



Universität Augsburg  
Institut für Physik

**Auf Tribenzotriquinacen und Fulleren basierende supramolekulare Aggregate: Baukastenprinzip funktioneller Nano-Module**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität Augsburg

von

**Dipl. Chem. Stefan Henne**

Augsburg, Dezember 2015



Erstgutachter:

Prof. Dr. D. Volkmer

Zweitgutachter:

Prof. Dr. L. van Wüllen

Tag der mündlichen Prüfung:

06.05.2016



## **Danksagung**

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. D. Volkmer für das herausfordernde Thema, seinen zahlreichen Ideen und Ratschlägen.

Herrn Prof. Dr. L. van Wüllen für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Der DFG für die finanzielle Unterstützung, sowie allen Projektpartnern für die gute Zusammenarbeit.

Bei E. Kaltenecker-Zeisberger, U. Ziegler, Organische Chemie I, und Dr. M. Wunderlin, Organische Chemie II, möchte ich mich für die vielfältigen Messungen und den diversen Kommentaren bedanken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, besonders Dr. Björn Bredenkötter und allen Mitstreitern für ihre Hilfe und Unterstützung bei fachlichen und sonstigen Problemen.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie, meinen Freunden und meiner Katrin für ihr Vertrauen, ihre Unterstützung und Freundschaft danken. Mittlerweile danke ich auch meiner Lucia und meinem Matti.



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>III</b>
<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
1.1 Stand der Forschung.....	1
1.2 Eigene Vorarbeiten.....	8
<b>2 AUFGABENSTELLUNG</b> .....	<b>11</b>
<b>3 GRUNDLAGEN</b> .....	<b>13</b>
3.1 Bestimmung von Komplexstabilitätskonstanten .....	13
3.1.1 Auswertung mittels UV-VIS-Spektroskopie .....	17
3.1.2 Auswertung mittels <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie .....	19
3.2 Modifizierung von Metalloberflächen .....	22
3.2.1 Alkanthiole auf Gold-(111).....	22
3.2.2 Dialkylsulfide auf Gold-(111) .....	25
3.2.3 Gemischte Monolagen.....	26
3.2.4 Das Rastertunnelmikroskop .....	27
<b>4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>30</b>
4.1 Darstellung von Passform optimierten Rezeptoren und Untersuchungen zu deren Komplexbildung mit C <sub>60</sub> .....	30
4.1.1 Rezeptor 7.....	30
4.1.2 Rezeptor 11 .....	49
4.1.3 Vergleich mit literaturbekannten Strukturen.....	57
4.2 Untersuchungen zur Komplexbildung zwischen Rezeptor 3a und funktionalisierten Fullerenen.....	61
4.2.1 Voruntersuchungen zu Nanomotoren.....	61
4.2.2 Voruntersuchungen zu Nanoratschen .....	68
4.3 Oberflächenuntersuchungen .....	75
4.3.1 Darstellung von Tristhioether 16.....	75
4.3.2 STM-Untersuchungen mit Tristhioether 16.....	80
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG - SUMMARY</b> .....	<b>93</b>
5.1 Zusammenfassung.....	93
5.1.1 Präparative Ergebnisse .....	93
5.1.2 Supramolekulare Erkenntnisse.....	96
5.1.3 Oberflächenuntersuchungen .....	98
5.1.4 Fazit und Ausblick .....	99
5.2 Summary .....	100

---

5.2.1	Preparative results.....	100
5.2.2	Supramolecular findings.....	103
5.2.3	Surface analysis.....	104
5.2.4	Conclusion and outlook.....	105
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>107</b>
6.1	Allgemeine Vorbemerkungen.....	107
6.1.1	Arbeitstechniken.....	107
6.1.2	Analysemethoden.....	107
6.2	Arbeitsvorschriften.....	109
6.2.1	Synthese der Rezeptoren.....	110
6.2.2	Synthese von Tristhioether 16.....	115
6.2.3	Bestimmung der spezifischen Komplexbildungskonstanten.....	117
6.2.4	Präparation der Oberflächen.....	127
<b>7</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>131</b>

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
äquiv.	Äquivalent
CI	Chemische Ionisation
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
Cp	Cyclopentadienyl
DEPT	<i>engl.</i> : Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
diss	dissoziativ
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Energie
EtOH	Ethanol
FT	Fourier Transformation
G	Gast
Gl.	Gleichung
h	Stunde(n)
HOPG	<i>engl.</i> : Highly Ordered Pyrolytic Graphite
IR	Infrarotspektroskopie
K	Komplexbildungskonstante
kat.	katalytisch
L	Linker
MALDI-TOF	<i>engl.</i> : Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight
Me	Methyl
MM	<i>engl.</i> : Molecular Mechanics
MS	Massenspektrometrie
NCS	N-Chlorsuccinimid
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
NMR	<i>engl.</i> : Nuclear Magnetic Resonance
<i>n,m</i>	Stöchiometriekoeffizienten
Ph	Phenyl
ppm	<i>engl.</i> : parts per million
R	Rest
RK	Reaktionskoordinate

RT	Raumtemperatur (20 °C)
S	Substrat
SAM	<i>engl.</i> : Self-Assembling Monolayer
STM	<i>engl.</i> : Scanning Tunneling Microscope
T	Temperatur
TCE	Tetrachlorethan
TFAA	Trifluoressigsäure ( <i>engl.</i> : Trifluoroacetic Acid)
UFF	<i>engl.</i> : Universal Force Field
UHV	Ultrahochvakuum
$V_{max}$	maximales Volumen
W	Wirt
x	Molenbruch

# 1 EINLEITUNG

Die Natur liefert phantastische Beispiele für funktionsfähige „Molekulare Maschinen“, die aus Proteinbausteinen in der Zelle hergestellt und zusammengesetzt werden. Vergleichbare nanotechnologische Konzepte, etwa in Form autonomer „Nano-Assembler“ und „Nanoroboter“, entwickeln sich zurzeit in Form von Machbarkeitsstudien zu einfachsten nanoskaligen mechanischen Vorrichtungen. Aus Sicht der Chemie besteht ein wichtiger Beitrag zur Nanotechnologie in der Synthese molekularer Baugruppen, die sich nach dem Baukastenprinzip zu funktionsfähigen Maschinen kombinieren lassen. Attraktive Syntheseeziele sind beispielsweise molekulare Rotoren, in denen sich ein Molekül gegen ein anderes Molekül oder eine Nanostruktur auf einer Oberfläche dreht.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Synthese nanotechnologischer Baugruppen auf Basis neuartiger konkaver Rezeptoren (Tribenzotriquinacenderivate). Diese besitzen eine halbkugelförmige Vertiefung mit idealer Passform zur Aufnahme von  $C_{60}$ -Fulleren-Baueinheiten. Komplexe aus Rezeptoren und  $C_{60}$  bzw. modifizierten  $C_{60}$ -Bauelementen bilden sich spontan in Lösung durch Selbstorganisation. Nach einem Baukastenprinzip sollen einfache molekulare Rotoren und Ratschen hergestellt und auf Oberflächen platziert werden. Die Entwicklung optimierter Synthesemethoden und Studien zur Immobilisierung dieser Baueinheiten auf Oberflächen eröffnen Perspektiven für die Realisierung einfacher nanotechnologischer Bauelemente.

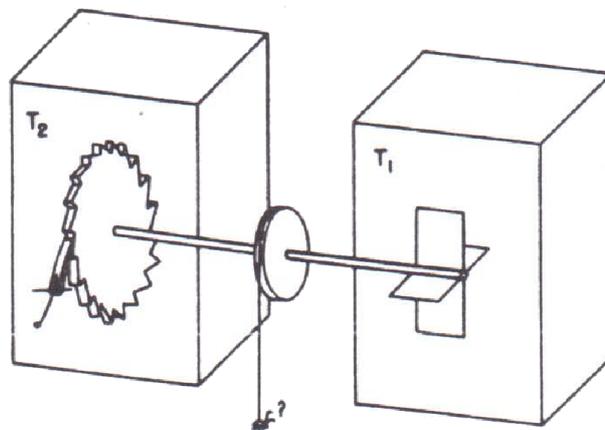
## 1.1 Stand der Forschung

Molekulare Rotoren sind ein fundamentales Bauelement für molekulare Maschinen, in denen sich ein Molekül („Rotor“) gegen ein anderes Molekül oder eine makroskopische Einheit („Stator“), wie z.B. eine Nanostruktur auf einer Oberfläche, dreht. Die nanotechnologische Realisierung eines immobilisierten, unidirektional betriebenen

Rotors wird als einer der entscheidenden Schlüsselschritte auf dem Weg zu komplexen Nanomaschinen gesehen.<sup>1</sup>

In der Natur findet man derartige Nanomotoren, beispielsweise in Form der ATPase oder dem Flagellum-Motor in Bakterien.<sup>2</sup> Derzeit gibt es erhebliche Anstrengungen in der Nanotechnologie zur Realisierung unidirektional beweglicher Rotoren (sogenannten „Molekulare Ratschen“ oder „Brown'sche Motoren“), d.h. molekularer Bauelemente, die Energie in eine gerichtete Bewegung umwandeln.<sup>3</sup> Theoretische Überlegungen zeigen, dass eine durch stochastische molekulare Stöße zugeführte Energie prinzipiell nicht in eine gerichtete Bewegung des Rotors gegenüber dem Stator umgeformt wird. Eine derartig betriebene „Brown'sche Ratsche“ würde nach Feynman eine Verletzung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik bedeuten.<sup>4</sup>

Allerdings lieferte Feynman mit der Beschreibung einer Miniaturratsche gleichzeitig den ersten überzeugenden Entwurf für die Verwirklichung eines molekularen Motors, der mittels Brown'scher Molekularbewegung betrieben werden könnte (Abbildung 1).

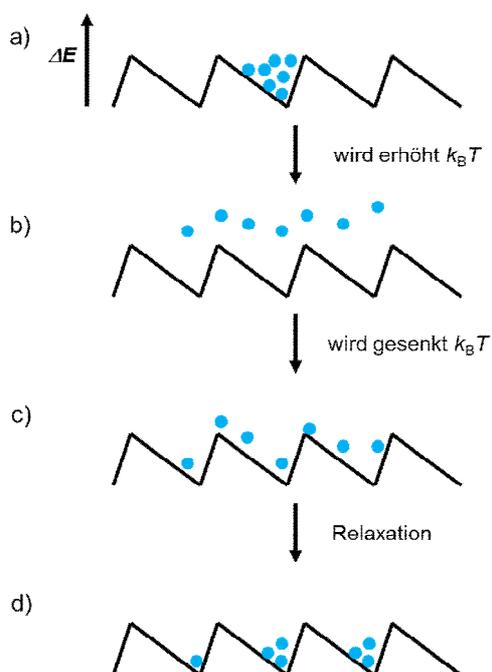


**Abbildung 1:** Feynman Ratsche; Modell zum Heben von Lasten mittels Brown'scher Molekularbewegung (Erläuterung im Text).<sup>4a</sup>

Der Feynman Apparat besteht aus einem Flügelrad, gegen deren Blätter die Moleküle eines Gases der Temperatur  $T_1$  prallen. Über eine Ratsche, die mittels einer Achse mit dem Flügelrad verbunden ist, wird es derart in seiner Bewegung eingeschränkt, dass die Drehbewegung nur in eine Richtung möglich ist (Gasmoleküle stoßen von vorn (Draufsicht) auf das Flügelrad). Treffen die Gasmoleküle hingegen von der anderen Seite auf das Flügelrad, wird die Drehung durch einen Sperrzahn, der mit einer Feder an die Ratsche gedrückt wird, verhindert. Diese Maschine wurde auf die Frage

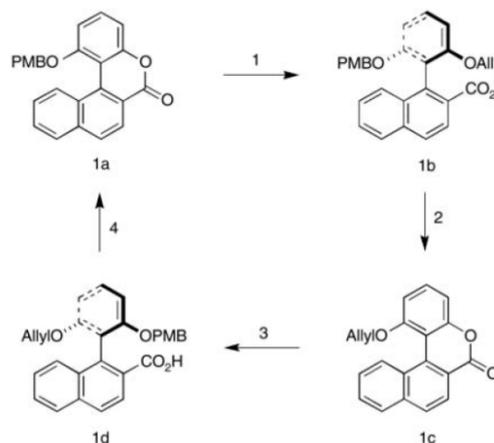
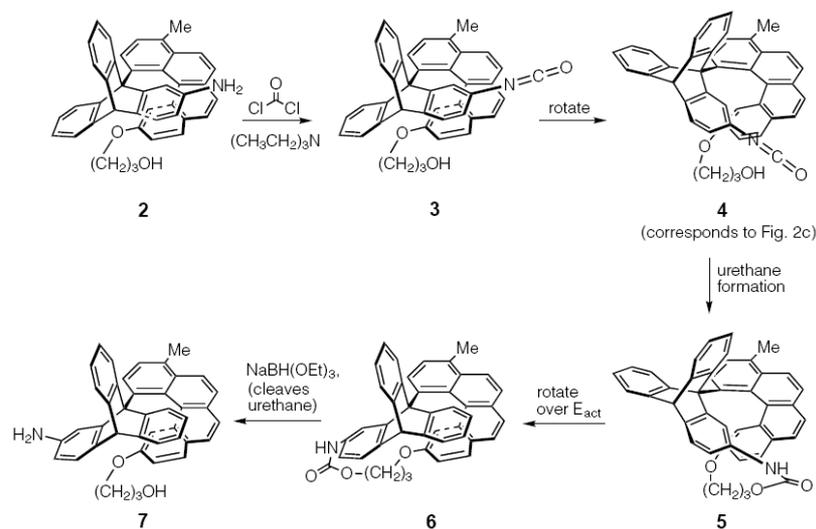
hin, ob es tatsächlich zu einer Nettobewegung in einer Richtung kommen kann, untersucht. Feynman konnte beweisen, dass diese Apparatur für  $T_1 = T_2$  keine Arbeit leisten kann. Ist der Sperrzahn nämlich ausgerückt, bedarf es nur einer kurzen Strecke, um den Zahnkranz in die entgegengesetzte Richtung zu bewegen. Das Ausrücken wird dabei durch Gasmoleküle der linken Kammer mit der Temperatur  $T_2$  verursacht. Statistisch heben sich Dreh- und Gegendrehbewegung gegenseitig auf. Allerdings sollte sich für  $T_1 \neq T_2$  eine gerichtete Bewegung durch die Brown'sche Molekularbewegung der Gasmoleküle ergeben. Bei  $T_1 > T_2$  sollte eine Rechtsdrehung, bei  $T_1 < T_2$  eine Linksdrehung resultieren. Diese Maschine ist kein Perpetuum Mobile zweiter Art und verletzt daher auch nicht den 2. Hauptsatz der Thermodynamik, da sie nicht im Gleichgewichtszustand betrieben wird. Die beiden Gasreservoirs stehen nicht im direkten Kontakt und der Temperaturunterschied muss von außen aufrechterhalten werden. Dieses Konzept, molekulare Systeme systematisch aus dem Gleichgewicht zu bringen, gilt als Meilenstein zur Realisierung von Brown'schen Molekularratschen.

Ein weiterer Ansatz, um unidirektionale Rotation zu erreichen, könnte allerdings auch durch anisotrop zugeführte Energie bewirkt werden. Zum Beispiel durch Einstrahlung zirkular polarisierter elektromagnetischer Strahlung oder aber durch periodische Zu- oder Abführung thermischer Energie.<sup>5</sup>



**Abbildung 2:** Mechanismus einer Temperaturratsche.<sup>6</sup>

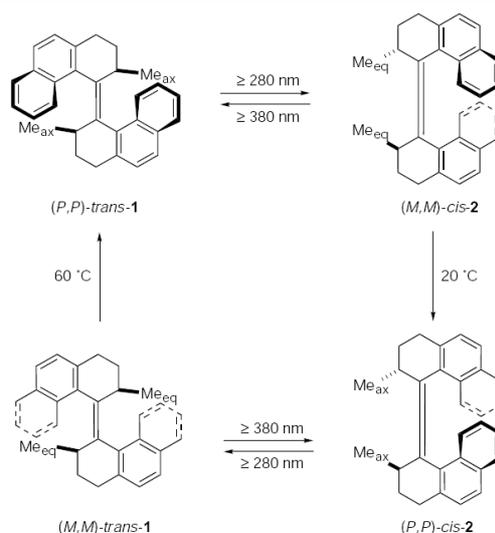
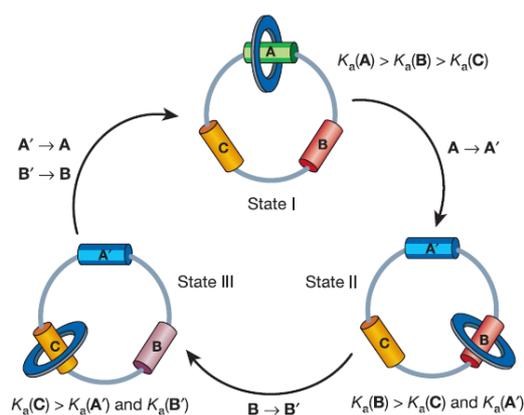
Das grundlegende Prinzip einer derartigen Temperaturreischi ist in Abbildung 2 dargestellt. Das thermische Gleichgewicht wird in diesem Fall durch Wärmezufuhr, die als ungerichtete Kraft auf die Brown'schen Partikel einwirkt, gestört. Im Grundzustand (a) befinden sich die Teilchen in einem Energieminimum mit der Temperatur  $T_1$ . Die Energiebarriere ist dabei größer als  $k_B T_1$ . Für ein kurzes Zeitintervall wird die Temperatur auf  $T_2$  erhöht (b). Die Energiebarriere ist nun niedriger als  $k_B T_2$ . Die Teilchen können für die Pulsdauer frei diffundieren, allerdings sollte diese so kurz gehalten sein, dass sich kein Gleichgewicht einstellen kann. Anschließend wird die Temperatur wieder auf  $T_1$  gesenkt (c – d). Die Asymmetrie der Barriere bewirkt im Mittel einen Teilchenstrom nach rechts. Bei ordnungsgemäßer Wiederholung des Vorgangs resultiert aus der Relaxation und somit der Wärmeabgabe des Systems eine gerichtete Bewegung.



**Abbildung 3:** Durch chemische Reaktionen initiierte unidirektional bewegliche Rotoren. Oben: Triptycen-Helicen ( $120^\circ$ );<sup>3c,7</sup> Unten: Phenylrotor und Naphthalinestator ( $360^\circ$ ).<sup>3a</sup>

Aus Sicht der präparativen Molekülchemie existieren zurzeit verschiedene Konzepte zur Darstellung molekularer unidirektional beweglicher Ratschen und Rotoren. Durch eine Folge von drei chemische Reaktionen konnte mit einem Triptycen-Helicen (Abbildung 3, oben) eine 120°-Drehung in eine vordefinierte Richtung erreicht werden.<sup>3c,7</sup> Eine vollständige 360°-Drehung konnte in 4 Reaktionsschritten mit einem System realisiert werden, das auf einem geeigneten Phenylrotor und einem Naphthalinstator basiert (Abbildung 3, unten).<sup>3a</sup> Essentiell für die gerichtete Bewegung sind hierbei die stereoselektiven Bindungsbrüche in Schritt 1 und 3 sowie die regioselektiven Bindungsbildungen bei den Reaktionsschritten 2 und 4.

Photochemische initiierte unidirektionale Bewegungen wurden an mehreren Systemen auf Basis von Catenanen beschrieben. Ein Beispiel ist schematisch in (Abbildung 4, oben)<sup>8</sup> dargestellt.

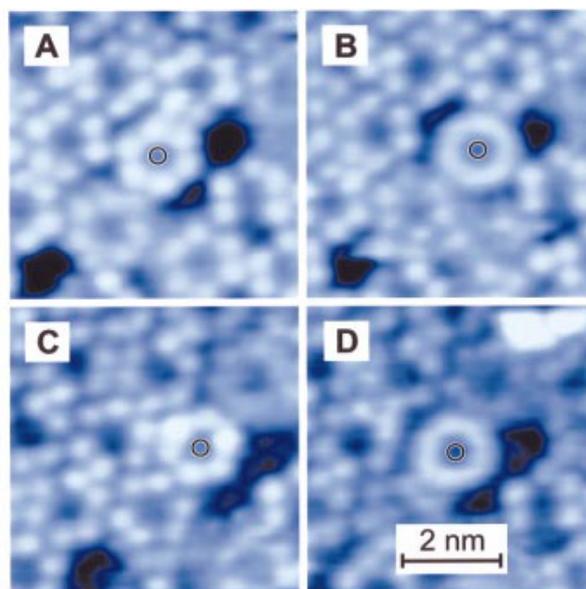


**Abbildung 4:** Durch photochemische Reaktionen initiierte, unidirektional betriebene Rotoren. Oben: Catenan;<sup>8</sup> unten: C=C-verknüpfte Tetrahydrophenanthrene.<sup>9</sup>

Die Reaktionen von A und B nach A' bzw. B' werden dabei photochemisch, die entsprechenden Rückreaktionen durch thermische Energie initiiert. Durch geschickt gewählte Komplexbildungskonstanten ( $K_a$ ) wird eine Rotation mit Vorzugsrichtung induziert.

Auch Moleküle mit einer chiralen Achse und zwei Stereozentren, die über eine C-C-Doppelbindung verknüpft sind, können zu einer unidirektionalen Drehung gezwungen werden (Abbildung 4, unten).<sup>9</sup> Hierbei führen zwei photochemische *cis-trans*-Isomerisierungen jeweils zu 180° Drehungen um die C=C-Achse, wonach thermisch kontrollierte Inversionen der Helix eine Drehung in die ursprüngliche Richtung sterisch verhindern. Eine Steuerung der Rotation über Elektrodenpotentiale konnte durch Einführung von elektroaktiven Gruppen in geeigneten Ruthenium-Cyclopentadienlenen realisiert werden.<sup>10</sup>

Gegenüber der Entwicklung und Optimierung von Synthesen für molekulare Rotoren fanden in jüngerer Zeit auch Untersuchungen statt, molekulare Rotoren auf Oberflächen zu platzieren und die Bewegung des Rotors gegenüber dem Stator zu detektieren.<sup>3b,11,12,13</sup>



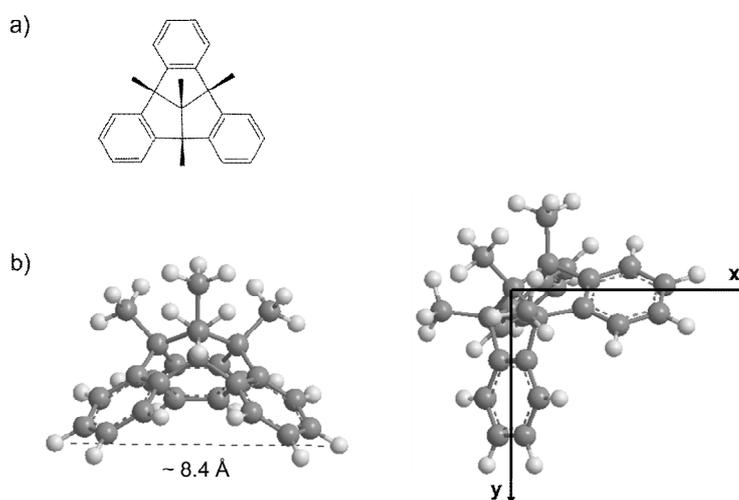
**Abbildung 5:** STM Aufnahmen von Hexa-*tert*-butyldecacyclen auf Cu-(100) knapp unterhalb monoatomarer Bedeckung (jeweils  $5.75 \times 5.75 \text{ nm}^2$ ;  $E_{\text{Probe}} = 0.35 \text{ V}$ ,  $I_T = 90 \text{ pA}$ , RT, UHV). In A und C sind alle Moleküle immobilisiert und werden sechsfach gelappt abgebildet. In B und D besetzen einzelne Moleküle die Defektstellen und rotieren auf der Metalloberfläche, wodurch sie kreisförmig erscheinen.<sup>14</sup>

Mittels Rastertunnelmikroskopie (STM, *engl.*: scanning tunneling microscopy) kann sowohl die Platzierung auf Oberflächen, als auch die Rotation von Molekülen auf Oberflächen nachgewiesen werden (Abbildung 5).<sup>14</sup> In dieser Studie wurde das Verhalten von Hexa-*tert*-butyldecacyclen, auf einer atomar glatten Cu-(100)-Oberfläche, untersucht. Bei einer vollen Bedeckung bildet sich eine hexagonale Monolage aus, bei der die intermolekularen, sterischen Wechselwirkungen dominieren. Die einzelnen Moleküle sind auf der Oberfläche fixiert und werden in dieser starren Position sechsfach gelappt dargestellt. Wählt man die Bedeckung knapp unterhalb einer Monolage, so erhält man ebenfalls die hexagonal dichtgepackte Struktur (A und C), allerdings ergeben sich nanoskopisch große Fehlstellen. Einige Moleküle besitzen dadurch die Möglichkeit zwischen der starren Position in der Monolage und diesen Freiräumen, auf denen eine ungehinderte azimutale Rotation möglich ist, zu wechseln bzw. gebracht zu werden. Da die Rotationsfrequenz größer ist, als die verwendete Scangeschwindigkeit, erscheinen die rotierenden Moleküle kreisförmig (B und D).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es gegenwärtig verschiedene Konzepte zur Herstellung einfacher Nanomaschinen gibt, die chemisch oder photonisch zugeführte Energie in eine gerichtete Drehbewegung umwandeln können. Hinsichtlich des Moleküldesigns sind diese Ansätze untereinander bisher wenig kompatibel, d.h. die bisher beschriebenen nanoskaligen Module und Baueinheiten aus verschiedenen Arbeitsgruppen lassen sich miteinander nicht zu funktionsfähigen Nanomaschinen kombinieren. Für viele in der Literatur beschriebenen molekularen Baueinheiten ist nicht zu erkennen, wie diese zuverlässig, unter Beibehaltung ihrer mechanischen Funktion, auf Oberflächen verankert werden könnten. Nanomaschinen gezielt auf Oberflächen zu platzieren, diese zu manipulieren und in ein funktionsfähiges System zu integrieren, das nutzbare Arbeit verrichten kann, ist eine weitgehend ungelöste Aufgabe und wesentliche Herausforderung für zukünftige Entwicklungen in der Nanotechnologie.

## 1.2 Eigene Vorarbeiten

Ziel meiner Diplomarbeit war es, die Grundlagen für eine neuartige Familie konkaver Fullerenrezeptoren zu schaffen.<sup>15</sup> Im Anschluss an die herausfordernden Synthesen, wobei ich mich auf umfangreiche Arbeiten und Ergebnisse von Kuck und Mitarbeitern (Universität Bielefeld) zur Darstellung und Funktionalisierung der makrozyklischen Stammverbindung 4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden (Tribenzotriquinacen) stützen konnte,<sup>16</sup> sollten Studien zur Komplexbildung mit C<sub>60</sub> vorgenommen werden.



**Abbildung 6:** a) Strukturdiagramm und b) Kugel-Stab-Modell von Tribenzotriquinacen; der Durchmesser wurde aus zwei Röntgenstrukturanalysen berechnet.<sup>15,17</sup>

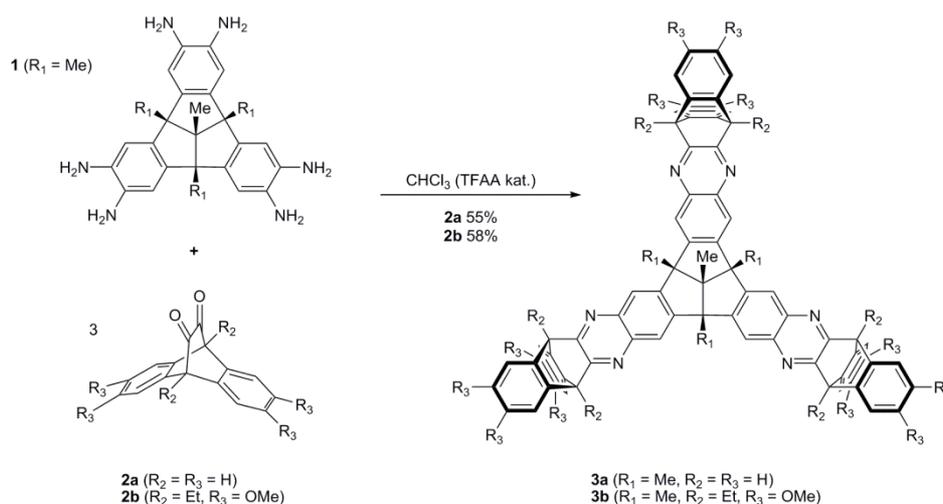
Tribenzotriquinacene besitzen ein enormes Potential als Grundbaustein für verschiedenste Anwendungen. Auf der konvexen Außenseite bietet sich die Möglichkeit zur Funktionalisierung des „Rückgrats“ und damit zur Anbindung auf Oberflächen. Dagegen orientieren sich die drei Indaneinheiten, auf der konkaven Seite, annähernd orthogonal (86.8°) zueinander, wobei sie ein starres Gerüst bilden und zum Aufbau von Wirtmolekülen geeignet sind.<sup>18</sup> Für dieses Projekt sollten Derivate aus Tribenzotriquinacenen als Grundbaustein dienen, um passgenaue Kavitäten für Fulleren C<sub>60</sub> zu synthetisieren, ohne die Rotation des Fulleren zu behindern.

Grundsätzlich unterscheidet sich das Konzept des Systems von den bisher in der Literatur beschriebenen Rotorsystemen durch folgende Eigenschaften:

- Selbstorganisierter Zusammenbau der Funktionselemente (Rotor, Stator, etc.).

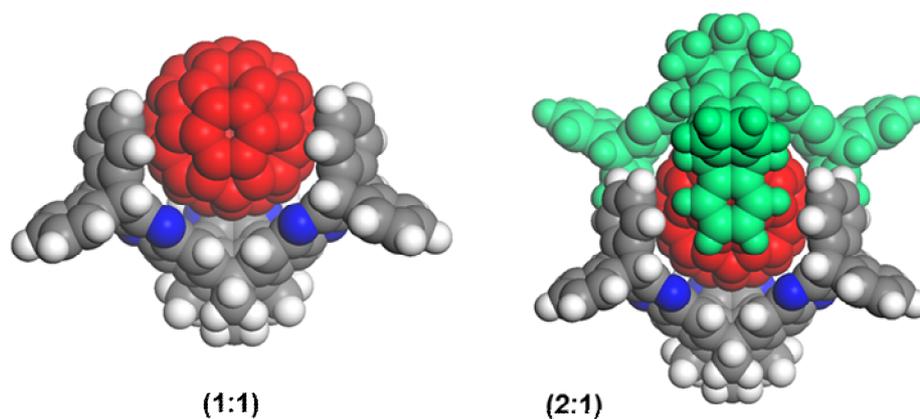
- Baukastenprinzip: Kompatibles Moduledesign ermöglicht unterschiedliche Anwendungen (z.B. Ratschen, Gelenke, Greifwerkzeuge oder Motorantrieb).
- Möglichkeit zur stabilen Anbindung auf Oberflächen unter Beibehaltung der Funktion.

In Schema 1 ist die Synthese der Rezeptoren **3a** und **3b** dargestellt. Durch die Kondensation von 4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2,3,6,7,10,11-hexaamino-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden **1**<sup>19</sup> mit geeigneten 1,2-Diketonen können Größe und Form der Kavität gestaltet werden. Durch elektronenschiebenden Substituenten können zusätzlich elektronische Eigenschaften gezielt modifiziert werden, die einen Einfluss auf die Komplexstabilität haben.



**Schema 1:** Allgemeines Reaktionsschema der sauer katalysierten Kondensation von Hexaamin **1** mit drei Äquivalenten von Dion **2a** bzw. **2b** zu Rezeptor **3a** bzw. **3b**.

Untersuchungen in Lösung haben gezeigt, dass äußerst stabile Komplexe aus den Rezeptoren und  $\text{C}_{60}$  durch Selbstorganisation spontan gebildet werden. Die Zusammensetzung wurde mit 1:1 und 2:1 bestimmt (Abbildung 7).



**Abbildung 7:** Graphische Darstellung der molekülmechanischen Simulation (MM<sup>+</sup>-Kraftfeld, Hyperchem V.7.5)<sup>20</sup> des 1:1- und 2:1-Komplexes von Rezeptor **3a** mit C<sub>60</sub> (rot).

Die experimentell ermittelten Komplexbildungskonstanten ( $K_1 = 2908 \pm 360$  l/mol und  $K_2 = 2076 \pm 300$  l/mol für C<sub>60</sub>/**2a**;  $K_1 = 5608 \pm 220$  l/mol und  $K_2 = 673 \pm 160$  l/mol für C<sub>60</sub>/**2b**) liegen dabei sogar um Größenordnungen höher, als diejenigen vergleichbarer literaturbekannter Komplexe (z.B. mit Calix[ $\eta$ ]arenen<sup>21</sup> oder Cyclotrimeratrylenen<sup>22</sup>).

## 2 AUFGABENSTELLUNG

Da zurzeit noch keine realistischen technologischen Konzepte zur sequentiellen Montage und Fabrikation komplexer Nanobauelemente aus einfachen synthetischen Bauelementen existieren (mechanosynthetische Molekülenssembler nach den Visionen von Drexler sind bislang Fiktion<sup>23</sup>), müssen Nanomaschinen über Selbstorganisations-Strategien hergestellt werden. Die große Herausforderung für die präparative Chemie besteht in der Programmierung modularer Nanobauelemente, deren Moleküldesign gleichzeitig die Anleitung zur Selbstmontage und für die spätere Funktion beinhaltet.

Diese grundlegende Selbstorganisations-Strategie aufgreifend, könnten einfache nanomechanische Bauelemente (Nanogelenke, Nanoratschen, Nanomotoren, etc.) aus Tribenzotriquinacen- $C_{60}$ -Komplexen gefertigt werden.

Aufbauend auf den Ergebnissen meiner Diplomarbeit,<sup>24</sup> die gezeigt haben, dass die speziell auf die Größe von  $C_{60}$  abgestimmten Rezeptoren relativ starke Van-der-Waals-Komplexe bilden, war das Ziel dieser Arbeit die systematische Weiterentwicklung des Wirt-Gast-Systems in Richtung Baukastenprinzip zur Realisierung einfacher molekularer Gelenke, Ratschen und Motoren. Dazu wurden folgende Hauptaufgaben gestellt:

- Es sollten Rezeptoren der zweiten Generation synthetisiert werden, die eine optimierte Passform für  $C_{60}$  besitzen. Die Erweiterung der Kontaktfläche zwischen Wirt und Gast müsste über eine gesteigerte Affinität bis hin zu Einschlussverbindungen (Druckknopfgelenk) führen. Gleichzeitig sollte durch das modifizierte Design ausschließlich der Komplex mit äquimolarer Zusammensetzung realisierbar sein, welcher für spätere Anwendungen bevorzugt wird.
- Um den variablen Einsatz als Baukastenprinzip (Aufbau von molekularen Ratschen und Motoren) zu unterstreichen, müssen Komplex-Studien zwischen Rezeptor-Baustein und funktionalisierten Fullerenen durchgeführt werden.

Dabei stehen erneut Zusammensetzung und Stabilität der Komplexe im Vordergrund.

- Ein weiterer fundamentaler Aspekt des Baukastenprinzips stellt die Fixierung der Tribenzotriquinacen-Bausteine auf Oberflächen dar. Dazu sollte ein Tribenzotriquinacen mit „Rückgrat“-Funktionalisierung synthetisiert werden, um zum einen auf Oberflächen immobilisiert und zum anderen mit der Kavität nach oben orientiert zu werden. Dies sollte mittels hochauflösender Rastertunnelmikroskopie untersucht werden.

## 3 GRUNDLAGEN

### 3.1 Bestimmung von Komplexstabilitätskonstanten

Als Komplexbildungskonstante  $K$  wird die Gleichgewichtskonstante der Bildung einer Koordinations- oder Komplexverbindung bezeichnet. Je größer der Wert einer Komplexbildungskonstante ist, desto stabiler ist der dazugehörige Komplex. Die Komplexbildungskonstante eines Wirt-Gast-Systems kann nach Connors<sup>25</sup> mit Hilfe unterschiedlicher Methoden, wie: optischer Absorptionsspektroskopie, magnetischer Resonanz-Spektroskopie, Reaktionskinetik, Potentiometrie, Löslichkeitsmessung, Dialyse und Chromatographie bestimmt werden. Dabei wird die Wahl einer geeigneten Messmethode in erster Linie durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Wirt-Gast-Verbindung geprägt. Ein weiteres Kriterium ist der zu wählende Konzentrationsbereich, der mit der Größe der Komplexbildungskonstante korreliert.<sup>26</sup> Bedingt durch apparative und messtechnische Eigenschaften ergeben sich somit die in Tabelle 1 aufgeführten Detektionsgrenzen der einzelnen Methoden.

**Tabelle 1:** Messmethoden zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten und deren Bestimmungsgrenzen.

Methoden	max. $K$ (l/mol)	Messkonzentration (mol/l)
<sup>13</sup> C-NMR	$10^2$	$10^{-2}$
<sup>1</sup> H-NMR	$10^4$	$10^{-4}$
UV-Vis-Spektroskopie	$10^5$	$10^{-5}$
Fluoreszenz	$10^8$	$10^{-8}$
Austausch-Titration	$>10^8$	$<10^{-8}$

Durch die Komplexbildung zwischen den Wirt- und Gast-Molekülen kommt es zu einer messbaren Änderung von physikalischen Eigenschaften der Systeme, die detektiert und zur Auswertung der Komplexstabilitäten herangezogen werden. In dieser Arbeit werden optische Absorption bzw. magnetische Resonanz ausgewertet. Bei der UV-

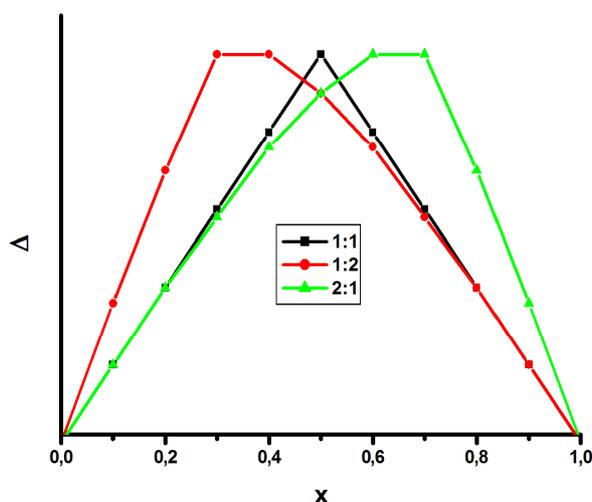
Vis-Methode wird die Änderung der Extinktion bei einer Wellenlänge genutzt, während bei der  $^1\text{H-NMR}$ -Methode die chemische Verschiebung eines geeigneten Signals verwendet wird. Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten wird eine der beiden Komponenten mit der anderen titriert. Um den kleinstmöglichen Fehler zu erlangen ist es erforderlich Werte zwischen 20 - 80% Komplexierung aufzunehmen.<sup>27</sup>

Die Beschreibung supramolekularer Komplexe mit Fulleren  $\text{C}_{60}$  bzw. Fulleren-Derivaten wird hauptsächlich durch deren Löslichkeit in organischen Solventien begrenzt.<sup>28,29</sup> Zum anderen ist die Löslichkeit der verwendeten Rezeptoren und die Kompatibilität der Lösungsmittel ein weiterer limitierender Faktor. Um die unterschiedlichen Systeme, die in dieser Arbeit untersucht werden, am Ende ohne eventuelle spezifische Lösungsmittelleffekte<sup>30</sup> vergleichen zu können, erfolgen alle Messungen zur Bestimmung der Wirt-Gast-Komplexierung in einem äquimolaren Gemisch aus Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) und Kohlenstoffdisulfid ( $\text{CS}_2$ ).

Bevor der absolute Wert einer Komplexbildungskonstanten bestimmt werden kann, muss zuerst die Stöchiometrie des Wirt-Gast-Systems  $W_nG_m$  ( $W = \text{Wirt}$ ,  $G = \text{Gast}$ ) bekannt sein. Diese Information kann auf verschiedenen Arten erhalten werden. Die zwei gängigsten Verfahren sind die „mole ratio“<sup>31</sup> und die „continuous variation“<sup>32</sup> Methode. Bei der „mole ratio“ Methode wird die Konzentration einer Komponente konstant gehalten, während die Zweite variiert wird. Trägt man eine geeignete Größe des Systems gegen das molare Wirt-Gast-Verhältnis auf, so treten Diskontinuitäten oder abrupte Änderungen in der Steigung auf. Die molaren Verhältnisse, bei denen diese Abweichungen zu beobachten sind, geben Aufschluss über die stöchiometrischen Beziehungen in den Komplexen. In dieser Arbeit wurde die häufig angewendete „continuous variation“ Methode verwendet. Sie wurde erstmals von Job 1929 vorgestellt und ist daher auch unter dem Namen „Job Plot“ bekannt.<sup>32</sup>

Um die stöchiometrischen Verhältnisse der gebildeten Komplexe und damit die Stöchiometriekoeffizienten  $n$  und  $m$  des Systems  $W_nG_m$  zu bestimmen, werden Lösungen aus Wirt und Gast hergestellt, bei denen die Gesamtkonzentration konstant gehalten und die molare Zusammensetzung von 1:0 bis 0:1 kontinuierlich verändert wird. Im Anschluss werden mit den einzelnen Lösungen Messungen durchgeführt. Auf Grund der Komplexbildung treten dabei Unterschiede zwischen den beobachteten und den, für das Ausbleiben der Komplexbildung, erwarteten Messdaten auf. Indem diese Differenz gegen den Molenbruch ( $x$ ) einer der Komponenten aufgetragen

wird, ergibt sich der „Job Plot“. In Abbildung 8 ist jeweils der „Job Plot“ eines Wirt-Gast-Systems für unterschiedliche Fälle gezeigt.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der „Job-Plot-Methode“ eines Wirt-Gast-Systems. Die Änderung einer geeigneten Messgröße ist über den Molenbruch  $x$  aufgetragen. Die maximale Differenz tritt für einen 1:2-, 1:1- bzw. 2:1-Komplex bei  $x = 0.33$ ,  $0.5$  bzw.  $0.66$  auf.<sup>25</sup>

Die Existenz eines Maximums ist bereits der Beleg für eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Komponenten. Aus Gl. 1 können über das Maximum der erhaltenen Kurve direkt die Koeffizienten ermittelt werden.

$$\frac{n}{m} = \frac{x_{\max}}{1 - x_{\max}} \quad \text{Gl. 1}$$

Für ein Maximum bei  $x = 0.5$  ergibt sich damit ein 1:1-Komplex aus Wirt und Gast ( $n/m = 1$ ). Für  $x = 0.2$ ,  $0.33$  bzw.  $0.66$  ergeben sich folglich 1:4-, 1:2-, bzw. 2:1-Komplexe. Für alle, in dieser Arbeit untersuchten Systeme, liegen äquimolare Zusammensetzungen vor. Daher wird lediglich auf die Herleitung der Auswerteformeln für den Fall eines 1:1-Komplexes (Gl. 2) eingegangen. Im Folgenden werden dazu die Erkenntnisse von Connors<sup>25</sup> verwendet, um letztlich Gl. 17 und Gl. 23 darzustellen.

Als Substrat  $S$  wird dabei die Komponente des Systems bezeichnet, für die die physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften beobachtet werden. Der Ligand  $L$  dient daneben als die Komponente, deren Konzentration als unabhängige Variable verwendet wird.

$$K = \frac{[SL]}{[S][L]} \quad \text{Gl. 2}$$

Werden alle beteiligten Spezies im Gleichgewicht berücksichtigt, so ergeben sich für die Ausgangskonzentrationen  $[S_0]$  und  $[L_0]$  Gl. 3 und Gl. 4. Der 1:1-Komplex wird mit  $SL$  abgekürzt.

$$[S_0] = [S] + [SL] \quad \text{Gl. 3}$$

$$[L_0] = [L] + [SL] \quad \text{Gl. 4}$$

Für die Substratkonzentration  $[S]$  folgt daraus:

$$[S] = \frac{[S_0]}{1 + K[L]} \quad \text{Gl. 5}$$

Die Konzentration des Liganden kann damit unabhängig von der freien Substratkonzentration  $[S]$  dargestellt werden.

$$[L_0] = [L] + \frac{[S_0]K[L]}{1 + K[L]} \quad \text{Gl. 6}$$

Die Ausgangsligandenkonzentration  $[L_0]$  wird mittels einer Taylorreihe<sup>33</sup> entwickelt und nach der freien Konzentration  $[L]$  des Liganden aufgelöst. Daraus ergibt sich Gl. 7:

$$\boxed{[L] = [L_0] - \frac{[S_0]K[L_0]}{1 + K[L_0]} \cdot \left( 1 + \frac{[S_0]K}{1 + 2K[L_0] + K^2[L_0]^2} \right)} \quad \text{Gl. 7}$$

Diese allgemeinen Überlegungen müssen im Folgenden mit den in der vorliegenden Arbeit angewandten Analysemethoden, der UV-Vis- und der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, verknüpft werden, um jeweils die Komplexbildungskonstante  $K$  bestimmen zu können.

