase Chemistry of Non-Covalent Complexes*, Wiley, Hoboken/USA, **2009**.
- [111] (a) C. A. Schalley, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *194*, 11-39; (b) B. Baytekin, H. T. Baytekin, C. A. Schalley, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2825-2841.

10 Literaturverzeichnis

- [112] (a) C. A. Schalley, J. Hoernschemeyer, X. Li, G. Silva, P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 228, 373-388; (b) C. A. Schalley, P. Ghosh, M. Engeser, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, 232, 249-258.
- [113] (a) C. A. Schalley, T. Martín, U. Obst, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2133-2138; (b) C. A. Schalley, C. Verhaelen, F.-G. Klärner, U. Hahn, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 477-480.
- [114] (a) M. Engeser, A. Rang, M. Ferrer, A. Gutiérrez, H. T. Baytekin, C. A. Schalley, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, 255, 185-194; (b) B. Brusilowskij, C. A. Schalley, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 469-477.
- [115] (a) M. Barber, R. S. Bordoli, G. J. Elliott, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler, *Anal. Chem.* **1982**, 54, 645A-657A; (b) K. B. Tomer, *Mass Spectrom. Rev.* **1989**, 8, 445-482.
- [116] (a) R. Zenobi, R. Knochenmuss, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, 17, 337-366; (b) K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, A. Leisner, A. Rohlfing, C. Menzel, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 226, 189-209; (c) K. Dreisewerd, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 395-426; (d) M. Karas, R. Krüger, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 427-440.
- [117] (a) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, 246, 64-71; (b) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, 9, 37-70; (c) P. Kebarle, L. Tang, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 972A-986A; (d) S. J. Gaskell, *J. Mass Spectrom.* **1997**, 32, 677-688; (e) J. B. Fenn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3871-3894.
- [118] (a) A. Gomez, K. Tang, *Phys. Fluids* **1994**, 6, 404-414; (b) K. Tang, R. D. Smith, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 185-187, 97-105.
- [119] (a) P. Kebarle, M. Peschke, *Anal. Chim. Acta* **2000**, 406, 11-35; (b) D. Touboul, M. C. Jecklin, R. Zenobi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2008**, 22, 1062-1068.
- [120] (a) J. V. Iribarne, B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 2287-2294; (b) B. A. Thomson, J. V. Iribarne, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 4451-4463; (c) A. P. Bruins, *J. Chromatogr. A* **1998**, 794, 345-357.
- [121] A. T. Iavarone, J. C. Jurchen, E. R. Williams, *Anal. Chem.* **2001**, 73, 1455-1460.
- [122] (a) D. P. Little, R. A. Chorush, J. P. Speir, M. W. Senko, N. L. Kelleher, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4893-4897; (b) P. A. Limbach, P. F. Crain, J. A. McCloskey, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1995**, 6, 27-39.
- [123] (a) A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, 17, 1-35; (b) A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 215, 59-75.

10 Literaturverzeichnis

- [124] P. Ghosh, G. Federwisch, M. Kogej, C. A. Schalley, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, R. M. Gschwind, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2691-2700.
- [125] (a) S. Liu, C. Ruspic, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, P. Y. Zavalij, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15959-15967; (b) P. Mukhopadhyay, P. Y. Zavalij, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14093-14102.
- [126] R. Behrend, E. Meyer, F. Rusche, *Liebigs Ann. Chem.* **1905**, *339*, 1-37.
- [127] W. A. Freeman, W. L. Mock, N. Y. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7367-7368.
- [128] W. L. Mock, *Top. Curr. Chem.* **1995**, *175*, 1-24.
- [129] R. Hoffmann, W. Knoche, C. Fenn, H.-J. Buschmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1507-1511.
- [130] (a) J. Kim, I.-S. Jung, S.-Y. Kim, E. Lee, J.-K. Kang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 540-541; (b) A. Day, A. P. Arnold, R. J. Blanch, B. Snushall, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8094-8100; (c) A. I. Day, R. J. Blanch, A. P. Arnold, S. Lorenzo, G. R. Lewis, I. Dance, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 275-277.
- [131] (a) K. Jansen, H. J. Buschmann, A. Wego, D. Döpp, C. Mayer, H. J. Drexler, H. J. Holdt, E. Schollmeyer, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2001**, *39*, 357-363; (b) A. Wego, K. Jansen, H. Buschmann, E. Schollmeyer, D. Döpp, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2002**, *43*, 201-205.
- [132] (a) D. M. Rudkevich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 558-571; (b) G. Huber, F.-X. Legrand, V. Lewin, D. Baumann, M.-P. Heck, P. Berthault, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1053-1055.
- [133] (a) J.-X. Liu, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2611-2614; (b) J.-X. Liu, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10168-10173.
- [134] (a) H. J. Buschmann, E. Cleve, K. Jansen, A. Wego, E. Schollmeyer, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2001**, *40*, 117-120; (b) X.-L. Ni, J.-X. Lin, Y.-Y. Zheng, W.-S. Wu, Y.-Q. Zhang, S.-F. Xue, Q.-J. Zhu, Z. Tao, A. I. Day, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3446-3450; (c) T.-C. Lee, O. A. Scherman, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2438-2440.
- [135] S. Liu, P. Y. Zavalij, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16798-16799.
- [136] S. Liu, A. D. Shukla, S. Gadde, B. D. Wagner, A. E. Kaifer, L. Isaacs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2657-2660.
- [137] M. V. Rekharsky, H. Yamamura, M. Kawai, I. Osaka, R. Arakawa, A. Sato, Y. H. Ko, N. Selvapalam, K. Kim, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 815-818.

- [138] (a) S.-Y. Kim, Y. H. Ko, J. W. Lee, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 747-754; (b) M. V. Rekharsky, H. Yamamura, Y. H. Ko, N. Selvapalam, K. Kim, Y. Inoue, *Chem. Commun.* **2008**, 2236-2238; (c) E. Masson, X. Lu, X. Ling, D. L. Patchell, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3798-3801; (d) G. Celtek, M. Artar, O. A. Scherman, D. Tuncel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10360-10363.
- [139] W. S. Jeon, H.-J. Kim, C. Lee, K. Kim, *Chem. Commun.* **2002**, 1828-1829.
- [140] Y. H. Ko, E. Kim, I. Hwang, K. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 1305-1315.
- [141] (a) H. Zhang, E. S. Paulsen, K. A. Walker, K. E. Krakowiak, D. V. Dearden, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9284-9285; (b) I. Osaka, M. Kondou, N. Selvapalam, S. Samal, K. Kim, M. V. Rekharsky, Y. Inoue, R. Arakawa, *J. Mass Spectrom.* **2006**, *41*, 202-207; (c) J. P. Da Silva, N. Jayaraj, S. Jockusch, N. J. Turro, V. Ramamurthy, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2410-2413.
- [142] L. Yuan, R. Wang, D. H. Macartney, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4539-4542.
- [143] (a) J. W. Lee, K. Kim, S. Choi, Y. H. Ko, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Chem. Commun.* **2002**, 2692-2693; (b) W. S. Jeon, E. Kim, Y. H. Ko, I. Hwang, J. W. Lee, S.-Y. Kim, H.-J. Kim, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 87-91.
- [144] (a) Y. H. Ko, K. Kim, J.-K. Kang, H. Chun, J. W. Lee, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J. C. Fettinger, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1932-1933; (b) Y. Liu, Y. Yu, J. Gao, Z. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6576-6579.
- [145] K. Kim, D. Kim, J. W. Lee, Y. H. Ko, K. Kim, *Chem. Commun.* **2004**, 848-849.
- [146] L. A. Summers, N. Andriopoulos, A.-L. Channon, *J. Heterocyclic Chem.* **1990**, *27*, 595-598.
- [147] W. Jiang, Q. Wang, I. Linder, F. Klautzsch, C. A. Schalley, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2344-2348.
- [148] (a) W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1665-1677; (b) G. Cooke, H. A. de Cremiers, F. M. A. Duclairoir, M. Gray, P. Vaqueiro, A. V. Powell, G. Rosair, V. M. Rotello, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5089-5091.
- [149] (a) W. L. Mock, T. A. Irra, J. P. Wepsiec, T. L. Manimaran, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3619-3620; (b) W. L. Mock, T. A. Irra, J. P. Wepsiec, M. Adhya, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5302-5308; (c) D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Chem. Commun.* **1999**, 1509-1510; (d) T. C. Krasia, J. H. G. Steinke, *Chem. Commun.* **2002**, 22-23; (e) D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Chem. Commun.* **2002**, 496-497; (f) D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Macromolecules* **2003**, *37*, 288-302.