### 3.1.1 Auswertung mittels UV-VIS-Spektroskopie

Elektromagnetische Strahlung wird durch die Wellenlänge  $\lambda$  und die Frequenz  $\nu$  charakterisiert. Diese beiden Größen sind mit der Lichtgeschwindigkeit  $c_L$  wie folgt verknüpft Gl. 8:

$$\nu \cdot \lambda = c_L \quad \text{Gl. 8}$$

Ein Lichtquant mit der Frequenz  $\nu$  besitzt die Energie (Gl. 9):

$$E = h \cdot \nu \quad \text{Gl. 9}$$

Das Planck'sche Wirkungsquantum  $h$  beträgt dabei  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Js. Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekülen führt bei der Absorption im ultravioletten und sichtbaren Bereich zur Anregung von Valenzelektronen aus dem Grundzustand in einen höheren elektronischen Zustand. Fällt ein Lichtstrahl der Intensität  $I_0$  auf ein homogenes, isotropes Medium der Schichtdicke  $d$ , dann kann er abgesehen von Reflexions- und Streuverlusten durch die Absorption geschwächt werden. Die Extinktion (optische Dichte) kann mit dem Lambert-Beer-Gesetz beschrieben werden.

$$E_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 10}$$

Dabei gilt:  $E_\lambda$  = Extinktion bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$ ,  $I$  = Intensität des transmittierten Lichtes,  $I_0$  = Intensität des eingestrahlten Lichtes,  $\varepsilon_\lambda$  = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient bei  $\lambda$ ,  $c$  = Konzentration der absorbierenden Substanz und  $d$  = Schichtdicke der Küvette.

Aus diesem Gesetz lässt sich die Konzentration einer Komponente in der zu untersuchenden Probe bestimmen, so dass quantitative Berechnungen möglich sind. Gemessen wird das Absorptionsspektrum, d.h. die Intensität des transmittierten Lichts nach dem Durchgang durch die Probe, in Abhängigkeit von der Wellenlänge.<sup>34,35</sup>

Bei der UV-Vis-Methode werden die Veränderungen der Extinktionsspektren bei kontinuierlicher Zugabe von einer Liganden- zu einer Substratlösung detektiert. Durch die Komplexbildung der beiden Komponenten entstehen neue Spezies, die ihrerseits

spezifische Absorptionseigenschaften aufweisen. In Abhängigkeit von der Stabilität der jeweiligen Komplexe, das heißt der Größe der Komplexbildungskonstanten, liegen die einzelnen Spezies in hoher bzw. niedriger Konzentration vor. Sie tragen dabei alle additiv zur beobachteten optischen Dichte bei.

Einleitend sollte dem Titrationsexperiment die unabhängige Messung einer Verdünnungsreihe des Liganden vorangehen. Indem die Absorptionslinearität über einen weiten Konzentrationsbereich geprüft wird, können nichtlineare Effekte des Liganden und des Lösungsmittels, die zu einer Änderung des Absorptionsverhaltens beitragen könnten, ausgeschlossen werden. Darunter fallen Effekte wie Selbstaggregation,<sup>27,36</sup> Nichtidealität<sup>37</sup> und experimentsspezifische Lösungsmittel-Effekte.<sup>38</sup>

Nach Gl. 10 ergibt sich durch die Messung der reinen Substratlösung ein Referenzspektrum, mit dem nachfolgende Abweichungen detektiert werden können (Gl. 11).

$$E_S = \varepsilon_S d[S_0] \quad \text{Gl. 11}$$

Während der Titration tragen alle vorhandenen Spezies zur Lichtabsorption der Lösung bei (Gl. 12).

$$E = d(\varepsilon_S[S] + \varepsilon_L[L] + \varepsilon_{SL}[SL]) \quad \text{Gl. 12}$$

Mit Gl. 3 und Gl. 4 ergibt sich:

$$E = d(\varepsilon_S[S_0] + \varepsilon_L[L_0] + \Delta\varepsilon_{SL}[SL]) \quad \text{Gl. 13}$$

Dabei wurde der nachfolgende Ausdruck neu definiert:

$$\Delta\varepsilon_{SL} = \varepsilon_{SL} - \varepsilon_L - \varepsilon_S \quad \text{Gl. 14}$$

Durch das Referenzspektrum des Liganden, das von Gl. 13 subtrahiert wird, ergibt sich:

$$E = d(\varepsilon_S[S_0] + \Delta\varepsilon_{SL}[SL]) \quad \text{Gl. 15}$$

Im Anschluss wird das Referenzspektrum des Substrats Gl. 11 von Gl. 15 subtrahiert. Mit  $\Delta E = E - E_S$  und dem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante (Gl. 2) ergibt sich:

$$\Delta E = K \Delta \varepsilon_{SL} d [S] [L] \quad \text{Gl. 16}$$

Anschließend wird Gl. 16 mit Gl. 5 kombiniert, um die Auswerteformel für die UV-Vis-Methode aufzustellen.

$$\frac{\Delta E}{d} = \frac{[S_0] (K \Delta \varepsilon_{SL} [L])}{1 + K [L]} \quad \text{Gl. 17}$$

In Gl. 17 stellt die Konzentration des Liganden (Wirt) die unabhängige Variable dar, die während der Titration verändert wird. Die Abweichung der Extinktion ist demnach die abhängige Variable, die gemessen werden kann. Es verbleiben zwei Variablen in der Gleichung, wobei die Substratkonzentration (Gast) als bekannte Größe in die Rechnung eingeht. Für die Auswertung setzt man den reihenentwickelten Ausdruck aus Gl. 7 in die Auswerteformel ein und löst sie mittels nichtlinearer Kurvenregression.<sup>27</sup> Zur Lösung eines solch komplexen Ausdrucks bieten sich Computerprogramme wie Microcal Origin an.<sup>25</sup>

### 3.1.2 Auswertung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die meisten Atomkerne besitzen einen Kernspin (Eigendrehimpuls  $p$ ) und damit ein magnetisches Moment  $\mu = \gamma \cdot p$  (mit  $\gamma$  = elementspezifisches gyromagnetisches Verhältnis). Im homogenen statischen Magnetfeld  $B$  ergibt sich dadurch eine Richtungsquantelung und damit eine energetische Aufspaltung der Eigenzustände. Im thermischen Gleichgewicht gehen die Kerne eine Boltzmann-Verteilung ein. Da die Energiedifferenzen im Vergleich zur thermischen Energie sehr klein sind, werden die energieärmeren Zustände nur geringfügig stärker besetzt. Eingestrahelte Energiequanten vom Betrag  $\Delta E$  bewirken die Spin-Inversion. Als Resonanzbedingung ergibt sich folgende Beziehung (Gl. 18):

$$h \cdot \nu = \Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B \quad \text{Gl. 18}$$

Die genaue Resonanzfrequenz einer Kernsorte hängt in charakteristischer Weise von der elektronischen Umgebung ab. Die effektive Magnetfeldstärke  $B_{\text{eff}}$  weicht von  $B$

um das induzierte Feld  $\sigma \cdot B$  ab;  $\sigma$  stellt dabei die dimensionslose Abschirmkonstante dar:

$$B_{\text{eff}} = B - \sigma B \quad \text{Gl. 19}$$

Gl. 19 besagt, dass die Resonanzfrequenz bei wachsender Abschirmung und damit steigender Abschirmkonstante in einem konstanten Magnetfeld  $B$  abnehmen muss. Die Lage der Absorption lässt sich nicht auf einer absoluten Skala von  $\nu$  oder  $B$  festlegen, sondern wird stattdessen auf die Signallage einer Referenzverbindung bezogen. Zur Bestimmung der Signallage wird der Zahlenwert  $\delta(Z)$  als chemische Verschiebung  $\delta$  des Kernes  $Z$  definiert und in ppm (parts per million) angegeben.

$$\delta(Z) = 10^6 \frac{\Delta \nu}{\nu} \quad \text{Gl. 20}$$

$\delta$  ist dimensionslos, von der Messfrequenz bzw. Magnetfeldstärke unabhängig und für den betrachteten Kern in seiner Umgebung charakteristisch.<sup>34,35</sup>

Die beträchtlichen Änderungen der chemischen Verschiebung  $\delta$ , die aufgrund der Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes entstehen, stellen das wichtigste Argument dar, weshalb die NMR-Spektroskopie eine der bedeutendsten Analysemethoden zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten geworden ist. Dabei ist die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nicht nur wegen der praktischeren Handhabung weiter verbreitet als die  $^{13}\text{C}$ -Methode. Zum einen sind die Protonen im Gegensatz zu den Kohlenstoffatomen in der Peripherie der Moleküle positioniert, wodurch sie gegenüber intermolekularen Wechselwirkungen äußerst empfindlich sind. Zum anderen gibt die  $^1\text{H}$ -NMR-Methode in einem hohen Maß intramolekulare geometrische Veränderungen wider. Das hat zur Folge, dass bei einer Änderung des Torsionswinkels während der Komplexbildung nicht nur die Assoziation, sondern auch die Geometrie zur chemischen Verschiebung beiträgt. Der Bereich der maximalen Änderung der chemischen Verschiebung kann je nach Umgebung der betrachteten Protonen stark variieren, wobei zuverlässige Ergebnisse bereits bei Veränderungen unter 0.03 ppm verfügbar sind. Ein weiterer großer Vorteil der NMR-Spektroskopie besteht darin, dass mehrere voneinander unabhängiger Signale<sup>39</sup> zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten verwendet und dadurch strukturelle Aussagen gemacht werden können.<sup>27</sup>

Um nichtlineare Effekte des Liganden und des Lösungsmittels auszuschließen, sollte dem Titrationsexperiment, wie für die UV-Vis-Methode, die unabhängige Messung einer Verdünnungsreihe des Liganden vorangehen. Für den Fall, dass die Relaxationszeiten der einzelnen Spezies sehr kurz sind, was für supramolekulare Komplexe üblich ist, wird ein scharfes Signal beobachtet. Die intermediär gemittelte und gewichtete Position des beobachteten Peaks setzt sich aus den Signalen der freien und komplexierten Spezies zusammen.

$$\delta = x_S \delta_S + x_{SL} \delta_{SL} \quad \text{Gl. 21}$$

$\delta_S$  und  $\delta_{SL}$  bezeichnen die chemischen Verschiebungen und  $x_S$  und  $x_{SL}$  stellen die Molenbrüche der einzeln betrachteten Spezies dar. Es gilt:

$$x_S + x_{SL} = 1 \quad \text{Gl. 22}$$

Definiert man die Differenz der chemischen Verschiebungen mit  $\Delta = \delta - \delta_S$ ,  $\Delta_{SL} = \delta_{SL} - \delta_S$ , so ergibt sich zusammen mit Gl. 5 die Auswerteformel für die  $^1\text{H-NMR}$ -Methode (Gl. 23).

$$\Delta = \frac{\Delta_{SL} K[L]}{1 + K[L]} \quad \text{Gl. 23}$$

In Gl. 23 stellt die Konzentration des Liganden die unabhängige Variable dar, die während der Titration verändert wird. Im Unterschied zur UV-Vis-Methode wird dabei das Gast-Molekül zugegeben. Die Abweichung der chemischen Verschiebung wird demnach von den Wirt-Molekülen (Substrat) verfolgt und ist die abhängige Variable. Wie im Fall der UV-Vis-Methode verbleiben zwei Variablen in der Gleichung, wobei die Substratkonzentration als bekannte Größe in die Rechnung eingeht. Für die Auswertung setzt man den reihenentwickelten Ausdruck aus Gl. 7 in die Auswerteformel ein und löst die Gleichung mittels nichtlinearer Kurvenregression.<sup>27</sup> Auch in diesem Fall wurde zur Auswertung Microcal Origin<sup>25</sup> verwendet.

## 3.2 Modifizierung von Metalloberflächen

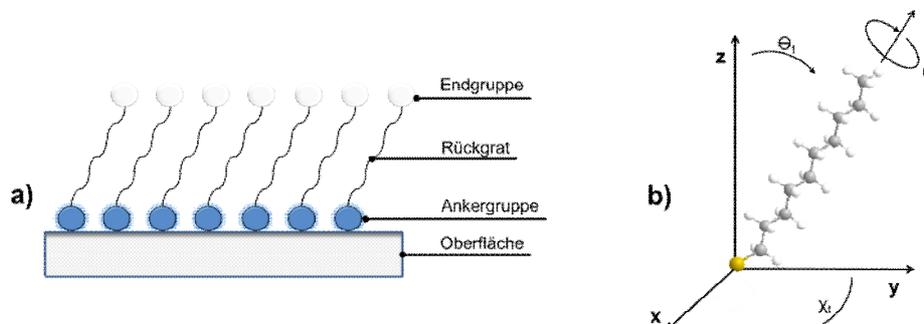
Selbstorganisierende Monolagen (*engl.*: self-assembling monolayers, SAMs) organischer Moleküle an Grenzflächen haben auf Grund ihres weiten Einsatzspektrums schon früh großes Interesse geweckt. Vor über 200 Jahren hat Franklin<sup>40</sup> das Verhalten von Öl an der Wasseroberfläche untersucht. Später im 19. Jahrhundert wurden von Pockels<sup>41</sup> die ersten Monolagen an der Luft-Wasser Grenzschicht hergestellt und unter anderem durch Arbeiten von Raylight,<sup>42</sup> Hardy<sup>43</sup> und Devaux<sup>44</sup> fortgeführt. Monolagen, bestehend aus amphiphilen Molekülen auf der Wasseroberfläche, wurden letztendlich nach Langmuir benannt.<sup>45</sup> Die ersten Untersuchungen an festen Grenzschichten wurden durch Blodgett mittels Abscheidung langkettiger Carbonsäuren durchgeführt.<sup>46</sup> Systematische Untersuchungen, basierend auf SAMs, wurden erst 1946 von Zisman<sup>47</sup> und später von Blackman und Dewar<sup>48</sup> durchgeführt. Unabhängig voneinander haben später Nuzzo, Allara<sup>49</sup> und Li<sup>50</sup> et al. Monolagen auf der Basis von Gold-Schwefel-Bindungen entdeckt.

Auf Alkanthiolen basierende SAMs sind dabei ein sehr effektives Werkzeug, um die Eigenschaften der Metalloberfläche zu verändern. Die Anwendungen reichen unter anderem von Benetzungskontrolle,<sup>51</sup> Korrosionsschutz,<sup>52</sup> Proteinadsorption<sup>53</sup> und molekularer Elektronik<sup>54</sup> bis hin zum Einbetten von unterschiedlichen Molekülen.<sup>55,56,57</sup> Für die letzte genannte Anwendung werden spezielle Anforderungen an die Monolagen gestellt: Es müssen ausreichend große und saubere Domänen vorhanden sein. Zusätzlich dürfen diese nur eine geringe Anzahl an Defekten aufweisen, um zwischen den eingebetteten Molekülen und der umgebenden Matrix unterscheiden zu können. Im Folgenden werden die SAMs von Alkanthiolen und deren Charakterisierung genauer beschrieben.

### 3.2.1 Alkanthiole auf Gold-(111)

Aufgrund der relativ einfachen Präparation, der Ausbildung einer kovalenten Bindung, der hohen inneren Ordnung und des edlen Charakters der Oberfläche dienen Thiole auf Gold-(111) mittlerweile als Modell-System für SAMs. Daher gehören sie zu den wohl am intensivsten untersuchten Systemen. Die Bildung einer SAM von Alkanthiolen auf Gold-(111) erfolgt spontan durch die Adsorption mit der Thiol-Ankergruppe. Die Präparation kann dabei in Lösung, oder durch Verdampfen im Vakuum erfolgen. In Abbildung 9 ist allgemein der schematische Aufbau einer „stehen-

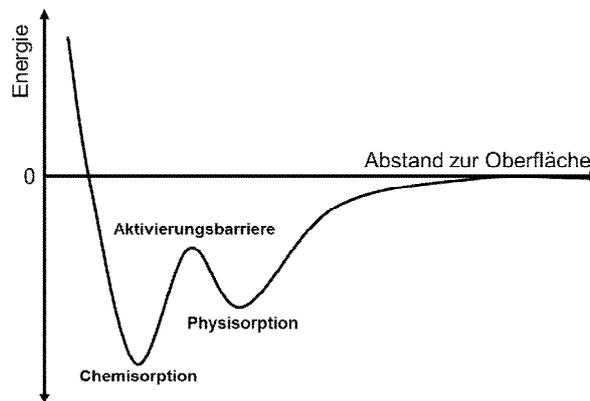
den“ SAM, bestehend aus Oberfläche, Ankergruppe, Rückgrat und Terminierung gezeigt.<sup>58,59</sup>



**Abbildung 9:** a) Schematischer Aufbau einer SAM. Die blau gefüllten Kreise zeigen die Ankergruppe auf der Oberfläche, während die weißen Kreise die Terminierung des Rückgrats widerspiegeln; b) Am Beispiel Decanthal sind schematisch die Freiheitsgrade eines adsorbierten Moleküls dargestellt: Torsionswinkel  $\psi$ , Neigungswinkel  $\Theta_t$  und Neigungsrichtung  $\chi_t$ .<sup>59</sup>

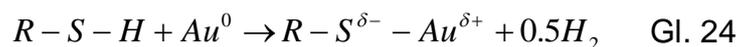
Die Triebkraft für die Selbstorganisation ist die starke Bindungsenergie des Schwefels der Thiol-Ankergruppe mit der Goldoberfläche (170 kJ/mol) und der Gewinn der Van-der-Waals-Kräfte durch die Anordnung des Molekülgerüsts. Die Moleküle ordnen sich innerhalb der Monolage so an, dass die Molekülachse um den Torsionswinkel  $\psi$  gedreht und um den Neigungswinkel  $\Theta_t$  mit der Neigungsrichtung  $\chi_t$  zur Oberfläche ausgerichtet ist.<sup>59</sup>

Die Kinetik der SAM-Bildung ist bis heute noch nicht quantitativ im Detail verstanden. Trotzdem geht man bei der Adsorption aus verdünnten Thiol-Lösungen qualitativ von einem Langmuir-Isothermen-Verlauf aus.<sup>60</sup> Der Mechanismus verläuft dabei zweistufig: Gelöstes Alkanthiol physisorbiert relativ schnell an der Goldoberfläche, wobei ein lokales Energieminimum erreicht wird. Darauf folgt der geschwindigkeitsbestimmende Ordnungsprozess, der mit Chemisorption unter Ausbildung der Gold-Schwefel-Bindung einhergeht. Je länger die Alkankette (Molekülgerüst), desto niedriger ist die Aktivierungsbarriere für die Dissoziation der S-H-Bindung (Abbildung 10).

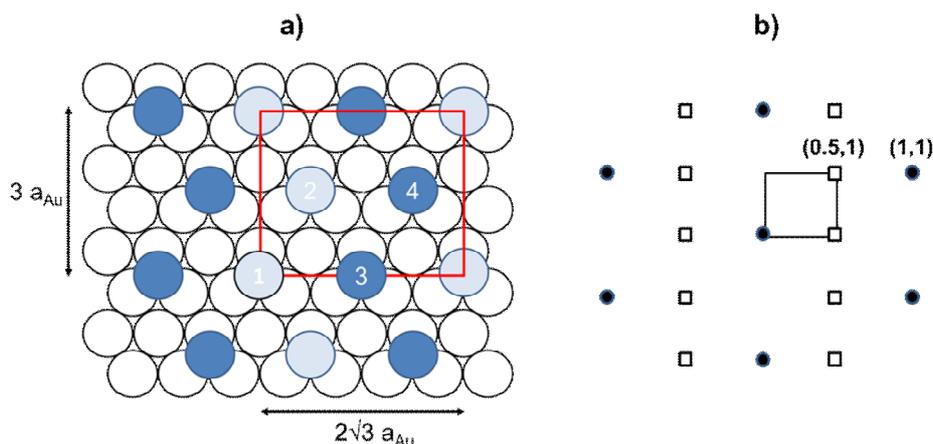


**Abbildung 10:** Potential als Funktion des Abstands für die Adsorption von Decanthiol auf Gold-(111) (schematisch).<sup>61</sup>

Dabei kann die Chemisorption formal als eine oxidative Addition der S-H-Bindung an ein Goldoberflächenatom, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung des Wasserstoffs der Thiolgruppe, beschrieben werden.<sup>62</sup>



Die Kinetik, Qualität und Reproduzierbarkeit einer SAM-Bildung hängen neben internen Parametern (Ankergruppe, Rückgrat, Endgruppe, Molekülkonfiguration, Substrat und Freiheitsgrade) von mehreren externen Faktoren ab: Lösungsmittel, Temperatur, Modifikationszeit, Konzentration, Reinheit der Reagenzien und Sauerstoffgehalt.<sup>58</sup> Eine Monolage von Alkanthiolen hat als grundlegenden Aufbau auf Gold-(111) eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30° Überstruktur. Die Bindung der Thiole erfolgt überwiegend in einer Mulde zwischen drei Goldatomen (*engl.*: threefold-hollow-side). Dabei ist die Kohlenwasserstoffkette um etwa 30° von der Oberflächen-Normalen gedreht.<sup>61,63</sup> Bei genauerer Betrachtung stellt man fest, dass sich bei der Selbstorganisation eine sekundäre Struktur der Ketten abzeichnet, die durch eine  $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Überstruktur beschrieben werden kann (Abbildung 11).<sup>58,64,65</sup>



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung des a) realen und b) reziproken Raums der Struktur von Decanthal auf Gold-(111) mit  $a_{Au} = 2.88 \text{ \AA}^{66}$ . Die Signale bei (1,1), (2,2), usw. (dunkle Kreise) geben die hexagonale ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-R30° Überstruktur wieder, während die Signale bei (0.5,0), (0.5,1), usw. (Quadrate) auf der ( $2\sqrt{3} \times 3$ )-Überstruktur basieren. Das systematische Fehlen der Signale für (1,0), (1,2), usw. bestätigt, dass Molekül 1 und 2, sowie 3 und 4 (in a)) jeweils symmetrisch äquivalent sind.<sup>59,67</sup>

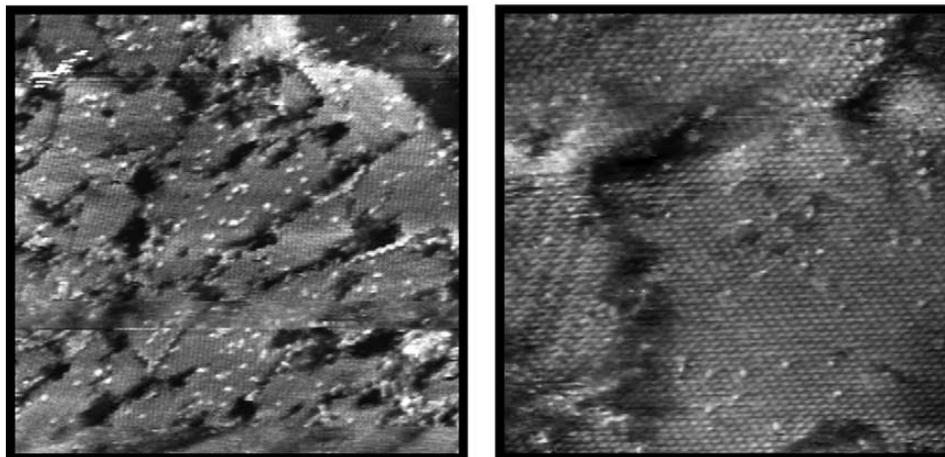
### 3.2.2 Dialkylsulfide auf Gold-(111)

Dialkylsulfide bilden analoge SAMs auf Gold-(111) wie Alkanthiole, allerdings sind sie weniger stabil.<sup>68,69</sup> Im Gegensatz zu den chemisorbierten Thiolaten besitzt die Bindung zwischen dem Schwefel des Sulfids und der Goldoberfläche eher einen dativen Charakter.<sup>70</sup> STM-Untersuchungen zeigen zudem, dass diese SAMs nicht derart geordnet vorliegen.<sup>71</sup> Allerdings können mittels geeigneter Präparation (bei höheren Temperaturen) ebenfalls einheitliche Strukturen erhalten werden.<sup>72</sup> Auf Grund der schwächeren Wechselwirkung mit der Oberfläche fehlt die treibende energetische Kraft, um z.B. Verunreinigungen zu verdrängen. Deshalb reagieren solche Systeme sehr sensibel auf kleinste Unreinheiten des Substrats, Adsorbats und des Lösungsmittels, denn dadurch kann der Selbstorganisations-Prozess dominiert werden.<sup>73,74</sup> Allerdings besitzen SAMs von Dialkylsulfiden auch einige Vorteile gegenüber denen von Thiolen. Neben der geringeren Oxidationsempfindlichkeit können die Eigenschaften der SAM, durch das Verwenden unterschiedlicher Alkylreste gezielt gesteuert werden.<sup>58</sup> Sie finden daher auch in der supramolekularen Chemie Anwendung. Dialkylsulfide wurden unter anderem bereits bei Calixarenen,<sup>74,75,76</sup> Resorcarenen<sup>77,78</sup> und Cyclotrimeratrylenen<sup>79</sup> eingeführt, um jeweils die gewünschte SAM auf Gold zu

erhalten. In diesen Studien wurde jeweils der allgemeine Aufbau einer SAM bestätigt (vergleiche Abbildung 9). Dabei binden die mehrfach funktionalisierten und komplexen Moleküle mit ihren Dialkylsulfid-Endgruppen an die Goldoberfläche und bilden dicht gepackte und gut organisierte Monolagen. Die Hohlräume unter den Kavitäten werden durch die Alkylgruppen ausgefüllt und liefern die Triebkraft, damit die Endgruppen nach „oben“ positioniert werden.

### 3.2.3 Gemischte Monolagen

Eine Monolage, die aus einer definierten Mischung von molekularen Strukturen besteht wird als gemischte Monolage (engl.: *mixed SAM*) bezeichnet. Sie ist mittels drei etablierten Synthese-Methoden zugänglich: 1) Co-Adsorption aus Lösungen, die unterschiedliche Thiole enthalten ( $RSH + R'SH$ , mit  $R = \text{Rest}$ ), 2) Adsorption von asymmetrischen Dialkyl-Disulfiden ( $RSS'R$ ) oder 3) Adsorption von asymmetrischen Dialkylsulfiden ( $RS'R$ ). Gemischte Monolagen bieten dabei eine außerordentlich hilfreiche Methode, um auf molekularer Ebene, eine bestimmte Spezies in eine definierte Matrix einzubringen. Abgesehen für den Fall der Phasenseparation, werden diese Spezies physikalisch an der Selbstorganisation gehindert und können als einzelne Moleküle isoliert untersucht werden. Großes Interesse besteht dabei speziell im Bereich der Biochemie,<sup>58,76</sup> der Elektrochemie<sup>80</sup> und auch in der supramolekularen Chemie.<sup>81</sup> Zum Beispiel präsentieren Battaglini et al. eine vielseitig einsetzbare funktionalisierte Oberfläche, um elektronische Eigenschaften erforschen zu können.<sup>82</sup> In Abbildung 12 ist eine gemischte Monolage aus Decanthiol und 11-Mercapto-1-undecanol gezeigt, die als Grundlage dieser Untersuchungen dient.

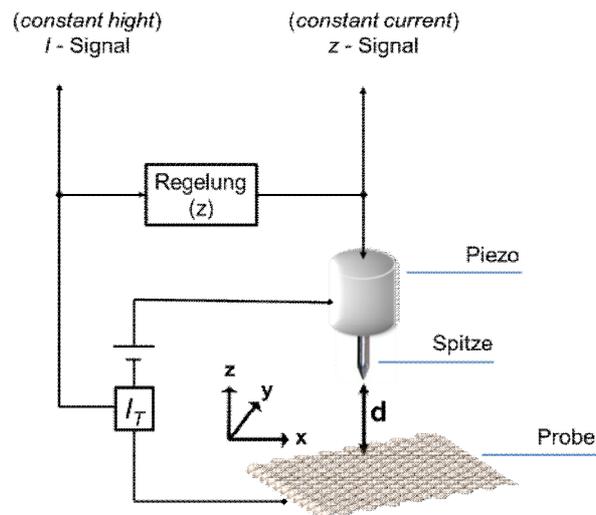


**Abbildung 12:** STM Bilder gemischter Monolagen bestehend aus Decanthal und 11-Mercapto-1-undecanol auf Gold; links: 512 Å x 512 Å; rechts: 256 Å x 256 Å; den hydroxy-terminierten Molekülen werden die hellen Signale zugeordnet, die aus der Decanthal-Matrix bei einem Verhältnis von ~ 2% herausragen (in Lösung 10%).<sup>82</sup>

Die molare Zusammensetzung der Adsorbatschicht kann das Mischungsverhältnis in der Adsorbatlösung widerspiegeln, muss aber nicht dieselbe Zusammensetzung besitzen. Wie bereits erwähnt, haben neben den internen Faktoren besonders die externen Faktoren einen großen Einfluss auf die komplexe Adsorption einer Monolage. Die Wahl des Lösungsmittels ist für den Fall der Mischung von polaren und unpolaren Molekülen sogar entscheidend.<sup>83</sup>

### 3.2.4 Das Rastertunnelmikroskop

Das Rastertunnelmikroskop (STM, *engl.*: scanning tunneling microscope), das in den frühen achtziger Jahren von Binnig und Rohrer (Nobelpreis für Physik, 1986) entwickelt wurde, ermöglicht vielseitige Anwendungen in der Oberflächenanalytik. Es beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt und nutzt die Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen vom Abstand einer Probe zu einer metallischen Spitze aus, um die Oberflächenstruktur aufzulösen. Dabei wird die Spitze mit kleinen lateralen Dimensionen über eine leitende oder halbleitende Oberfläche gerastert und der Tunnelstrom in Abhängigkeit vom Abstand gemessen.<sup>84</sup>

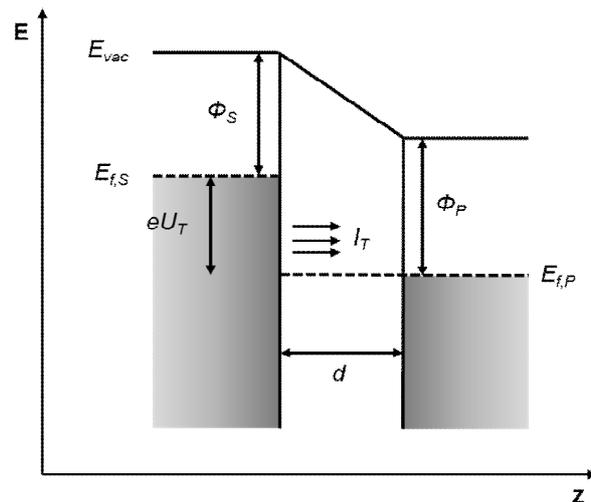


**Abbildung 13:** Schematischer Aufbau und Prinzip eines STM.<sup>85</sup>

In einem Metall sind die Potentialbarrieren zwischen den Atomen im Inneren unterdrückt und die Elektronen bewegen sich frei in den Energiebändern, den Leitungsbandern. An der Oberfläche steigt das Potential jedoch an und bildet die Tunnelbarriere, durch die ein Elektron zum Oberflächenatom eines anderen, dicht benachbarten Metalls tunneln kann. Wird eine Spannung  $U_T$  zwischen Spitze und Probe angelegt, wird eine Differenz der Fermi-Energien  $E_F$  erzeugt und es fließt bei hinreichend geringem Abstand  $d$  ein Tunnelstrom  $I_T$ , der sich vereinfacht linear zur Spannung und exponentiell zur Barrierenbreite und der Wurzel der Barrierenhöhe verhält.<sup>86</sup>

$$I_T \propto f(U_T) \exp(-d \cdot \sqrt{\Phi}) \quad \text{Gl. 25}$$

Die Funktion der angelegten Spannung  $f(U_T)$  enthält eine gewichtete mittlere lokale Zustandsdichte von Spitze und Probe. Die Exponentialfunktion liefert die Tunnelwahrscheinlichkeit mit der mittleren Tunnelbarrierenhöhe  $\Phi$  und dem Abstand  $d$  der beiden Metalle.  $f(U_T)$  und  $\Phi$  sind Materialeigenschaften.<sup>85</sup>



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung einer Tunnelbarriere zwischen einer metallischen Spitze und einer Metallelektrode bei einer angelegten Spannung  $U_T$  (negative Spitzenspannung).  $\Phi_P$ ,  $\Phi_S$  und  $E_{f,P}$ ,  $E_{f,S}$  bezeichnen dabei jeweils die Austrittsarbeiten bzw. die Fermienergien von Probe und Spitze.<sup>85</sup>

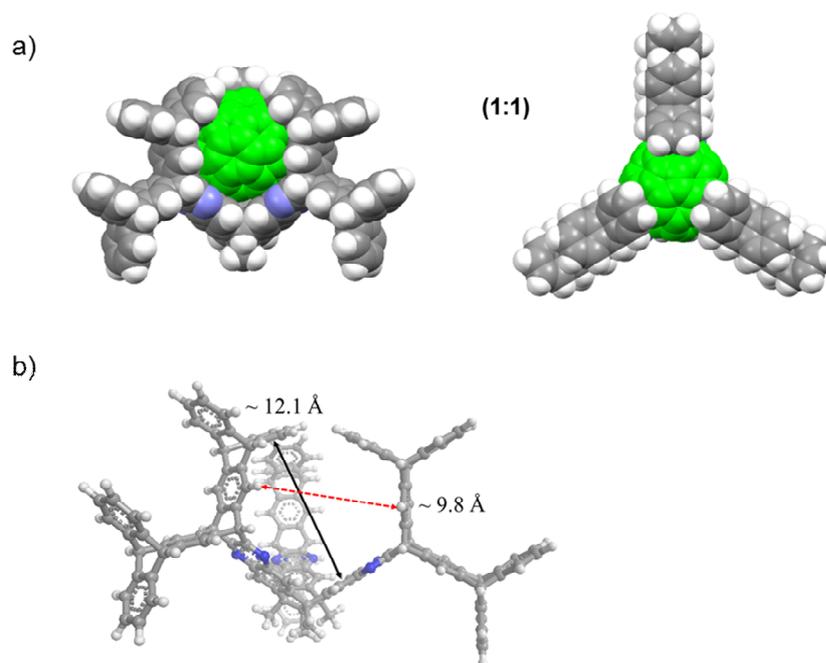
Mittels eines elektronischen Regelkreises kann die xy-Position der Spitze über Anlegen einer Spannung an einen Piezokristall so verändert werden, dass ein Raster abgefahren wird. Gleichzeitig wird der vertikale Abstand der Spitze und dadurch der Tunnelstrom nachgeregelt und kann konstant gehalten werden (*constant current mode*) oder die Spitze verharrt in einem konstanten Abstand und die Variation des Tunnelstroms wird gemessen (*constant height mode*). In dieser Arbeit wurde der Tunnelstrom konstant gehalten.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 4.1 Darstellung von Passform optimierten Rezeptoren und Untersuchungen zu deren Komplexbildung mit C<sub>60</sub>

#### 4.1.1 Rezeptor 7

Um die „innere“ Oberfläche der Wirtmoleküle zu vergrößern ist die einfachste Strategie, die Rezeptoren der 1. Generation systematisch zu erweitern. Dazu wird statt von Anthracen, wie im Fall von Rezeptor **3a**, von Pentiptycen **4** ausgegangen (siehe Schema 2). Molekülmechanische Berechnungen des Tribenzotriquinacen-Fulleren-Komplexes (Abbildung 15) zeigen, dass C<sub>60</sub> ausgezeichnet in den konkaven Hohlraum von Rezeptor **7** passt. Die Abstände zwischen den horizontal und vertikal positionierten Aromaten liegen im Bereich von 12 Å. Das Gastmolekül kann über die Seiten (bzw. von oben) in den Hohlraum eindringen. Allerdings kann C<sub>60</sub> nicht barrierefrei komplexiert werden. Die Dimensionen der Portale betragen 9.8 Å. Bezieht man den van-der-Waals Radius der Wasserstoffe mit ein, ergibt sich ein Wert von etwa 8.8 Å (bohrscher Radius  $a_0 = 0.529$  Å). Geht man davon aus, dass der Durchmesser von C<sub>60</sub> 10 Å beträgt,<sup>87</sup> müssten sich die Seitenarme nur geringfügig verzerren, damit ausreichend große Öffnungen entstehen. Möglicherweise ist durch das Öffnen und das erneute Schließen dieser Portale ein Einschluss-Komplex realisierbar.



**Abbildung 15:** a) Graphische Darstellung der molekülmechanischen Simulation (MM<sup>+</sup>-Kraftfeld, Hyperchem V.7.5)<sup>20</sup> des 1:1-Komplexes von Rezeptor **7** mit C<sub>60</sub> (grün) in Seiten- bzw. Aufsicht und b) Kugel-Stab-Modell von Rezeptor **7** mit beschrifteten Maßen der Portale.

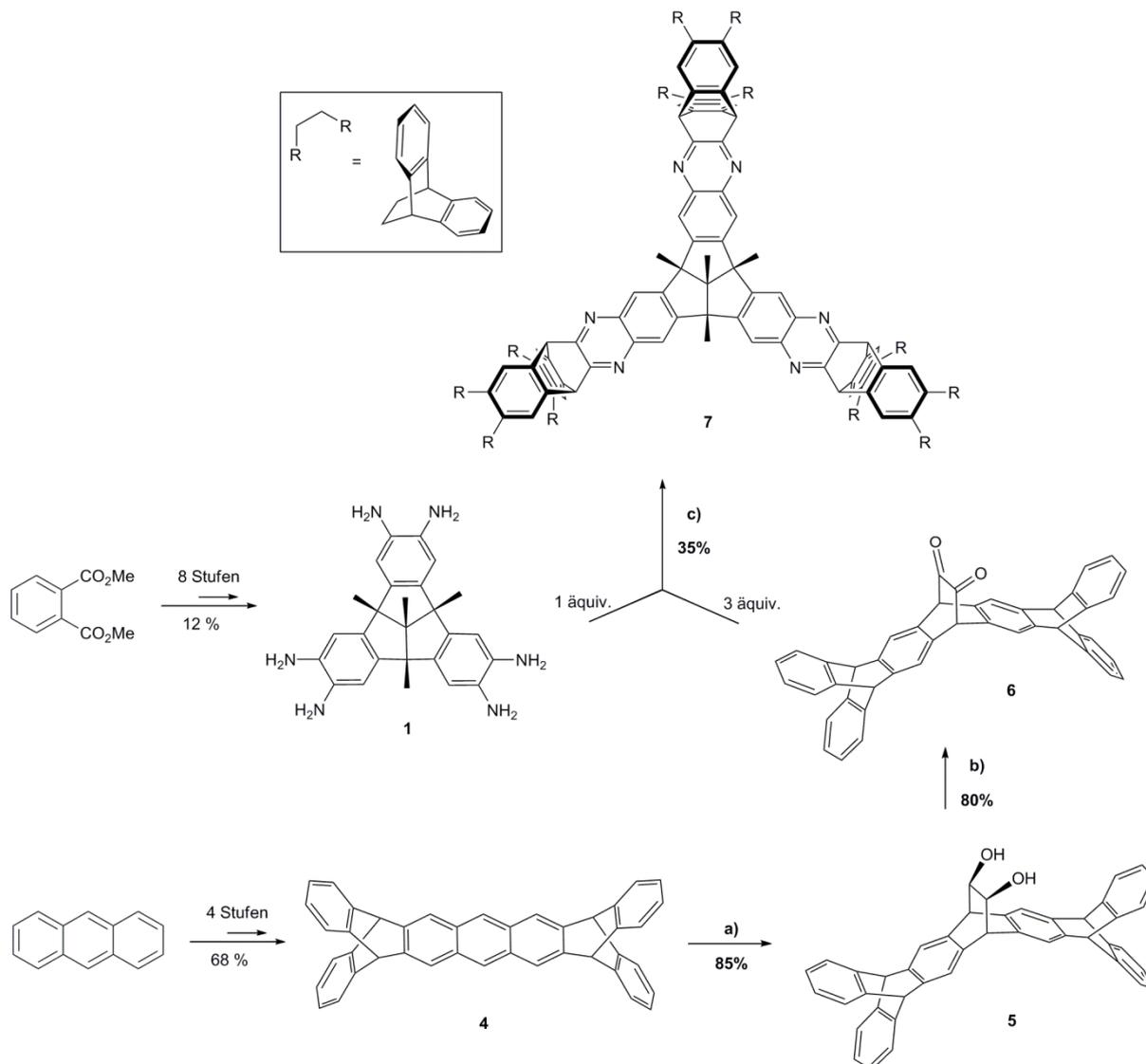
Rezeptor **7** besitzt zusätzliches Potential hinsichtlich der Immobilisierung der Rezeptoren. Im Seitenprofil ist zu erkennen, dass über die „nach außen“ positionierten Seitenarme eine stabile vierfache Auflage möglich ist. Demnach könnte eine Anbindung auf einer geeigneten Oberfläche, wie z.B. HOPG (engl.: *highly ordered pyrolytic graphite*), ohne eine „Rückgrat“-Funktionalisierung realisierbar sein.

#### 4.1.1.1 Darstellung von Rezeptor 7

In Analogie zur Synthese der Rezeptoren **3a** und **3b**, wird Rezeptor **7** ebenfalls durch eine dreifache Kondensation von Hexaamin **1** mit einem entsprechenden Dion dargestellt (Schema 2). Dafür wird Hexaamin **1** in einer achtstufigen Synthese aus Dimethylphthalat aufgebaut. Die Gesamtausbeute der literaturbekannten Syntheseroute beträgt dabei 12%.<sup>19,88</sup> Für diese Arbeit wurde Tribenzotriquinacen (vgl. Abbildung 6) als wichtige Zwischenstufe von der Arbeitsgruppe Volkmer zur Verfügung gestellt.

19,20-Dioxo-5,18:9,14-*o*-dibenzeno-5,7,9,14,16,18-hexahydro-7,16-ethanoheptacen **6** wird ausgehend von 5,18:9,14-*o*-Dibenzeno-5,7,9,14,16,18-hexahydro-7,16-ethanoheptacen (Pentiptycen **4**)<sup>89</sup> in einer zweistufigen Synthese dargestellt. Zuvor

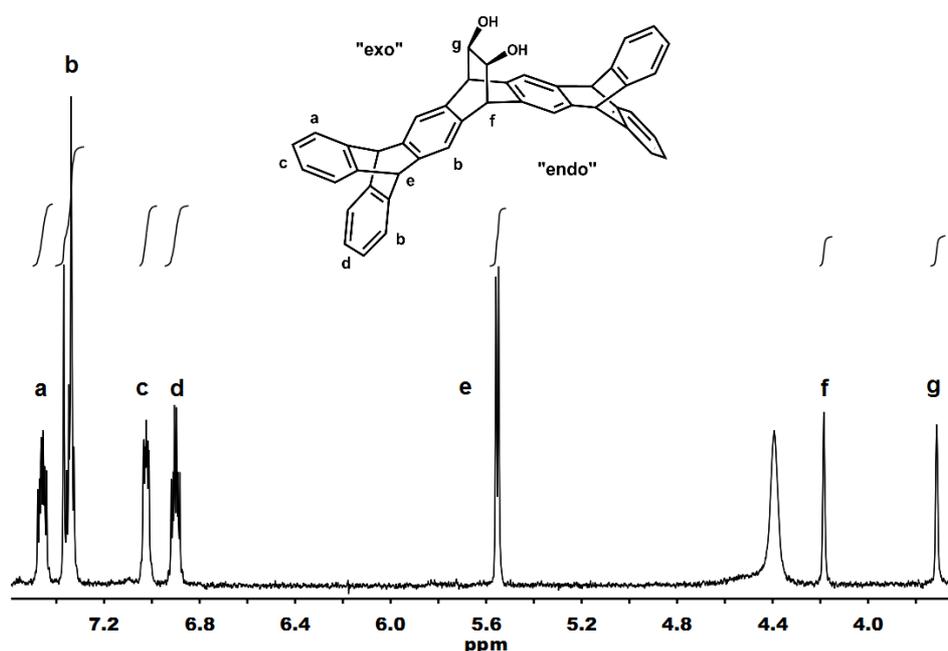
wird die Ausgangsverbindung, mittels einer literaturbekannten vierstufigen Synthese aufgebaut. Die Gesamtausbeute beträgt dabei etwa 68%.<sup>90</sup>



**Schema 2:** Reaktionsschema der Synthese von Rezeptor 7; a) 1. Vinylencarbonat, Decahydronaphthalin, 190 °C, 48 h; 2. NaOH 40%, EtOH/H<sub>2</sub>O, 2 h; b) Swern-Oxidation: 1. (COCl)<sub>2</sub>, DMSO/CCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, -60 °C; 2. Et<sub>3</sub>N, 5 °C; c) Dichlorbenzol, TFAA (kat.), 100 °C, 48 h.