- [150] S. Möhl, *Selbstsortierung in nicht kovalenten Cucurbit[8]urilkomplexen*, Masterarbeit, Freie Universität Berlin (Berlin), **2010**.
- [151] (a) D. J. Williams, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. Menzer, L. Pérez-García, L. Prodi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11171-11197; (b) J. A. Bravo, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2565-2571; (c) W. Abraham, A. Wlosnewski, K. Buck, S. Jacob, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 142-154; (d) A. Vetter, W. Abraham, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4666-4681.
- [152] (a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Gómez-López, S. E. Lawrence, M. V. Martínez-Díaz, M. Montalti, A. Piersanti, L. Prodi, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10641-10651; (b) T. Clifford, A. Abushamleh, D. H. Busch, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4830-4836.
- [153] W. Jiang, A. Schäfer, P. C. Mohr, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2309-2320.
- [154] W. Jiang, K. Nowosinski, N. L. Löw, E. V. Dzyuba, F. Klautzsch, A. Schäfer, J. Huuskonen, K. Rissanen, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 1860-1868.
- [155] (a) I. Saur, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1058-1066; (b) S. G. Im, K. W. Bong, B.-S. Kim, S. H. Baxamusa, P. T. Hammond, P. S. Doyle, K. K. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14424-14425.
- [156] (a) D. J. Hoffart, J. Tiburcio, A. de la Torre, L. K. Knight, S. J. Loeb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 97-101; (b) L. K. Knight, V. N. Vukotic, E. Viljoen, C. B. Caputo, S. J. Loeb, *Chem. Commun.* **2009**, 5585-5587; (c) V. N. Vukotic, S. J. Loeb, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13630-13637.
- [157] (a) G. Arena, A. Contino, G. G. Lombardo, D. Sciotto, *Thermochim. Acta* **1995**, *264*, 1-11; (b) S. Shinkai, S. Mori, H. Koreishi, T. Tsubaki, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2409-2416; (c) D.-S. Guo, L.-H. Wang, Y. Liu, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7775-7778.
- [158] (a) A. R. Bernardo, T. Lu, E. Córdova, L. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 529-530; (b) K. Wang, D.-S. Guo, H.-Q. Zhang, D. Li, X.-L. Zheng, Y. Liu, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 6402-6412; (c) D.-S. Guo, S. Chen, H. Qian, H.-Q. Zhang, Y. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2620-2622; (d) G.-F. Wang, X.-L. Ren, M. Zhao, X.-L. Qiu, A.-D. Qi, *J. Agric. Food. Chem.* **2011**, *59*, 4294-4299.