Die erste Stufe besteht in einer Diels-Alder-Reaktion<sup>91</sup> zwischen einem elektronenreichen Dien und einem elektronenarmen Dienophil. Die Gleichgewichtsreaktion wird durch einen großen Überschuss an Vinylencarbonat, hohen Druck und hohe Temperatur auf die Produktseite verschoben. Die Reaktion wurde zuvor unter Verwendung von Xylol (Isomerengemisch) bzw. *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt, allerdings konnte jeweils nach der Aufarbeitung kein Produkt isoliert werden. Erst die

Verwendung von Decahydronaphthalin hat zum Erfolg geführt. Da Pentiptycen **4** hinsichtlich der Bindungsebene  $C_2$ -symmetrisch ist, entfallen *endo*- bzw. *exo*-Konfiguration und damit Ausbeuteverluste. Nach 48 Stunden wird durch die basische Aufarbeitung mit 40%iger Natronlauge decarboxyliert, um *cis*-19,20-Dihydroxy-5,18:9,14-*o*-dibenzeno-5,7,9,14,16,18-hexahydro-7,16-ethanoheptacen **5** in 85%iger Ausbeute zu isolieren. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die  $C_S$ -Symmetrie anschaulich zu erkennen (Abbildung 16).

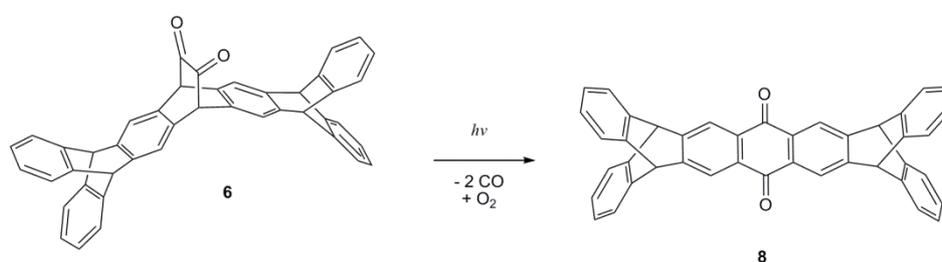


**Abbildung 16:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Diol **5** ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz).

Die Signale der Brückenkopf-Protonen der Triptycen-Fragmente (e) werden in die Singuletts bei  $\delta = 5.51$  und  $5.50$  ppm aufgespalten. Für die vier *para*-substituierten Protonen der innen positionierten Aromaten (b) zeigt sich ebenfalls eine Aufspaltung, allerdings sind die Signale im Multiplett zwischen  $\delta = 7.31 - 7.27$  überlagert. Der Symmetrieverlust, verursacht durch die *cis*-Konfiguration der OH-Gruppen, spiegelt sich zudem in den vier überlagerten Multipletts der AA'BB'-Systeme der *ortho*- und *meta*-positionierten aromatischen Protonen (a - d) wider. Da die Löslichkeit der Verbindung in gängigen Lösungsmitteln unzureichend ist, konnte kein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

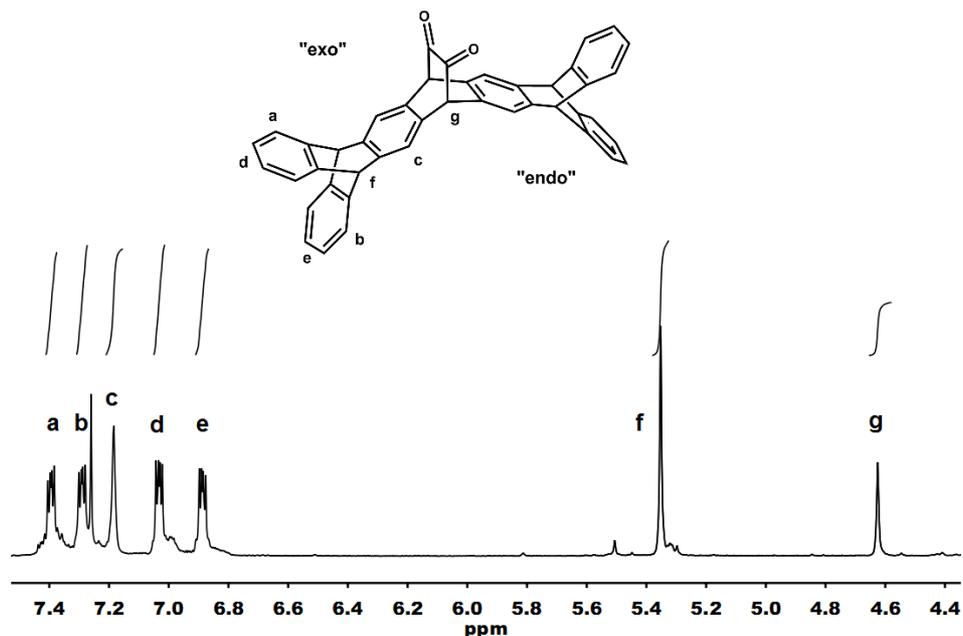
Die Oxidation zu Dion **6** wird mittels Swern-Oxidation erreicht. Allerdings hat das zu Beginn verwendete Trifluoressigsäureanhydrid nicht zur erwarteten Umsetzung geführt. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich an sterischen Wechselwirkungen mit den

exo-substituierten Arenen, denn die analoge, auf Anthracen basierende Verbindung ist unter diesen Bedingungen mit 82%iger Ausbeute darstellbar.<sup>92</sup> Mit Oxalylchlorid, das im Vergleich sterisch anspruchslos ist, wird bei analoger Syntheseführung und nach Aufarbeitung das Zwischenprodukt mit einer Ausbeute von 80% erhalten. Die Verbindung ist sehr licht- und luftempfindlich und reagiert bei unsachgemäßer Lagerung (ohne Kühlung, Licht- und Luftausschluss) quantitativ zu 5,18:9,14-o-Dibenzeno-5,9,14,18-tetrahydro-7,16-dioxo-heptacen **8**.<sup>93</sup> Nach einem für  $\alpha$ -Diketone bekannten Mechanismus spalten sich zunächst zwei CO-Moleküle ab und in Anwesenheit von Luftsauerstoff reagiert das Intermediat in einer zweistufigen Oxidation zu Benzochinon **8** weiter (Abbildung 17).<sup>94</sup>



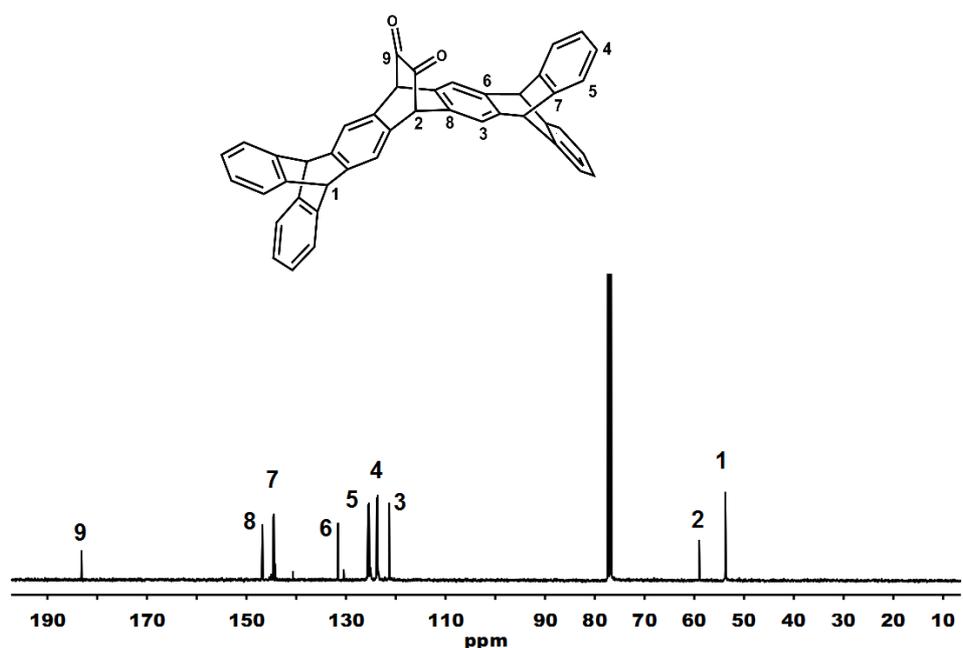
**Abbildung 17:** Schema der Photolyse von Diketon **6** in Anwesenheit von Luftsauerstoff zu Benzochinon **8**.<sup>94</sup>

Basierend auf der  $C_{2v}$ -Symmetrie von Dion **6** ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, im Vergleich zu Diol **5**, eindeutiger (Abbildung 18). Die Brückenkopfprotonen der Triptycenen-Fragmente (*f*) ergeben nur noch ein Singulett bei  $\delta = 5.37$  ppm. Für die vier *para*-substituierten Protonen der innen positionierten Aromaten (*c*) zeigt sich ebenfalls keine Aufspaltung mehr und es ergibt sich nur ein Singulett bei  $\delta = 7.20$  ppm. Des Weiteren werden die Signale der *ortho*- und *meta*-positionierten aromatischen Protonen (*a*, *b*, *d*, *e*) nicht mehr überlagert.



**Abbildung 18:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Dion 6 (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>, 400 MHz).

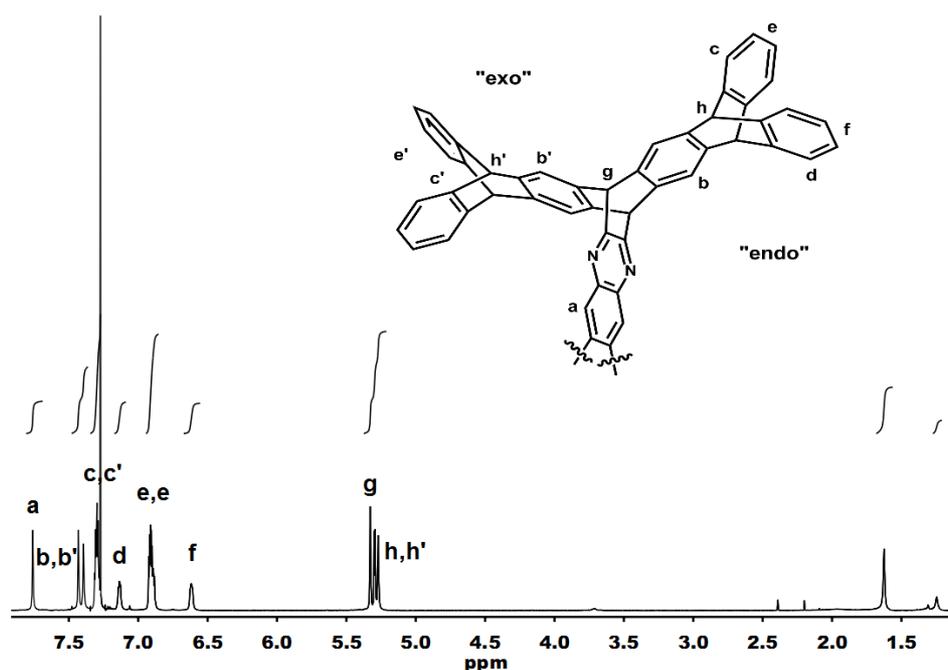
Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Dion 6 (Abbildung 19) zeigt ebenfalls verhältnismäßig wenige Signale. Bis auf die Aromaten der Triptycen-Fragmente, die auf Grund ihrer *exo*- bzw. *endo*-Lage keine magnetische Äquivalenz besitzen, spalten die Signale nicht auf. Charakteristische Peaks werden durch die beiden Carbonylkohlenstoffe (9) und durch die vier Brückenkopfkohlenstoffe (1) der Triptycen-Fragmente bei  $\delta = 183.1$  bzw. 53.7 ppm erzeugt.



**Abbildung 19:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Dion 6 (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>, 100 MHz).

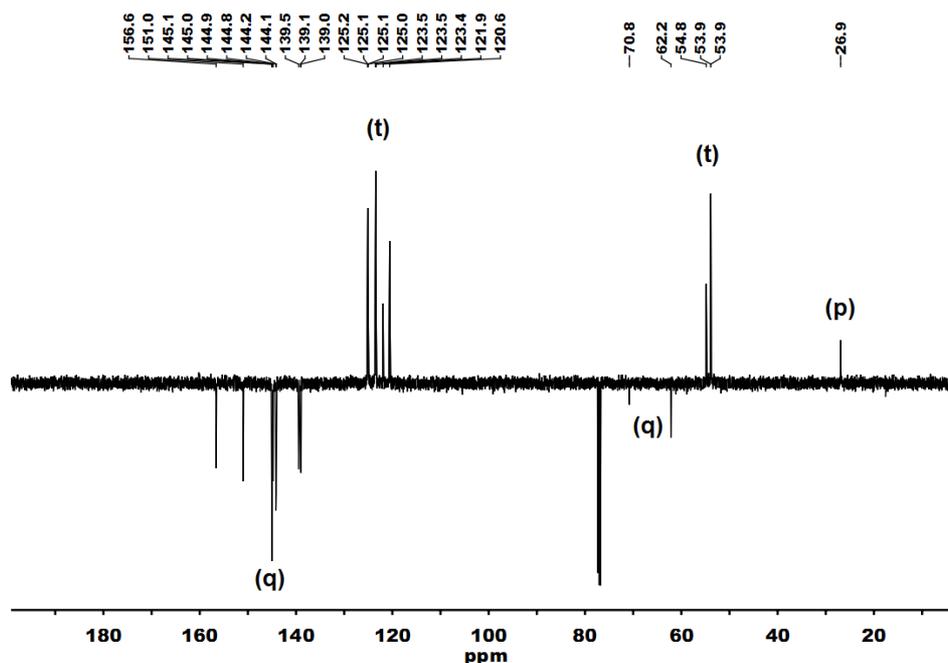
Die Synthese von Rezeptor **7** wird mittels katalytischer Menge Trifluoressigsäure (TFAA) in Dichlorbenzol durchgeführt. Durch den Einsatz von Molekularsieb (4 Å) wird dem System das gebildete Wasser entzogen und dadurch das Gleichgewicht schrittweise auf die Produktseite verschoben. Die vollständige Umsetzung von Hexamin **1** wird durch den Überschuss an Dion **6** (1:4.5) erreicht. Nach 48 Stunden Reaktionszeit kann der  $C_{3v}$ -symmetrische Rezeptor **7** in 35%iger Ausbeute isoliert werden. Diese relativ niedrige Ausbeute ist durch die intensive chromatographische Aufreinigung erklärbar.

In Abbildung 20 ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dargestellt. Aufgrund der hohen Symmetrie der Verbindung, speziell in Bezug auf die Anzahl der Protonen (96) ist es sehr linienarm. Die sechs Protonen der Quinoxalin-Fragmente (*a*), die zwölf aromatischen *para*-Protonen (*b*, *b'*), die 18 Brückenkopf-Protonen (*g*, *h*, *h'*) und die zwölf Methyl-Protonen des Tribenzotriquinacen-Fragments (neun in Benzyl Stellung und drei am zentralen Kohlenstoffatom) erzeugen in der Reihenfolge Singulets bei  $\delta = 7.76$ , 7.43, 7.39, 5.32, 5.29, 5.27, 1.62 und 1.24 ppm. Die restlichen 48 *ortho*- und *meta*-positionierten Protonen spalten in vier Multipletts auf. Dabei ist zu erkennen, dass die drei *endo,endo*-positionierten Aromaten (*d*, *f*), die sich am oberen Abschluss des Käfigs räumlich nah kommen, gegenseitig abschirmen und daraus hochfeldverschobene Signale resultieren.



**Abbildung 20:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Rezeptor **7** ( $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ , 500 MHz).

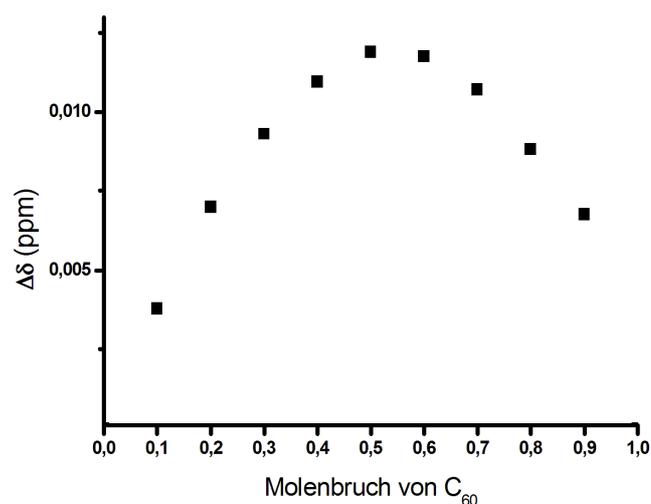
Die hohe Symmetrie spiegelt sich erwartungsgemäß auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wider (Abbildung 21). Den 66 quartären- und den 66 tertiären aromatischen Kohlenstoffen entsprechen jeweils nur elf bzw. neun Signale. Das Signal für die zentrale Methylgruppe ist, analog den Rezeptoren **3a** und **3b**, nicht detektierbar. Den restlichen 25 aliphatischen Kohlenstoffen können sechs Signale zugeordnet werden.



**Abbildung 21:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (APT-DEPT) von Rezeptor **7** ( $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ , 125 MHz).

#### 4.1.1.2 Ermittlung der Stöchiometriekoeffizienten für Rezeptor **7** und $\text{C}_{60}$

Zur Auswertung wurde die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verwendet. Die Abweichungen, die sich durch die Komplexbildung zwischen Rezeptor **7** und Fulleren  $\text{C}_{60}$  ergeben, sind in den dazugehörigen UV-Vis-Spektren zu gering, um aussagekräftige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. In Abbildung 22 ist die Job-Plot-Messung zwischen Rezeptor **7** und Fulleren  $\text{C}_{60}$  dargestellt. Die einzige signifikante und auswertbare Abweichung der chemischen Verschiebung ist für das Signal der exponiertesten *meta*-Protonen (f), der *endo,endo*-positionierten Aromaten, zu beobachten.



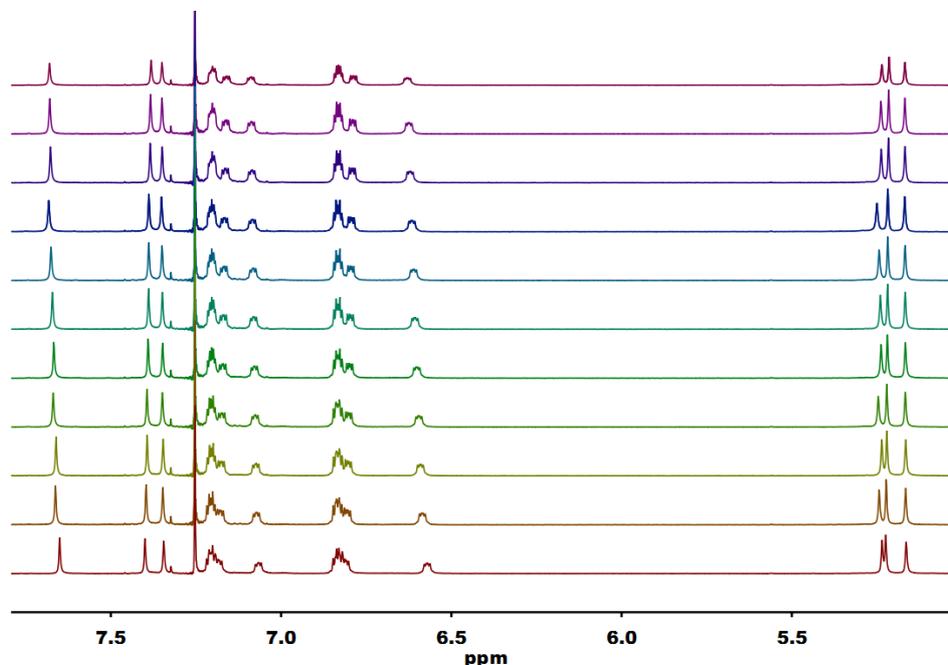
**Abbildung 22:** „Job Plot“ von Rezeptor **7** und Fulleren  $C_{60}$  in  $CDCl_3-d_1/CS_2$  (1:1) bei einer Konzentration von  $1 \times 10^{-3}$  mol/l. Die Änderung der chemischen Verschiebung bei  $\delta = 6.6$  ppm ist über den Molenbruch von  $C_{60}$  aufgetragen.

Die maximale Abweichung tritt bei  $x = 0.5$  auf. Daraus resultiert nach Gl. 1, die erwartete 1:1-Komplexbildung in Lösung. Die kompakte Struktur des optimierten Wirt-Moleküls verhindert demnach die Anlagerung eines zweiten Wirt-Moleküls und schließt somit eine 2:1-Komplexbildung aus.

#### 4.1.1.3 Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten für Rezeptor **7** und $C_{60}$

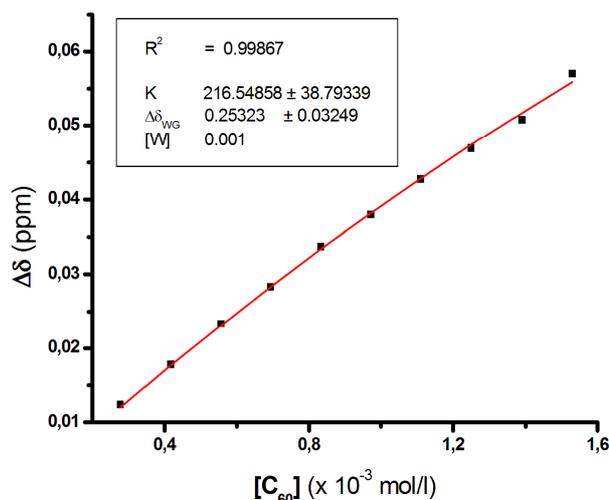
In Abbildung 23 sind die  $^1H$ -NMR-Spektren für die erste Titration von Rezeptor **7** (W = Wirt für Substrat) mit Fulleren  $C_{60}$  (G = Gast für Ligand) übereinander dargestellt. Die Spektren sind mit steigender Konzentration an Fulleren  $C_{60}$  von unten nach oben aufgelistet. Es wird deutlich, dass die Bildung des Wirt-Gast-Komplexes nur geringe Auswirkungen auf die intermediär gemittelten und gewichteten Positionen der einzelnen Signale im Spektrum bewirkt. Für die folgenden Berechnungen liefern weder nur die *endo,endo*-positionierten aromatischen *meta*-Protonen (f) mit dem Multiplett zwischen  $\delta = 6.62 - 6.60$  ppm eine ausreichend große Abweichung der chemischen Verschiebung. Dabei ist bemerkenswert, dass die gegenseitige Abschirmung der exponierten Aromaten durch die Komplexbildung noch verstärkt wird und sich eine Hochfeldverschiebung ergibt. Zwar ist für die Protonen der Quinoxalin-Fragmente, sowie für die *endo*-positionierten Brückenkopf- und *ortho*-Protonen nur eine leichte Verschiebung zu beobachten, allerdings werden diese Signale in Anwe-

senheit von Fullerenen  $C_{60}$  jeweils tieffeldverschoben. Die Ursache dafür beruht wahrscheinlich auf den elektronischen Eigenschaften von Fullerenen  $C_{60}$ ,<sup>30</sup> das als elektronenarme Verbindung die Elektronendichte am Wirt-Molekül verringern kann. Mit abnehmender Elektronendichte sinkt auch gleichzeitig die Abschirmung der Protonen, deren Signale dadurch eine Tieffeldverschiebung erfahren.



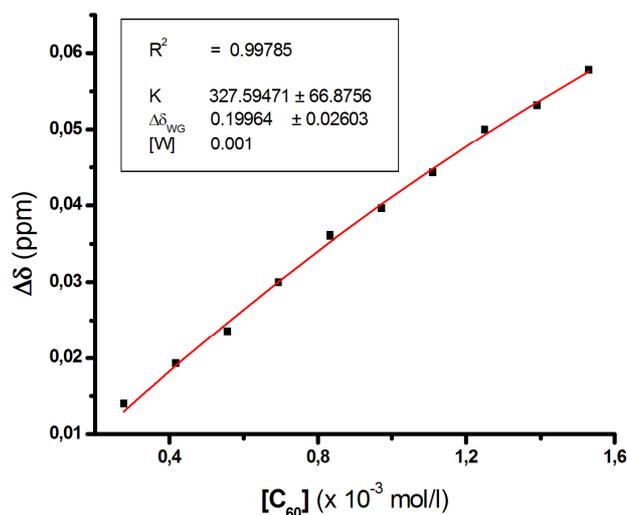
**Abbildung 23:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der 1. Titration von Rezeptor **7** ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l) mit Fulleren  $C_{60}$  in  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1/\text{CS}_2$  (1:1). Von unten beginnend mit  $[\text{C}_{60}]$  (0, 2.78, 4.17, ... ,  $15.3 \times 10^{-4}$  mol/l).

Die Zusammensetzungen der einzelnen Lösungen und die damit verbundenen molaren Zusammenhänge sind im Experimentellen Teil aufgelistet. In Abbildung 24 ist die nichtlineare Kurvenregression für das 1. Titrationsexperiment dargestellt. Die Änderung der chemischen Verschiebung ist über der Konzentration von  $C_{60}$  aufgetragen.

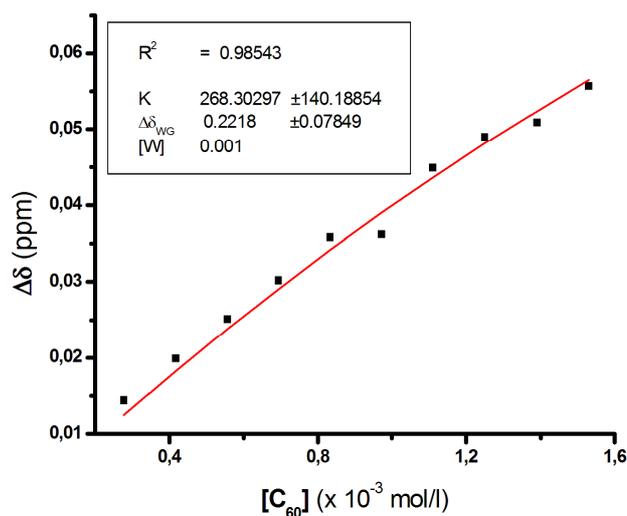


**Abbildung 24:** Nichtlineare Kurvenregression für die 1. Titration von Rezeptor **7** ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l) mit Fulleren  $C_{60}$  in  $CDCl_3-d_1/CS_2$  (1:1) für das Signal zwischen  $\delta = 6.62 - 6.60$  ppm.

Um die Reproduzierbarkeit zu zeigen und zusätzlich die Mittelwerte berechnen zu können, wurden zwei weitere Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der 2. und 3. Titration sind in Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellt.



**Abbildung 25:** Nichtlineare Kurvenregression für die 2. Titration von Rezeptor **7** ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l) mit Fulleren  $C_{60}$  in  $CDCl_3-d_1/CS_2$  (1:1) für das Signal zwischen  $\delta = 6.62 - 6.60$  ppm.



**Abbildung 26:** Nichtlineare Kurvenregression für die 3. Titration von Rezeptor **7** ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l) mit Fulleren  $C_{60}$  in  $CDCl_3-d_1/CS_2$  (1:1) für das Signal zwischen  $\delta = 6.62 - 6.60$  ppm.

In Tabelle 2 sind zusammenfassend die ermittelten Werte und die daraus resultierenden Mittelwerte und Fehler aufgeführt.

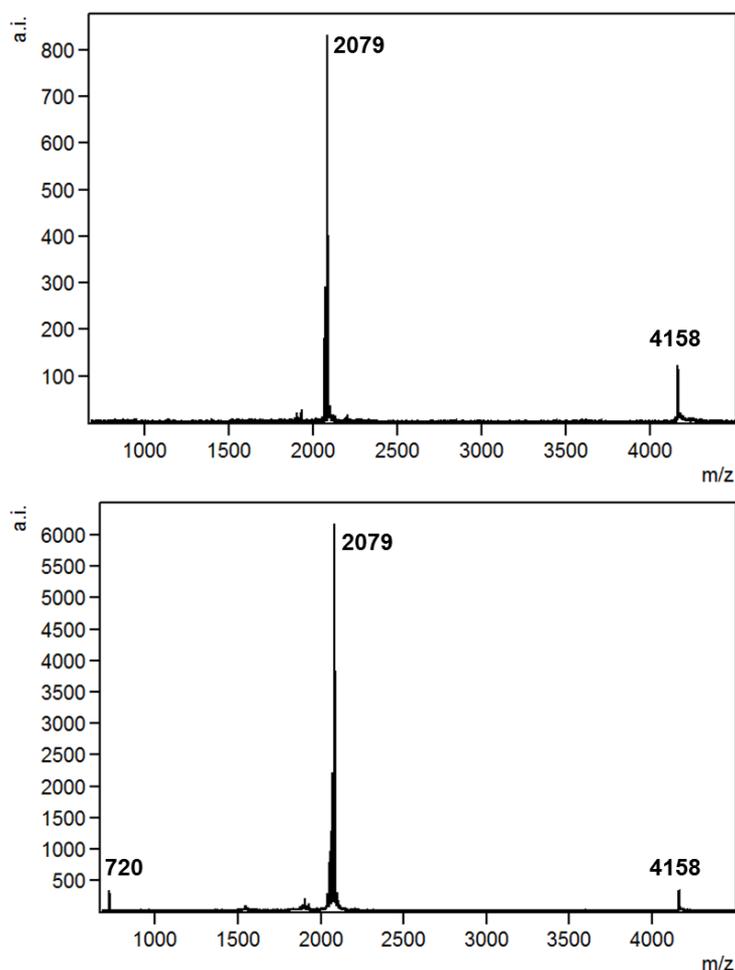
**Tabelle 2:** Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenregression für die Titrations von Rezeptor **7** mit Fulleren  $C_{60}$ .

Titration	$K$ (l/mol)	$\Delta\delta_{WG}$ (ppm)
1	216	0.25
2	327	0.19
3	268	0.22
<b>Mittelwert</b>	<b>270</b>	<b>0.22</b>
<b>Fehler</b>	<b>140</b>	<b>0.07</b>
		<b><math>\delta_{WG} = 6.84 - 6.82</math></b>

Die angepasste Funktion entspricht in hohem Maß den experimentellen Messwerten und liefert reproduzierbare Werte für die Komplexbildungskonstante  $K$  und die chemische Verschiebung  $\delta_{WG}$  des gebildeten Wirt-Gast-Komplexes, die aus  $\Delta\delta_{WG}$  ermittelt werden kann.

Allerdings entspricht der Wert für  $K$  nicht den Erwartungen. Mit  $K = 270 \pm 140$  l/mol liegt die Komplexbildungskonstante, bei Standardbedingungen und gleicher Lösungsmittelzusammensetzung, über das 50-fache unter dem Wert der Rezeptoren

der ersten Generation (Rezeptor **3a**). Somit ist die vermutete Erhöhung der Affinität, aufgrund der vergrößerten inneren Oberfläche und der damit verbundenen erhöhten Wechselwirkung nicht eingetreten. Des Weiteren ist auch die erhoffte Einkapselung von Fulleren  $C_{60}$  durch den fast geschlossenen Rezeptor nicht beobachtbar. Das Erhitzen unter Druck, Mikrowellenbestrahlung oder starkes Abkühlen von Gemischen hat nicht zu isolierbaren „Druckknopfgelenk“-Wirt-Gast-Komplexen geführt.



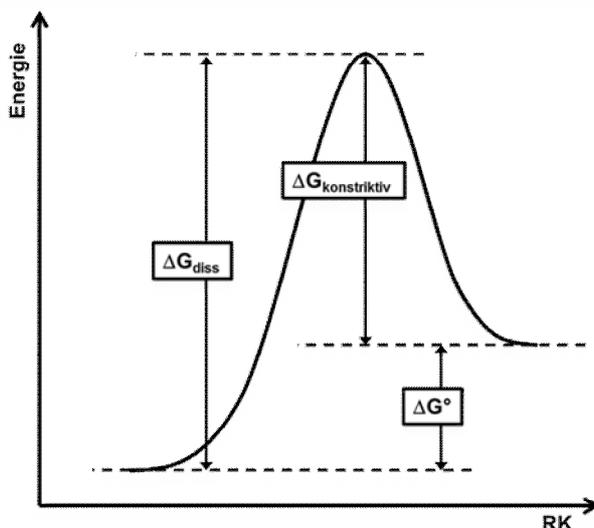
**Abbildung 27:** Massenspektren (MALDI-TOF) von Rezeptor **7** ohne (oben) und in Anwesenheit (unten) von  $C_{60}$ ; in beiden Spektren tritt das Monomer ( $C_{158}H_{97}N_6$ )  $m/z = 2079$  [Rezeptor **7** +  $H$ ] $^+$  und das Dimer ( $C_{316}H_{193}N_{12}$ )  $m/z = 4158$  [2 Rezeptor **7** +  $H$ ] $^+$  auf.

In massenspektrometrischen Untersuchungen können ebenfalls keine stabile Komplex-Spezies detektiert werden. Überraschender Weise lässt sich in Ab- oder Anwesenheit von Fulleren  $C_{60}$  das stabile Rezeptor-Dimer-Kation  $[2M+H]^+$  beobachten (Abbildung 27). Wie die beiden Moleküle genau ineinander „verhakt“ sind und ob in Lösung die gleichen Verhältnisse unter den einzelnen Spezies vorliegen, kann aus

diesen Experimenten nicht bestimmt werden. Während in Lösung die thermodynamische Stabilität ausschlaggebend ist, spielt in der Gasphase die kinetische Stabilität die übergeordnete Rolle.<sup>95</sup> Einleitend wurden vor Beginn der Titrationsexperimente unabhängige Messungen einer Verdünnungsreihe von Rezeptor **7** angefertigt. Dabei haben sich vernachlässigbare Abweichungen gezeigt, so dass nichtlineare Effekte des Substrats und des Lösungsmittels, darunter fallen Effekte wie Selbst Aggregation,<sup>96,97</sup> Nichtidealität<sup>35</sup> und experimentspezifische Lösungsmittelleffekte,<sup>98</sup> ausgeschlossen werden können. Ferner ist damit die Existenz eines vorgelagerten Gleichgewichts unter reversibler Bildung eines Dimers ausgeschlossen, denn diese räumliche Nähe müsste zu beobachtbaren Veränderungen der chemischen Verschiebungen führen. Alle drei Titrationsen, sowie die Job-Plot-Messung, wurden unabhängig voneinander durchgeführt und liefern reproduzierbare Werte im linearen Bereich.

#### 4.1.1.4 Komplexverhalten zwischen Rezeptor **7** und C<sub>60</sub>

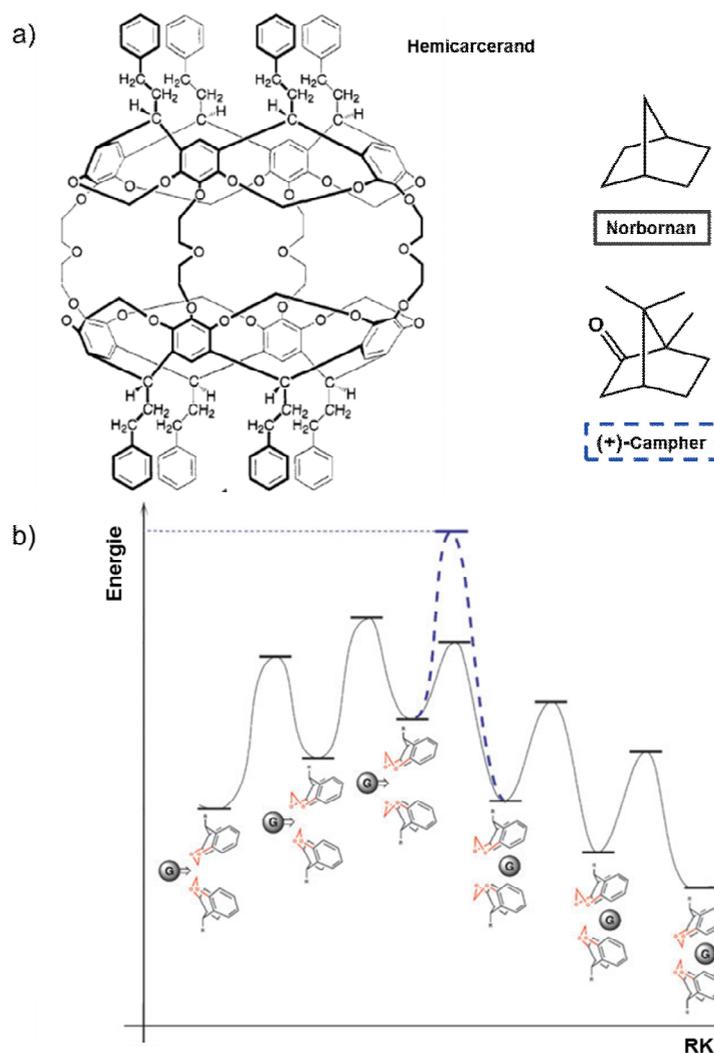
Um die relativ niedrige Stabilitätskonstante und die Tatsache, dass kein Einschlusskomplex mit C<sub>60</sub> gebildet werden kann, zu erklären, muss die Art und Weise der Komplexbildung genauer betrachtet werden. Im Unterschied zu den bisher synthetisierten Wirt-Molekülen **3a** und **3b** muss Fulleren C<sub>60</sub> für den Austausch im Komplex jeweils eine physikalische (sterische) Barriere überwinden, da das Gastmolekül größer ist als die Eingangsportale des Hohlraums. Damit überhaupt eine Komplexbildung stattfinden kann, müssen diese Öffnungen (seitlich) expandieren und kontrahieren können. Cram et al. hat für vergleichbare Systeme mit Hemicarceranden als Wirtsmoleküle, bei denen der Eintritt der Gastverbindung geschwindigkeitsbestimmend ist, den Begriff konstriktive Bindung definiert.<sup>99</sup> In Abbildung 28 ist das allgemeine Energieniveaudiagramm für eine derartige Bindung dargestellt, worin die physikalische Barriere ( $\Delta G_{\text{konstriktiv}}$ ) als Differenz zwischen Dissoziations ( $\Delta G_{\text{diss.}}$ )- und Standardenthalpie ( $\Delta G^\circ$ ) definiert ist.



**Abbildung 28:** Energieniveau-Diagramm für die Gast-Dekomplexierung eines supramolekularen Komplexes zur Erklärung der konstruktiven Bindungsenergie.<sup>99</sup>

Das von Cram et al. untersuchte Beispielsystem, bestehend aus einem Hemicarce-  
rand als Wirtmolekül und den Gastmolekülen Norbornan bzw. (+)-Campher, ist in  
Abbildung 29 im Detail dargestellt. Beiden Gästen ist der Hohlraum der Wirtverbin-  
dung zugänglich, allerdings wird Norbornan nach längerem Erhitzen nicht mehr frei  
gegeben, während (+)-Campher weiterhin im Gleichgewicht vorliegt. Mit Hilfe theo-  
retischer Berechnungen konnten die beiden Extremfälle aufgeklärt werden.<sup>100,101</sup>

Isolierbare Einschlusskomplexe können demnach nur erhalten werden, wenn das  
Öffnen der „Eingangsportale“ der Wirtverbindung geschwindigkeitsbestimmend ist  
und somit der Ein- bzw. Austritt der Gastverbindung weniger Energie bedarf. Im obi-  
gen Beispiel trifft dies auf Norbornan zu. Bei diesem System handelt es sich dem-  
nach nicht mehr um einen Wirt-Gast-Komplex, sondern es kann als Einschlussver-  
bindung bezeichnet werden. Für den Fall, dass zu der Energie, die für das Öffnen  
der „Eingangsportale“ nötig ist, noch zusätzlicher Aufwand für den Durchtritt der  
Gastverbindung aufgewendet werden muss, sind keine Einschlusskomplexe ab-  
trennbar. Obwohl (+)-Campher dem strukturanalogen Norbornan sehr ähnlich ist,  
bewirken elektronische Veränderungen und vor allem der gesteigerte sterische An-  
spruch eine dramatische Änderung der Komplexierungskinetik. Dadurch wird die Ein-  
kapselung der Gastverbindung verhindert.



**Abbildung 29:** a) Chemische Strukturen von Norbornan, (+)-Campher und einem von Cram et al. untersuchten Hemicarcerand als Wirtmolekül; b) Energieniveauschema für den Ein- und Austritt der Gastmoleküle (G). Mit Norbornan werden isolierbare Einschlusskomplexe gebildet (durchgezogen), während (+)-Campher nicht eingeschlossen wird (gestrichelt).<sup>100,101</sup>

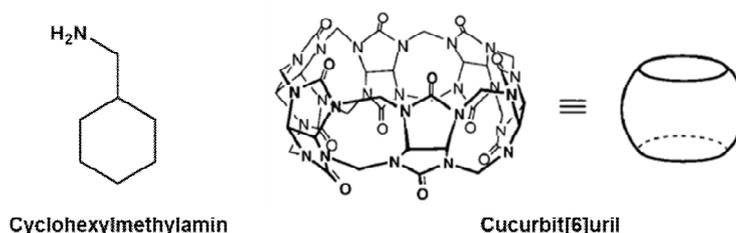
Bei diesem Beispiel handelt es sich um eine relativ hohe physikalische Barriere, die das Gastmolekül überwinden muss und somit um eine ausgeprägte konstruktive Bindungsenergie.

Unter der Annahme, dass im System, bestehend aus Rezeptor **7** und  $C_{60}$ , ebenfalls eine hohe konstruktive Bindungsenergie auftritt, wäre demnach der Durchtritt des Gastmoleküls als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, anzunehmen. Für Carcerand-Einschlusskomplexe werden im Allgemeinen Lösungsmittel verwendet, die nicht in den Hohlraum eindringen können und somit nicht in Konkurrenz mit den Gastmolekülen treten können. Für Rezeptor **7** ist allerdings kein derartiger Ausschluss möglich. Für einen  $S_{N1}$ -artigen Mechanismus entstehen „freie Hohlräume“,

die von Lösungsmittelmolekülen besetzt werden. Unter starker Verdünnung ist der Solvens-Gast-Austausch praktisch nicht mehr möglich.<sup>99</sup>

In dieser Arbeit wurde zum Zweck der Vergleichbarkeit der Resultate für die Rezeptoren Chloroform/Kohlenstoffdisulfid (1:1) als Lösungsmittelgemisch verwendet. In der Zukunft sollten die Untersuchungen in weiteren Lösungsmitteln wiederholt werden, da Komplexbildungskonstanten stark lösungsmittelabhängig sind.<sup>30</sup> Zum Beispiel ist die Löslichkeit von Fulleren  $C_{60}$  in Kohlenstoffdisulfid höher als in Toluol. Nachdem die Komplexbildung mit der Solvatisierung der Gastverbindung konkurriert, wird ein System in Kohlenstoffdisulfid einen niedrigeren Wert annehmen als in Toluol. Cram et al. konnten in einer anderen Studie zeigen, dass die Austauschgeschwindigkeit für Brombenzol als Lösungsmittel um etwa das 150-fache höher liegt, als für Tetrachlorethan.<sup>99</sup> Möglicherweise kann ein Lösungsmittel bzw. -gemisch gefunden werden, in dem die erwarteten Affinitäten zu beobachten sind.

Wahrscheinlicher ist jedoch, dass das System, bestehend aus Rezeptor **7** und  $C_{60}$ , eher eine niedrige konstriktive Bindungsenergie besitzt (vgl. Abbildung 15). In diesem Fall ist die niedrige Komplexbildungskonstante ebenfalls erklärbar. Wie bereits erwähnt, hängt die Geschwindigkeit der Komplexierung neben dem Lösungsmittel und der Konzentration, zusätzlich von der Größe des Gastmoleküls ab. In einer Studie von Nau et al., in der ebenfalls eine konstriktive Bindung angenommen wird, wurde das Komplexierungsverhalten von Cycloalkylmethylaminen mit Cucurbit[6]uril untersucht (Abbildung 30).<sup>102</sup>



**Abbildung 30:** Grafische Darstellung der von Nau untersuchten Wirtsverbindung Cucurbit[6]uril und Cyclohexylmethylamin.<sup>102</sup>

Es hat sich herausgestellt, dass im Gegensatz zu vergleichbaren Wirtmolekülen, die größere Einlassöffnungen besitzen, wie Cyclodextrinen<sup>103</sup> und Calixarenen,<sup>104</sup> eine deutlich langsamere Komplexierungskinetik auftritt. Zudem hat sich gezeigt, dass sich für den sterisch anspruchsvollsten Gast Cyclohexylmethylamin, der anfangs für zu groß gehalten wurde, um gebunden zu werden, mit  $K = 8.0 \times 10^1$  l/mol eine um

zwei bis drei Größenordnungen niedrigere Stabilitätskonstante gegenüber den Analogen Cyclopropylmethylamin ( $K = 1.5 \times 10^4$  l/mol), Cyclobutylmethylamin ( $K = 3.7 \times 10^5$  l/mol) und Cyclopentylmethylamin ( $K = 3.3 \times 10^5$  l/mol) ergibt. Aus derartigen Ergebnissen wurde gefolgert, dass sterische Ansprüche, im Fall einer konstriktiven Bindung, eine übergeordnete Rolle spielen. Dabei wirken sich geringfügige Änderungen in der Ein- und Austrittskinetik viel stärker aus, als die Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast. In Systemen mit geringer konstriktiver Bindungsenergie können demnach keine stabilen Komplexe erhalten werden.<sup>101b</sup>

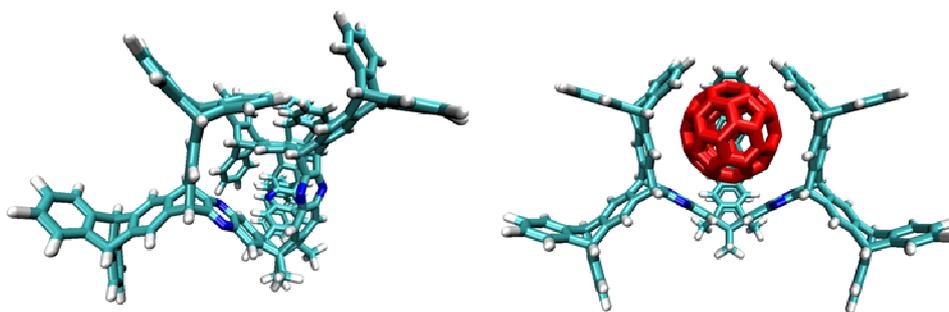
Gegenüber der Komplexbildung der Rezeptoren **3a** und **3b**, wobei der Eintritt der Gastverbindung in den Hohlraum jeweils barrierefrei möglich ist, würde sich die geringe konstriktive Bindungsenergie für Rezeptor **7** destabilisierend auswirken. Verglichen mit dem drastischen Abfall der Komplexbildungskonstanten von Cyclopentylmethylamin hin zu Cyclohexylmethylamin, ist der Unterschied zwischen den Rezeptoren **3a**, **3b** und **7** eher gering.

Die bereits erwähnte Möglichkeit zur Anbindung auf Oberflächen wurde in dieser Arbeit deshalb bewusst nicht erforscht, denn erst wenn die Bindungsverhältnisse geklärt sind, können aussagekräftige Untersuchungen zur Immobilisierung gemacht werden.

#### 4.1.1.5 Theoretische Erkenntnisse zu Rezeptor **7** und C<sub>60</sub>

Letztendlich sind die komplexen Verhältnisse der Wirt-Gast-Komplexierung von Rezeptor **7** und C<sub>60</sub> durch die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht zu klären. Unabhängige theoretische Analysen haben jedoch Aufschluss über die Verhältnisse in Lösung gegeben.<sup>105</sup> In dieser Veröffentlichung wurde die freie Enthalpie der Komplexbildung auf attraktive, repulsive und entropische Einflussgrößen untersucht und zusätzlich der Lösungsmittel-Einfluss betrachtet. Während die attraktiven Wechselwirkungen hauptsächlich von der Kontaktfläche zwischen Wirt und Gast abhängen, werden die repulsiven Kräfte von der Stabilität bzw. Flexibilität des Wirtmoleküls geprägt. Auf die Entropie wirken sich dagegen hauptsächlich translatorische Beschränkungen des Gastmoleküls aus. Im Falle eines flexiblen Wirtmoleküls ergeben sich allerdings zudem intramolekulare Freiheitsgrade, die durch die Aufnahme des Gastmoleküls aufgehoben werden.

Im ersten Schritt wurden molekülmechanische Simulationen (MOF-FF)<sup>106</sup> durchgeführt, um Aufschluss über die enthalpischen Wechselwirkungen zu erhalten. In Abbildung 31 ist die Struktur von Rezeptor **7** in der Gasphase dargestellt (vgl. Abbildung 15).



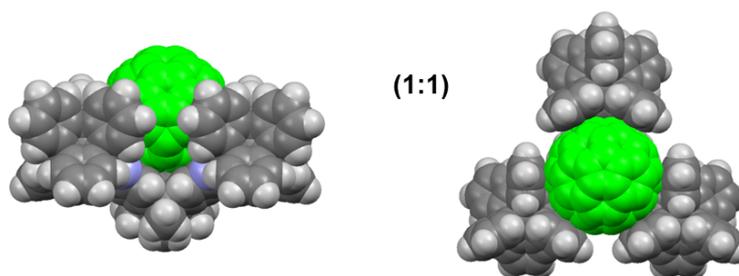
**Abbildung 31:** Molekülmechanische Simulation (MOF-FF) von Rezeptor **7** mit (rechts) und ohne (links)  $C_{60}$ .<sup>105</sup>

Unkomplexiert umgeht das Molekül (Konformer) die repulsive Abstoßung der „drei Arme“ am oberen Ende der Kavität durch die Aufhebung der  $C_{3v}$ -Symmetrie. Mittels „Deformation“ werden zudem intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen gestärkt, die zu einem weiteren Energiegewinn führen. Erst durch die Komplexierung von  $C_{60}$  wird die Symmetrie erzwungen.

In den weiteren Schritten wurde mittels moleküldynamischen Simulationen der Einfluss der Entropie auf die Komplexbildung ermittelt, um in Kombination mit einem expliziten Lösungsmittelmodell alle entropischen und enthalpischen Einflussgrößen zu untersuchen. Diese Vorgehensweise konnte die experimentellen Ergebnisse der Rezeptoren **3a**, **7** und **11** (vgl. folgenden Abschnitt) gut widerspiegeln. Schließlich ist zwar die Annahme, dass durch die Erhöhung der Kontaktfläche zwischen Wirt und Gast eine stärkere Komplexierung erreicht werden kann richtig, allerdings beschränkt auf starre Systeme. Die Struktur von Rezeptor **7** scheint dagegen sehr flexibel zu sein. Dadurch ergeben sich enthalpische und entropische Gegeneffekte, die sich letztendlich in der relativ niedrigen Komplexbildungskonstante ausdrücken. Des Weiteren wird durch die Flexibilität eine konstriktive Bindung ausgeschlossen.

### 4.1.2 Rezeptor 11

Als weiteren Vertreter für die Rezeptoren der 2. Generation wird im Folgenden Rezeptor **11** vorgestellt. Dieses Tribenzotriquinacen wurde durch Centrohexasindan-Einheiten modifiziert, und besitzt eine nochmals wesentlich verbesserte Passgenauigkeit, bezogen auf das Fullerenengerüst (Abbildung 32).



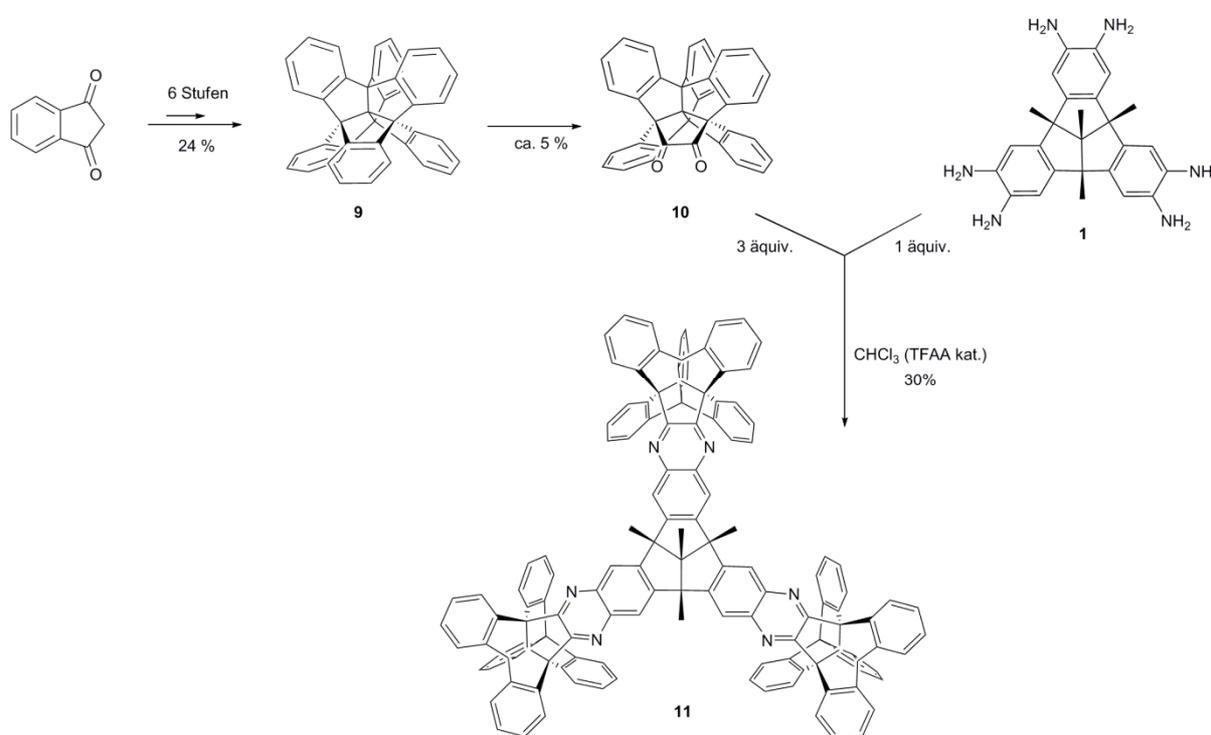
**Abbildung 32:** Graphische Darstellung der molekülmechanischen Simulation (MM<sup>+</sup>-Kraftfeld, Hyperchem V.7.5)<sup>19</sup> des 1:1-Komplexes von Rezeptor **11** mit C<sub>60</sub> (grün).

Im Gegensatz zu Rezeptor **7** kann das Gastmolekül barrierefrei in den Hohlraum ein- und austreten. Die „innere“ Oberfläche ist dabei nahezu optimal vergrößert, so dass höhere Stabilitätskonstanten mit C<sub>60</sub> zu erwarten und messbar sind.<sup>107</sup>

#### 4.1.2.1 Darstellung von Rezeptor 11

Wie im Folgenden dargestellt, gelingt die Synthese von Rezeptor **11** durch eine dreifache Kondensation von 13,14-Dioxo-13H,14H-4b,12b[1',2']:8b,14a[1'',2'']dibenzodibenzo[a,f]-benzo[2,3]pentaleno[1,6-cd]pentalen **10**<sup>108</sup> und Hexaamin **1** (Schema 3). Dion **10** wird in einer siebenstufigen Synthese aufgebaut.<sup>108,109</sup> Ausgehend von 1,3-Indandion liegt die Ausbeute über die ersten sechs Stufen bei 24%. Die Oxidation von 4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']Dibenzenodibenzo[a,f]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-cd]pentalen **9**<sup>109c</sup> zu Dion **10** stellt letztendlich die Limitierung dieser Syntheseroute dar, denn in diesem Schritt liegt die Ausbeute bei unter 5%. Dieser große Verlust an Ausgangsmaterial geht mit einem hohen Einsatz an finanziellen Mitteln einher. Ausgehend von 360 mg Edukt ergibt sich lediglich eine Ausbeute von etwa 15 mg an Dion **10**. Gleichzeitig wird 1.03 g RuCl<sub>3</sub> in 250 ml Tetrachlormethan verbraucht. Für diese Arbeit hat die Arbeitsgruppe Volkmer Centrohexasindan **9** als wichtige Zwischenstufe zur Verfügung gestellt.

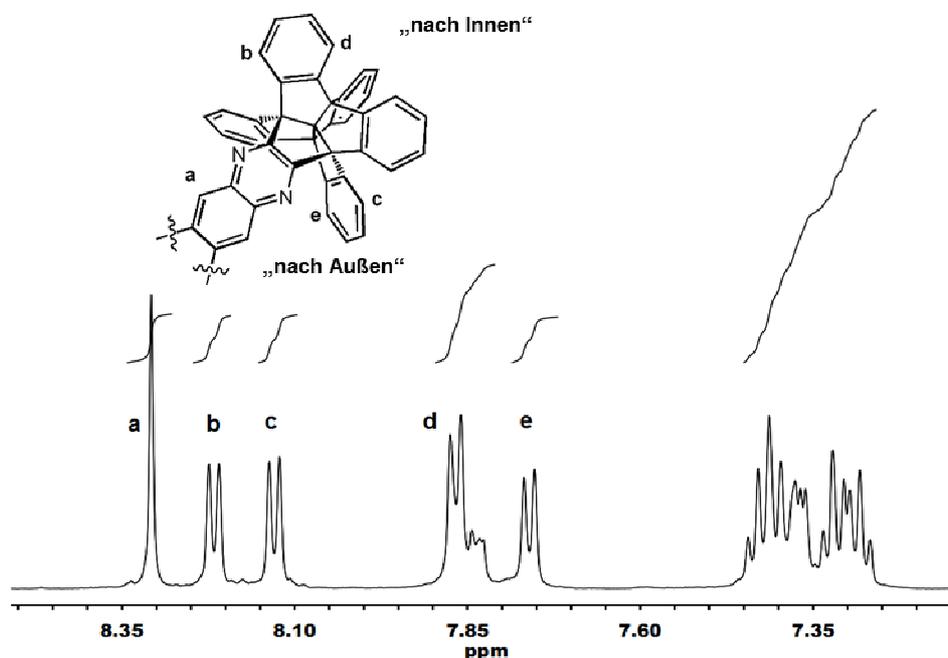
Die Reaktion zu Rezeptor **11** wird mit Trifluoressigsäure in einem Gemisch aus Chloroform und Ethanol (5:2) unter Argon katalysiert. Um das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben, wird dem System mittels Molekularsieb (4 Å) das entstehende Wasser entzogen. Die vollständige Umsetzung von Hexaamin **1** wird mittels Überschuss an Dion **10** erreicht (1:4). Nach 60 Stunden Reaktionszeit ist die Umsetzung abgeschlossen und Rezeptor **11** kann in 30% Ausbeute isoliert werden. Die relativ niedrige Ausbeute lässt sich auf die geringen Ansatzmengen und Verluste während der intensiven chromatographischen Aufarbeitung zurückführen.



**Schema 3:** Allgemeines Reaktionsschema der sauer katalysierten Kondensation von Hexaamin **1** mit drei Äquivalenten Dion **10** zu Rezeptor **11**.

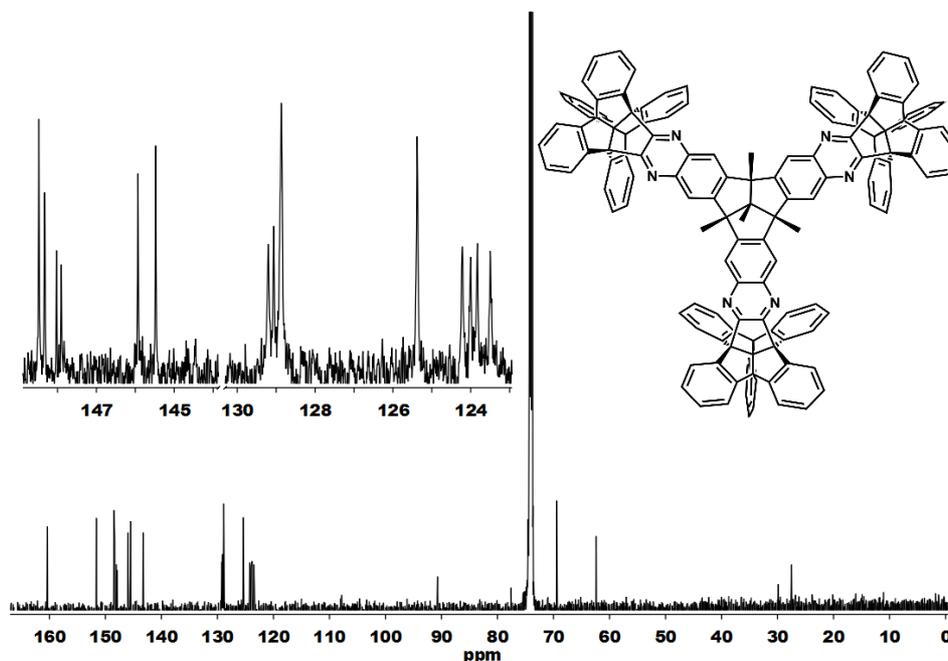
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 33) ist aufgrund der  $C_{3v}$  Symmetrie der Verbindung sehr linienarm. Die sechs Protonen der Quinoxalin-Fragmente (*a*) und die zwölf Methylenprotonen (neun in Benzylstellung und drei am zentralen Kohlenstoffatom) der Tribenzotriquinacen-Basis erzeugen in dieser Reihenfolge Singulets bei  $\delta = 8.30$ , 1.86, und 1.33 ppm. Zu den 24 *ortho*-Protonen (*b* - *e*), die in direkter Nachbarschaft von den Quinoxalin-Fragmenten liegen, können vier Dubletts bei  $\delta = 8.21$ , 8.12, 7.86 und 7.76 ppm zugeordnet werden. Dabei erfahren die zum Käfiginneren gerichteten Protonen (*b* und *d*), durch die räumliche Nähe zu ebenfalls nach Innen orientierten Arenen, eine Tieffeldverschiebung gegenüber den nach außen gerichteten

ten Protonen (*c* und *e*). Das Signal der sechs restlichen *ortho*-Protonen des orthogonal liegenden Rings (bezogen auf das Quinoxalin-Fragment) überlappt mit dem Dublett bei  $\delta = 8.86$  ppm. Die 30 *meta*-Protonen entsprechen dem Multipllett bei  $\delta = 7.44 - 7.26$  ppm.



**Abbildung 33:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des aromatischen Bereichs von Rezeptor **11** (TCE- $\text{d}_2$ , 500 MHz).

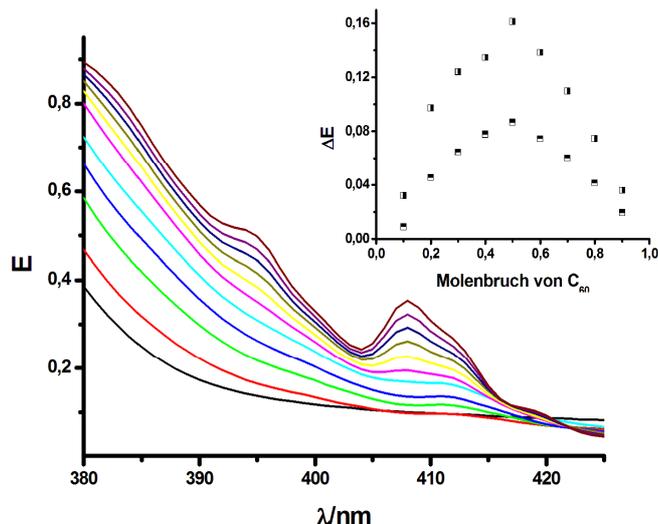
In Abbildung 34 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Rezeptor **11** dargestellt. Die hohe Symmetrie der Verbindung spiegelt sich erneut in einer Linienarmut wider. Den 114 aromatischen Kohlenstoffatomen entsprechen 17 und den 23 aliphatischen Kohlenstoffatomen können sechs Signale zugeordnet werden, wobei das Signal für die Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom des Tribenzotriquinacen-Fragments, analog den Rezeptoren **3a**, **3b** und **7**, nicht detektierbar ist. Im Speziellen zeigt sich für die Centrohexasindan-Fragmente, dass je größer der Abstand zwischen Kern und dem zentralen Kohlenstoffatom der Tribenzotriquinacen-Einheit ist, desto geringer ist der Unterschied in der magnetischen Umgebung der nach innen und der nach außen orientierten Arene. Während alle sechs unterschiedlichen quaternären Kohlenstoffatome (im Bereich von  $\delta = 149 - 145$  ppm) aufgespalten werden, ist das Spektrum für die zwölf weiter entfernten tertiären Kohlenstoffatome (im Bereich von  $\delta = 130 - 123$  ppm) sehr übersichtlich. Verglichen mit Dion **10** ist nur ein weiteres Signal zu erkennen. Die chemische Verschiebung der drei zentralen aliphatischen Kohlenstoffatome der Centrohexasindan-Fragmente beträgt  $\delta = 90.7$  ppm und ist mit dem zentralen Kohlenstoffatom von Centrohexasindan **9** ( $\delta = 95.0$  ppm;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) $^{109\text{c}}$  vergleichbar.



**Abbildung 34:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Rezeptor **11** ( $\text{TCE-d}_2$ , 125 MHz).

#### 4.1.2.2 Ermittlung der Stöchiometriekoeffizienten für Rezeptor **11** und $\text{C}_{60}$

In Abbildung 35 ist die Job-Plot-Messung zwischen Rezeptor **11** und Fulleren  $\text{C}_{60}$  dargestellt. Als Methode wurde die UV-Vis-Spektroskopie verwendet. Die Summe aus Wirt- und Gastkonzentration ist konstant bei  $1 \times 10^{-4}$  mol/l gehalten und die molare Zusammensetzung wurde kontinuierlich verändert. Da große Abweichungen bei der Auswertung zu genaueren Resultaten führen, wurden die Wellenlängen bei  $\lambda = 380$  und  $390$  nm verwendet. Die maximale Abweichung der Extinktion tritt bei  $x = 0.5$  auf. Daraus resultiert eine 1:1-Komplexbildung in Lösung. Wie erwartet schließt, wie für Rezeptor **7**, die kompakte Struktur des optimierten Rezeptors die Anlagerung eines zweiten Wirtmoleküls und damit eine 2:1-Komplexierung aus.

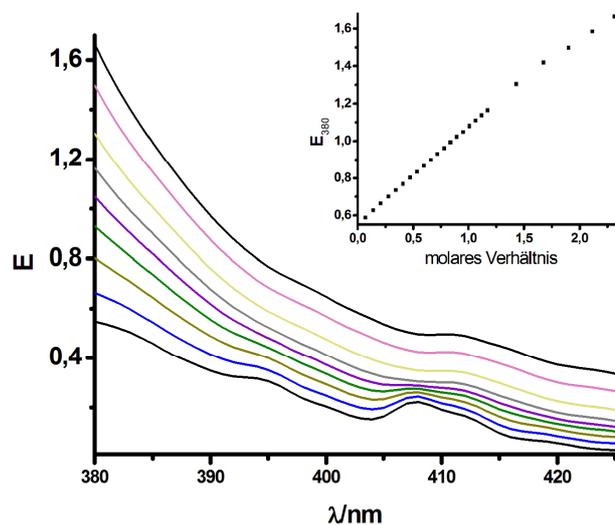


**Abbildung 35:** „Job Plot“ von Rezeptor **11** und Fulleren  $C_{60}$  in  $CHCl_3/CS_2$  (1:1) bei einer Konzentration von  $1 \times 10^{-4}$  mol/l. Von oben nach unten sinkt der Molenbruch von Fulleren  $C_{60}$  (1,0, 0,9, ... ,0,1, 0; Nebenbild: Die Abweichung der Extinktion ist bei  $\lambda = 380$  (längs) und  $390$  (quer) nm über den Molenbruch von  $C_{60}$  aufgetragen.

#### 4.1.2.3 Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten für Rezeptor **11** und $C_{60}$

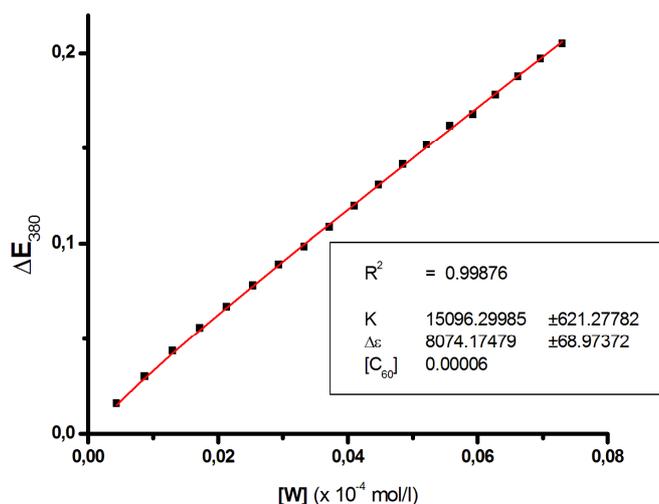
Bei der Zugabe einer konzentrierten Lösung von Rezeptor **11** (W) zu einer violetten Lösung von Fulleren  $C_{60}$  (G) tritt durch die Komplexbildung keine sichtbare Farbänderung auf. Betrachtet man die UV-Vis-Spektren im Verlauf der Titration (Abbildung 36), sind allerdings gravierende Abweichungen der Intensitäten zu erkennen. Diese beruhen auf den  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem sphärischen  $\pi$ -System von Fulleren  $C_{60}$  mit den aromatischen  $\pi$ -Orbitalen des Wirt-Moleküls. Während die Intensität der Bande bei  $\lambda = 408$  nm leicht abnimmt, steigt sie zwischen  $\lambda = 380 - 395$  nm erheblich und in den Bereichen um  $\lambda = 402$  und  $415$  nm gering an. Dies spricht für das Entstehen von zusätzlichen Spezies, die im UV-Bereich aktiv sind. Bei dieser Messreihe wurden Datenpunkte bis zu einem molaren Verhältnis von 2,5 aufgenommen, um einen weiten Bereich der Komplexbildung zu untersuchen. Im Nebenbild ist die Extinktion bei  $\lambda = 380$  ppm über das molare Verhältnis aufgetragen. Diese Auftragung entspricht der „mole ratio“-Methode<sup>31</sup> zur Bestimmung der Stöchiometrie des untersuchten Systems. Dabei treten Diskontinuitäten oder abrupte Änderungen in der Steigung auf, die Aufschluss über die Zusammensetzung geben. Für Rezeptor **11** und Fulleren  $C_{60}$  tritt eine deutliche Änderung für das äquimolare Verhältnis auf. Die-

se Beobachtung verifiziert das Ergebnis einer 1:1 Komplexierung, welches die Job-Plot-Messung bereits ergeben hat.



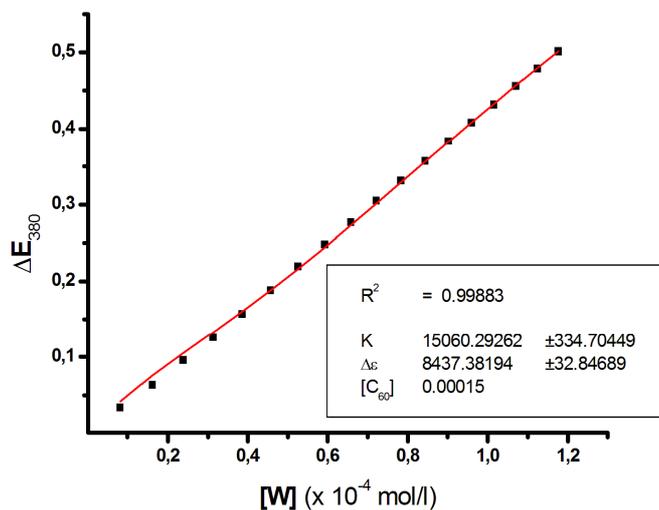
**Abbildung 36:** UV-VIS-Spektren von Fullerene  $C_{60}$  ( $6.2 \times 10^{-5}$  mol/l) in Gegenwart von Rezeptor **11** in  $CHCl_3/CS_2$  (1:1). Konzentrationen von Rezeptor **11** für die Spektren (von unten nach oben) 0,3,7,11,15,19,24,34 und 44 der Titration: 1.29, 2.93, 4.47, 5.92, 7.29, 8.91,11.82 und 14.4  $\times 10^{-5}$  mol/l; Nebenbild: Extinktion bei  $\lambda = 380$  nm über das molare Verhältnis während der gesamten Titration.

In Abbildung 37 ist das Ergebnis der 1. Titration dargestellt. Die Abweichung der Extinktion  $\Delta E_{380}$  ist über die Konzentration von Rezeptor **11** aufgetragen. Mittels nichtlinearer Kurvenregression werden die Variablen von Gl. 17 angenähert. Der lineare Bereich wird bereits für ein molares Verhältnis größer als 1.25 verlassen. Demnach wurden für die Auswertung nur die Daten bis zu dieser Zusammensetzung verwendet.

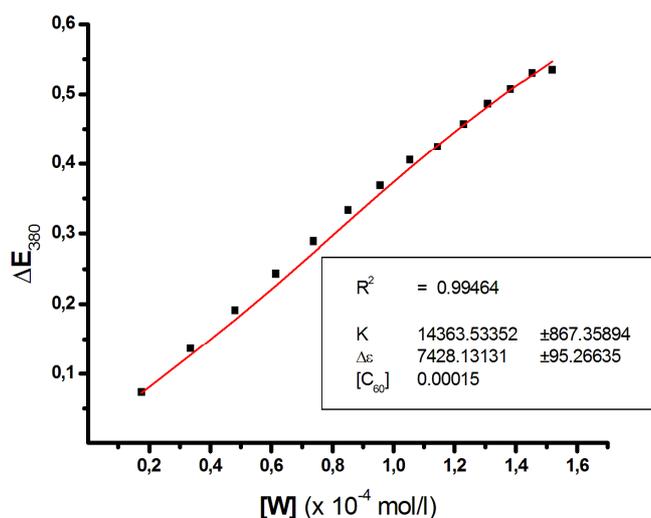


**Abbildung 37:** Nichtlineare Kurvenregression für die 1. Titration von Fulleren  $C_{60}$  ( $0.62 \times 10^{-4}$  mol/l) mit Rezeptor 11.

Um die Reproduzierbarkeit zu zeigen und um die Mittelwerte berechnen zu können, wurden zwei weitere Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der 2. und 3. Titration sind in Abbildung 38 und Abbildung 39 dargestellt.



**Abbildung 38:** Nichtlineare Kurvenregression für die 2. Titration von Fulleren  $C_{60}$  ( $1.5 \times 10^{-4}$  mol/l) mit Rezeptor 11.



**Abbildung 39:** Nichtlineare Kurvenregression für die 3. Titration von Fulleren  $C_{60}$  ( $8 \times 10^{-5}$  mol/l) mit Rezeptor **11**.

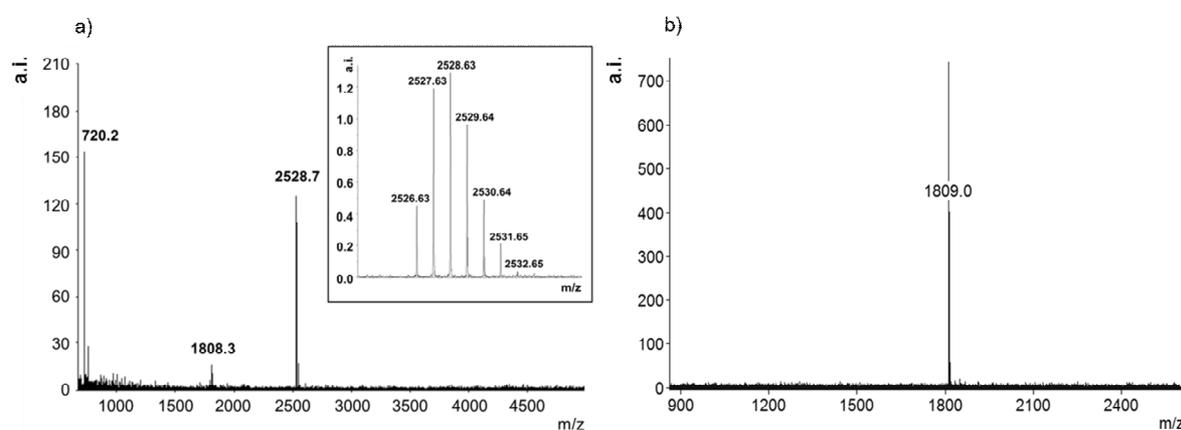
In Tabelle 3 sind zusammenfassend die ermittelten Werte und die daraus resultierenden Mittelwerte und Fehler aufgeführt.

**Tabelle 3:** Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenregression für die Titrations von Fulleren  $C_{60}$  mit Rezeptor **11**.

Titration	$K$ (l/mol)	$\Delta\epsilon$ (WG) (l/mol·cm)
1	15096	8074
2	15060	8437
3	14363	7428
<b>Mittelwert</b>	<b>14550</b>	<b>7979</b>
<b>Fehler</b>	<b>867</b>	<b>511</b>
		<b><math>\epsilon_{380}</math> (WG) 16732</b>

Die angepasste Funktion entspricht in hohem Maß den experimentellen Messwerten und liefert nachvollziehbare Werte für die Komplexbildungskonstante  $K$  und den Extinktionskoeffizienten des gebildeten Wirt-Gast-Komplexes, der aus  $\Delta\epsilon_{380}$  (WG) und Gl. 14 ermittelt werden kann. Die Komplexbildungskonstante  $K$  des 1:1-Komplexes liegt bei  $14550 \pm 867$  l/mol. Dieser relativ hohe Wert zeigt, dass der gewünschte Effekt, nämlich durch eine optimierte Passform die Affinität mit  $C_{60}$  zu verstärken, erzielt wurde.  $C_{60}$  kann dabei, wie im Fall der Rezeptoren **3a** und **3b**, barrierefrei in den Hohlraum ein- und austreten und besitzt zudem eine vergrößerte innere Oberfläche.

Im Vergleich mit Rezeptor **3b** ist  $K_1$  dreimal und mit Rezeptor **3a** sogar fünfmal so groß. Bei diesem Vergleich muss erneut die Lösungsmittelabhängigkeit berücksichtigt werden.<sup>30</sup> Nachdem die Komplexbildung von Rezeptor **3b** in Toluol bestimmt wurde, kann nur Rezeptor **3a**, der ebenfalls in  $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$  (1:1) untersucht wurde, direkt verglichen werden. Ein zusätzlicher Hinweis auf die Vertrauenswürdigkeit der Ergebnisse liefert der Vergleich der Extinktionskoeffizienten, denn mit  $\epsilon_{380}(\text{WG}) = 16732 \pm 511 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  für den 1:1-Komplex liegt dieser im Bereich von Rezeptor **11** ( $\epsilon_{380}(\text{W}) = 4155 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ ) und  $\text{C}_{60}$  ( $\epsilon_{380}(\text{G}) = 8752 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ ) bei der beobachteten Wellenlänge. Das Massenspektrum von einem Gemisch aus Rezeptor **11** und Fulleren  $\text{C}_{60}$  (1:1) bestätigt zudem die Existenz des 1:1-Komplexes in der Gasphase (Abbildung 40).



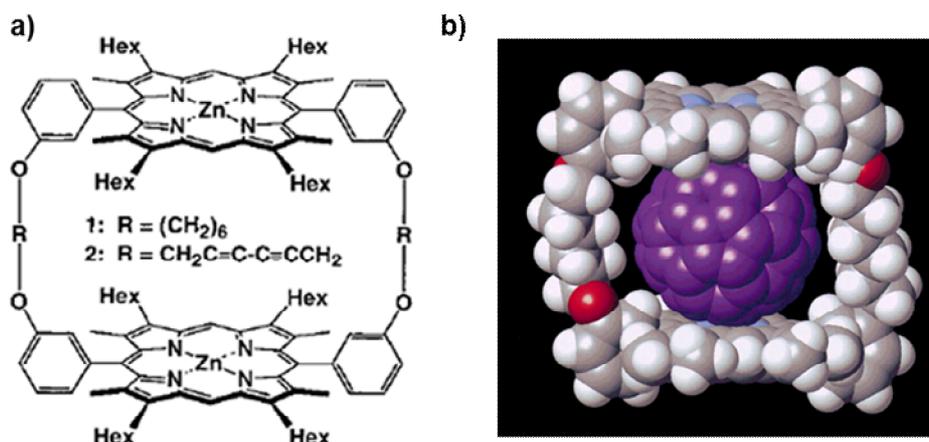
**Abbildung 40:** a) Massenspektrum (MALDI-TOF) von einem Komplex aus Rezeptor **11** und  $\text{C}_{60}$ ; Fenster: hochauflöstes Isotopenspektrum des Komplexes ( $\text{C}_{197}\text{H}_{78}\text{N}_6$ )  $m/z = 2529$  [Rezeptor **11**  $\subset \text{C}_{60} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>; b) Massenspektrum (MALDI-TOF) von Rezeptor **11** ohne  $\text{C}_{60}$ .

Das Signal des 1:1-Fragments [Rezeptor **11**  $\subset \text{C}_{60} + \text{H}$ ]<sup>+</sup> ( $\text{C}_{197}\text{H}_{78}\text{N}_6$ )  $m/z = 2528.7$  (kalkuliert  $m/z = 2528.7$ ) zeigt dabei eine hohe Intensität, während keine weiteren Signale, die auf die Existenz weiterer Spezies (z.B. 2:1-Komplex) schließen lassen, zu beobachten sind. Zum Vergleich ist in Abbildung 40 zusätzlich das Massenspektrum von Rezeptor **11** ohne  $\text{C}_{60}$  abgebildet.

#### 4.1.3 Vergleich mit literaturbekannten Strukturen

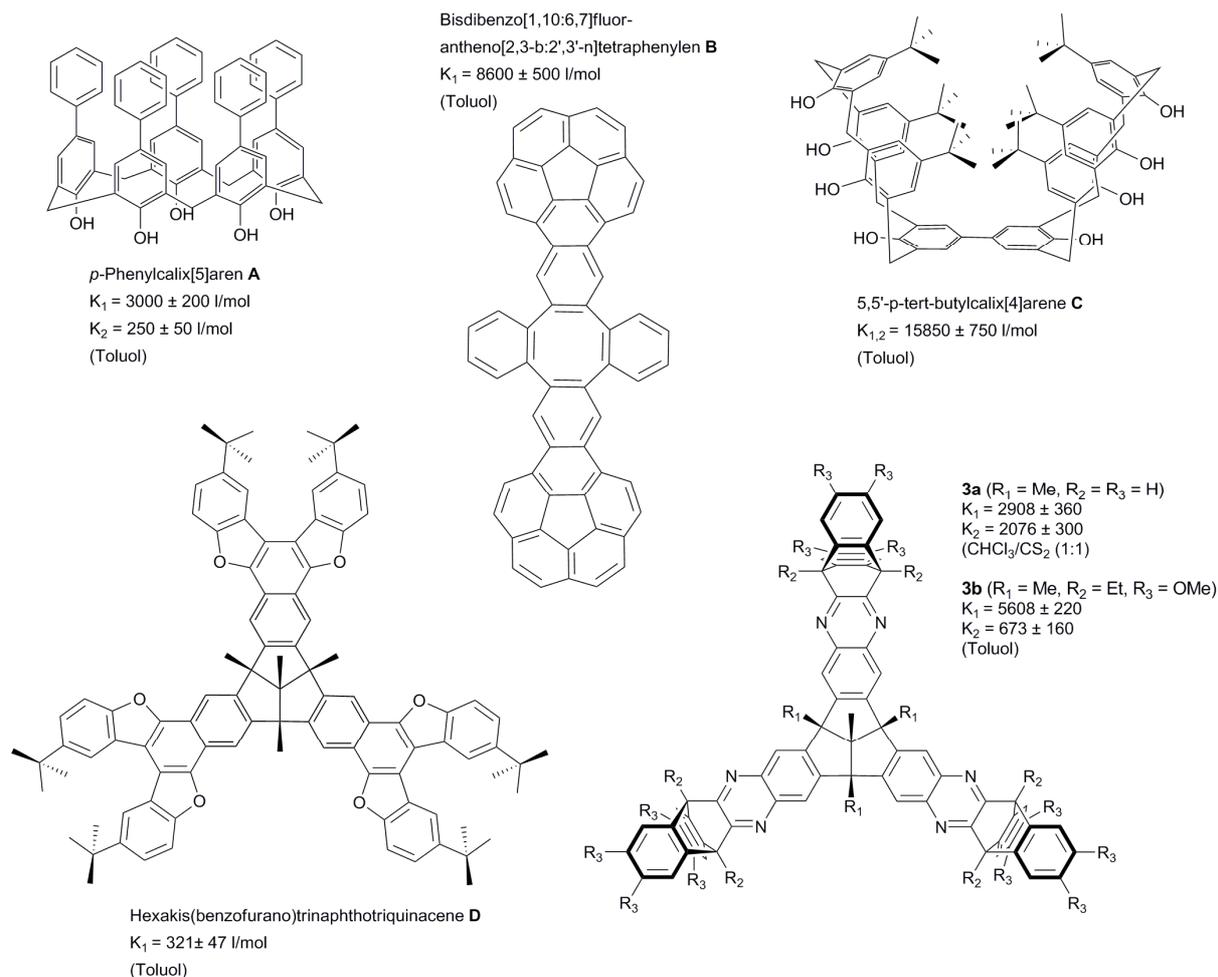
Die stärksten  $\text{C}_{60}$ -Komplexbildungen werden mittels Metalloporphyrinen<sup>110</sup> aufgrund starker  $\text{C}_{60}/\text{Metall } \pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen erreicht. Von dieser Verbindungsklasse

hält das cyclische „face to face“ Porphyrin-Dimer (Abbildung 41) mit  $K_{1,2} = 670000$  l/mol den bisherigen Rekord für die Komplexbildungskonstante mit  $C_{60}$ .



**Abbildung 41:** Graphische Darstellung des von Yamaguchi<sup>110</sup> untersuchten a) Metalloporphyrins und b) des 2:1-Komplexes mit  $C_{60}$ .

Hierbei spielen jedoch Van-der-Waals-Wechselwirkungen nur eine untergeordnete Rolle, so dass sie mit unseren Wirtsystemen nicht direkt vergleichbar sind. In Abbildung 42 sind einige Vertreter der wichtigsten Wirtmolekül-Klassen aufgeführt, die zur Komplexierung von  $C_{60}$  verwendet wurden und dabei ausschließlich auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen beruhen. Darin enthalten sind Calix[5]aren **A**,<sup>111</sup> Biscorannulen **B**<sup>112</sup>, Bis-calix[4]aren **C**<sup>113</sup>, Tribenzotriquinacen **D**<sup>114</sup> und die Rezeptoren **3a** und **3b**. Die Komplexstöchiometrien variieren zwischen 1:1 und 2:1 und die Werte für die Komplexstabilitätskonstanten liegen zwischen  $3 \times 10^2$  und  $1.6 \times 10^4$  l/mol. Aus diesen unterschiedlichen Ergebnissen geht klar hervor, dass das Bestreben nach einer 2:1-Komplexbildung nur durch ein optimiertes Moleküldesign, wie für die Rezeptoren **7** und **11** gezeigt, verhindert werden kann. Allerdings zeigt sich auch, dass die Komplexstabilitäten, für ähnliche bzw. derselben Klasse angehörende Wirtmoleküle, um Größenordnungen variieren können.



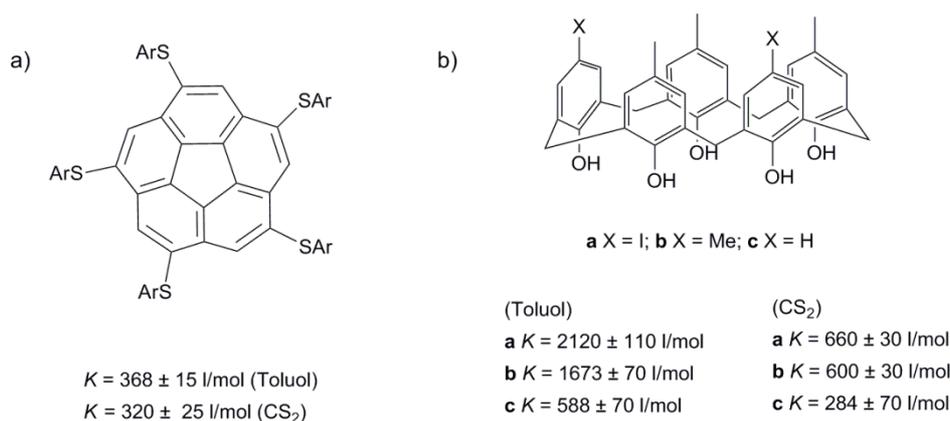
**Abbildung 42:** Zusammenstellung einiger vergleichbarer Wirtmoleküle, die starke Van-der-Waals-Komplexe mit  $\text{C}_{60}$  bilden. Zusätzlich sind die individuellen Komplexbildungskonstanten angegeben.