- [159] R. Castro, L. A. Godínez, C. M. Criss, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4928-4935.
- [160] (a) K. A. Connors, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1325-1358; (b) G. Wenz, B.-H. Han, A. Müller, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 782-817.
- [161] (a) A. Diaz, P. A. Quintela, J. M. Schuette, A. E. Kaifer, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3537-3542; (b) H. Yonemura, M. Kasahara, H. Saito, H. Nakamura, T. Matsuo, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5765-5770; (c) A. Toki, H. Yonemura, T. Matsuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3382-3386; (d) A. Mirzoian, A. E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1052-1058.
- [162] H. J. Hwang, S. Lee, J. W. Park, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2000**, *21*, 245-250.
- [163] (a) K. Kano, T. Kitae, Y. Shimofuri, N. Tanaka, Y. Mineta, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2705-2713; (b) M. K. Grachev, I. A. Senyushkina, G. I. Kurochkina, S. A. Lysenko, E. E. Nifant'ev, *Russ. J. Gen. Chem.* **2009**, *79*, 1831-1834; (c) Y. Sueishi, N. Inazumi, T. Hanaya, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2009**, *64*, 135-141.
- [164] Y. Chen, Y.-M. Zhang, Y. Liu, *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 515-524.
- [165] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151-160.
- [166] Y.-M. Legrand, A. van der Lee, M. Barboiu, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9540-9547.
- [167] (a) J. R. Nitschke, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *40*, 103-112; (b) M. Hutin, C. A. Schalley, G. Bernardinelli, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4069-4076; (c) P. Mal, D. Schultz, K. Beyeh, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8297-8301.
- [168] (a) M. Barboiu, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5201-5206; (b) M. Barboiu, G. Vaughan, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 763-769; (c) M. Barboiu, G. Vaughan, R. Graff, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10257-10265.
- [169] (a) C. Addicott, N. Das, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5335-5338; (b) T. Megyes, H. Jude, T. Grósz, I. Bakó, T. Radnai, G. Tárkányi, G. Pálinkás, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10731-10738; (c) G. Tárkányi, H. Jude, G. Pálinkás, P. J. Stang, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4971-4973; (d) I. Saur, K. Severin, *Chem. Commun.* **2005**, 1471-1473.
- [170] R. W. Troff, *Self-Assembly of Metallo-Supramolecular Architectures and Mass Spectrometry of Bismuth-Oxido Clusters*, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (Berlin), **2011**.

10 Literaturverzeichnis

- [171] *DOSY*, Die r_{exp} -Beträge wurde mit der freundlichen Hilfen von Dr. Troff aus den DOSY-Spektren berechnet.
- [172] (a) C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, *289*, 1172-1175; (b) A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 433-444; (c) F. Giacalone, M. Á. Herranz, L. Grüter, M. T. González, M. Calame, C. Schönenberger, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, M. Vélez, N. Agraït, N. Martín, *Chem. Commun.* **2007**, 4854-4856; (d) J. Liao, J. S. Agustsson, S. Wu, C. Schönenberger, M. Calame, Y. Leroux, M. Mayor, O. Jeannin, Y.-F. Ran, S.-X. Liu, S. Decurtins, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 759-764.
- [173] (a) F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564-1579; (b) J. A. A. W. Elemans, R. van Hameren, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1251-1266; (c) M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5051-5066.
- [174] (a) B. A. Jones, M. J. Ahrens, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6363-6366; (b) W. Xu, H. Chen, Y. Wang, C. Zhao, X. Li, S. Wang, Y. Weng, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1409-1415; (c) C. Zhao, Y. Zhang, R. Li, X. Li, J. Jiang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2402-2410; (d) J. Feng, B. Liang, D. Wang, L. Xue, X. Li, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4437-4440.
- [175] H. Wang, D. Wang, Q. Wang, X. Li, C. A. Schalley, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1017-1026.
- [176] (a) J. K. Romary, J. D. Barger, J. E. Bunds, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1142-1145; (b) A. Ojida, Y. Mito-oka, K. Sada, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2454-2463.
- [177] S. Foxon, J.-Y. Xu, S. Turba, M. Leibold, F. Hampel, F. W. Heinemann, O. Walter, C. Würtele, M. Holthausen, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 429-443.
- [178] A. Hazell, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1333-1338.
- [179] (a) T. Hirano, K. Kikuchi, Y. Urano, T. Higuchi, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12399-12400; (b) T. Hirano, K. Kikuchi, Y. Urano, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6555-6562; (c) K. Komatsu, K. Kikuchi, H. Kojima, Y. Urano, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10197-10204; (d) X.-a. Zhang, K. S. Lovejoy, A. Jasanoff, S. J. Lippard, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 10780-10785; (e) H. M. Kim, M. S. Seo, M. J. An, J. H. Hong, Y. S. Tian, J. H. Choi, O. Kwon, K. J. Lee, B. R. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5167-5170.