Verglichen mit diesen Vertretern liegt der sehr hohe Wert für Rezeptor **11** ( $K_1 = 1.5 \times 10^4$  l/mol) an der oberen Grenze und ist gleichzeitig der Höchste für die Klasse der Tribenzotriquinacene. Die Konstante ist, wie bereits erwähnt, dreimal größer als die von Rezeptor **3b** ( $K_1 = 5.6 \times 10^3$  l/mol) und fünfmal höher als die für Rezeptor **3a** ( $K_1 = 2.9 \times 10^3$  l/mol). Sie liegt ebenfalls dreimal höher als die von Calix[5]aren **A** ( $K_1 = 3.0 \times 10^3$  l/mol) und fast 50-mal höher als die von Tribenzotriquinacenen **D** ( $K_1 = 3.2 \times 10^2$  l/mol). *Bis*-corannulen **B**, das auf Grund seiner optimal positionierten Corannulen-Einheiten eine sehr starke konkav-konvex  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung mit  $\text{C}_{60}$  aufbauen kann, besitzt mit dem Wert von  $K_1 = 8.6 \times 10^3$  l/mol dennoch nicht die Stabilität von Rezeptor **11**. Den Rekord für die höchste Konstante, basierend auf reinen Van-der-Waals-Wechselwirkungen und „starrem“ Grundkörper, hält derzeit knapp *Bis*-calix[4]aren **C** mit  $K_1 = 1.6 \times 10^4$  l/mol. Bei diesem System wird das Wirtmolekül al-

lerdings beinahe ganz umschlossen und wäre für weitere Aufgaben (z.B. als Gelenk) nicht mehr einsetzbar.

Während Rezeptor **11** Werte der höchsten Konstanten erreicht, liegt Rezeptor **7** dagegen an der unteren Grenze mit  $K_1 = 2.7 \times 10^2$  l/mol. Dieser Wert ist mit dem von Tribenzotriquinacen **D** vergleichbar, wobei in diesem Fall die Komplexstabilität ohne optimierte Kugelform erreicht wurde.

Wie in den vorigen Abschnitten beschrieben, können spezifische Lösungsmittelleffekte einen großen Einfluss auf absolute Werte der Assoziationskonstanten ausüben.<sup>30</sup> Deshalb wurden in dieser Arbeit alle Untersuchungen zur Ermittlung der Komplexbildungskonstante in einem Lösungsmittelgemisch aus  $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$  (1:1) durchgeführt. Dadurch sind die Ergebnisse miteinander vergleichbar, während die Systeme aus Abbildung 42 hauptsächlich in Toluol untersucht wurden und somit letztendlich nicht direkt kompatibel sind. Das bedeutet allerdings nur, dass die absoluten Werte nicht unmittelbar gegenüber gestellt werden können. Abschätzungen, über die Größenordnung der Konstanten, und die Bewertung von Trends sind in den meisten Fällen allerdings legitim. Es konnte gezeigt werden, dass von Kohlenstoffdisulfid hin zu Toluol gleiche bis größere Werte für die Komplexbildungskonstanten zu erwarten sind (Abbildung 43).



**Abbildung 43:** Graphische Darstellungen und die jeweiligen 1:1-Komplexbildungskonstanten mit  $\text{C}_{60}$  des a) von Scott<sup>115</sup> untersuchten 1,3,5,7,9-Pentakis(2-naphthylthio)corannulens und b) der von Fukazawa<sup>116</sup> untersuchten Calix[5]aren-Systeme.

Die Arbeiten von Scott<sup>115</sup> an Corannulenen haben in diesem Zusammenhang keine großen Unterschiede ergeben. So entspricht die Komplexbildungskonstante des untersuchten Corannulens in Toluol (368 l/mol) in etwa dem Wert der Messungen in

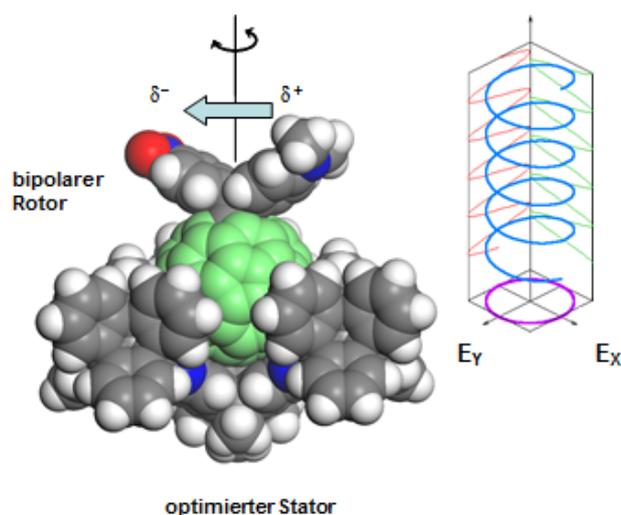
reinem CS<sub>2</sub> (320 l/mol). Für die drei von Fukazawa<sup>116</sup> erforschten Calix[5]arene sind dagegen erhebliche Abweichungen zu erkennen. Wie in Abbildung 43 verdeutlicht, zeigen die Werte der Komplexbildungskonstanten eine Vergrößerung um den Faktor zwei bis drei von CS<sub>2</sub> im Vergleich zu Toluol. Dagegen wirkt sich die Substitution der Methylgruppe durch den stärkeren Elektronenpaarondonor Iod lediglich um den Faktor 1,1 bis 1,3 aus.

Deshalb ist anzunehmen, dass die in dieser Arbeit ermittelten Konstanten in Toluol ebenfalls ähnliche bzw. sogar noch größere Werte ergeben würden. Allerdings müsste dazu ebenfalls noch geklärt werden, in wie weit die Daten für reines Kohlenstoffdisulfid mit dem von uns verwendeten System CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1) korrelieren.

## **4.2 Untersuchungen zur Komplexbildung zwischen Rezeptor 3a und funktionalisierten Fullerenen**

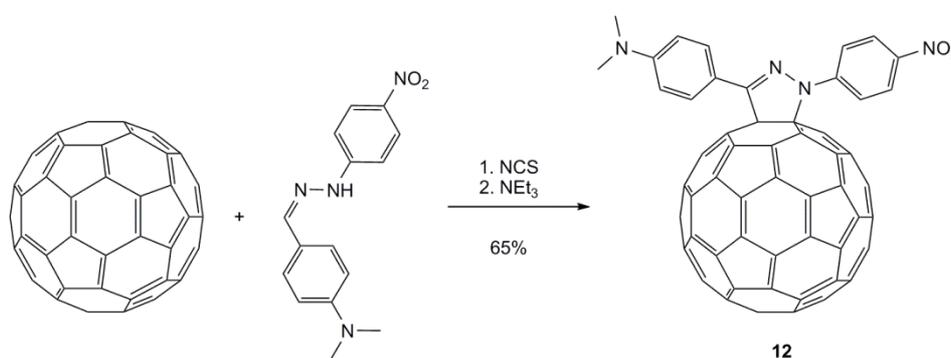
### **4.2.1 Voruntersuchungen zu Nanomotoren**

Tribenzotriquinacene haben ein weitgehend starres Molekül-Grundgerüst, daher sollten sie sich ideal zum Aufbau statischer, d.h. nicht beweglicher Komponenten (= Statoren) in einer Nanomaschine eignen. Der konkave Hohlraum besitzt zudem eine sehr gute Passform für rotierende Bauelemente (= Rotoren) auf Basis von C<sub>60</sub>-Bauelementen. Die hohe Passgenauigkeit zwischen C<sub>60</sub>-Fullerenen und konkaven Tribenzotriquinacen-Rezeptoren könnte genutzt werden, um einen einfachen, durch elektrostatische Wechselfelder betriebenen Nanomotor zu realisieren. Als Rotor könnte ein substituiertes Fulleren verwendet werden, das eine starre Molekülgruppe mit einem starken (statisches) Dipolmoment aufweist (Abbildung 44). Durch Einstrahlung zirkular polarisierter elektromagnetischer Strahlung parallel zur Ausrichtung der Rotationsachse sollte sich eine Rotationsbewegung des Rotors induzieren lassen, die der kreisförmigen Bewegung des elektrischen Feldvektors folgt. Wegen der niedrigen Energiebarriere für die Anregung verschiedener Rotationszustände in einem Molekül, wäre zirkular polarisierte Mikrowellenstrahlung am besten geeignet.



**Abbildung 44:** Strategie zum Aufbau eines Nanomotors (schematisch): Komplex aus einem bipolaren Fulleren-Rotor und einem Tribenzotriquinacen-Stator der 2. Generation (Rezeptor **11**,  $MM^+$ -Kraftfeld, Hyperchem V.7.5<sup>20</sup>). Der Stator müsste auf der Substratoberfläche fest verankert sein, während der bipolare Rotor dem elektrischen Feldvektor der zirkular polarisierten elektromagnetischen Strahlung folgt.

Da diese Arbeit als Vorstudie dient, die die Grundlagen zur Realisierung eines durch elektrische Wechselfelder betriebenen Nanomotors in einem zukünftigen Forschungsprojekt legen soll, wird Rezeptor **3a** statt **11** als Stator verwendet. Als bipolarer Rotor wurde in dieser Arbeit das von Langa et al. beschriebene 1'-(4-Nitrophenyl)-3'-(4-N,N-dimethylaminophenyl)-pyrazolino[4',5':1,2][60]fulleren **12** verwendet (siehe Schema 4).<sup>117</sup>



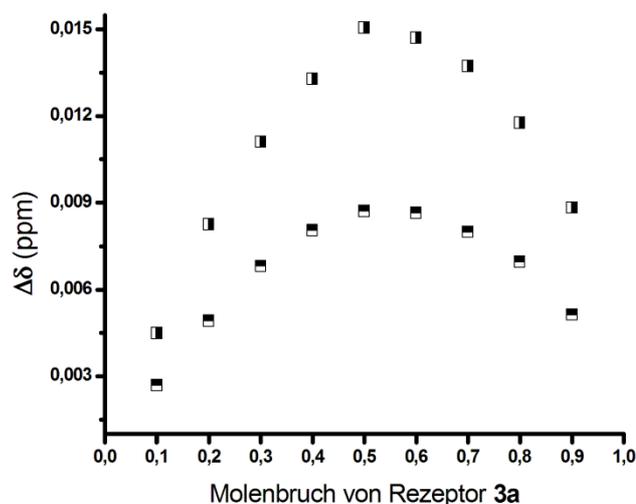
**Schema 4:** Reaktionsschema der 1,3-dipolaren Cycloaddition zu Dipol **12**.<sup>117</sup>

Es wäre auch grundsätzlich denkbar, die zum Antrieb benötigten elektrischen Wechselfelder durch eine ringförmige Anordnung von nanoskaligen Elektroden zu realisieren. Aufgrund der raschen technologischen Entwicklung von Instrumenten, die eine gezielte Oberflächenstrukturierung im nm-Maßstab ermöglichen, sollte die Integration

molekularer Maschinen in nanostrukturierte Oberflächen in den kommenden Jahren technisch realisiert werden können.

#### 4.2.1.1 Ermittlung der Stöchiometriekoeffizienten für Rezeptor **3a** und Dipol **12**

Zur Auswertung wurde die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verwendet. Die Abweichungen, die durch die Komplexbildung zwischen Rezeptor **3a** und Dipol **12** resultieren, sind in den dazugehörigen UV-Vis-Spektren zu gering, um aussagekräftige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. In Abbildung 45 sind die jeweiligen Job-Plot-Messungen dargestellt. Signifikante Abweichung der chemischen Verschiebung sind für die Signale der *endo*-positionierten aromatischen *meta*-Protonen und der Protonen der Quinoxalin-Fragmente bei  $\delta = 6.99 - 6.98$  und  $7.9$  ppm zu erkennen und auswertbar.

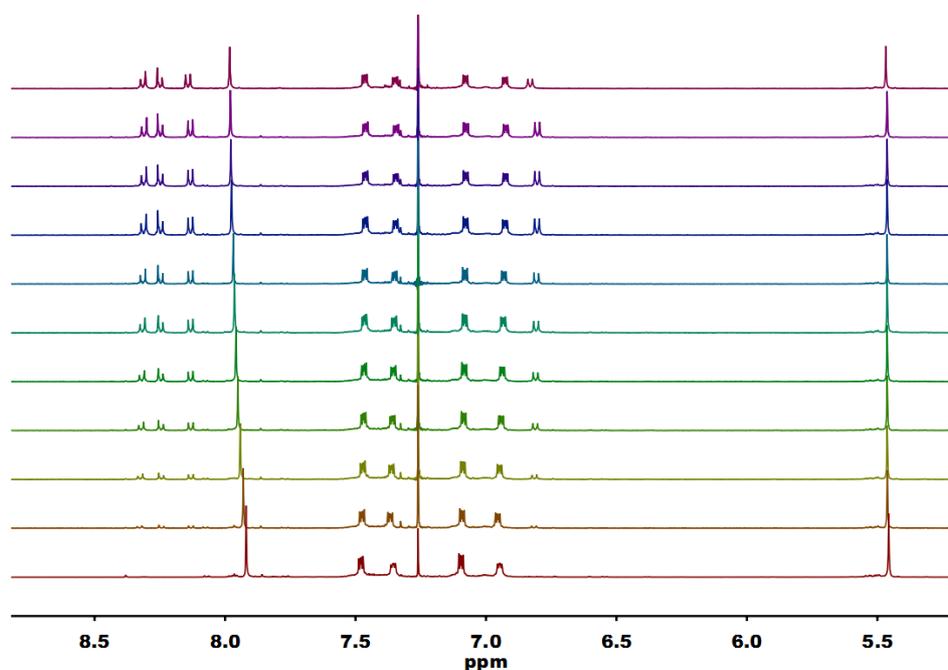


**Abbildung 45:** „Job Plot“ von Rezeptor **3a** und Dipol **12** in  $\text{CDCl}_3\text{-}d_1/\text{CS}_2$  (1:1) bei einer Konzentration von  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l. Die Änderung der chemischen Verschiebung bei  $\delta = 6.99 - 6.98$  (quer) und  $7.9$  (längs) ppm sind über den Molenbruch von Rezeptor **3a** aufgetragen.

Die maximale Abweichung tritt für beide Signale bei  $x = 0.5$  auf. Daraus resultiert die erwartete 1:1 Komplexbildung in Lösung. Durch die Cycloaddition an Fulleren  $\text{C}_{60}$  verhindern die substituierten Aromaten der Pyrazol-Gruppe die Anlagerung eines zweiten Wirtmoleküls und somit die Bildung eines 2:1-Komplexes. Die Phenylringe sind allerdings nicht zu sperrig, um die Komplexbildung zu verhindern.

4.2.1.2 Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten für Rezeptor **3a** und Dipol **12**

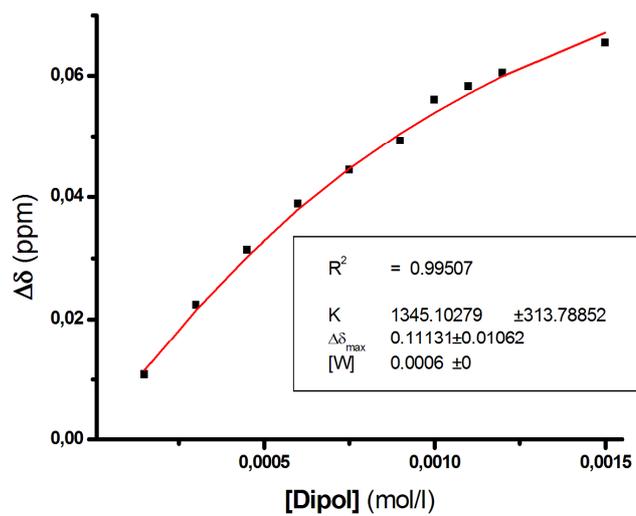
In Abbildung 46 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für die erste Titration von Rezeptor **3a** (W) mit Dipol **12** (G) übereinander dargestellt. Die Spektren sind mit steigender Konzentration an Dipol **12** von unten nach oben aufgelistet. Es wird deutlich, dass die Bildung des Wirt-Gast-Komplexes speziell Auswirkungen auf zwei Signale im Spektrum bewirkt. Für die folgenden Berechnungen liefern erneut die *endo*-positionierten aromatischen *meta*-Protonen und die Protonen der Quinoxalin-Fragmente bei  $\delta = 6.99 - 6.98$  und  $7.9$  ppm ausreichend große Abweichung der chemischen Verschiebung. Für die Protonen der *endo*-positionierten *ortho*-Protonen, der Brückenkopfprotonen und der Protonen von Dipol **12** ist dagegen nur eine vernachlässigbare Verschiebung zu beobachten.



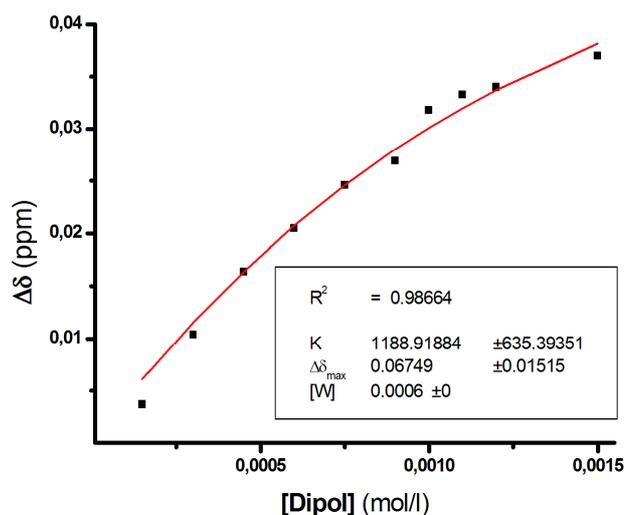
**Abbildung 46:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des aromatischen Bereichs der 1. Titration von Rezeptor **3a** ( $6.8 \times 10^{-4}$  mol/l) mit Dipol **12** in  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1/\text{CS}_2$  (1:1). Von unten beginnend mit [Dipol] ( $0, 1.5, 3, 4.5, \dots, 15 \times 10^{-4}$  mol/l).

In Anwesenheit der Gastmoleküle erfährt das Singulett bei  $\delta = 7.9$  ppm eine Tieffeldverschiebung (vgl. Rezeptor **7**), während das Multiplett bei  $\delta = 6.99 - 6.98$  ppm hochfeldverschoben wird. Die Ursache für diese Hochfeldverschiebung liegt am Anisotropie-Effekt der Phenylringe des Gastmoleküls. Die exponiert gelegenen *meta*-Protonen werden durch die räumliche Nähe zu den diamagnetischen Ringströmen abgeschirmt.<sup>34</sup>

Die Zusammensetzungen der einzelnen Lösungen und die damit verbundenen molaren Zusammenhänge sind im Experimentellen Teil aufgelistet. In Abbildung 47 und Abbildung 48 sind die nichtlinearen Kurvenregressionen für das 1. Titrationsexperiment dargestellt. Die Änderung der chemischen Verschiebung ist über der Konzentration von Dipol **12** aufgetragen.

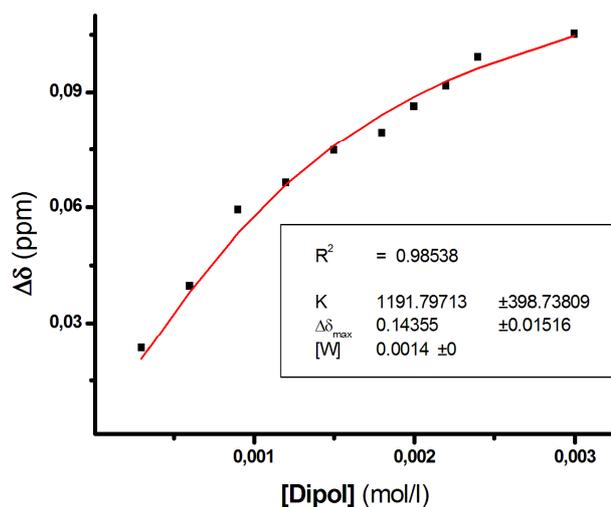


**Abbildung 47:** Nichtlineare Kurvenregression für die 1. Titration von Rezeptor **3a** ( $0,68 \times 10^{-3}$  mol/l) mit Dipol **12** in  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1/\text{CS}_2$  (1:1) für das Singulett bei  $\delta = 7.9$  ppm.

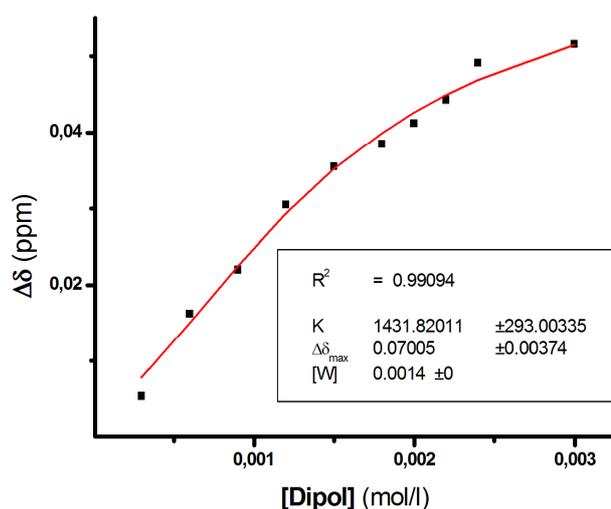


**Abbildung 48:** Nichtlineare Kurvenregression für die 1. Titration von Rezeptor **3a** ( $0,68 \times 10^{-3}$  mol/l) mit Dipol **12** in  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1/\text{CS}_2$  (1:1) für das Multipllett zwischen  $\delta = 6.99 - 6.98$  ppm.

Da sich pro Titrationsreihe zwei auswertbare Datensätze ergeben, wurde um die Reproduzierbarkeit zu zeigen und um die Mittelwerte berechnen zu können, nur eine weitere Messung durchgeführt. Die Ergebnisse der 2. Titration sind in Abbildung 49 und Abbildung 50 dargestellt.



**Abbildung 49:** Nichtlineare Kurvenregression für die 2. Titration von Rezeptor **3a** ( $1.4 \times 10^{-3}$  mol/l) mit Dipol **12** in  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1/\text{CS}_2$  (1:1) für das Singulett bei  $\delta = 7.9$  ppm.



**Abbildung 50:** Nichtlineare Kurvenregression für die 2. Titration von Rezeptor **3a** ( $1.4 \times 10^{-3}$  mol/l) mit Dipol **12** in  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1/\text{CS}_2$  (1:1) für das Multipllett zwischen  $\delta = 6.99 - 6.98$  ppm.

In Tabelle 4 sind zusammenfassend die ermittelten Ergebnisse und die daraus resultierenden Mittelwerte und Fehler aufgeführt.

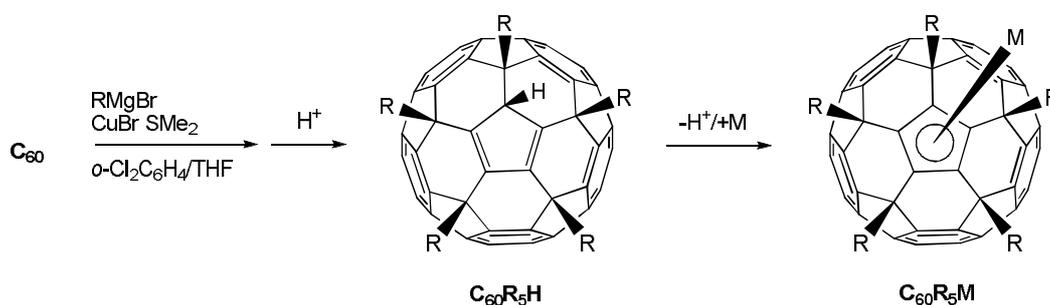
**Tabelle 4:** Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenregression für die Titrations von Rezeptor **3a** mit Dipol **12**.

Titration	$K$ (l/mol)	$\Delta\delta_{\text{WG}}$ (ppm)
<b>1 (s)</b>	1345	0.11
<b>2 (s)</b>	1191	0.14
<b>1 (m)</b>	1188	0,067
<b>2 (m)</b>	1431	0.07
<b>Mittelwert</b>	<b>1288</b>	<b>0.125 (s)/0.068 (m)</b>
<b>Fehler</b>	<b>635</b>	<b>0.015</b>
		<b><math>\delta_{\text{WG}} = 8.07</math> (s)</b> <b><math>\delta_{\text{WG}} = 6.92 - 6.91</math> (m)</b>

Die angepasste Funktion entspricht mit relativ großer Genauigkeit den experimentellen Messwerten und liefert nachvollziehbare Werte für die Komplexbildungskonstante  $K$  und die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{WG}}$  des gebildeten Wirt-Gast-Komplexes, die jeweils für die Signale aus  $\Delta\delta_{\text{WG}}$  ermittelt werden kann. Die Komplexbildungskonstante  $K$  des 1:1-Komplexes liegt bei  $1288 \pm 635$  l/mol. Dieser Wert liegt damit um das 2.2-fache niedriger als das Ergebnis für die 1:1-Komplexbildung von Rezeptor **3a** mit  $\text{C}_{60}$ . Dafür sind mehrere Gründe verantwortlich. Die Addition an Fullerene verursacht eine Verzerrung des Kohlenstoff-Gerüsts und dadurch ist die optimale Passform an den Rezeptor nicht mehr gegeben. Allerdings bleiben derartige geometrische Veränderungen meist am Ort der Reaktion lokalisiert<sup>118</sup> und spielen für die Komplexierung nur eine untergeordnete Rolle. Schwerwiegender wirkt sich der räumliche Anspruch des Gastmoleküls aus. Durch die Substitution wird zwar auf der einen Seite die Bildung eines 2:1-Komplexes verhindert, auf der anderen Seite wird allerdings die freie Annäherung an den Rezeptor-Hohlraum erschwert. Die Konstante ist dennoch sehr hoch und zeigt, dass neben  $\text{C}_{60}$  auch funktionalisierte Fullerene hohe Komplexstabilitätskonstanten mit Tribenzotriquinacenen ergeben können.

### 4.2.2 Voruntersuchungen zu Nanoratschen

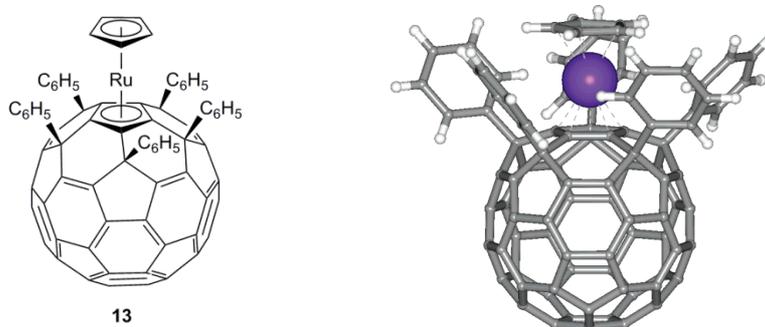
Komplexe aus Rotoren und Statoren sollten fundamentale Funktionen ausführen können, wie z.B. die einer Ratsche. Ratschen werden im Maschinenbau eingesetzt, um eine Bewegung in eine bestimmte Richtung zu lenken. Beispiele dafür sind Drehkreuze, Gurtspanner, Uhren-Aufziehschrauben und Wagenheber. Ratschen besitzen üblicherweise einen unregelmäßig geschnittenen Zahnkranz mit anliegender Sperrvorrichtung. Wenn sich das Zahnrad bewegt, rastet die Sperrklinke in die Vertiefungen des Zahnkranzes ein, dessen Zähne in einem bestimmten Winkel zur Drehachse angestellt sind. Aufgrund der asymmetrischen Konstruktion kann sich der Rotor nur in eine Richtung drehen. Zur Übertragung dieses Konstruktionsprinzips auf Nanostrukturen, muss daher entweder der Rotor oder der Stator des Nanobau-elementes asymmetrisch geformt sein (oder beide). Eine einfache Nanoratsche könnte man aus einem Tribenzotriquinacen-Stator (z.B. Rezeptor **3a**) und einem axial-chiralen  $C_{60}$ -Rotor aufbauen.



**Abbildung 51:** Addition von Aryl-Kupfer-Verbindungen an  $C_{60}$  führt zu  $C_5$ -symmetrisch substituierten Fullerenen ( $C_{60}\text{R}_5\text{H}$ ). Nach Deprotonierung lassen sich diese mit Halbsandwich-Metallkomplexen (M) zu Sandwichkomplexen ( $C_{60}\text{R}_5\text{M}$ ) umsetzen (Nakamura et al.<sup>119</sup>).

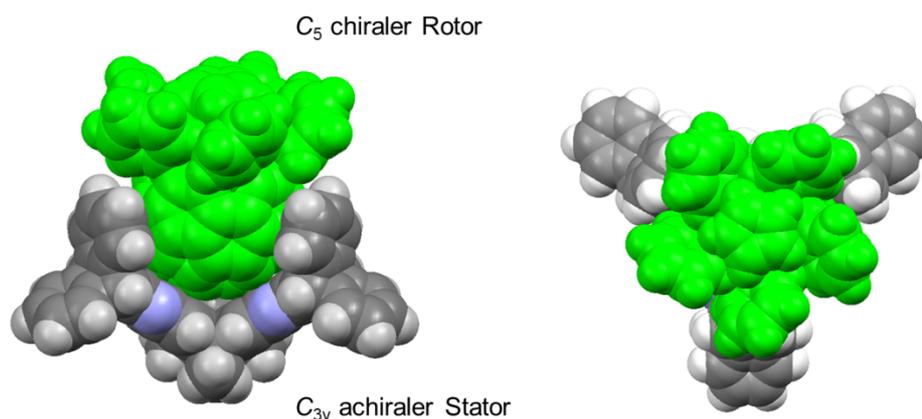
1996 berichteten Nakamura et al.<sup>119</sup> über eine bemerkenswert effektive, streng regio-selektive Addition von Phenylkupfer-Reagenzien an  $C_{60}$  (Abbildung 51, R = Phenyl ( $C_6H_5$ )). Die Reaktion gelingt mit derart guten Ausbeuten, dass ein analytisch reines Produkt mit 98-99% Ausbeute im 10 g Maßstab isoliert werden konnte. Spätere Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion generell geeignet ist, um Aryl- und Alkylsubstituenten am  $C_{60}$ -Gerüst zu fixieren. Die so erhaltenen Fullerenderivate lassen sich als Cyclopentadienyl (Cp)-analoge Liganden verwenden, die mit geeigneten metallorganischen Precursoren stabile Sandwichkomplexe bilden. In Abbildung 52 ist zum besseren Verständnis neben der Valenzstrichformel, die Röntgenstruktur von

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(2,3,12,13,14- $\eta^5$ )-1,4,11,15,30-pentaphenyl-1,2,4,11,15,30-hexahydro[60]fulleren-2-yl]ruthenium (Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp) **13**, dargestellt.<sup>120</sup>



**Abbildung 52:** Valenzstrichformel und Kristallstruktur von Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13**. Die Phenyleinheiten des C<sub>5</sub>-axial chiralen Sandwichkomplexes sind propellerartig gegenüber der C<sub>5</sub>-Symmetrieachse fixiert.<sup>120</sup>

Diese Art von Verbindung, die aus einem axial-chiralen Rotor und einem Tribenzotriquinacen-Stator besteht, sollte sich ideal zum Aufbau einfacher Nanoratschen verwenden lassen. Einfache molekülmechanische Berechnungen des Tribenzotriquinacen-Fullerenkomplexes (Abbildung 53) zeigen, dass der Rotor (Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp) **13** ausgezeichnet in den konkaven Hohlraum des Stators (Rezeptor **3a**) passt.

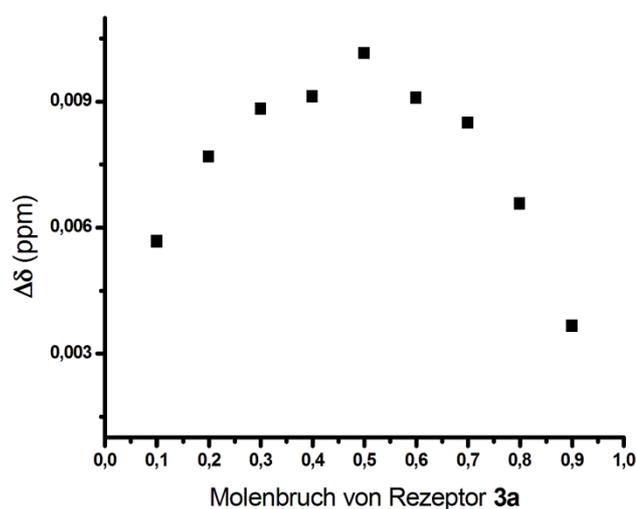


**Abbildung 53:** Strategie zum Aufbau einer Nanoratsche aus einem C<sub>5</sub>-axial chiralen Fulleren-Rotor (Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13**, grün) und einem Tribenzotriquinacen-Stator (Rezeptor **3a**); Molekülmodelle berechnet mit Accelrys Materials Studio V4.0, UFF-Kraftfeld.<sup>121</sup>

Diese Berechnungen werden durch die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen der Komplexe von Rezeptor **3a** mit unsubstituiertem C<sub>60</sub> bekräftigt, nach der die Gastmoleküle ausschließlich im Inneren der Wirtmoleküle lokalisiert sind.<sup>15</sup>

#### 4.2.2.1 Ermittlung der Stöchiometriekoeffizienten für Rezeptor **3a** und Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13**

Zur Auswertung wurde die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verwendet. Die Abweichungen, die durch die Komplexbildung zwischen Rezeptor **3a** und Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13** resultieren, sind wie für Dipol **12** in den dazugehörigen UV-Vis-Spektren zu gering, um aussagekräftige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Signifikante Abweichungen der chemischen Verschiebung sind allerdings nur für die Signale der *endo*-positionierten aromatischen *meta*-Protonen bei  $\delta = 6.99 - 6.98$  ppm zu erkennen und auswertbar. Die Signale der Protonen der Quinoxalin-Fragmente weisen bei dieser Messung zu geringe Abweichungen auf. In Abbildung 54 ist der resultierende „Job Plot“ dargestellt.



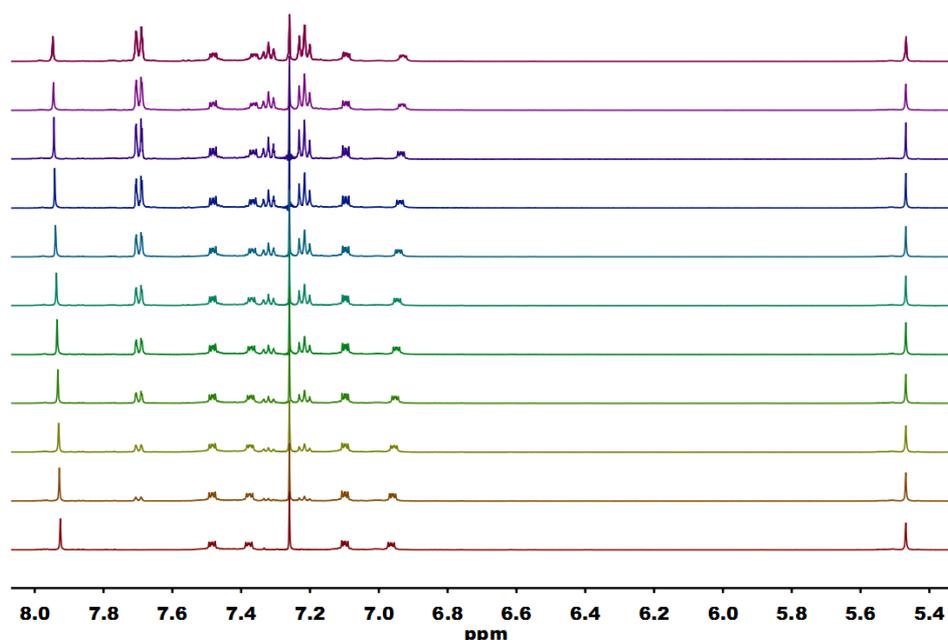
**Abbildung 54:** „Job Plot“ von Rezeptor **3a** und Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13** in CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1) bei einer Konzentration von  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/l. Die Änderung der chemischen Verschiebung bei  $\delta = 6.99 - 6.98$  ppm ist über den Molenbruch von Rezeptor **3a** aufgetragen.

Die maximale Abweichung tritt bei  $x = 0.5$  auf. Daraus ergibt sich ebenfalls eine 1:1-Komplexbildung in Lösung. Durch den sterischen Anspruch der Phenylringe und der Ruthenocen-Einheit wird die Komplexbildung nicht verhindert, aber gleichzeitig die

Anlagerung eines zweiten Wirt-Moleküls und somit die Bildung eines 2:1-Komplexes abgeschlossen.

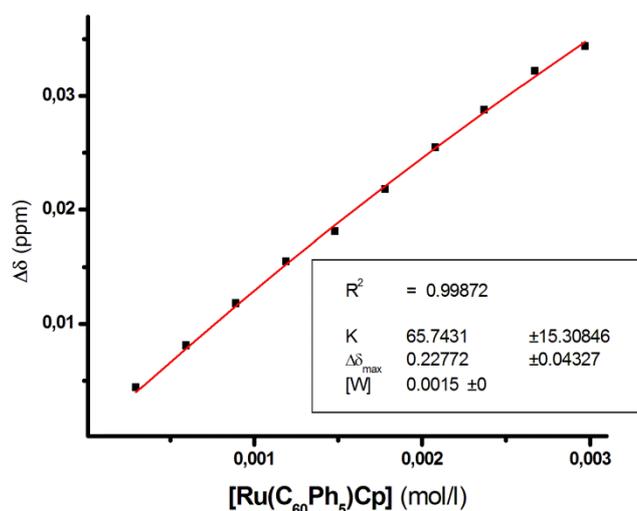
#### 4.2.2.2 Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten für Rezeptor **3a** und Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13**

In Abbildung 55 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren für die erste Titration von Rezeptor **3a** (W) mit Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13** (G) übereinander dargestellt. Die Spektren sind mit steigender Konzentration an Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp von unten nach oben aufgelistet. Es wird deutlich, dass die Bildung des Wirt-Gast-Komplexes, wie für die Untersuchungen mit Rotor **13**, speziell Auswirkungen auf zwei Signale im Spektrum bewirkt. Für die folgenden Berechnungen liefern die *endo*-positionierten aromatischen *meta*-Protonen und die Protonen der Quinoxalin-Fragmente bei  $\delta = 6.99 - 6.98$  und 7.9 ppm ausreichend große Abweichungen der chemischen Verschiebung. Für die Protonen der *endo*-positionierten *ortho*-Protonen, der Brückenkopfprotonen und der Protonen von Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13** sind dagegen ebenfalls nur vernachlässigbare Verschiebungen zu beobachten. In Anwesenheit der Gastverbindung erfährt das Singulett bei  $\delta = 7.9$  ppm eine Tieffeldverschiebung während das Multiplett bei  $\delta = 6.99 - 6.98$  ppm hochfeldverschoben wird (vgl. Rezeptor **3a** und Dipol **12**).

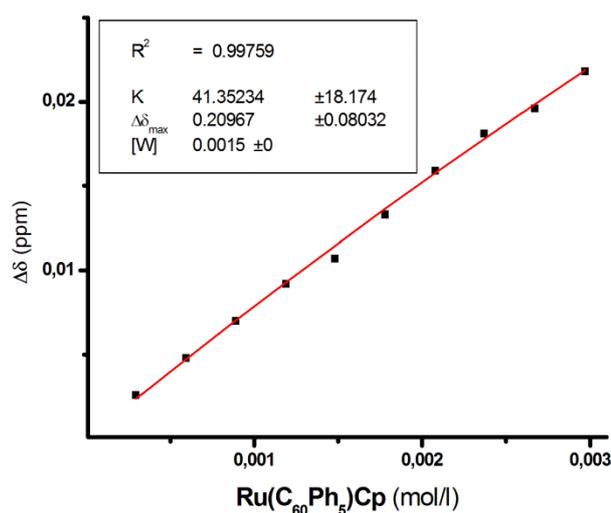


**Abbildung 55:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des aromatischen Bereichs der 1. Titration von Rezeptor **3a** ( $1.5 \times 10^{-3}$  mol/l) mit Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13** in CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1). Von unten beginnend mit [Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp] (0, 0.3, 0.6, 0.9, ... , 3.0  $\times 10^{-3}$  mol/l).

Die Zusammensetzungen der einzelnen Lösungen und die damit verbundenen molaren Zusammenhänge sind im Experimentellen Teil aufgelistet. In Abbildung 56 und Abbildung 57 sind die nichtlinearen Kurvenregressionen für das 1. Titrationsexperiment dargestellt. Die Änderung der chemischen Verschiebung ist jeweils über der Konzentration von  $\text{Ru}(\text{C}_{60}\text{Ph}_5)\text{Cp}$  **13** aufgetragen.



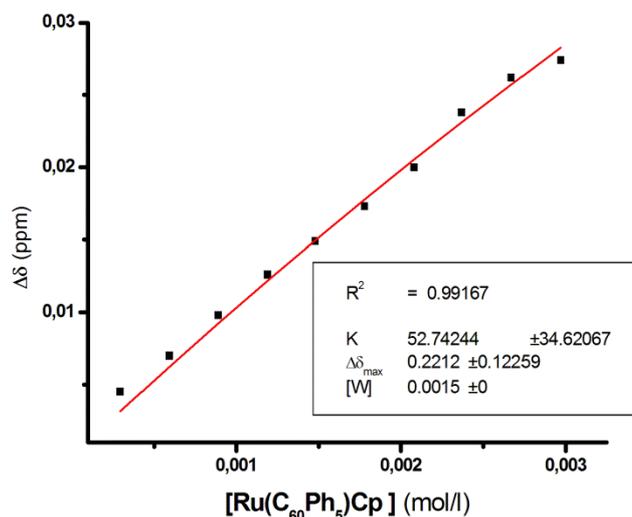
**Abbildung 56:** Nichtlineare Kurvenregression für die 1. Titration von Rezeptor **3a** ( $1,5 \times 10^{-3}$  mol/l) mit  $\text{Ru}(\text{C}_{60}\text{Ph}_5)\text{Cp}$  **13** in  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1/\text{CS}_2$  (1:1) für das Multiplett zwischen  $\delta = 6,99 - 6,98$  ppm.



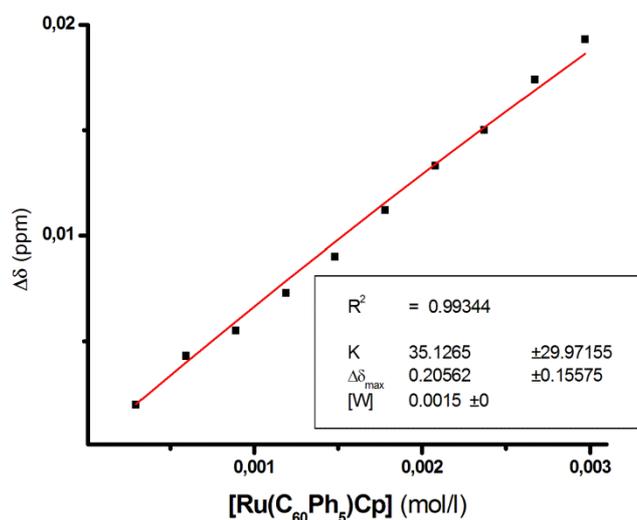
**Abbildung 57:** Nichtlineare Kurvenregression für die 1. Titration von Rezeptor **3a** ( $1,5 \times 10^{-3}$  mol/l) mit  $\text{Ru}(\text{C}_{60}\text{Ph}_5)\text{Cp}$  **13** in  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1/\text{CS}_2$  (1:1) für das Singulett bei  $\delta = 7,9$  ppm.

Da sich pro Titrationsserie zwei auswertbare Datensätze ergeben, wurde um die Reproduzierbarkeit zu zeigen und um den Mittelwerte berechnen zu können, ebenfalls

nur eine weitere Messreihe durchgeführt. Die Ergebnisse der 2. Titration sind in Abbildung 58 und Abbildung 59 dargestellt.



**Abbildung 58:** Nichtlineare Kurvenregression für die 2. Titration von Rezeptor **3a** ( $1.5 \times 10^{-3}$  mol/l) mit  $\text{Ru}(\text{C}_{60}\text{Ph}_5)\text{Cp}$  **13** in  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1/\text{CS}_2$  (1:1) für das Multiplett zwischen  $\delta = 6.99 - 6.98$  ppm.



**Abbildung 59:** Nichtlineare Kurvenregression für die 2. Titration von Rezeptor **3a** ( $1.5 \times 10^{-3}$  mol/l) mit  $\text{Ru}(\text{C}_{60}\text{Ph}_5)\text{Cp}$  **13** in  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1/\text{CS}_2$  (1:1) für das Singulett bei  $\delta = 7.9$  ppm.

In Tabelle 5 sind zusammenfassend die ermittelten Ergebnisse und die daraus resultierenden Mittelwerte und Fehler aufgeführt.

**Tabelle 5:** Ergebnisse der nichtlinearen Kurvenregression für die Titrationsen von Rezeptor **3a** mit Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13**.

Titration	$K$ (l/mol)	$\Delta\delta_{\text{WG}}$ (ppm)
<b>1 (s)</b>	41	0.2
<b>2 (s)</b>	35	0.2
<b>1 (m)</b>	65	0.22
<b>2 (m)</b>	52	0.22
<b>Mittelwert</b>	<b>48</b>	<b>0.2 (s)/0.22 (m)</b>
<b>Fehler</b>	<b>29</b>	<b>0.1</b>
		<b><math>\delta_{\text{WG}} = 8.16</math> (s)</b> <b><math>\delta_{\text{WG}} = 6.77 - 6.76</math> (m)</b>

Die angepasste Funktion entspricht mit großer Genauigkeit den experimentellen Messwerten und liefert nachvollziehbare Werte für die Komplexbildungskonstante  $K$  und die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{WG}}$  des gebildeten Wirt-Gast-Komplexes, die jeweils für die Signale aus  $\Delta\delta_{\text{WG}}$  ermittelt werden kann. Die im Vergleich mit den übrigen in dieser Arbeit untersuchten Wirt-Gast-Systemen geringen Änderungen der chemischen Verschiebung der einzelnen Signale führen zu größeren Fehlern bei der Auswertung. Die Komplexbildungskonstante  $K$  des 1:1-Komplexes liegt bei  $48 \pm 29$  l/mol. Dieser Wert liegt damit um fast zwei Größenordnungen niedriger als das Ergebnis für die 1:1-Komplexbildung von Rezeptor **3a** mit Dipol **12** bzw. C<sub>60</sub>. Zum einen wirkt sich die Verzerrung des Kohlenstoffgerüsts durch die fünffache Addition noch stärker aus als im Fall von Dipol **12**, aber vor allem kommt der enorm vergrößerte räumliche Anspruch der Phenyl- und Ruthenocen-Fragmente zur Geltung. Während die Funktionalisierung von Dipol **12** nur an einer C,C-Bindung lokalisiert ist, ist sie für Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13** fünffach um die Ruthenocen-Einheit verteilt. Dadurch wird nicht nur die freie Annäherung an den Rezeptor-Hohlraum erschwert, sondern es treten höchstwahrscheinlich repulsive Wechselwirkungen zwischen den Aromaten von Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13** und Rezeptor **3a** auf. Dennoch überwiegen die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Rezeptor und der Fullereneinheit, so dass die Wirt-Gast-Komplexbildung nicht komplett verhindert wird und derartige Systeme in künftigen Projekten weiter untersucht werden können.

### 4.3 Oberflächenuntersuchungen

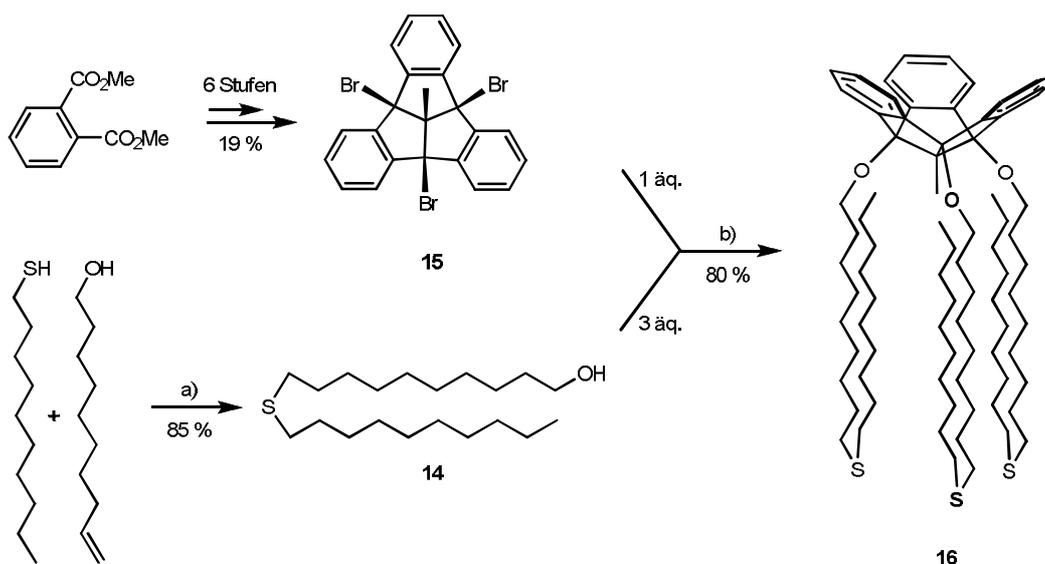
Im Folgenden soll gezeigt werden, dass es durch „Rückgrat“-Funktionalisierung der Tribenzotriquinacen-Statoren mit Alkylsulfiden einerseits möglich ist, die Statoren auf Oberflächen zu immobilisieren und andererseits mit der Kavität nach oben zu orientieren. Zusätzlich müsste eine Detektion individueller Tribenzotriquinacene möglich sein, indem zur Adsorption Gemische mit überschüssigen Alkanthiolen Verwendung finden. Alle Untersuchungen werden mittels STM auf leitenden Oberflächen durchgeführt.

#### 4.3.1 Darstellung von Tristhioether **16**

Die erfolgreiche Synthese von 4b,8b,12b-Tris(10-(decylthio)decyloxy)-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden **16** erfolgt durch die 3-fache nukleophile Substitution von 4b,8b,12b-Tribromo-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden **15** mit 10-(Decylthio)decan-1-ol **14** (Schema 5).<sup>122</sup>

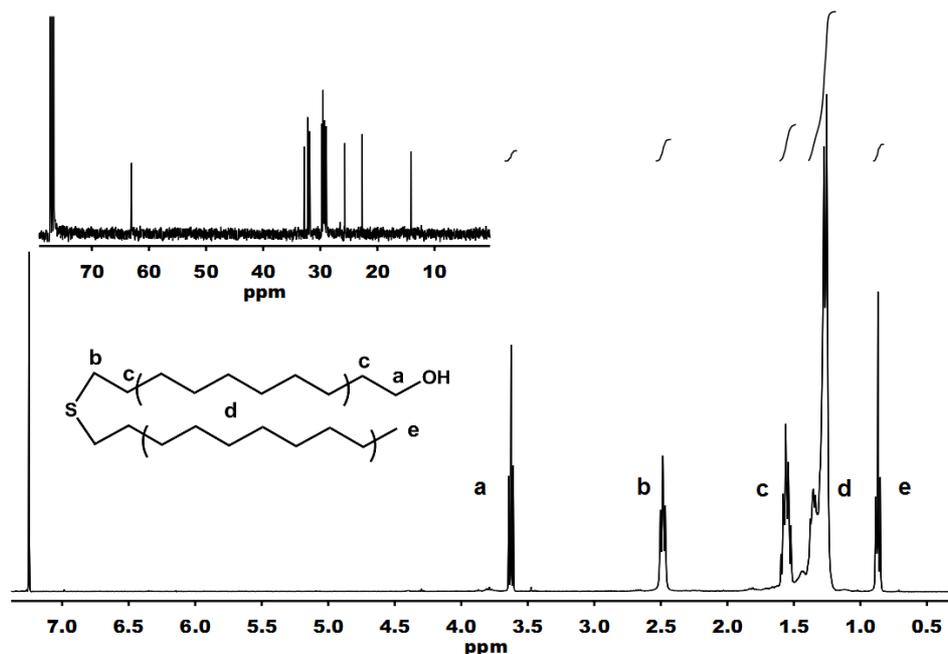
Tribromid **15** wird in einer sechsstufigen Synthese aus Dimethylphthalat aufgebaut. Die Gesamtausbeute der literaturbekannten Syntheseroute beträgt dabei 19%.<sup>19,88,109c</sup> Für diese Arbeit hat die Arbeitsgruppe Volkmer dieses Tribenzotriquinacen-Derivat zur Verfügung gestellt.

Die Verknüpfung von Decan-1-thiol und Dec-9-en-1-ol zu Thioether **14** wird mittels 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) mit einer 85%-igen Ausbeute erreicht. Thioether **14** wird anschließend im großen Überschuss zur Synthese von Tristhioether **16** verwendet, da es die Ausbeute steigert und zusätzlich als Lösungsmittel (Schmelze) fungiert. Während der Reaktion wird Argon über die Schmelze geleitet, um das entstehende HBr abzuführen. Die Ausbeute für die dreifache Umsetzung beträgt 80%.



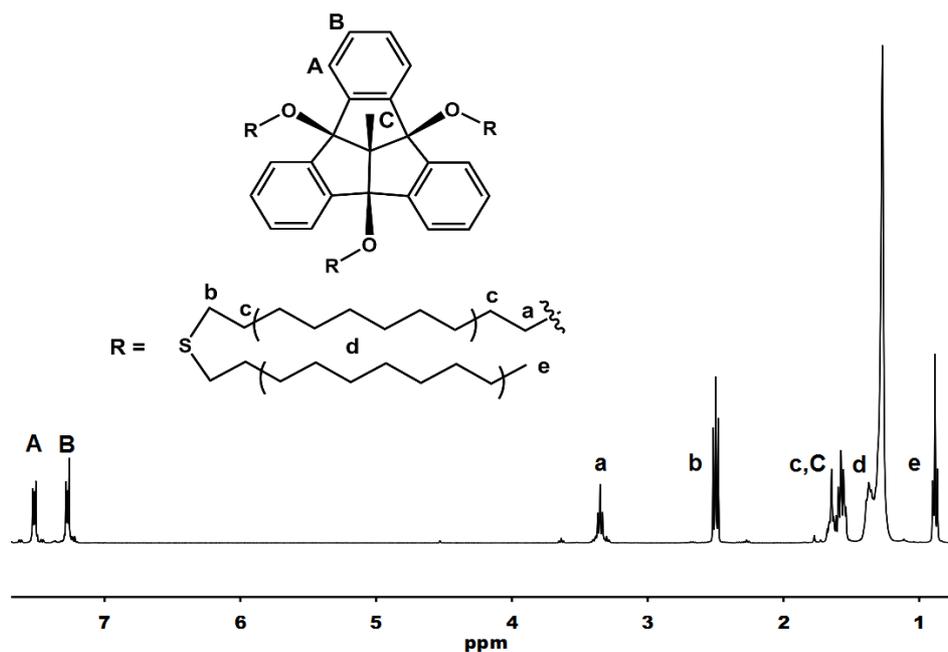
**Schema 5:** Reaktionsschema der Synthese von Trithioether **16**. a) 9-BBN, THF, 0 °C, 2 h; b) 70 °C, 12 h.

In Abbildung 60 ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Thioether **14** dargestellt. Es ist zu beobachten, dass je weiter die  $\text{CH}_2$ -Gruppen von den beiden unterschiedlichen Kettenenden (OH- bzw. Methylgruppe) entfernt liegen, desto geringer sich deren Einfluss auswirkt. Die in  $\alpha$ -Position zum Schwefel gelegenen Signale (*b*) sind schließlich identisch. Obwohl die meisten Signale überlappen (*c* und *d*) ergeben sich signifikante Triplets bei  $\delta = 3.66$ , 2.51 und 0.90 ppm (*a*, *b* und *e*). Die gleiche Tendenz ist im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zu erkennen (Nebenbild). Hier sind nur 18 von 20 erwarteten Signalen detektierbar. Wahrscheinlich sind, wie im Fall des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, die Signale für die Kohlenstoffatome in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position zum Schwefel überlagert. Die restlichen Signale liegen eindeutig aufgelöst zwischen  $\delta = 63.0$  und 14.0 ppm (*a* bis *e*).



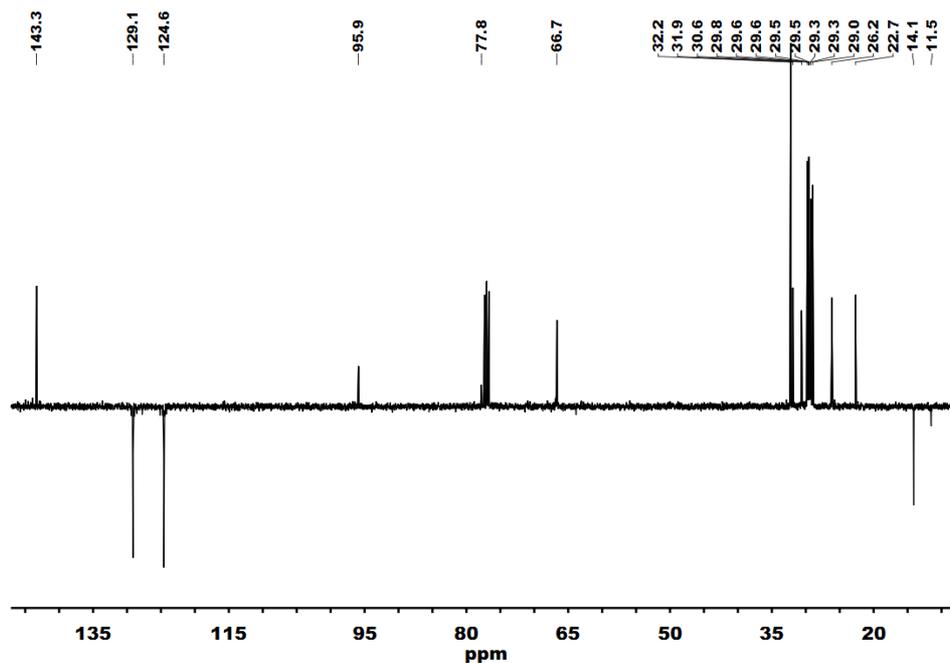
**Abbildung 60:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Thioether **14** ( $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ , 400 MHz); Nebenbild:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des aliphatischen Bereichs ( $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ , 100 MHz).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tristhioether **16** ist dem von Thioether **14** sehr ähnlich (Abbildung 61). Die einzige signifikante Abweichung ist für das Triplett bei  $\delta = 3.37$  ppm (a) zu beobachten. Erwartungsgemäß ergibt sich durch den Wechsel der funktionellen Gruppe (Hydroxy- hin zu Ether-Funktion) eine erhöhte Abschirmung und damit verbunden die beobachtete Hochfeldverschiebung. Im Vergleich mit Edukt **14** ist das Triplett um 0.29 ppm verschoben, während die übrigen Signale der aliphatischen Ketten (b bis e) nur unwesentliche Veränderungen zeigen. Die *ortho*- und *meta*-Protonen der Aromaten am Tribenzotriquinacen-Fragment (A und B) zeigen auf Grund der  $C_{3v}$ -Symmetrie eindeutige Signale bei  $\delta = 7.53$  und 7.29 ppm. Das Spektrum ist ein AA'BB'-System und spaltete im *o*-Dichlorbenzol-Typ auf. Das Singulett der zentralen Methylgruppe (C) ist im aliphatischen Bereich überlagert.



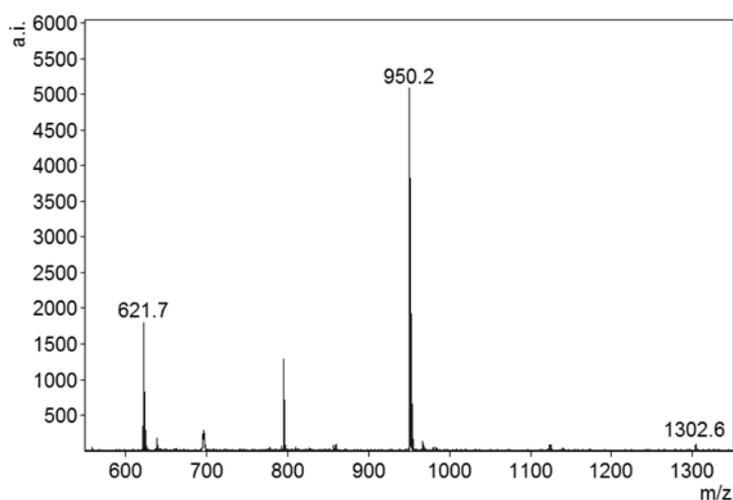
**Abbildung 61:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Trishioether **16** ( $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ , 400 MHz).

Die hohe Symmetrie der Verbindung spiegelt sich ebenfalls im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wider (Abbildung 62). Darin sind nur noch 16 von 20 erwarteten Signalen für die aliphatischen Kohlenstoffe der Thioether-Fragmente zu detektieren ( $\delta = 66.7 - 14.1$  ppm). Wahrscheinlich wirkt sich der Einfluss der unterschiedlichen Kettenenden noch weniger, als im Fall von Thioether **14** aus und zusätzlich zu den Signalen für die Kohlenstoffatome in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position werden auch die in  $\gamma$ - und  $\delta$ -Position zum Schwefel überlagert. Im aromatischen Bereich sind wie erwartet nur drei Signale bei  $\delta = 143.3$ ,  $129.1$  und  $124.6$  ppm zu erkennen. Aus den drei benzylicischen Kohlenstoffatomen, dem zentralen Kohlenstoffatom und dem der Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom ergeben sich die Signale in der Reihenfolge bei  $\delta = 95.9$ ,  $77.8$  und  $11.5$  ppm.



**Abbildung 62:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (APT-DEPT) von Trithioether **16** ( $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ , 125 MHz).

Im zugehörigen Massenspektrum (MALDI-TOF, Abbildung 63) lässt sich überraschender Weise nicht das erwartete Molekülion ( $1279 [\text{M}+\text{H}]^+$ ) detektieren, stattdessen zeigen einfach ( $950 [\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{O}]^+$ ) und zweifach ( $621 [\text{M}-\text{C}_{40}\text{H}_{82}\text{O}_2]^+$ ) gesplante Etherfragmente die stärksten Intensitäten und nur im geringfügigem Maß ist das Molekülion ( $1302 [\text{M}+\text{Na}]^+$ ) erkennbar.



**Abbildung 63:** Massenspektrum (MALDI-TOF) von Trithioether **16**.

Vergleicht man allerdings dieses Resultat mit anderen bekannten 12d-Methyltribenzotriquinacenen, die an den Brückenköpfen dreifach über Sauerstoffbrücken

funktionalisiert wurden, so zeigt sich eine ähnliche Tendenz. In Tabelle 6 sind die Werte einiger Verbindungen aufgelistet.<sup>123</sup>

**Tabelle 6:** Massenspektrometrische Ergebnisse (EI, 70 eV) von 12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]indenen, die jeweils in der 4b,8b und 12b Position unterschiedlich substituiert wurden.<sup>123</sup>

Substituent R	[M] <sup>+</sup> Rel. Int. (%)	[M-R] <sup>+</sup> Rel. Int. (%)
H	100	0
CH <sub>3</sub> -O-	12	100
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-	3	100
CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-	2	76
CH <sub>3</sub> -(O-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	1	20

Es ist deutlich der Unterschied zwischen unsubstituierten (R = H) und substituierten Tribenzotriquinacenen zu erkennen. Auch bei diesen Verbindungen weist jeweils das einfach gespaltene Etherfragment ( $\alpha$ -Spaltung) die stärkere Intensität gegenüber den Molekülonen [M]<sup>+</sup> auf. Zusätzlich ist zu erkennen, dass je größer der Rest ist, desto schwächer wird das Signal und ist im Fall der (Methoxyethoxy)ethoxy-Substitution nur noch in Spuren erkennbar. Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass das *Pseudo*-Molekülion [M+H]<sup>+</sup> von Tristhioether **16**, aufgrund der Größe der Reste, sehr instabil sein muss. Zwar gilt die MALDI-Methode als sehr schonende Ionisationsart, allerdings ist das *Pseudo*-Molekülion [M+H]<sup>+</sup> nicht detektierbar.

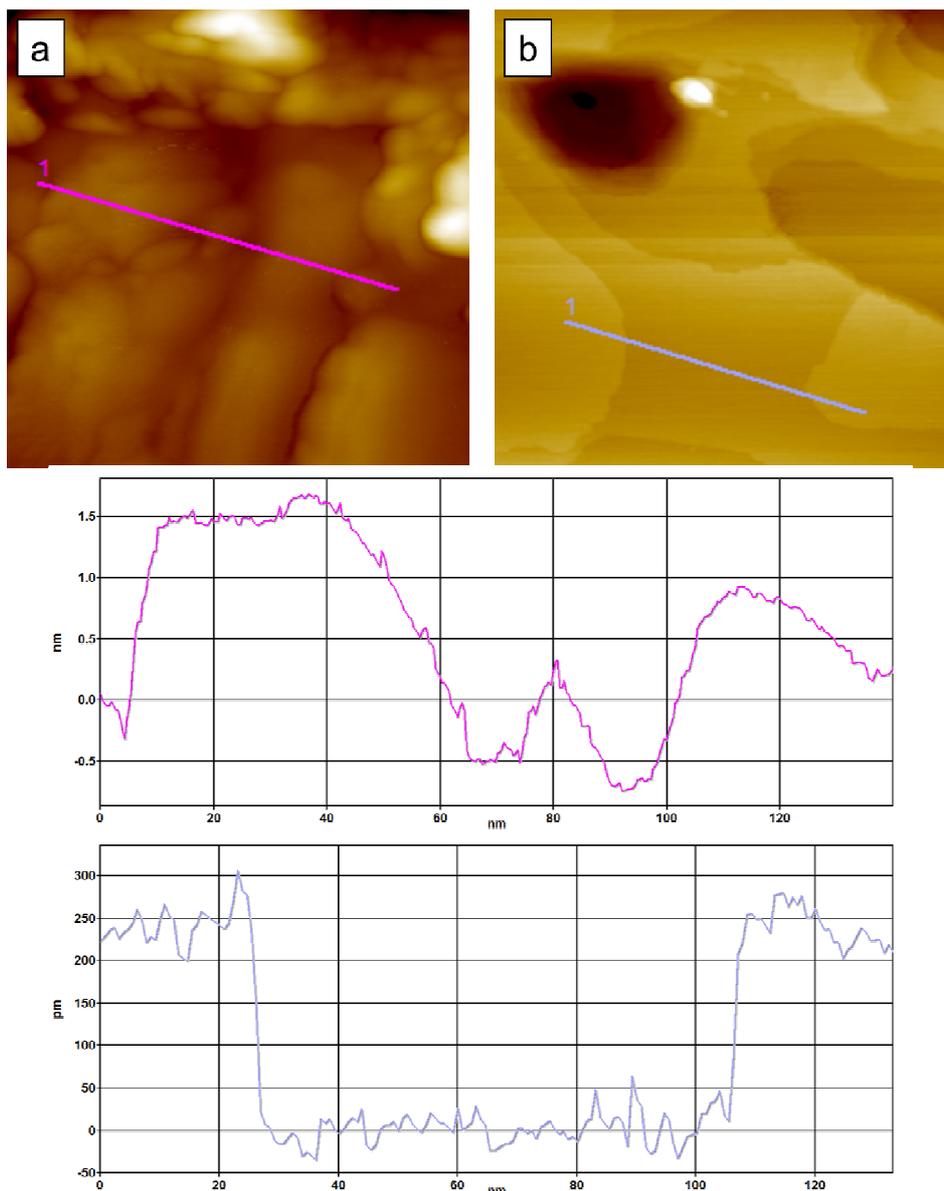
#### 4.3.2 STM-Untersuchungen mit Tristhioether 16

Die Adsorption von Tristhioether **16** auf Gold-(111) sollte auf zwei unterschiedlichen Wegen erreicht und mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht werden. Zum einen als reine Monolage und zum zweiten eingebettet in eine gemischte Monolage einer Matrix aus Alkanthiolen. Die Abbildung einer geordneten Monolage konnte dabei nicht erreicht werden. Die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel, sowie die Variation von Einwirkzeiten bzw. Temperaturen hatten keinen Einfluss auf die Qualität der SAM. Daher ist anzunehmen, dass die Ankergruppen zu schwache Wechselwirkungen mit der Oberfläche eingehen, um bei den Messbedingungen stabile Monolagen zu bilden, die mit der Messmethode detektiert werden können. Für weitere Un-

tersuchungen zu reinen Monolagen auf Gold-(111) müssten daher z.B. Thiol-Ankergruppen verwendet werden. Dadurch würde die dreifache Anbindung von Physisorption zu Chemisorption wechseln und somit immens gestärkt werden. Zum Beispiel liegt der Energiegewinn für Di-*n*-hexylsulfid gegenüber *n*-Hexan bei 24 kJ/mol. Der Beitrag des Schwefels kann in diesem Fall nur durch Physisorption stattfinden, während die Bindung durch *n*-Hexanthiol etwa 126 kJ/mol durch Chemisorption liefert.<sup>124</sup>

Im Folgenden wird daher nur noch auf die Untersuchungen gemischter Monolagen eingegangen. Die Anbindung auf der Oberfläche sollte durch den Einbau in eine geordnete Matrix und den damit verbundenen intermolekularen Wechselwirkungen möglich sein. Es wurden zwei unterschiedliche Matrizen verwendet. Zu Beginn der Untersuchungen wurde Hexanthiol (C6) verwendet. Zum einen bildet dieses Thiol geordnete und reproduzierbare Monolagen und sollte des Weiteren laterale Unterscheidbarkeit gegenüber Tristhioether **16** ermöglichen. Zudem sollte durch die unterschiedlichen Kettenlängen von Matrix und Ankergruppen die Adsorptionsgeschwindigkeit und die Bindungsstärke der einzelnen Komponenten der gemischten SAM angepasst werden.<sup>68,69</sup> Später in der Arbeit wurde Decanthiol (C10) als Matrix verwendet, um die intermolekularen Wechselwirkungen der gemischten SAM gezielt zu stärken. Alle Messungen werden ausschließlich mit konstant gehaltenem Strom durchgeführt. Der verwendete Tunnelstrom liegt dabei im pA-Bereich, um den physischen Kontakt der Spitze mit der SAM zu vermeiden.

Vor Beginn der Analysen wurden die getemperten Goldoberflächen von *arrandee*<sup>TM,125</sup> unbehandelt untersucht, um die Güte der Proben und der Vorbehandlungsmethode zu testen. In Abbildung 64 sind STM-Aufnahmen einer unbehandelten und einer getemperten Goldoberfläche gezeigt (vgl. Abschnitt 6.2.4). Erst durch die Bearbeitung erhält man eine definierte Oberfläche, bei der große monoatomare Terrassen vorhanden sind, die der Stufenhöhe von 2.5 Å (*engl.*: single atom step height) entsprechen.<sup>126</sup>

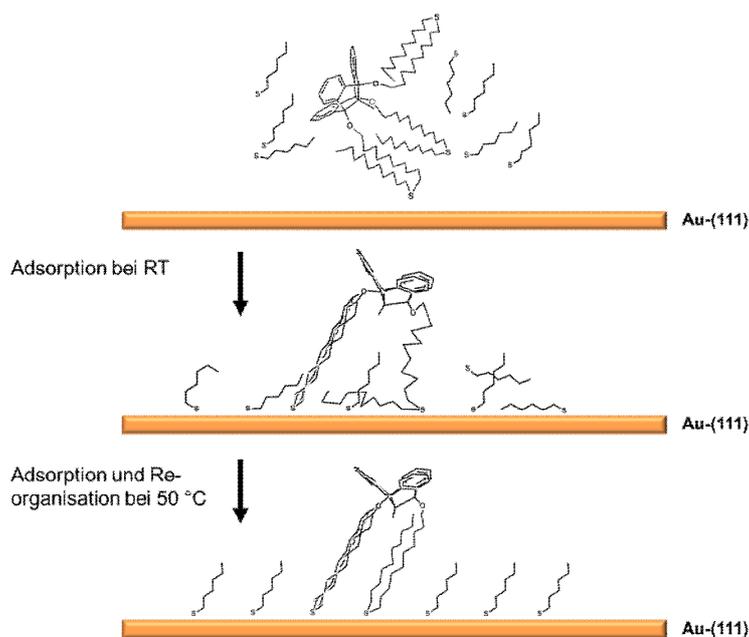


**Abbildung 64:** STM-Aufnahmen von reinen Goldoberflächen a) ohne zu tempern und b) nach Temperaturbehandlung (jeweils  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ,  $E_{Probe} = 1.0 \text{ V}$ ,  $I_T = 100 \text{ pA}$ ); unten: Höhenprofile im Bereich von a) 2 nm und b) 300 pm.

#### 4.3.2.1 Gemischte Monolage von Tristhioether **16** mit Hexanthiol

Die in situ getemperten Goldoberflächen werden mit einer  $10^{-3}$  molaren Lösung aus Tristhioether **16** und Hexanthiol (1:100) in EtOH/ $\text{CHCl}_3$  (1:1) behandelt. Dazu werden die Goldoberflächen für zwei Stunden bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  eingelegt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieser Schritt ist wichtig, damit genügend Zeit und Energie vorhanden ist, um die gemischten Monolagen zu ordnen.<sup>78</sup> In Abbildung 65 ist der schematische Verlauf von der Adsorption bis hin zur geordneten, gemischten

Monolage dargestellt (vergleiche Abschnitt 3.2.1, Abbildung 10). Bei Raumtemperatur führt die Adsorption zu einer ungeordneten Submonolage, während durch Erhitzen auf 50 °C, gefolgt von einer langsamen Abkühlphase, eine hochgradig geordnete gemischte Monolage gebildet wird.

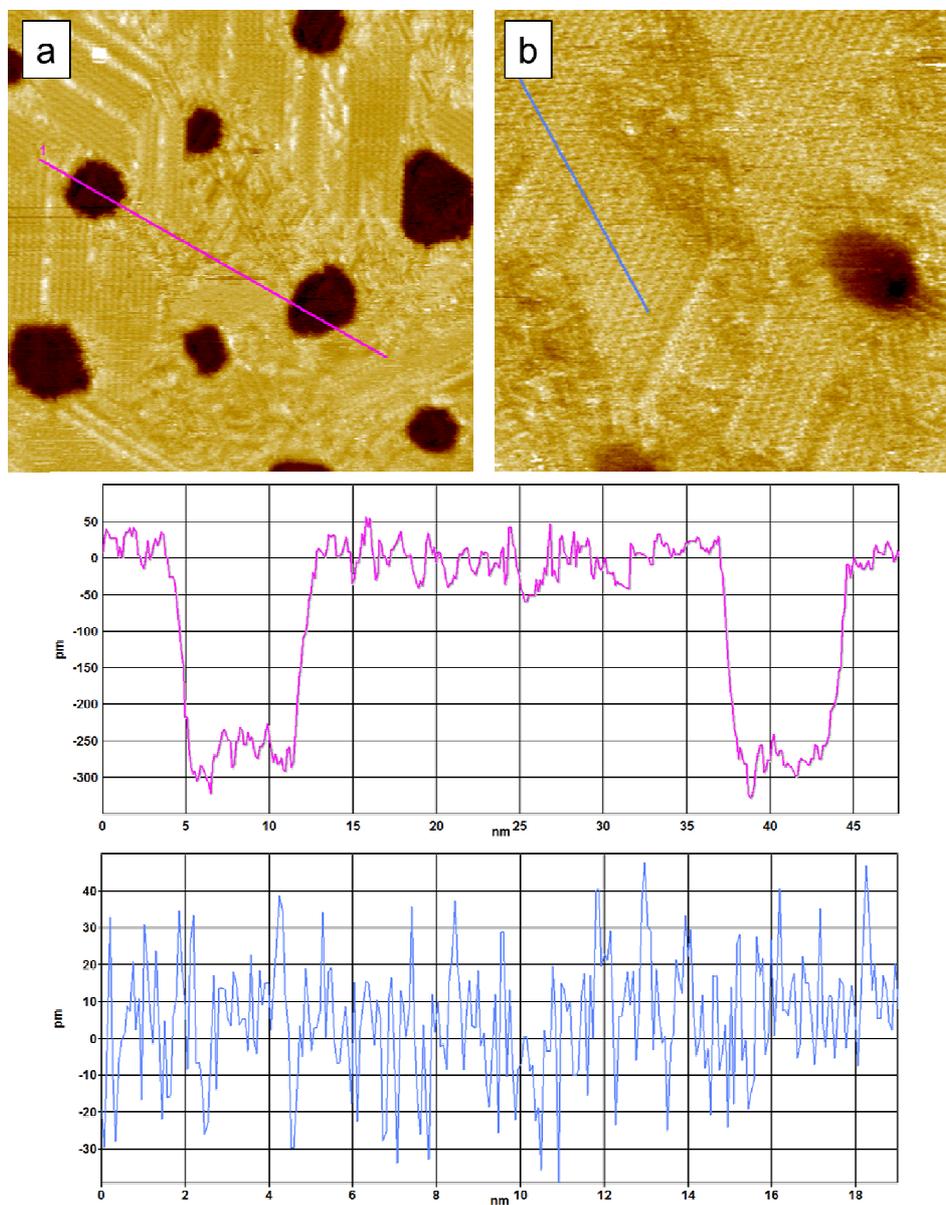


**Abbildung 65:** Schematische Darstellung der Adsorption einer gemischten Monolage aus Trithioether **16** und Hexanthiol bei RT bzw. 50 °C.<sup>78</sup>

Nach intensivem Nachspülen mit dem Lösungsmittelgemisch und Trocknen unter Argonstrom, wird die Oberfläche mittels STM untersucht. Während einer Messung tastet man sich von einer kleinen Vergrößerung, bei der man eine geeignete Stelle sucht, bis zur molekularen Auflösung heran. Atomar glatte Ebenen von 60 x 60 nm<sup>2</sup> und 35 x 35 nm<sup>2</sup> sind in Abbildung 66 dargestellt.

Neben geordneten Domänen, treten die für Alkanthiole typischen charakteristischen Leerstelleninseln (*engl.*: vacancy islands) monoatomarer Tiefe in der Oberfläche des Au-(111)-Substrats auf. Sie besitzen eine Tiefe von 2.5 Å, die mit der Höhe monoatomarer Terrassen der reinen Oberfläche übereinstimmt. Die Entstehung dieser Defekte lässt sich anhand der Struktur der Gold-(111)-Oberfläche vor der Adsorption erklären. Während des Temperns geht die Oberfläche in die thermodynamisch stabilere (22 x √3)-Rekonstruktion (Fischgräten-Struktur, *engl.*: herringbone reconstruction) über. Dadurch werden die Oberflächenatome gegenüber der idealen Au-(111)-Struktur komprimiert.<sup>127</sup> Die Adsorption der Thiole induziert die Aufhebung dieser Re-

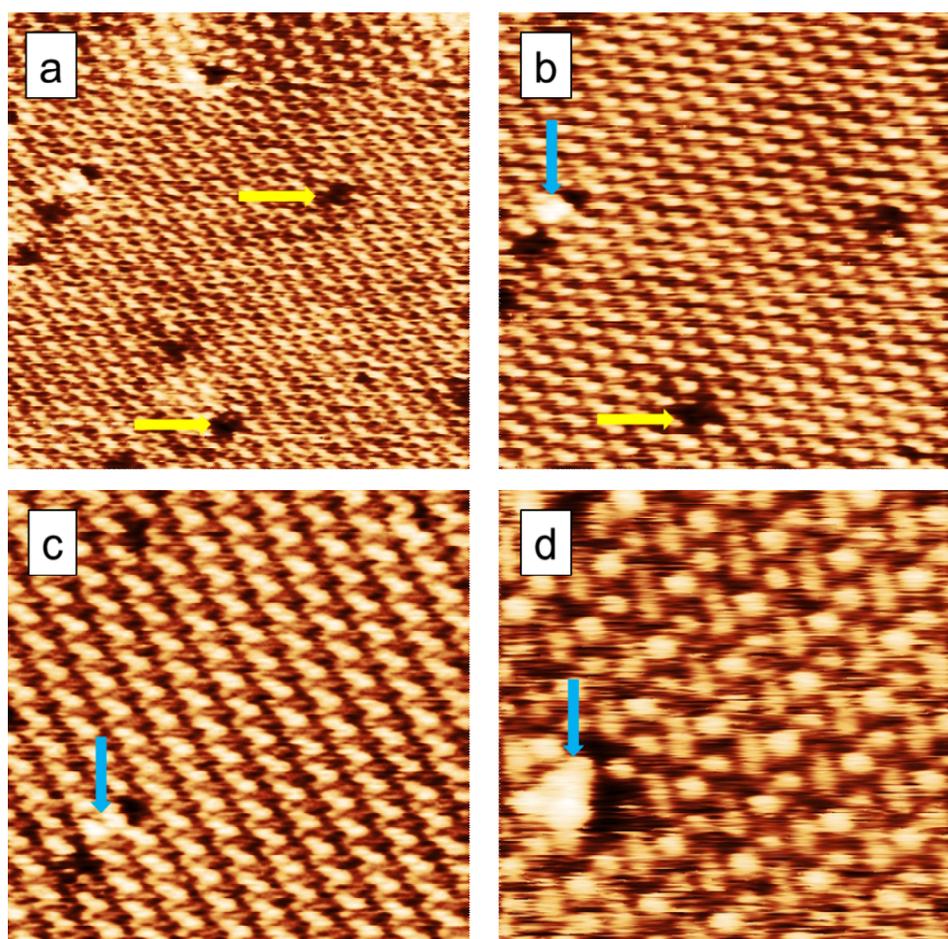
konstruktion. Die Dichteentspannung an der Oberfläche geht zunächst mit der Entstehung von einatomigen Leerstellen einher. Diese arrangieren sich mit der Zeit zu größeren Inseln.<sup>63</sup>



**Abbildung 66:** STM-Aufnahmen einer gemischten Monolage von Tristhioether **16**/Hexanthiol ( $E_{Probe} = -1.0$  V,  $I_T = 5$  pA): a)  $60 \times 60$  nm<sup>2</sup>; b)  $35 \times 35$  nm<sup>2</sup>; die Höhenprofile zeigen a)  $2.5$  Å tiefe Leerstelleninseln und b) die Oberflächenbeschaffenheit einer atomar glatten Domäne.

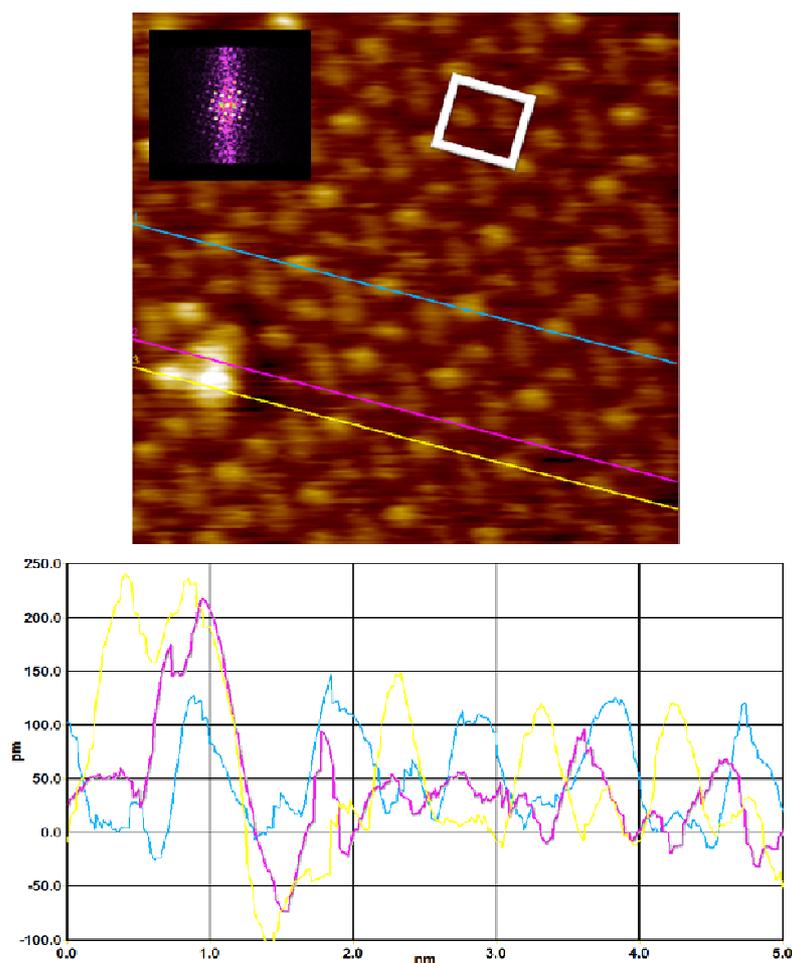
In Abbildung 67 sind hochaufgelöste STM-Aufnahmen gezeigt. Es handelt sich um atomar glatte Bereiche, die von Hexanthiol belegt sind. Die  $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Überstruktur der Alkanthiole ist eindeutig zu erkennen. In dieser Matrix treten nur ganz selten molekulare Erhebungen auf, die dem Nebenbestandteil (Tristhioether **16**) zugeordnet wer-

den können. Dagegen sind mehrere molekulare Fehlstellen derselben Größenordnung ( $d \sim 1 \text{ nm}^2$ ) zu erkennen, die durch die Aufhebung der Rekonstruktion bei der Adsorption auf der Goldoberfläche entstanden sein könnten.<sup>63</sup> Dagegen spricht allerdings die einheitliche Größe der Defekte und zudem passt diese Anzahl in etwa mit den erwarteten Defekten, die durch einzeln adsorbierte Tristhioethermoleküle **16** entstehen würden, überein. Abgesehen davon konnten derartige Fehlstellen bzw. Erhebungen in vergleichenden Referenzmessungen an reinen SAMs aus Hexanthiol nicht beobachtet werden (siehe Abschnitt 6.2.4.5; Abbildung 78). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass während des Reinigens mit dem Lösungsmittelgemisch Tristhioether **16** größtenteils von der Oberfläche entfernt wird. Während der SAM-Bildung scheint der gewünschte Einbau stattzufinden, allerdings reichen die Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Molekülgerüste und die dreifache Physisorption der Ankergruppen auf der Goldoberfläche wohl nicht aus, um der Aufreinigung standzuhalten.



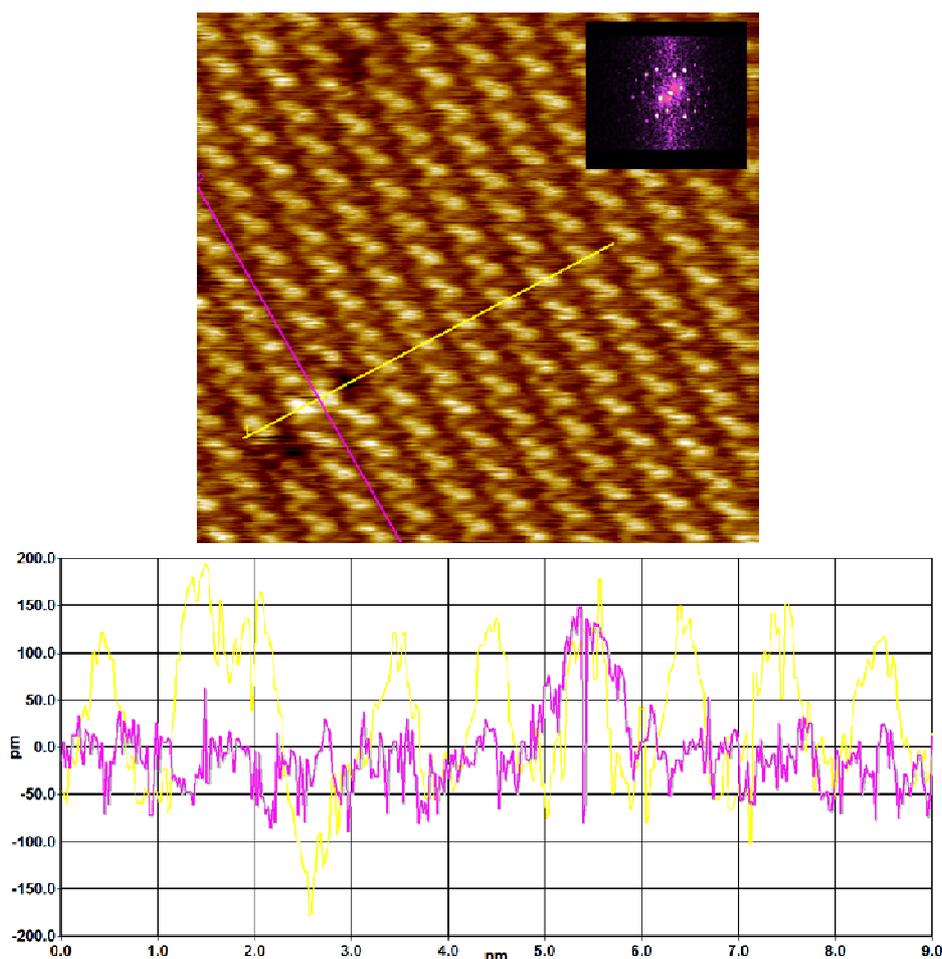
**Abbildung 67:** STM-Aufnahmen einer gemischten Monolage von Tristhioether **16**/Hexanthiol ( $E_{\text{Probe}} = -1.4 \text{ V}$ ,  $I_T = 8 \text{ pA}$ ): a)  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ; b)  $16 \times 16 \text{ nm}^2$ ; c)  $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ; d)  $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ; teilweise treten molekulare Fehlstellen (gelbe Pfeile) und einzelne Moleküle von Tristhioether **16** (blaue Pfeile) auf.

Für weitere Informationen über die Beschaffenheit der gemischten Monolage werden die stark vergrößerten Bilder c) und d) aus Abbildung 67 im Detail untersucht. Dazu sind Höhenprofile und FT-Muster (*Fourier Transformation*) ausgewertet. In Abbildung 68 ist die STM-Aufnahme für  $6 \times 6 \text{ nm}^2$  dargestellt. Das FT-Muster bestätigt die  $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Überstruktur ( $a = 2.88 \text{ \AA}$ ).<sup>128</sup> Die Zellparameter liegen mit  $0.97 \times 0.84 \text{ nm}^2$  und  $88.2^\circ$  sehr nahe an den theoretisch erwarteten Werten von  $0.99 \times 0.86 \text{ nm}^2 / 90^\circ$ . Anhand der Höhenlinien lassen sich laterale Breite und die Gestalt eines isolierten Tristhioethermoleküls **16** erkennen. An der breitesten Stelle liegen die Werte bei  $0.9 \text{ nm}$  und stimmen damit ebenfalls sehr gut mit den realen Dimensionen ( $\sim 0.84 \text{ nm}$ , vgl. Abbildung 6) überein. In z-Richtung überragen die „Defekte“ die Monolage um etwa  $100 - 150 \text{ pm}$ .