10 Literaturverzeichnis

- [180] M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284-3287.
- [181] (a) S. Choi, J. W. Lee, Y. H. Ko, K. Kim, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3526-3531; (b) V. Kolman, M. S. A. Khan, M. Babinský, R. Marek, V. Sindelar, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6148-6151.
- [182] (a) M. Barboiu, E. Petit, A. van der Lee, G. Vaughan, *Inorg. Chem.* **2005**, *45*, 484-486; (b) M. Barboiu, F. Dumitru, Y.-M. Legrand, E. Petit, A. van der Lee, *Chem. Commun.* **2009**, 2192-2194.
- [183] H.-C. Wu, P. Thanasekaran, C.-H. Tsai, J.-Y. Wu, S.-M. Huang, Y.-S. Wen, K.-L. Lu, *Inorg. Chem.* **2005**, *45*, 295-303.
- [184] A. Herrmann, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3195-3204.
- [185] M. Tada, M. Hiratsuka, H. Goto, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4364-4370.
- [186] R. Sword, L. A. Baldwin, J. A. Murphy, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3560-3570.
- [187] M. Alvaro, C. Aprile, P. Atienzar, H. Garcia, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7692-7697.
- [188] W. W. Carlson, L. H. Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1952-1956.
- [189] E. A. Appel, F. Biedermann, U. Rauwald, S. T. Jones, J. M. Zayed, O. A. Scherman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14251-14260.
- [190] T. Nakahira, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4006-4010.
- [191] J. McGeachie, L. A. Summers, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41B*, 1255-1259.
- [192] M. I. Attalla, N. S. McAlpine, L. A. Summers, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39B*, 74-78.
- [193] M. Felderhoff, S. Heinen, N. Molisho, S. Webersinn, L. Walder, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 181-192.
- [194] M. Albrecht, M. Yulikov, T. Kohn, G. Jeschke, J. Adams, A. Schmidt, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3025-3034.
- [195] G. Eglinton, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3650-3656.
- [196] A. Bouzide, G. Sauvé, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2329-2332.
- [197] H.-G. Löhr, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 914-921.
- [198] J. Geng, F. Biedermann, J. M. Zayed, F. Tian, O. A. Scherman, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4276-4281.
- [199] O. Hromatka, G. Stehlik, F. Sauter, *Monatsh. Chem.* **1960**, *91*, 107-116.
- [200] Y. Leydet, F. J. Romero-Salguero, C. Jiménez-Sanchidrián, D. M. Bassani, N. D. McClenaghan, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 987-994.

10 Literaturverzeichnis

- [201] I. A. Moussa, S. D. Banister, C. Beinat, N. Giboureau, A. J. Reynolds, M. Kassiou, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 6228-6239.
- [202] A. H. M. Elwahy, M. M. Ahmed, M. El-sadek, *J. Chem. Res.* **2001**, 175-178.
- [203] A. R. Sanger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1971-1976.
- [204] C. H. Lindsay, L. S. Benner, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3503-3508.
- [205] D. L. Oliver, G. K. Anderson, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2415-2420.
- [206] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273-6283.
- [207] J.-C. Jung, E. B. Watkins, M. A. Avery, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3639-3646.
- [208] R. A. Lal, M. Chakraborty, O. B. Chanu, S. Choudhury, R. Borthakur, S. Copperfield, A. Kumar, *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 1239-1251.
- [209] G. Y. Ishmuratov, M. P. Yakovleva, G. R. Mingaleeva, R. R. Muslukhov, E. M. Vyrypaev, E. G. Galkin, S. P. Ivanov, A. G. Tolstikov, *Chem. Nat. Compd.* **2009**, *45*, 465-469.
- [210] M. C. Davis, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 1457-1462.
- [211] G. M. Robinson, *J. Chem. Soc., Trans.* **1915**, *107*, 267-276.
- [212] V. Percec, M. R. Imam, M. Peterca, D. A. Wilson, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 1294-1304.
- [213] A. Chakrabarti, H. M. Chawla, G. Hundal, N. Pant, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12323-12329.
- [214] J. A. Hyatt, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1808-1811.
- [215] T. K. Ronson, C. Carruthers, J. Fisher, T. Brotin, L. P. Harding, P. J. Rizkallah, M. J. Hardie, *Inorg. Chem.* **2009**, *49*, 675-685.
- [216] G. Wu, Z.-H. Zhang, T.-a. Okamura, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1560-1565.
- [217] I. Mohammadpoor-Baltork, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, K. Mohammadiannejad-Abbasabadi, H. R. Khavasi, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1357-1366.
- [218] N. Chopra, M. J. Hardi, C. L. Raston, *Supramol. Chem.* **2000**, *11*, 275-278.
- [219] M. Fourmigué, C. E. Uzelmeier, K. Boubekour, S. L. Bartley, K. R. Dunbar, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 343-350.
- [220] C. Garcia, J. Malthête, A. Collet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 93-95.
- [221] H. Krempel, R. Mattmer, M. Hanack, *Synthesis* **2000**, 1705-1708.

11 Danksagung

In den letzten vier Jahren habe ich viele Hilfe von verschiedenen Seiten bekommen. Deshalb möchte ich mich an dieser Stelle allen die mich unterstützt haben bedanken.

Herrn *Prof. Dr. Christoph A. Schalley* danke ich herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, in welchem durch seine ansteckende Begeisterung und seinen Ideenreichtum immer eine positive und kreative Arbeitsatmosphäre herrscht. Des Weiteren bin ich dafür sehr dankbar, dass ich die Möglichkeit erhalten habe, meine eigenständigen Ideen zu verfolgen, und für die fachliche Unterstützung, auf die man jederzeit zugreifen konnte.

Ein weiterer großer Dank geht an Herrn *Prof. Dr. Christian P. R. Hackenberger* für die Übernahme des Koreferats und das Verbringen wertvoller Zeit mit dem Review dieser Arbeit.

Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft, die mit stets entgegengebracht wurde. Sie sind *Dr. Bilge Baytekin, Dr. Tarik Baytekin, Dr. Rainer Brehme, Dr. Boris Brusilowskij, Marc Driessen, Dr. Egor Dzyuba, Lee Garrett, Matthias Grabowski, Dorian Grothe, Dr. Wei Jiang, Eliza Kanaki, Lena Kaufmann, Igor Linder, Nora Löw, Sophia Möhl, Karol Nowosinski, Johannes Poppenberg, Zhenhui Qi, Sebastian Richter, Dominik Sattler, Julian Sklorz, Andrea Schulz, Dr. Andreas Springer, Maria Tatzke, Dr. Ralf Troff, Dominik Weimann, Dr. Henrik Winkler, Dr. Sascha Shuxia Zhu*. Die Meisten von ihnen sind auch beim Korrekturlesen meiner Doktorarbeit behilflich gewesen.

Mein besonderes Dankeschön gebührt *Dr. Wei Jiang*, meinem ehemaligen Laborkollegen, der immer zu hilfreichen Diskussionen bereit war.