**Abbildung 68:** Hochaufgelöstes STM-Bild ( $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ) der SAM von Tristhioether **16** in einer Matrix aus Hexanthiol. Die  $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Überstruktur, das FT-Muster und drei Höhenlinien sind eingezeichnet; unten: Ausschnitt der Höhenprofile der eingezeichneten Höhenlinien.

In Abbildung 69 ist die STM-Aufnahme für  $12 \times 12 \text{ nm}^2$  dargestellt. Das FT-Muster bestätigt ebenfalls die  $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Überstruktur. Die Zellparameter liegen mit  $0.99 \times 0.84 \text{ nm}^2$  und  $92.1^\circ$  noch exakter an den theoretisch erwarteten Werten. Die laterale Breite liegt ebenso bei maximal  $0.9 \text{ nm}$ . Die molekularen Erhebungen markieren hier einen Bereich von  $50 - 150 \text{ pm}$  über der Monolage in z-Richtung.



**Abbildung 69:** Hochaufgelöstes STM-Bild ( $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ) der SAM von Tristhioether **16** in einer Matrix aus Hexanthiol. Das FT-Muster und zwei Höhenlinien sind eingezeichnet; unten: Ausschnitt der Höhenprofile der eingezeichneten Höhenlinien.

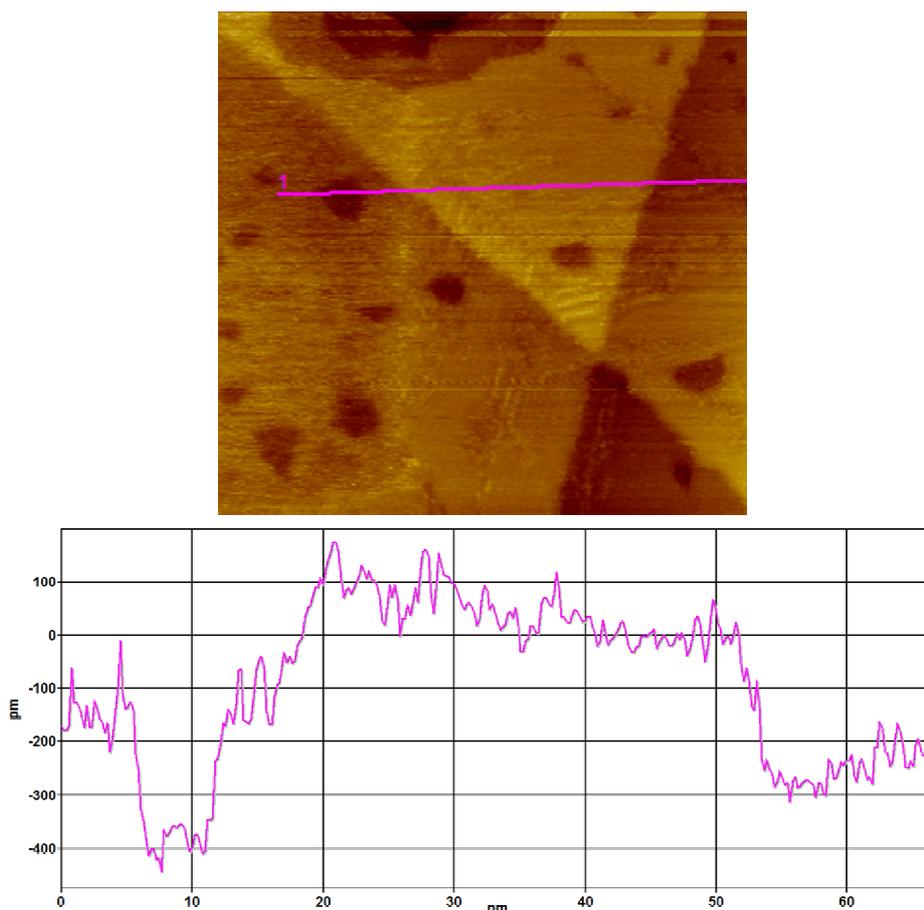
Die Ergebnisse aus den STM-Messungen, bezüglich der Höhen in der z-Ebene, können dabei aber nicht für Vergleiche mit den realen Abmessungen herangezogen werden, da sich die Leitfähigkeit zwischen Spitze und Probe aus dem Abstand, aber auch aus der Beschaffenheit der Adsorbate, zusammensetzt.<sup>129</sup>

Allerdings können aus der Gestalt der Höhenlinien weitere Schlüsse gezogen werden. Es zeigt sich, dass die molekularen Erhebungen einheitlich sind, eine muldenartige Vertiefung besitzen und die umgebende Matrix überragen. Des Weiteren ist die

umgebende Matrix auch direkt bis an die Erhebungen geordnet. Diese Resultate sprechen dafür, dass einzelne Moleküle von Tristhioether **16** während der SAM-Bildung genügend Zeit haben die drei Ankergruppen in direkter Umgebung zu ordnen, wodurch die Kavität (Kopfgruppe) nach oben gerichtet ist.

#### 4.3.2.2 Gemischte Monolage von Tristhioether **16** mit Decanthiol

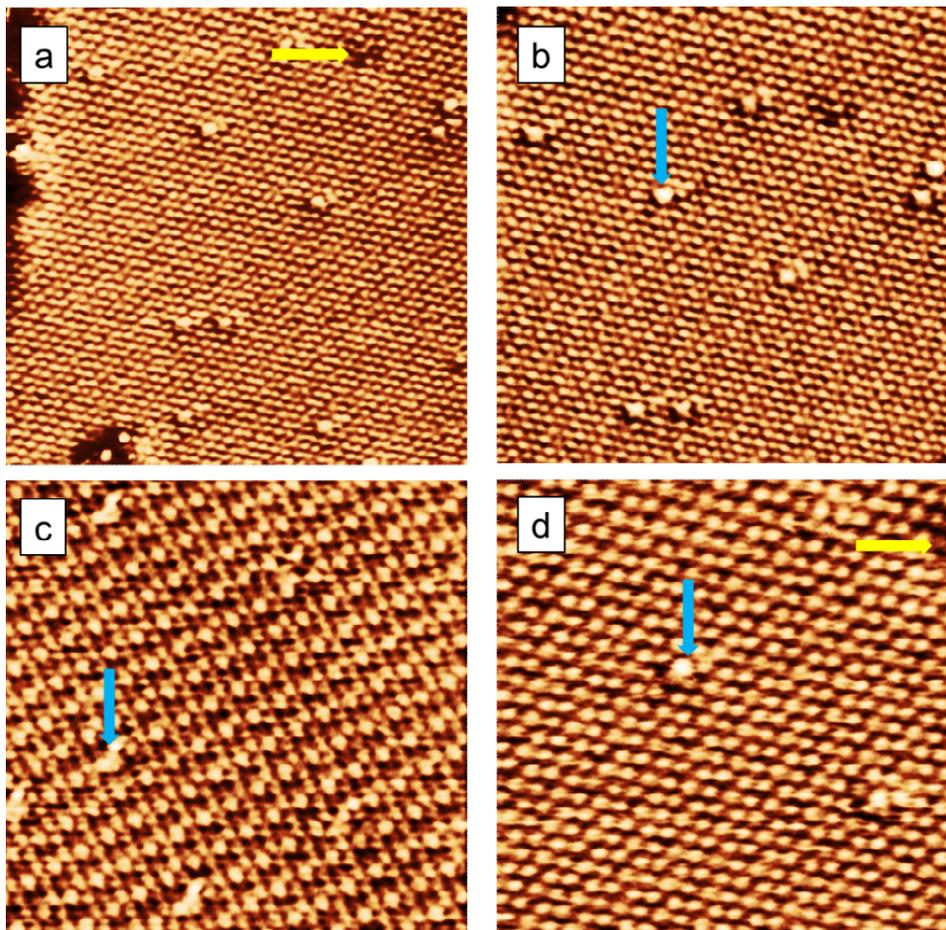
Analog dem Verfahren mit Hexanthiol werden die in situ getemperten Gold-Oberflächen mit einer  $10^{-3}$  molaren Lösung (EtOH/  $\text{CHCl}_3$ , 1:1) aus Tristhioether **16** und Decanthiol (1:100) behandelt. Nach intensivem Nachspülen mit dem Lösungsmittelgemisch und Trocknen unter Argonstrom, wird die Oberfläche mittels STM untersucht.



**Abbildung 70:** STM-Aufnahme einer gemischten Monolage von Tristhioether **16**/Decanthiol ( $E_{Probe} = -0.7$  V,  $I_T = 4$  pA):  $75 \times 75$  nm<sup>2</sup>; das Höhenprofil zeigt 2.5 Å tiefe Leerstelleninseln und Stufenabsätze atomar glatter Domänen.

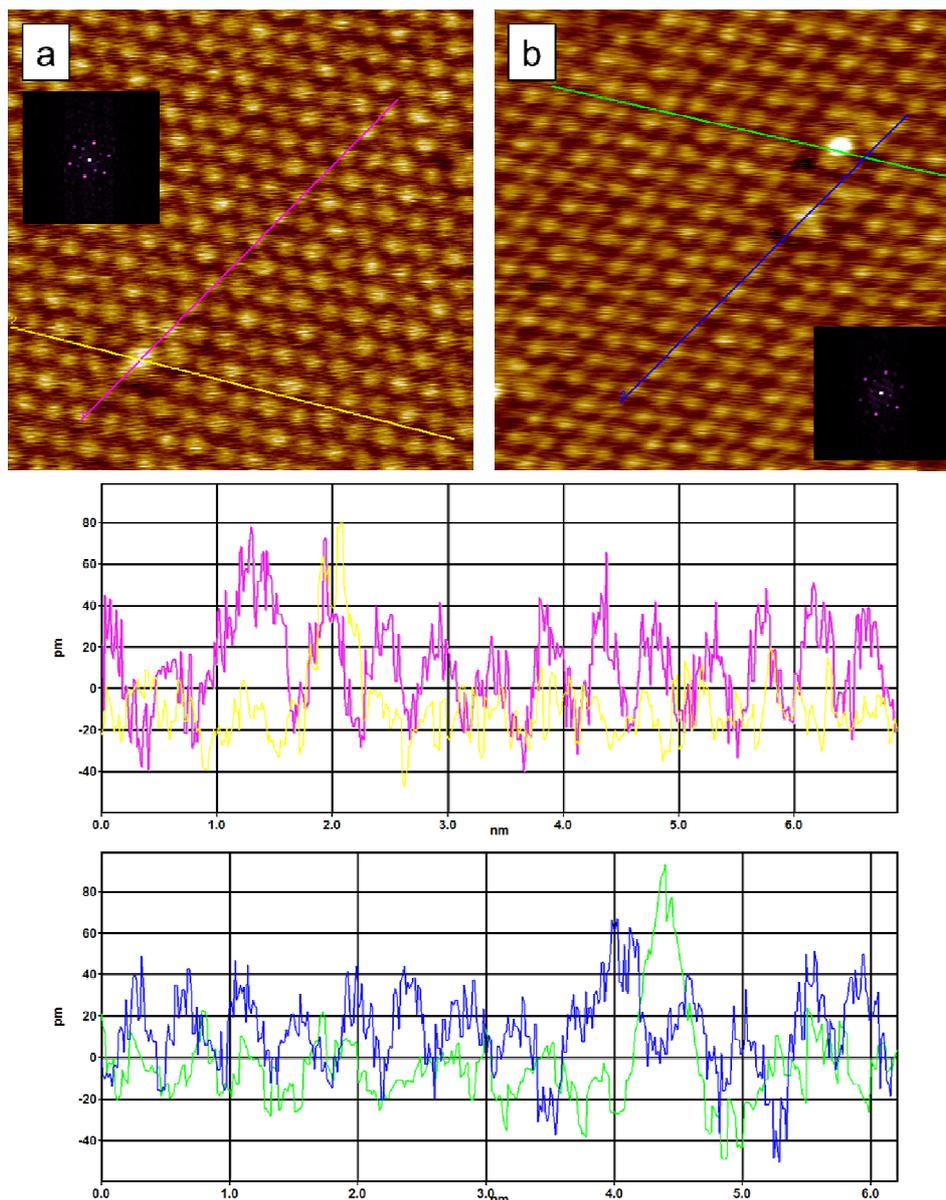
Im analogen Verfahren tastet man sich während einer Messung von einer kleinen Vergrößerung, bei der man eine geeignete Stelle sucht, bis zur molekularen Auflösung heran. In Abbildung 70 ist ein großer Bereich von  $75 \times 75 \text{ nm}^2$  dargestellt. Wie für Hexanthiol sind die typischen Leerstelleninseln zu erkennen, sowie große monoatomare Flächen, die für weitere Untersuchungen verwendet werden können.

In Abbildung 71 sind hochaufgelöste STM-Aufnahmen gezeigt. Es handelt sich um atomar glatte Bereiche, die von Decanthiol belegt sind. Die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur ist eindeutig zu erkennen. Die  $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Überstruktur der Alkanthiole ist hingegen nur für die Vergrößerung bei  $12 \times 12 \text{ nm}^2$  beobachtbar. In dieser Matrix treten, im Gegensatz zur Hexanthiol-Matrix, nicht nur sporadisch, sondern gleichmäßig verteilte, molekulare Erhebungen auf, die Tristhioether **16** zugeordnet werden können. Dagegen treten molekulare Fehlstellen derselben Größenordnung nur untergeordnet auf. Nachdem bei vergleichenden SAMs, bestehenden aus purem Decanthiol (vgl. Abbildung 79) keine Fehlstellen oder Erhebungen zu erkennen sind, deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass Tristhioether **16** in dieser Matrix dem Reinigungsschritt standhält. Während der SAM-Bildung findet der gewünschte Einbau durch die gesteigerten intermolekularen Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Molekülgerüste statt. In Verbindung mit den dreifach physisorbierten Ankergruppen widerstehen die individuellen Moleküle zudem der Aufreinigung an der Goldoberfläche.



**Abbildung 71:** STM-Aufnahmen einer gemischten Monolage von Tristhioether **16**/Decanthiol ( $E_{Probe} = -0.7$  V,  $I_T = 6$  pA): a)  $18 \times 18$  nm<sup>2</sup>; b)  $16 \times 16$  nm<sup>2</sup>; c)  $12 \times 12$  nm<sup>2</sup>; d)  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup>; vereinzelt treten molekulare Fehlstellen (gelbe Pfeile) und isolierte Moleküle von Tristhioether **16** (blaue Pfeile) auf.

Für weitere Informationen über die Beschaffenheit der gemischten Monolage und speziell der molekularen Erhebungen werden noch stärker vergrößerte Aufnahmen im Detail untersucht. Dazu sind Höhenprofile und FT-Muster ausgewertet. In Abbildung 72 sind zwei STM-Aufnahme mit jeweils  $7 \times 7$  nm<sup>2</sup> dargestellt. Das FT-Muster bestätigt die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur ( $a = 2.88$  Å)<sup>128</sup>. Die Zellparameter liegen mit  $0.47 \times 0.47$  nm<sup>2</sup> und  $63.5^\circ$  für a) und  $0.48 \times 0.48$  nm<sup>2</sup> und  $62.7^\circ$  sehr nahe an den theoretisch erwarteten Werten von  $0.49 \times 0.49$  nm<sup>2</sup> und  $60^\circ$ . Anhand der Höhenlinien lassen sich laterale Breite und die Gestalt eines isolierten Tristhioethermoleküls **16** erkennen. Die maximalen Ausdehnungen liegen bei ca. 0.8 nm und stimmen damit ebenfalls sehr gut mit den realen Dimensionen überein (vgl. Abbildung 6).

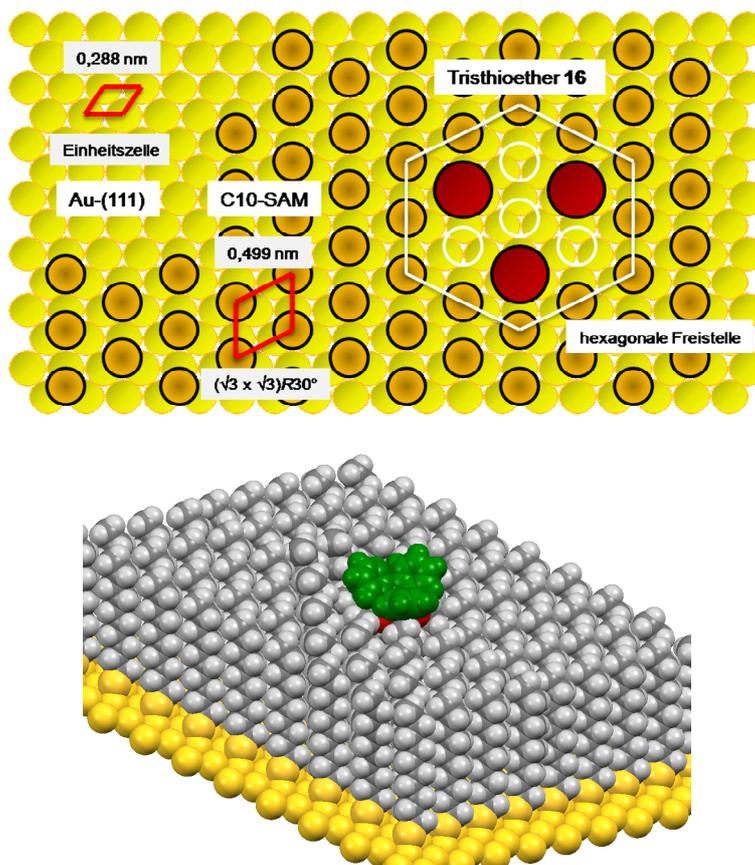


**Abbildung 72:** Hochaufgelöste STM-Bilder a) und b) mit jeweils  $7 \times 7 \text{ nm}^2$  der SAM von Tristhioether **16**/Decanthal ( $E_{\text{Probe}} = -1.4 \text{ V}$ ,  $I_T = 10 \text{ pA}$ ). Die FT-Muster und jeweils zwei Höhenlinien sind eingezeichnet; unten: Ausschnitte der Höhenprofile der eingezeichneten Höhenlinien.

In z-Richtung überragen die Erhebungen die Monolage nur um etwa  $20 - 80 \text{ pm}$ . Wie zu erwarten spiegelt sich der reale Höhenunterschied nicht direkt, aber dennoch deutlich wider. Im realen Raum würde die Rückgratverlängerung um vier  $\text{CH}_2$ -Einheiten etwa  $5 \text{ \AA}$  ausmachen, allerdings zeigt sich bei der Auswertung, im Vergleich mit Hexanthal nur ein geringfügiger Unterschied im Picometerbereich ( $50 - 150 \text{ pm}$ ).

Die molekularen Erhebungen besitzen zudem eine gleichförmige Gestalt und sie überragen die umgebende Matrix. Die muldenartige Form ist zwar nicht so stark aus-

geprägt, wie für die Untersuchungen mit Hexanthiol, aber sie ist dennoch zu erkennen. Des Weiteren ist die umgebende Matrix aus Decanthiol bis direkt an die Erhebungen geordnet.



**Abbildung 73:** Schematische Darstellung der gemischten Monolage von Decanthiol (C10) und Tristhioether **16** auf Gold-(111); unten: graphische Darstellung (UFF Kraftfeld)<sup>119</sup> in Seitenansicht (Kopfgruppe grün dargestellt).

Auch diese Resultate suggerieren, dass einzelne Moleküle von Tristhioether **16** sich der C10-SAM (orange gefüllt) anpassen und die drei Thioethergruppen (rot gefüllt) mit einem Winkel von  $30^\circ$  zur Oberflächennormalen an dreifache Muldenstellen binden (vgl. Abbildung 73). Da Thioether-Ankergruppen etwa den doppelten Raum beanspruchen wie Alkanthiole werden vermutlich sieben C10-Moleküle in einem Hexagon ersetzt. Die Ankergruppen spannen dabei ein gleichseitigen Dreieck (0.86 nm) auf. Angrenzend bleiben drei Muldenstellen auf den Kanten und eine unter der Kavität unbesetzt (nicht gefüllt). Dies führt zu einer dicht gepackten Alkylkettenlage unter der Kopfgruppe, die folglich nach oben gerichtet ist.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG – SUMMARY

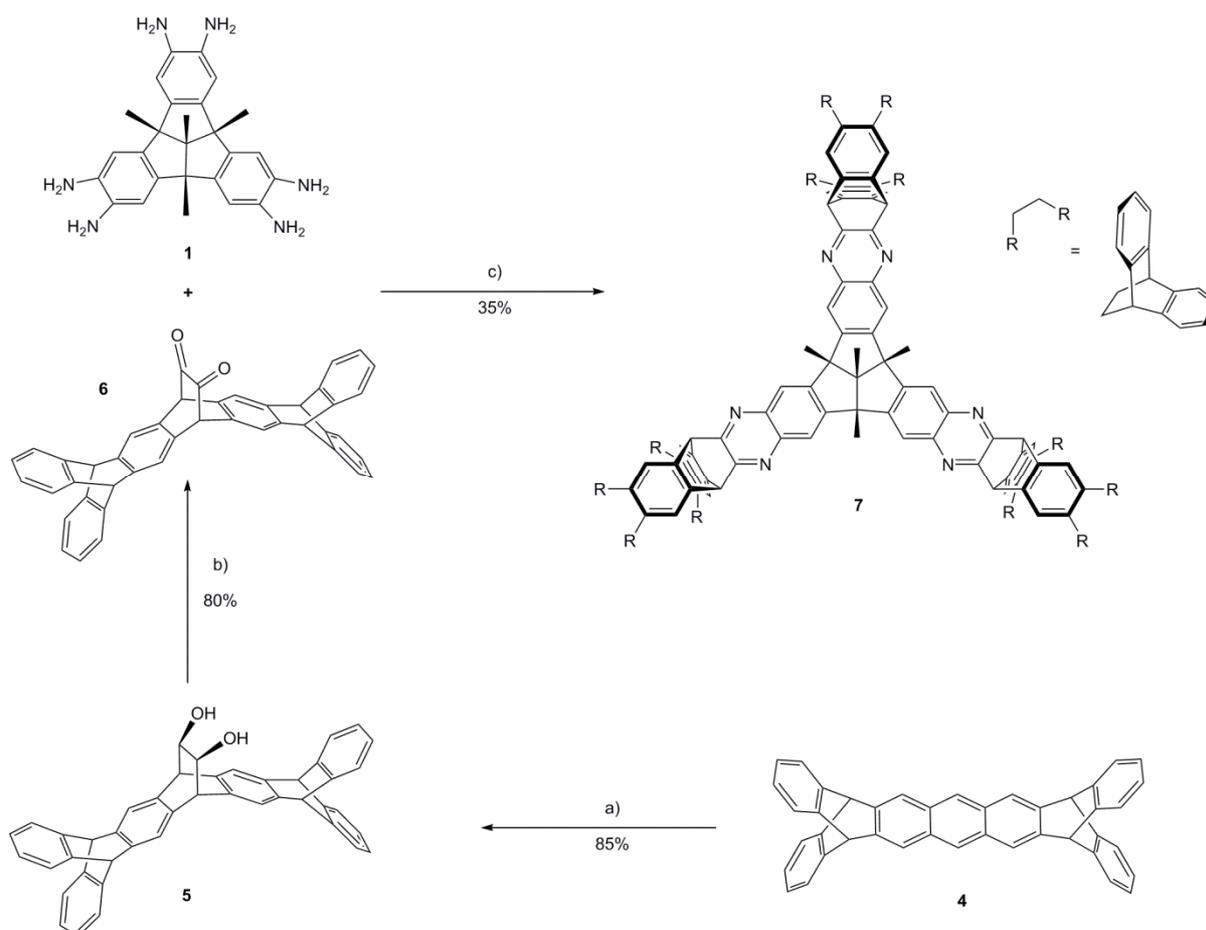
### 5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei neuartige Rezeptoren synthetisiert, die eine optimierte Passform für  $C_{60}$  besitzen. Die anschließenden spektroskopischen Untersuchungen mit  $C_{60}$  haben Aufschluss über die Zusammensetzung und die jeweilige Stärke der Wirt-Gast-Komplexe in Lösung gegeben. Diese grundlegende Selbstorganisations-Strategie aufgreifend, konnte der variable Einsatz von Rezeptor-Bausteinen und funktionalisierten Fullerenen, ebenfalls mittels Komplektierungsstudien, gezeigt werden. Diese Ergebnisse geben das positive Signal, dass weitere Untersuchungen zu molekularen Ratschen und Motoren auf dieser Basis möglich und sinnvoll sind.

Um elementare Erkenntnisse zur Fixierung von Tribenzotriquinacenen auf Oberflächen realisieren zu können, wurde abschließend ein am „Rückgrat“ funktionalisiertes Tribenzotriquinacen synthetisiert. Dieses konnte in einer gemischten Monolage zusammen mit Hexan- bzw. Decanthiol auf Gold-(111) immobilisiert und mit einem Rastertunnelmikroskop detektiert und untersucht werden.

#### 5.1.1 Präparative Ergebnisse

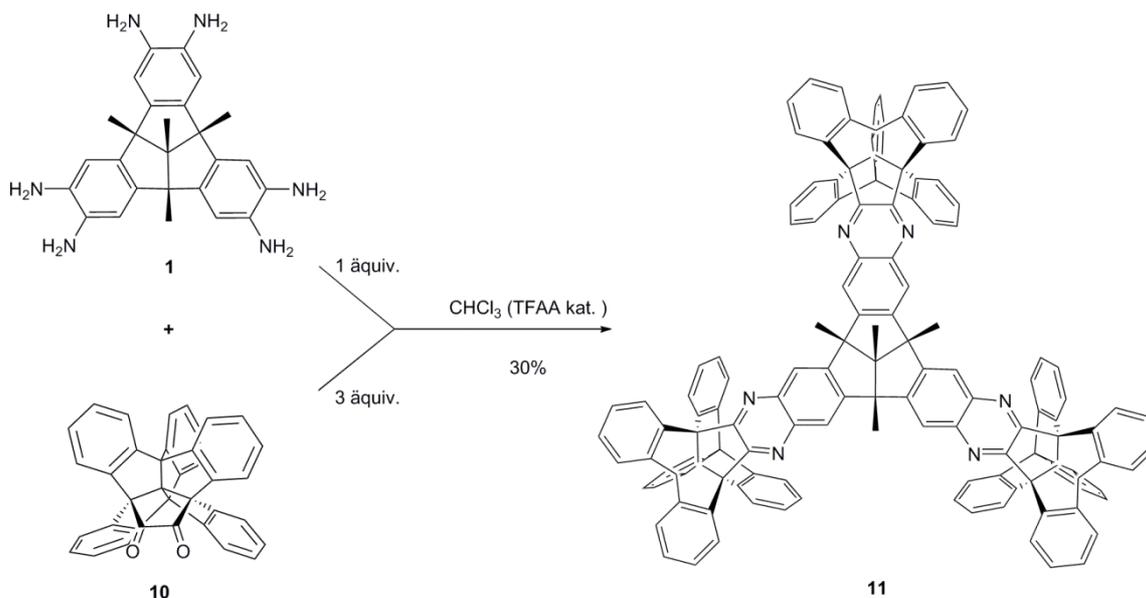
Das systematisch erweiterte Wirtmolekül **7**, konnte analog der Synthese von Rezeptor **3a** hergestellt werden. Ausgehend von Pentiptycen **4** wurde das für die Synthese von Rezeptor **7** benötigte Dion **6**, in einer zweistufigen Synthese dargestellt (Schema 6). Die erste Stufe besteht in einer Diels-Alder-Reaktion zwischen dem elektronenreichen Dien **4** und dem elektronenarmen Vinylencarbonat als Dienophil. Die Gleichgewichtsreaktion konnte mittels großen Überschuss an Vinylencarbonat, Druck, Decahydronaphthalin als Lösungsmittel und durch hohe Temperaturen auf die Produktseite verschoben werden. Durch die anschließende Decarboxylierung konnte Diol **5** isolieren werden.



**Schema 6:** Reaktionsschema der Synthese von Rezeptor **7**. a) 1. Vinylencarbonat, Decahydronaphthalin, 190 °C, 48 h; 2. NaOH 40%, EtOH/H<sub>2</sub>O, 2 h; b) Swern-Oxidation 1. (COCl)<sub>2</sub>, DMSO/CCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, -60 °C; 2. Et<sub>3</sub>N, 5 °C; c) Dichlorbenzol, TFAA (kat.), 100 °C, 48 h.

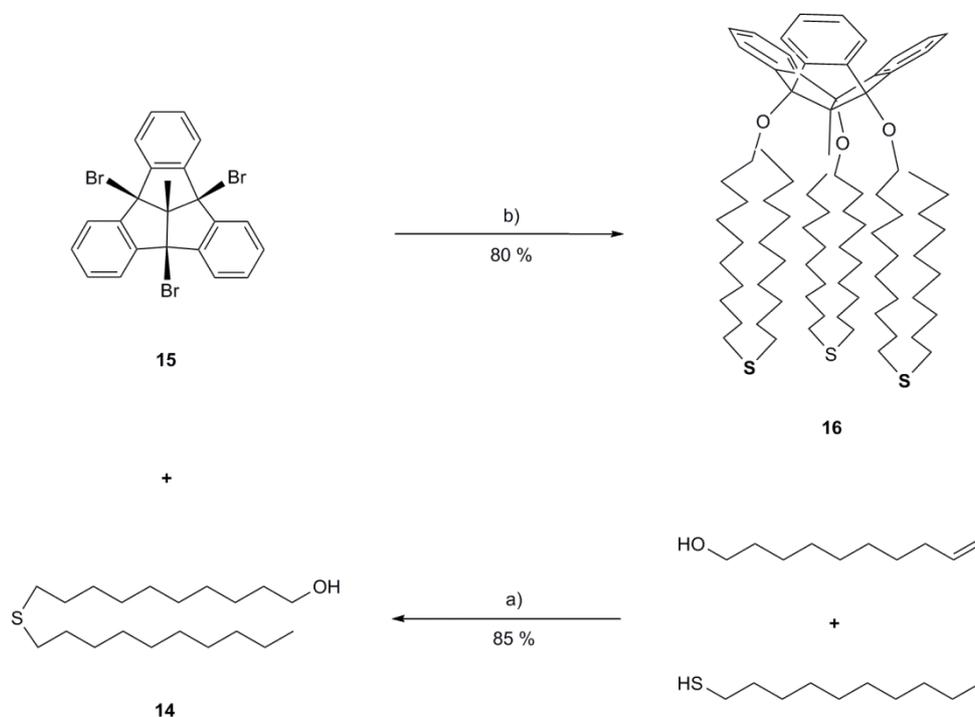
Die Oxidation zu Dion **6** wurde mittels Swern-Oxidation erreicht. Als aktives Reagenz wurde Oxalylchlorid verwendet. Die abschließende dreifache Kondensation zu Rezeptor **7** konnte durch Verwendung katalytischer Mengen Trifluoressigsäure, dem Einsatz von Molekularsieb (4 Å) und einem Überschuss an Dion **6** gegenüber Hexaamin **1** (1:4.5) erreicht werden.<sup>105</sup>

Das zweite für Fulleren C<sub>60</sub> optimierte Wirtmolekül Rezeptor **11** wurde in der letzten Stufe analog, mittels dreifacher Kondensation von Dion **10** und Hexaamin **1**, dargestellt (Schema 7).<sup>107</sup>



**Schema 7:** Reaktionsschema der Synthese von Rezeptor **11**.

Die vollständige Umsetzung konnte mittels katalytischer Mengen Trifluoressigsäure, dem Einsatz von Molekularsieb ( $4 \text{ \AA}$ ) und einem Überschuss von 4:1 an Dion **10** gegenüber Hexaamin **1** erreicht werden.



**Schema 8:** Reaktionsschema der Synthese von Trithioether **16**. a) 9-BBN, THF, RT, 2 h; b)  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h.

Die erfolgreiche Darstellung des am „Rückgrat“ funktionalisierten Grundbausteins Tristhioether **16** erfolgte mittels einer dreifachen nukleophilen Substitution von Tribromo-Tribenzotriquinacen **15** und Thioether **14** (Schema 8). Thioether **14** wird hierzu aus Decan-1-thiol und Dec-9-en-1-ol aufgebaut, wobei die Verknüpfung mittels 9-BBN geschlossen wurde. Thioether **14** wurde anschließend im großen Überschuss zur Synthese von Tristhioether **16** eingesetzt.<sup>122</sup>

### 5.1.2 Supramolekulare Erkenntnisse

Um eine direkte Vergleichsmöglichkeit mit Rezeptor **3a** zu erhalten, wurden im Folgenden alle Messungen zur Stöchiometrie- und Komplexstabilitätsbestimmung in einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/Kohlenstoffdisulfid (1:1) durchgeführt. Für die beiden neu synthetisierten Rezeptoren **7** und **11** wurden Untersuchungen zum Verhalten mit C<sub>60</sub> in Lösung vorgenommen. Dabei haben sich stark unterschiedliche Eigenschaften ergeben. Zwar wurden mit beiden Rezeptoren Komplexe einer äquimolaren Zusammensetzung gebildet, allerdings variieren die Werte der Stabilitätskonstanten um nahezu zwei Größenordnungen. In Tabelle 7 sind die erhaltenen Werte aufgelistet.

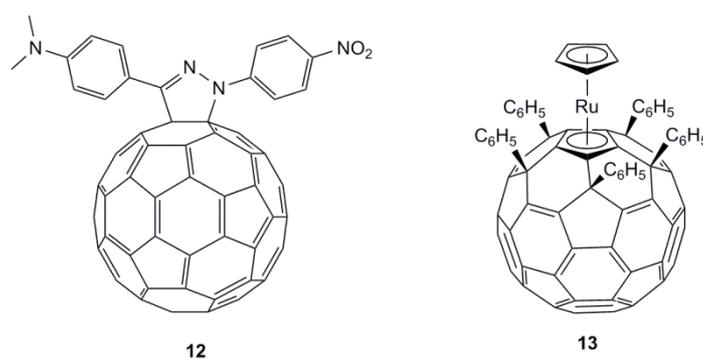
**Tabelle 7:** Zusammenstellung der resultierenden Komplexbildungskonstanten der Rezeptoren **3a**, **7** und **11** mit C<sub>60</sub>.

Wirtmolekül	$K_1$ (l/mol)
Rezeptor <b>3a</b>	2908 ± 360
Rezeptor <b>7</b>	270 ± 140
Rezeptor <b>11</b>	14550 ± 867

Während für Rezeptor **11** die erwartete Stabilitätszunahme, auf Grund der optimierten Form, eingetreten ist und die größte für die Klasse der Tribenzotriquinacene ermittelte Konstante erhalten wurde, ergab sich für den ebenfalls optimierten Rezeptor **7** das gegenteilige Resultat. Eine plausible Erklärung für dieses unerwartete Ergebnis würde eine konstriktive Bindung für ein starres System liefern. Allerdings haben theoretische Untersuchungen ergeben, dass die Struktur des Wirtmoleküls sehr

flexibel ist, wodurch die vermeintlich vergrößerte Affinität stark verringert ist und die niedrige Komplexstabilitätskonstante erklärt werden kann.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es die Vielseitigkeit des Tribenzotriquinacen-Baukastensystems, hinsichtlich der Realisierung von Nanoratschen bzw. Nanomotoren in der Zukunft, zu zeigen. Dafür wurden spektroskopische Voruntersuchungen mit Rezeptor **3a** und jeweils einem der funktionalisierten Fullerenen **12** und **13** durchgeführt (Abbildung 74).



**Abbildung 74:** Valenzstrichformel von Dipol **12** und  $\text{Ru}(\text{C}_{60}\text{Ph}_5)\text{Cp}$  **13**.

Für beide der funktionalisierten Fullerene wurde eindeutig die äquimolare Komplexzusammensetzung mit Rezeptor **3a** ermittelt. In Tabelle 8 sind die erhaltenen Werte für die im Anschluss bestimmten Komplexbildungskonstanten zusammengefasst.

**Tabelle 8:** Zusammenstellung der resultierenden Komplexbildungskonstanten der funktionalisierten Fullerene **12** und **13** mit Rezeptor **3a**.

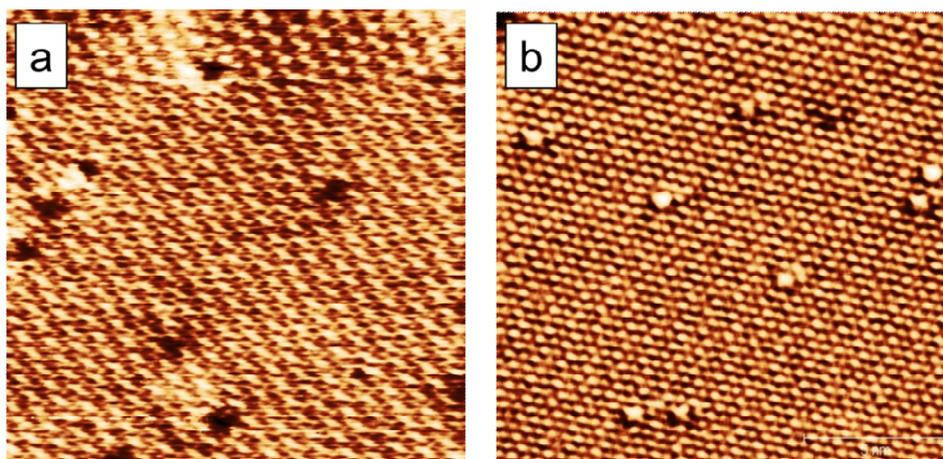
Gastmolekül	$K_1$ (l/mol)
Dipol <b>12</b>	$1288 \pm 635$
$\text{Ru}(\text{C}_{60}\text{Ph}_5)\text{Cp}$ <b>13</b>	$48 \pm 29$

Im Fall von Dipol **12** zeigte sich, dass der gestiegene Raumbedarf und die lokal begrenzte Verzerrung des Gastmoleküls zwar auf die Komplexstabilität Auswirkungen hat, allerdings dennoch ein sehr hoher Wert in der Größenordnung von  $\text{C}_{60}$  erreicht wird. Für  $\text{Ru}(\text{C}_{60}\text{Ph}_5)\text{Cp}$  **13** wirken sich Raumbedarf und Verzerrung hingegen dominierend aus. Die Komplexstabilitätskonstante liegt im Vergleich mit  $\text{C}_{60}$  um zwei Grö-

ßenordnungen niedriger. Allerdings wurde das Eindringen in den Hohlraum nicht gänzlich unterbunden, was für zukünftige Projekte ausschlaggebend ist.

### 5.1.3 Oberflächenuntersuchungen

Die Fixierung einzelner Moleküle auf einer Oberfläche ist die Grundlage, um die spätere Praktikabilität, des auf Tribenzotriquinacenen basierenden Baukastensystems, zeigen zu können. Nur dadurch sind Hebelkräfte bzw. Drehmomente generierbar. In diesem Kontext wurde Tristhioether **16** in einer gemischten Monolage mit Hexan- bzw. Decanthiol auf Gold-(111) immobilisiert und mit einem Rastertunnelmikroskop detektiert und untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass isolierte Moleküle in der hochgradig geordneten Alkanthiolmonolage eingebaut werden (Abbildung 75).



**Abbildung 75:** STM-Aufnahme einer gemischten Monolage von a) Tristhioether **16**/Hexanthiol ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ), wobei vorwiegend molekulare Fehlstellen auftreten und b) von Tristhioether **16**/Decanthiol ( $16 \times 16 \text{ nm}^2$ ) mit isolierten Tribenzotriquinacenen.

Im Fall von Hexanthiol wurden während der Aufarbeitung noch größtenteils alle Tristhioethermoleküle **16** entfernt, wodurch Fehlstellen derselben Größenordnung zu erkennen sind. Mit der Verwendung von Decanthiol, wodurch eine verstärkte intermolekulare Wechselwirkung gegeben ist, hielten die eingebauten Tribenzotriquinacene der Aufarbeitung stand und konnten isoliert abgebildet werden. Die Anordnung in der gemischten SAM suggeriert zudem, dass die Kavitäten nach oben gerichtet und somit frei zugänglich sind.

Die Abscheidung als reine Monolage war nicht möglich und führte nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen.

#### 5.1.4 Fazit und Ausblick

Ungeachtet der aufwendigen Synthesearbeit haben die Untersuchungen mit den neuen Wirtmolekülen für Fulleren  $C_{60}$ , gerade wegen der stark variierenden Ergebnisse für die Komplexbildungskonstanten, wegweisenden Charakter. Die Erkenntnisse über die Bildungsmechanismen müssen zukünftig für das Design „starrer“ Systeme, im Hinblick auf supramolekulare Anwendungen berücksichtigt und sollten auch mittels theoretischer Untersuchungen begleitet werden. Diese Erfahrungen müssen sich dabei nicht auf Tribenzotriquinacen basierende Rezeptoren beschränken. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass mittels einer optimierten Passform der Wirtmoleküle die gewünschte äquimolare Zusammensetzung erzielt werden kann. Ein großer Schritt in Sachen Vielseitigkeit ist die Bestätigung, dass auch funktionalisierte Fullerene mit den Tribenzotriquinacen-Statoren kompatibel sind, wodurch sich die Anwendungspalette von reinen Kugel- und Druckknopfgelenken bis hin zu Ratschen und Motoren breitgefächert darstellt. Inwieweit die Komplexbindungsstärke in Lösung bei Untersuchungen auf Oberflächen relevant ist, muss sich erst noch zeigen und wird Bestandteil zukünftiger Arbeiten sein. Die Grundlage für derartige Analysen wurde allerdings ebenfalls in dieser Arbeit gelegt, indem einzelne Tribenzotriquinacen-Bausteine fixiert und isoliert abgebildet werden konnten.

Für zukünftige, auf dieser Arbeit aufbauende Untersuchungen könnte das Baukastensystem, durch die Kombination der „Rückgrat“-Funktionalisierung mit der Erweiterung der halbkugelförmigen Rezeptoreinheit, auf einer Oberfläche fixiert und untersucht werden. In diesem Zusammenhang könnte man sich auch einen Wechsel zwischen Stator und Rotor vorstellen. Indem man die Fullereneinheiten immobilisiert, könnten anschließend die Rezeptoren durch Komplexbildung verankert werden.

Wenn man sich abschließend die Dimensionen vor Augen hält, wird das ungeheure Potential des Baukastensystems offensichtlich. Nur wenige Milligramm des Systems würden bereits einer Stückzahl von etwa  $10^{20}$  entsprechen und die Bemühungen der heutigen industriellen Massenproduktion regelrecht revolutionieren.