Dr. Ralf Troff danke ich herzlich für die DOSY-¹H-NMR-Messungen und die Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Ein weiterer Dank richtet sich an die Mitarbeiter der Service-Abteilung des Instituts. Den Mitarbeitern der Massenabteilung, besonders Herrn *Dr. Andreas Springer* und Herrn *Fabian Klautzsch*, danke ich für die Messungen meiner Proben. Ein herzlicher Dank auch an Frau

11 Danksagung

Andrea Schulz, die die Bestellungen meiner Chemikalien übernahm. Herrn *Dr. Andreas Schäfer* danke ich für die Messung zahlreicher NMR-Spektren.

Ebenfalls möchte ich *Pinar Kayikci* und *Burak Temür* dafür danken, dass sie bei den Synthesen mitgeholfen haben.

Bei *Dr. Lada Bemert* bedanke ich mich besonders für die Korrektur dieser Arbeit.

Ein sehr herzlicher Dank gilt meiner Frau *Haixia Zhou*, die mich während der gesamten Promotionszeit begleitet hat. Ohne ihre Unterstützung wäre ich nicht so weit gelangt.

Zuletzt möchte ich einen großen Dank meiner Familie aussprechen, die mein Studium in Deutschland ermöglicht und jahrelang finanziell unterstützt haben.

12 Lebenslauf

Aus Datenschutzgründen wird der Lebenslauf in der Online-Version nicht veröffentlicht

Publikationen

1. Q. Wang, A. Millèt, M. Hiersemann, *Synlett* **2007**, 1683-1686.
2. H. Wang, D. Wang, Q. Wang, B. Liang, L. Xue, H. Wu, C. A. Schalley, X.-y. Li, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 1017-1026.
3. W. Jiang, Q. Wang, I. Linder, F. Klautzsch, C. A. Schalley, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2344-2348.
4. Z. Qi, P. M. de Molina, W. Jiang, Q. Wang, K. Nowosinski, A. Schulz, M. Gradzielski, C. A. Schalley, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2073-2082.

Konferenzbeiträge

1. R. W. Troff, B. Brusilowskij, Q. Wang, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Self-Assembly of Metallo-Supramolecular Cages - an Easy Way to Nanoscale Structures*, **Nanoscience Days 2008**, 2008, Jyväskylä, Finnland (Poster).
2. R. W. Troff, Q. Wang, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Self-Assembly of Metallo-Supramolecular Complexes*, **1st. Doctoral Students' Workshop DRS Molecular Science**, 2009, Berlin, Deutschland (Poster).
3. Q. Wang, B. Brusilowskij, R. W. Troff, C. A. Schalley, *Self-Assembly of Metallo-Supramolecular Complexes*, **4th. International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC)**, 2009, Maastricht, The Netherlands (Poster).
4. Q. Wang, *Metallo-Supramolecular Complexes: An Approach to Dynamic Combinatorial Chemistry*, **1st. external Doctoral Students' Workshop SFB 765**, 2009, Rheinsberg, Deutschland (Vortrag).
5. W. Jiang, Q. Wang, I. Linder, F. Klautzsch, C. A. Schalley, *Self-Sorting of Water-Soluble Cucurbituril Pseudorotaxanes*, **1st. Internationales SFB 765-Symposium**, 2010, Zeuthen, Deutschland (Poster).
6. W. Jiang, Q. Wang, I. Linder, F. Klautzsch, C. A. Schalley, *Self-Sorting of Water-Soluble Cucurbituril Pseudorotaxanes*, **2nd. CSI General Meeting**, 2011, Berlin, Deutschland (Poster).
7. Q. Wang, W. Jiang, I. Linder, F. Klautzsch, C. A. Schalley, *Self-Sorting of Cucurbituril Pseudorotaxanes in Aqueous Phase*, **6th. International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC)**, 2011, Brighton, UK (Poster).

8. Q. Wang, C. A. Schalley, *Efficiency and Selectivity: Approaches to the Perfect Supramolecular Synthesis*, **2nd. external Doctoral Students' Workshop SFB 765 Chemistry**, 2011, Rheinsberg, Deutschland (Poster).