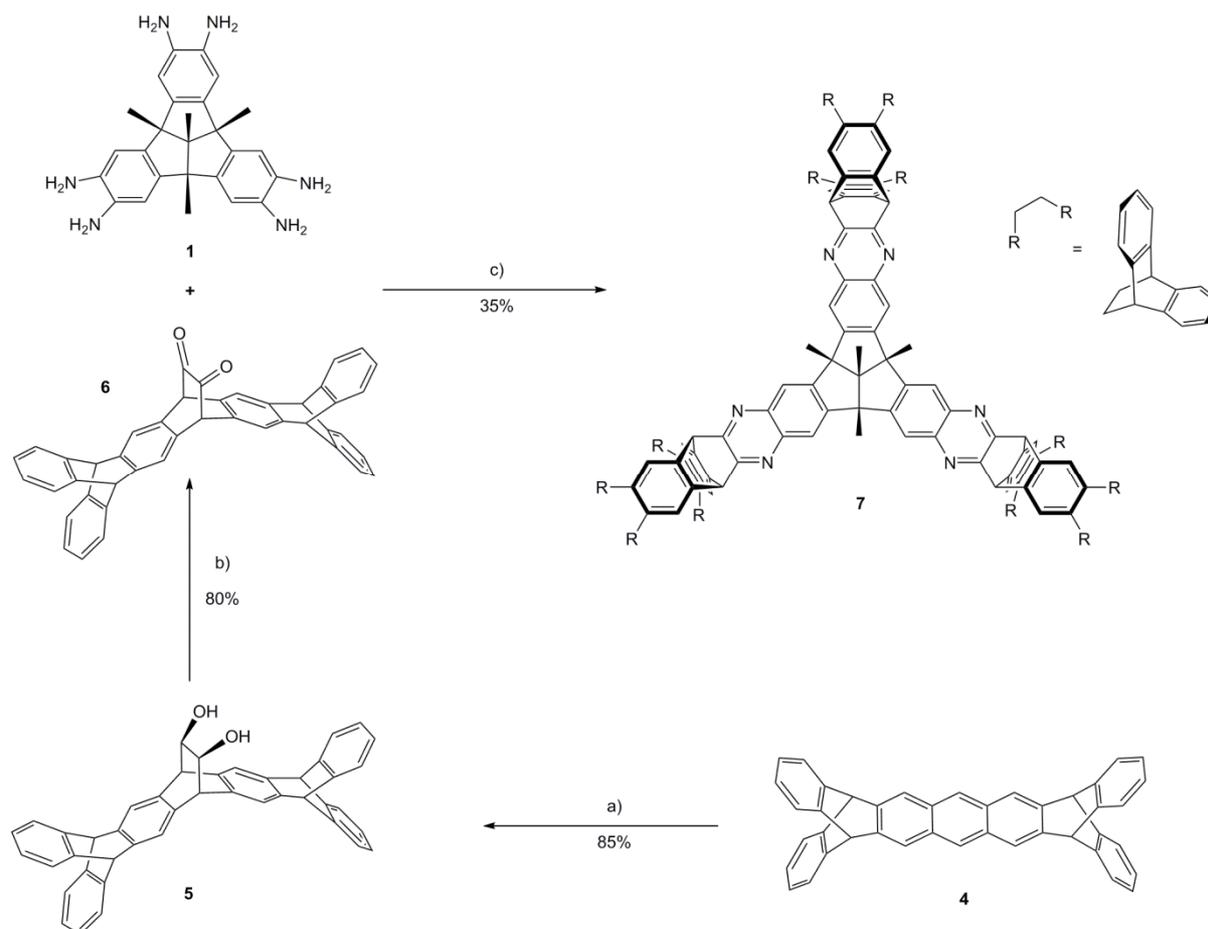
## 5.2 Summary

In the present doctoral thesis two novel receptors have been synthesized that provide a structurally optimized fit for fullerene C<sub>60</sub>. The subsequent spectroscopic studies with C<sub>60</sub> gave information about the composition and the respective strengths of the host-guest complexes in solution. By picking up this basic self-organization strategy, the variable use of receptorblock and functionalized fullerenes was demonstrated by using spectroscopic studies as well, whereby the possible feasibility of molecular ratchets and motors was confirmed. Finally, a backbone-functionalized tribenzotriquinacene was synthesized, immobilized as a mixed monolayer with hexane- or decanethiol on gold-(111) and detected and investigated with a scanning tunneling microscope to carry out basic studies on surfaces.

### 5.2.1 Preparative results

The systematically extended host **7** was built analogue to the synthesis of receptor **3a**. Dione **6** as required for the synthesis of host **7** was synthesized in two steps beginning from pentiptycene **4** (scheme 1).

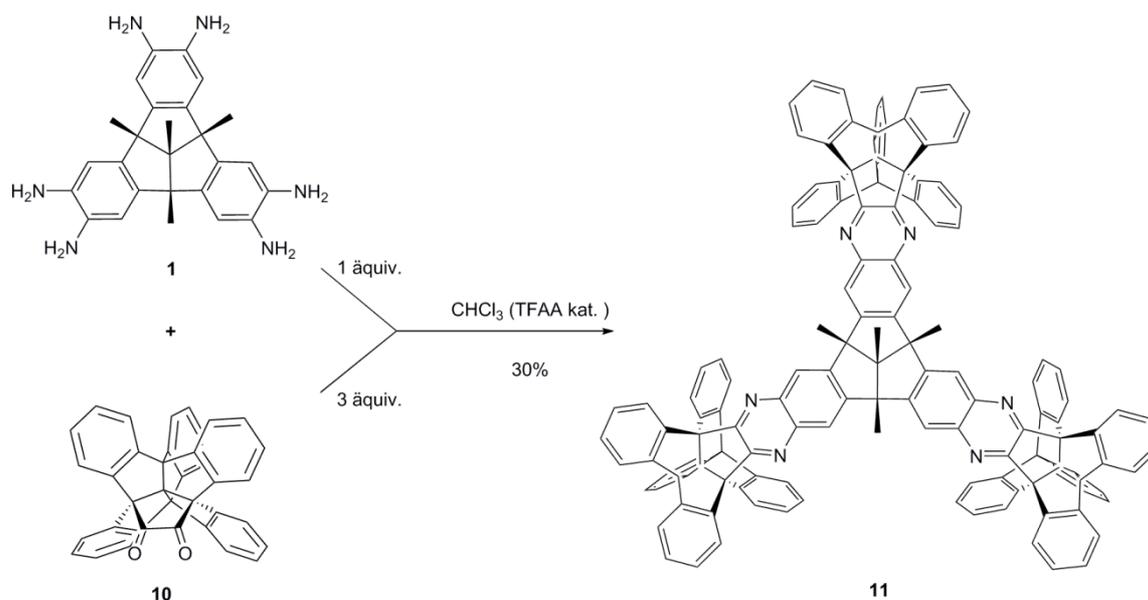
The first step is a Diels-Alder reaction between the electron-rich diene **4** and the electron-poor dienophile vinylene carbonate. By using an excess of vinylene carbonate, high pressure, decahydronaphthalene as solvent and high temperature the equilibrium moved on the products side. By the subsequent decarboxylation diole **5** was obtained. The oxidation of diole **5** was achieved by Swern oxidation. The active species was oxalyl chloride.



**Scheme 1:** Reaction scheme of the synthesis of receptor **7**. a) 1. Vinylene carbonate, decahydronaphthalene, 190 °C, 48 h; 2. NaOH 40%, EtOH/H<sub>2</sub>O, 2 h; b) Swern Oxidation: 1. (COCl)<sub>2</sub>, DMSO/CCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, -60 °C; 2. Et<sub>3</sub>N, 5 °C; c) Dichlorobenzene, TFAA (cat.), 100 °C, 48 h.

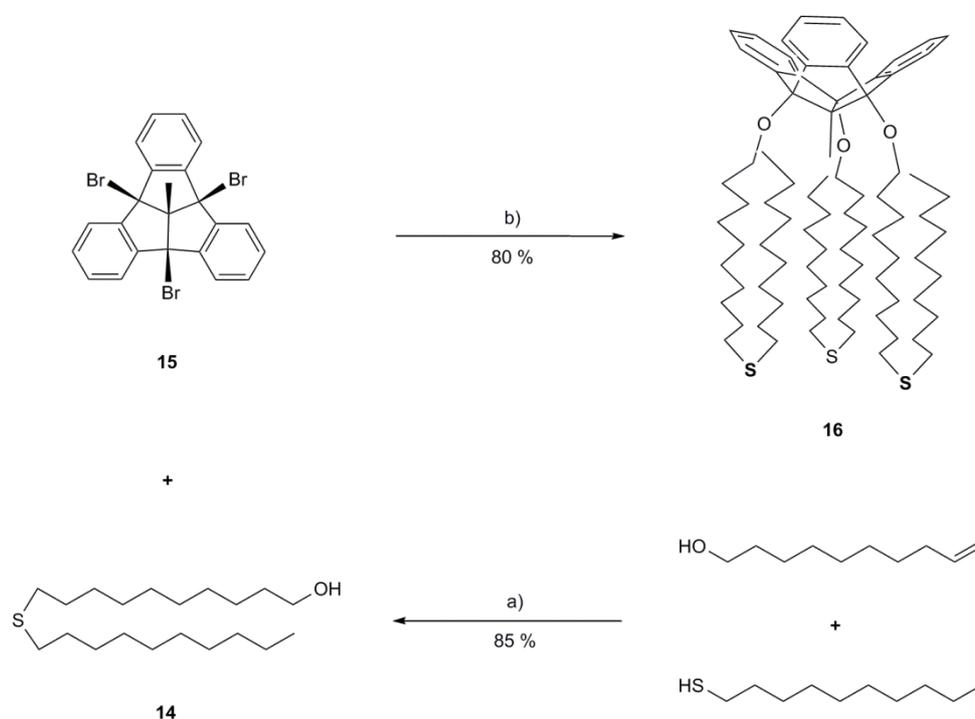
To obtain receptor **7** the final threefold condensation is attained by means of catalytic amount of trifluoroacetic acid, the use of molecular sieves (4 Å) and an excess of diene **6** against hexamine **1** (1:4.5).<sup>105</sup>

The second optimized host **11** was synthesized analogue in the last stage by using diene **10** and hexamine **1** (scheme 2).<sup>107</sup>



**Scheme 2:** Reaction scheme of the synthesis of receptor **11**.

Full conversion was achieved by using a catalytic amount of trifluoroacetic acid, an excess of dione **10** against hexamine **1** of 4:1 and the use of molecular sieves (4 Å).



**Scheme 3:** Reaction scheme of the synthesis of trithioether **16**. a) 9-BBN, THF, 0 °C, 2 h; b) 70 °C, 2 h.

The synthesis of the backbone-functionalized basic building block trithioether **16** succeeds by a threefold nucleophilic substitution of tribenzotriquinacene **15** with thio-

ether **14**. Prior to this thioether **14** is combined from decan-1-thiol and dec-9-en-1-ol by utilization of 9-BBN (scheme 3). Since it additionally serves as a solvent, a large excess was used for the synthesis of trithioether **16**.<sup>122</sup>

## 5.2.2 Supramolecular findings

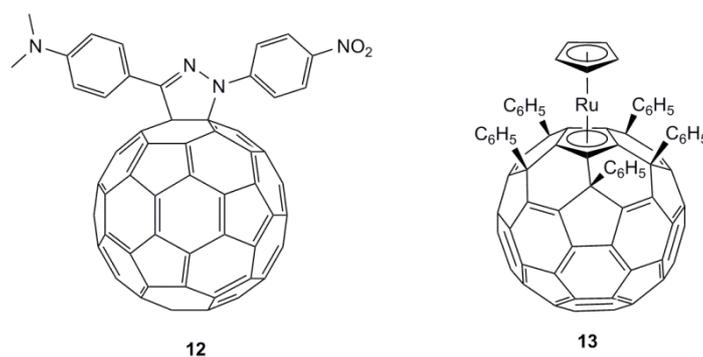
For direct comparison with receptor **3a** hereinafter all measurements for determining stoichiometry and complex stability were done in a solvent mixture of chloroform/carbon disulfide (1:1). For the two newly synthesized hosts **7** and **11** examinations were conducted on the behavior of C<sub>60</sub> in solution. They showed a strongly different performance. Although both receptors form complexes of an equimolar composition, the values of the individual stability constants differ by nearly two orders of magnitude. Table 1 shows the resulting data.

**Table 1:** Compilation of the resulting complex formation constants of receptors **3a**, **7** and **11** with C<sub>60</sub>.

host	$K_1$ (l/mol)
receptor <b>3a</b>	2908 ± 360
receptor <b>7</b>	270 ± 140
receptor <b>11</b>	14550 ± 867

While for receptor **11**, due to the optimized shape, an increase in stability occurred and on top of that the largest constant for the class of tribenzotriquinacenes was obtained, host **7** revealed the opposite result. A plausible explanation for the unexpected result provides a constrictive binding, as long as a rigid structure is assumed. However, in theoretical studies receptor **7** is found to be very flexible, which supersedes the impact of a high contact area towards C<sub>60</sub> and leads to the low stability constant.

Another aim of this work was to prove the versatility of the tribenzotriquinacene based modular system, regarding the realization of nano-motors and nano-ratchets in the future. Therefore preliminary spectroscopic investigations were carried out using receptor **3a** and one of the functionalized fullerenes **12** and **13** (figure 1).



**Figure 1:** Structures of dipole **12** and Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13**.

For both functionalized guest molecules clearly the equimolar complex composition with host **3a** was determined.

Table 2 lists the values obtained for the following specific complex formation constants.

**Table 2:** Compilation of the resulting complex formation constants of the functionalized host molecules **12** and **13** with receptor **3a**.

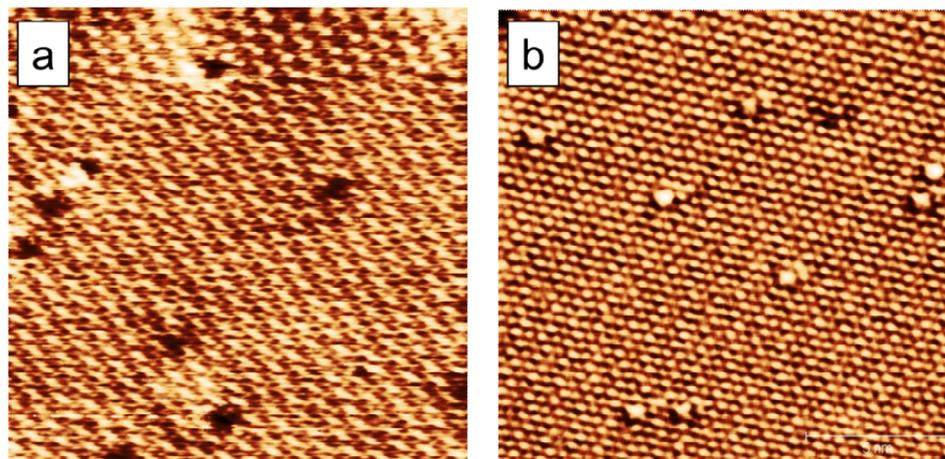
Guest molecule	$K_1$ (l/mol)
dipole <b>12</b>	$1288 \pm 635$
Ru(C <sub>60</sub> Ph <sub>5</sub> )Cp <b>13</b>	$48 \pm 29$

In the case of dipole **12** the increased space requirements and the localized distortion of the guest molecule had an impact on the complex stability, but the resulting high value lies in the order of C<sub>60</sub>. For Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13** on the other hand these effects dominate. The complex stability is in comparison with C<sub>60</sub> by two orders of magnitude lower. However, the penetration into the cavity is not completely prevented, which is the crucial factor for future projects.

### 5.2.3 Surface analysis

The immobilization of individual molecules on a surface is the basis for the subsequent feasibility of a modular system based on tribenzotriquinacene, because this causes lever forces or torques in the end. In this context trithioether **16** was immobilized in mixed monolayers with hexane- or decanethiol on gold-(111) and after that

detected and investigated by scanning tunneling microscopy. It has been shown that isolated molecules be installed in the highly ordered alkanethiol monolayer. In the case of hexanethiol largely all molecules of trithioether **16** are removed during processing, whereby voids of the same magnitude are observable. With the use of decanethiol a higher interaction within the monolayer is given. The embedded molecules resist the processing and appear as bright spots (figure 2).



**Figure 2:** STM images of mixed monolayers composed of a) trithioether **16**/hexanethiol ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ), at which predominantly molecular defects occur and b) of trithioether **16**/decanethiol ( $16 \times 16 \text{ nm}^2$ ) with isolated molecules of tribenzotriquinacene.

The deposition as pure monolayer was not possible and has not let to reproducible results as well.

#### 5.2.4 Conclusion and outlook

Summing up the elaborate synthesis work pays off, because the investigations with the new host molecules for fullerene  $\text{C}_{60}$  provide pioneering character. Precisely because the widely varying results for the complex formation constants were surprising. In terms of supramolecular applications, the findings respective the complex formation should be considered for the future design of rigid systems and attended by computational simulations. Thereby, these experiences need not be restricted on tribenzotriquinacene based molecules. In addition it was shown that by using an optimized fit of the host molecules the required equimolar complex composition can be achieved.

A big step in terms of versatility is the confirmation that even functionalized fullerenes are compatible with the tribenzotriquinacene based stators. Thus the application ranges from pure ball and snap joints to ratchets and motors. How complex strength in solution is relevant to studies on a surface has yet to be demonstrated and will be part of future work. However, the basis for such analysis was also placed in this work. Individual tribenzotriquinacene-blocks were fixed and isolated mapped on gold-(111).

In the future, based on the investigations of this thesis, it should be possible to fix and examine combined backbone-functionalized and halfbowl-shaped tribenzotriquinacenes to investigate their behavior with fullerenes on a surface. In this context, one could also imagine an exchange between stator and rotor. After immobilizing the fullerene units, the receptors could be anchored by complex formation.

Keeping the dimension in mind, the enormous potential of the modular system is obvious. With the charge of a few milligrams the “manufacturer” achieves the quantity of about  $10^{20}$  and would literally revolutionize the efforts of modern industrial mass production at a stroke.

## 6 EXPERIMENTELLER TEIL

### 6.1 Allgemeine Vorbemerkungen

#### 6.1.1 Arbeitstechniken

Soweit nicht anders angegeben, wurden potenziell feuchtigkeits- oder oxidationsempfindlichen Verbindungen unter Schutzgasatmosphäre in absoluten Lösungsmitteln umgesetzt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zuvor im Ölpumpenvakuum (Alcatel Pascal 2005 SD,  $10^{-3}$  mbar) ausgeheizt und unter Schutzgas gesetzt. Als Schutzgas diente dabei Argon der Reinheitsstufe 4.6 (entspricht 99.996%) der Firma MTI. Das Trocknen von Lösungsmitteln erfolgte nach Standardmethoden.<sup>130</sup> Zur dünnenschichtchromatographischen Reaktionskontrolle wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumfolien der Fa. Merck (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) verwendet. Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung. Die säulenchromatographischen Aufreinigungen wurden mittels Glassäulen unterschiedlicher Dimensionen an Kieselgel 60 (Korngröße 0.063 – 0.200) der Firma Merck durchgeführt. Alle zur Synthese verwendeten Chemikalien und Reagenzien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

#### 6.1.2 Analysemethoden

Zur spektroskopischen und analytischen Charakterisierung wurden folgende Geräte verwendet:

---

Schmelzpunkte	OptiMelt, MPA 100
<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie	Bruker Avance 400 (400.13 MHz); Bruker Avance 500 (500.14 MHz)
<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie	Bruker Avance 400 (100.62 MHz);

---

	Bruker Avance 500 (125.77 MHz)
Massenspektrometrie	EI/CI: Finnigan MAT SSQ 7000 MALDI-TOF: Bruker Daltonics REFLEX III
IR-Spektroskopie	Bruker Vektor 22 FT-IR-Spektrometer; HeNe-Laser (632.82 nm)
Elementaranalyse	Elementar Vario EZ Analysator
UV-Vis-Spektroskopie	Perkin Elmer Lambda 750 Spektrometer
Tunnelmikroskopie	Agilent 5500 AFM/STM Mikroskop

---

### Schmelzpunktbestimmung:

Die Aufheizrate betrug jeweils 1 °C/ min. Alle Werte sind unkorrigiert.

### NMR:

Die chemische Verschiebung der Signale bezieht sich auf die  $\delta$ -Skala (ppm).<sup>131</sup> Die Auswertung erfolgte nach der 1. Ordnung. Falls nicht anders angegeben, wurde das DRX 400 NMR-Spektrometer bei 300 K verwendet. Dabei dient das Lösungsmittel als interner Standard:  $\delta$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 7.26 ppm,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 77.16 ppm;  $\delta$  ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ) = 5.91 ppm,  $\delta$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$ ) = 74.2 ppm;  $\delta$  ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ) = 2.50 ppm. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz (Hz) angegeben. Zur Charakterisierung der Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett. Zur genaueren Charakterisierung wurden teilweise zusätzlich DEPT-135-Messungen durchgeführt. Zur Auswertung wurde MestReNOVA<sup>132</sup> verwendet.

### Massenspektren:

CI- und MALDI-TOF-Spektren wurden in der Sektion Massenspektrometrie (Institut für Organische Chemie II, Universität Ulm) aufgenommen. Dabei wurden Methan als Make-up-Gas und Dithranol als Matrix verwendet.

### IR:

Alle Verbindungen wurden als KBr-Presslinge gemessen.

**Elementaranalysen:**

Elementaranalysen wurden in der Sektion Analytik (Universität Ulm) durchgeführt.

**UV-Vis:**

Alle UV-Vis-Spektren wurden mit Küvetten aus Quarzglas (Hellma Analytics, 100-QS,  $d = 1.0$  cm,  $V_{max} = 3.4$  ml) bei Raumtemperatur aufgenommen.

**STM:**

STM-Messungen wurden bei Standardbedingungen (RT und Luft) mit Goldoberflächen von arrandee<sup>TM</sup> und STM-Spitzen (Pt/Ir (80:20), 0.25 mm) von UNISOKU Co. durchgeführt.

## 6.2 Arbeitsvorschriften

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

---

4-(*N,N*-Dimethylamino)benzaldehyd-4-nitrophenyl-hydraxon<sup>117</sup>

4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2,3,6,7,10,11-hexaamino-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden **1**<sup>19</sup>

5,18:9,14-*o*-Dibenzeno-5,9,14,18-tetrahydro-heptacen **4**<sup>89</sup>

13,14-Dioxo-13H,14H-4b,12b[1',2']:8b,14a[1'',2'']dibenzodibenzo[a,f]-benzo[2,3]pentaleno[l,6-cd]pentalen **10**<sup>108</sup>

1'-(4-Nitrophenyl)-3'-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-pyrazolino[4',5':1,2][60]fulleren **12**<sup>117</sup> wurde von der Arbeitsgruppe Langa zur Verfügung gestellt und mittels einer modifizierten Literaturvorschrift nachsynthetisiert. Dabei wurde Toluol statt Chloroform als Lösungsmittel verwendet (0.042 mmol, 60%)(65%<sup>117</sup>).

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(2,3,12,13,14- $\eta^5$ )-1,4,11,15,30-pentaphenyl-1,2,4,11,15,30-hexahydro[60]fulleren-2-yl]ruthenium **13**<sup>120</sup>

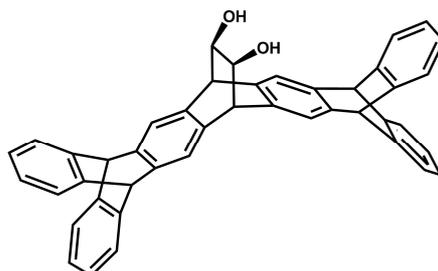
4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden<sup>19</sup>, 4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']Dibenzodibenzo[a,f]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-cd]pentalen **9**<sup>109c</sup> und 4b,8b,12b-Tribromo-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden **15**<sup>109c</sup> waren, dank der Synthesearbeit von Dr. Björn Bredenkötter, im Arbeitskreis vorhanden.

---

## 6.2.1 Synthese der Rezeptoren

### 6.2.1.1 Synthese von Rezeptor 7

*cis*-19,20-Dihydroxy-5,18:9,14-*o*-dibenzeno-5,7,9,14,16,18-hexahydro-7,16-ethanoheptacen **5**



Eine Suspension aus 1.0 g (1.9 mmol) 5,18:9,14-*o*-Dibenzeno-5,9,14,18-tetrahydroheptacen **4**<sup>87</sup> und 6.5 g (72.1 mmol) Vinylencarbonat in 25 ml Decahydronaphthalin wird in einem Autoklaven drei Tage bei 190 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das braune Reaktionsgemisch für 2 h in einem Gemisch aus 50 ml Ethanol und 20 ml NaOH (40%) unter Rückfluss gekocht. Der resultierende Rückstand wird abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und in Dichlormethan umkristallisiert. Das Produkt wird als hellbrauner Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 0.9 g (1.6 mmol, 85%).

**Schmelzpunkt:** 322 - 323 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3529.1, 3456.7, 3068.4, 3015.8, 2945.1, 2924.4, 1618.8, 1456.3, 1405.7, 1190.6, 1085.6, 1009.5, 738.7 cm<sup>-1</sup>.

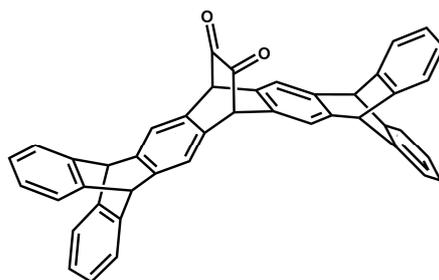
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 7.42 - 7.38$  (m, 4  $\text{H}_{ortho,exo}$ ),  $7.31 - 7.27$  (m, 8  $\text{H}_{para/ortho,endo}$ ),  $6.98 - 6.96$  (m, 4  $\text{H}_{meta,exo}$ ),  $6.86 - 6.83$  (m, 4  $\text{H}_{meta,endo}$ ),  $5.51$  (s, 2  $\text{H}_{triptycen}$ ),  $5.50$  (s, 2  $\text{H}_{triptycen}$ ),  $4.13$  (s, 2  $\text{H}_{brückenkopf}$ ),  $3.66$  (s, 2  $\text{H}_{vinyle}$ ) ppm.

**MS:** (MALDI-TOF): berechnet für  $(\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_2)$ : 590; gefunden:  $m/z = 613$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**Elementaranalyse:** berechnet (%) für  $(\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_2)$  (590.7): C 89.46, H 5.12; gefunden: C = 89.08, H = 5.08.

19,20-Dioxo-5,18:9,14-*o*-dibenzeno-5,7,9,14,16,18-hexahydro-7,16-ethanoheptacen

6



Unter Argon werden 0.2 ml (2.3 mmol) Oxalylchlorid bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu 0.2 ml (2.8 mmol) trockenem Dimethylsulfoxid und 5.0 ml trockenem Dichlormethan gegeben und das Gemisch für 15 Minuten gerührt. Dazu wird eine Lösung aus 590 mg (1 mmol) *cis*-19,20-Dihydroxy-5,18:9,14-*o*-dibenzeno-5,7,9,14,16,18-hexahydro-7,16-ethanoheptacen **5** in 200 ml Dichlormethan/Dimethylsulfoxid (7:3) innerhalb von 1.5 h zu getropft und das Gemisch anschließend für eine weitere Stunde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Im Anschluss werden 0.8 ml (5.7 mmol) Triethylamin zugegeben, das Reaktionsgemisch bei  $5\text{ }^\circ\text{C}$  für weitere 1.5 h gerührt und danach auf 50 ml zwei molare Salzsäure gegossen. Nach beendeter Gasentwicklung werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird 5-mal mit Dichlormethan extrahiert. Hinterher werden die vereinigten organischen Phasen 3-mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan umkristallisiert. Das Produkt wird als farbintensiver gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 467 mg (0.8 mmol, 80%).

**Schmelzpunkt:** 239 - 240 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3065.8, 3039.8, 3018.1, 2956.6, 1731.3, 1479.6, 1263.6, 1156.5, 906.3, 738.0, 625.6  $\text{cm}^{-1}$ .

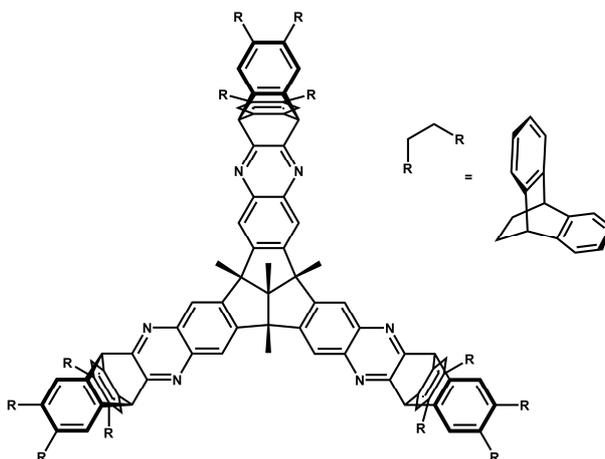
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ ):  $\delta$  = 7.41 (AA'BB' *ortho,exo*, 4 H), 7.31 (AA'BB' *ortho,endo*, 4 H), 7.20 (s, 4 H *para*), 7.05 (AA'BB' *meta,exo*, 4 H), 6.91 (AA'BB' *meta,endo*, 4 H), 5.37 (s, 4 H *tritypcen*), 4.64 (s, 2 H *brückenkopf*) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ ):  $\delta$  = 183.1, 146.7, 144.6, 144.4, 131.6, 125.5, 125.3, 123.8, 123.6, 121.3, 59.0, 53.7 ppm.

**MS** (MALDI-TOF): berechnet für ( $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_2$ ): 586; gefunden:  $m/z$  = 530  $[\text{M}-\text{C}_2\text{O}_2]^+$ .

**Elementaranalyse:** berechnet (%) für  $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_2 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (724.1): C 74.64, H 4.03; gefunden: C = 74.36, H = 4.07.

### Rezeptor 7



Unter Argon werden 40 mg (94  $\mu\text{mol}$ ) 4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2,3,6,7,10,11-hexaamino-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden **1**<sup>19</sup> und 250 mg (425  $\mu\text{mol}$ ) 19,20-Dioxo-5,18:9,14-*o*-dibenzeno-5,7,9,14,16,18-hexahydro-7,16-ethanoheptacen **6** in 50 ml Dichlorbenzol gelöst und nach Zugabe von einem Tropfen Trifluoressigsäure wird das Reaktionsgemisch für 60 h bei 100 °C unter Wasserabscheidung gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das

Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Gradient: Chloroform, Chloroform/Methanol 10:1). Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 67 mg (32  $\mu\text{mol}$ , 35%).

**Schmelzpunkt:** 212 – 213 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3445.5, 3066.3, 3016.9, 2958.7, 2924.8, 2854.9, 2356.5, 2328.5, 1673.0, 1488.4, 1455.3, 1374.5, 1182.5, 1151.8, 886.0, 741.8  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ ):  $\delta$  = 7.76 (s, 6  $\text{H}_{\text{quinoxalin}}$ ), 7.43 (s, 6  $\text{H}_{\text{para,endo}}$ ), 7.39 (s, 6  $\text{H}_{\text{para,exo}}$ ), 7.31 – 7.28 (m, 18  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 7.14 – 7.12 (m, 6  $\text{H}_{\text{ortho,top}}$ ), 6.92 – 6.88 (m, 18  $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 6.62 – 6.60 (m, 6  $\text{H}_{\text{meta,top}}$ ), 5.32 (s, 6  $\text{H}_{\text{triptycen}}$ ), 5.29 (s, 6  $\text{H}_{\text{triptycen,endo}}$ ), 5.27 (s, 6  $\text{H}_{\text{triptycen,exo}}$ ), 1.62 (s, 9  $\text{H}_{\text{methylen,benzyl}}$ ), 1.24 (s, 3  $\text{H}_{\text{methylen}}$ ) ppm.

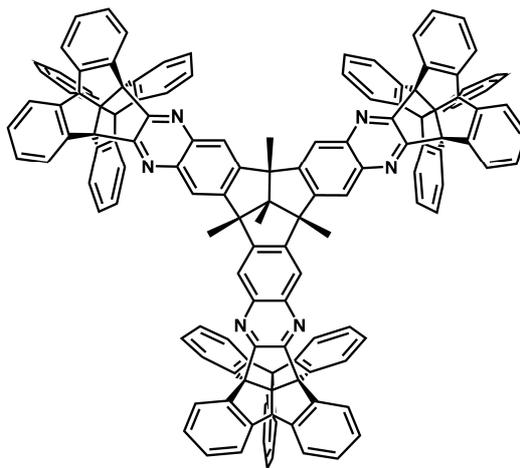
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ ):  $\delta$  = 156.5 (q), 150.9 (q), 145.0 (q), 144.9 (q), 144.7 (q), 144.2 (q), 144.1 (q), 139.4 (q), 139.0 (q), 138.9 (q), 125.2 (t), 125.1 (t), 125.1 (t), 125.0 (t), 123.5 (t), 123.4 (t), 123.3 (t), 121.9 (t), 120.5 (t), 70.7 (q), 62.1 (q), 54.7 (t), 53.8 (t), 53.8 (t), 26.9 (p) ppm, ein primärer Kohlenstoff ist nicht detektierbar.

**MS** (MALDI-TOF): berechnet für  $(\text{C}_{158}\text{H}_{96}\text{N}_6)$ : 2078; gefunden:  $m/z$  = 2079  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 4158  $[2\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Elementaranalyse:** berechnet (%) für  $\text{C}_{158}\text{H}_{96}\text{N}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (2186.58): C 86.78, H 4.97, N 3.84; gefunden: C = 86.79, H = 5.13, N = 3.95.

### 6.2.1.2 Synthese von Rezeptor 11

10b,26b,42b,48e-Tetrahydro-10b,26b,42b,48e-tetramethyl-4b,44b[1',2']:8b,48b  
[1'',2'']:12b,20b[1''',2''']:16b,24b[1''''',2''''']:28b,36b[1''''',2''''']:32b,44b[1''''',2''''']-  
hexabenzenobisbenzo[5,6]dibenzo[2',3':4',5']pentaleno[1',6':3,4]pentaleno[1,2-b:1',2'-  
b']benzo[5''',6''']dibenzo[2''',3''':4''',5''']pentaleno[1''',6''':3''',4''']pentaleno[1''',2''':5'',6''']  
pyrazino[2'',3'':5',6']indeno[1',2',3':3,4]pentaleno[1,2-g:5,6-g']diquinoxalin



Unter Argon werden 21 mg (49  $\mu\text{mol}$ ) 4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2,3,6,7,10,11-hexaamino-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden **1**<sup>19</sup> und 100 mg (170  $\mu\text{mol}$ ) 13,14-Dioxo-13H,14H-4b,12b[1',2']:8b,14a[1'',2'']dibenzodibenzo[a,f]-benzo[2,3]pentaleno[l,6-cd]pentalen **10**<sup>108</sup> in 50 ml Chloroform und 20 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von einem Tropfen Trifluoressigsäure wird das Reaktionsgemisch unter Wasserabscheidung 60 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Cyclohexan (1:1) gereinigt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 23 mg (13  $\mu\text{mol}$ , 30%).

**Schmelzpunkt:** > 400 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3425.8, 3061.7, 3021.4, 2923.4, 2852.5, 2356.1, 1628.5, 1468.0, 1383.6, 1132.8, 751.5, 622.3  $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, TCE-d<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.30 (s, 6 H<sub>quinoxalin</sub>), 8.21 (d, <sup>3</sup>J = 7.32 Hz, 6 H<sub>ortho,innen</sub>), 8.12 (d, <sup>3</sup>J = 7.32 Hz, 6 H<sub>ortho,außen</sub>), 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 7.53 Hz, 6 H<sub>meta,innen</sub>),

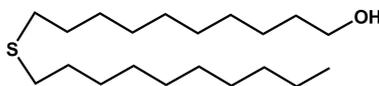
7.86 – 7.84 (m, 6 H<sub>ortho,orthogonal</sub>), 7.76 (d,  $^3J = 7.53$  Hz, 6 H<sub>meta,außen</sub>), 7.44 – 7.26 (m, 30 H<sub>meta</sub>), 1.86 (s, 9 H<sub>methylen,benzyl</sub>), 1.33 (s, 3 H<sub>methylen</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, TCE-d<sub>2</sub>):  $\delta = 160.3$  (q), 151.6 (q), 148.4 (q), 148.3 (q), 148.0 (q), 147.9 (q), 145.9 (q), 145.4 (q), 143.2 (q), 129.2 (t), 125.1 (t), 129.0 (t), 128.8 (t), 125.3 (t), 124.2 (t), 124.0 (t), 123.8 (t), 123.4 (t), 90.7 (q), 77.5 (q), 69.4 (q), 62.5 (q), 29.8 (q), 27.5 (p) ppm, ein primärer Kohlenstoff ist nicht detektierbar.

**MS:** (MALDI-TOF): berechnet für (C<sub>137</sub>H<sub>78</sub>N<sub>6</sub>): 1808; gefunden:  $m/z = 1809$  [M+H]<sup>+</sup>.

## 6.2.2 Synthese von Tristhioether 16

### 10-(Decylthio)decan-1-ol **14**



Unter Eiskühlung werden zu einer Lösung aus 300 mg (1.7 mmol) Dec-9-en-1-ol und 335 mg (2.1 mmol) Decan-1-thiol in 10 ml Tetrahydrofuran 0.04 ml einer 0.5 M Lösung 9-BBN in Tetrahydrofuran (2.0 mmol) gegeben und für 2 h gerührt. Im Anschluss daran wird die Kühlung entfernt und das Reaktionsgemisch auf 20 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben. Daraufhin werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird 3-mal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden 3-mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel entfernt ist, wird das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation ( $10^{-3}$  mbar; 70 °C) gereinigt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff isoliert.

**Ausbeute:** 476 mg (14 mmol, 85%).

**Schmelzpunkt:** 53 - 54 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3361.7, 2923.2, 2851.0, 1632.9, 1462.1, 1421.6, 1129.2, 1059.9, 1042.1, 762.2$  cm<sup>-1</sup>.

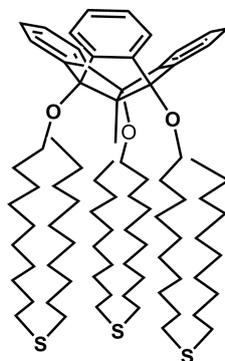
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>):  $\delta$  = 3.66 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>OH, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.57 Hz), 2.51 (t, 4 H, CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.45 Hz), 1.63 – 1.55 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40 – 1.28 (m, 26 H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.95 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>):  $\delta$  = 63.0 (p), 32.8 (s), 32.2 (s), 31.8 (s), 29.7 (s), 29.7 (s), 29.5 (s), 29.5 (s), 29.4 (s), 29.3 (s), 29.3 (s), 29.2 (s), 29.2 (s), 28.9 (s), 28.9 (s), 25.7 (s), 22.6 (s), 14.0 (p) ppm, zwei sekundäre Signale sind überlagert.

**MS:** (CI):  $m/z$  (%) = 359 [M+CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (16), 331 [M+H]<sup>+</sup> (100), 313 [(M+H)-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (7).

**Elementaranalyse:** berechnet (%) für C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>OS (M = 330): C 72.66, H 12.80; gefunden: C = 72.53, H = 12.75.

4b,8b,12b-Tris(10-(decylthio)decyloxy))-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden **16**



Bei 70 °C werden unter Rühren in eine Schmelze aus 450 mg (13.6 mmol) 10-(Decylthio)decan-1-ol **14** 50 mg (941  $\mu$ mol) 4b,8b,12b-Tribromo-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden **15**<sup>109c</sup> gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter einem geringen Argonstrom 12 h gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Chloroform). Das Produkt kann als hochviskose farblose Flüssigkeit isoliert werden.

**Ausbeute:** 96 mg ( 753  $\mu$ mol, 80%).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3436,4, 3068.2, 3029,6, 2923,9, 2851,5, 1464,5, 1375,9, 1236,2, 1096,8, 1073,9, 767,6, 722,9 \text{ cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ ):  $\delta = 7.53$  (AA'BB'<sub>ortho</sub>, 6 H), 7.29 (AA'BB'<sub>meta</sub>, 6 H), 3.37 (t, 6 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7.07 \text{ Hz}$ ), 2.51 (t, 12 H,  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7.58 \text{ Hz}$ ), 1.69 – 1.55 (m, 21 H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2 / \text{CH}_3$ , *methylen*), 1.40 – 1.29 (m, 78 H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{39}\text{CH}_2$ ), 0.90 (t, 9 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 6.82 \text{ Hz}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ ):  $\delta = 143.3$  (q), 129.1 (t), 124.5 (t), 95.9 (q), 77.9 (q), 66.6 (s), 32.2 (s), 31.8 (s), 30.6 (s), 29.7 (s), 29.6 (s), 29.5 (s), 29.5 (s), 29.5 (s), 29.4 (s), 29.3 (s), 29.2 (s), 28.9 (s), 26.1 (s), 22.6 (s), 14.1 (p), 11.5 (p) ppm, 4 sekundäre Signale sind überlagert.

**MS:** (MALDI-TOF): berechnet für  $(\text{C}_{83}\text{H}_{138}\text{O}_3\text{S}_3)$ : 1279; gefunden:  $m/z = 1302$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 950  $[\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{O}]^+$ , 621  $[\text{M}-\text{C}_{40}\text{H}_{82}\text{O}_2]^+$ .

**Elementaranalyse:** berechnet (%) für  $\text{C}_{83}\text{H}_{138}\text{O}_3\text{S}_3$  (M = 1279): C 77.87, H 10.87; gefunden: C = 77.81, H = 10.78.

## 6.2.3 Bestimmung der spezifischen Komplexbildungskonstanten

### 6.2.3.1 Studien mit Rezeptor 7 und $\text{C}_{60}$

#### „Job Plot“

Um die stöchiometrischen Variablen zu bestimmen, wurde jeweils eine Stammlösung von Fulleren  $\text{C}_{60}$  (8.7 mg in 25 ml,  $4.8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) und Rezeptor 7 (25.0 mg in 25 ml,  $4.8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) in Chloroform- $\text{d}_1$ /Kohlenstoffdisulfid (1:1) hergestellt. Elf NMR-Messrohre wurden, wie in Tabelle 9 gezeigt, befüllt und im Anschluss wurde jeweils ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Die Gesamtkonzentration ist jeweils  $4.8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  und die Gesamtfüllmenge beträgt 0.5 ml.

**Tabelle 9:** Änderung der chemischen Verschiebung bei  $\delta = 6.6$  ppm, Zusammensetzung und molare Verhältnisse der einzelnen NMR-Messrohre der Job-Plot-Messung mit  $C_{60}$  und Rezeptor **7**.

Messrohr	$C_{60}$ (ml)	Rezeptor <b>7</b> (ml)	x ( $C_{60}$ )	$\Delta\delta$
<b>1</b>	0.5	0	1	0
<b>2</b>	0.45	0.05	0.9	0.00675
<b>3</b>	0.4	0.1	0.8	0.0088
<b>4</b>	0.35	0.15	0.7	0.01071
<b>5</b>	0.3	0.2	0.6	0.01176
<b>6</b>	0.25	0.25	0.5	0.0119
<b>7</b>	0.2	0.3	0.4	0.01096
<b>8</b>	0.15	0.35	0.3	0.0093
<b>9</b>	0.1	0.4	0.2	0.00698
<b>10</b>	0.05	0.45	0.1	0.00381
<b>11</b>	0	0.5	0	0

### Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten

Zur Ermittlung der Komplexbildungskonstanten wurde eine Stammlösung von Rezeptor **7** (20.0 mg in 10 ml,  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l) in Chloroform- $d_1$ /Kohlenstoffdisulfid (1:1) hergestellt. Im Gegensatz zur UV-Vis-Methode wird nicht die schrittweise Titration einer Probe durchgeführt, sondern eine Messreihe, bestehend aus elf Einzelmessungen, erstellt. Man legt für jede Einzelmessung 0.5 ml der Stammlösung von Rezeptor **7** vor. Die erste Probe dient als Referenz. Die übrigen Proben werden mit x-mal 50  $\mu\text{g}$  ( $6.9 \times 10^{-7}$  mol) Portionen an Fulleren  $C_{60}$  befüllt. Dabei gilt:  $x = 1, 2, \dots, 10$ . Die molaren Verhältnisse ändern sich von 1:0 bis 1:1.5. Im Anschluss werden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei 500 MHz mit 64 Scans aufgenommen.

Um möglichst exakte Ergebnisse für die anschließenden Berechnungen zu erhalten, werden nur die chemischen Verschiebungen der Signale verwendet, bei denen sich ausreichend große Abweichung ergeben.<sup>25</sup> In diesem Fall liefert nur das Signal zwischen  $\delta = 6.62 - 6.60$  ppm auswertbare Daten. In Tabelle 10 sind die resultierenden chemischen Verschiebungen aufgelistet.

**Tabelle 10:** Änderung der chemischen Verschiebung während der drei Titrations von Rezeptor **7** mit C<sub>60</sub>.

Messrohr	$\Delta\delta$ - 1. Titration	$\Delta\delta$ - 2. Titration	$\Delta\delta$ - 3. Titration
1	0.0124	0.014	0.0144
2	0.0178	0.0193	0.0199
3	0.0233	0.0236	0.0251
4	0.0283	0.03	0.0302
5	0.0337	0.0361	0.0358
6	0.038	0.0396	0.0362
7	0.0427	0.0443	0.0449
8	0.0469	0.05	0.049
9	0.0508	0.0532	0.0509
10	0.057	0.0578	0.0557

Nichtlineare Effekte von Rezeptor **7** und des Lösungsmittelgemisches konnten durch unabhängige Konzentrationsreihenmessungen ausgeschlossen werden ( $\Delta\delta < 0.01$  ppm im relevanten Konzentrationsbereich).

### 6.2.3.2 Studien mit Rezeptor 11

#### „Job Plot“

Um die stöchiometrischen Variablen zu bestimmen, wurde jeweils eine Stammlösung von Fulleren C<sub>60</sub> (3.2 mg in 45 ml,  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/l) und Rezeptor **11** (8.0 mg in 45 ml,  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/l) in Chloroform/Kohlenstoffdisulfid (1:1) hergestellt. Elf Küvetten wurden, wie in Tabelle 11 gezeigt, befüllt und im Anschluss wurde jeweils ein UV-Vis-Spektrum zwischen  $\lambda = 380$  und 425 nm aufgenommen. Für die Job-Plot-Messung wurde die Extinktion bei 380 nm verfolgt.

**Tabelle 11:** Änderung der Extinktion, Zusammensetzung und molare Verhältnisse der einzelnen Küvetten der Job-Plot-Messung für C<sub>60</sub> und Rezeptor **11**. Die Gesamtkonzentration ist  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/l und die Gesamtfüllmenge beträgt 2.0 ml.

Küvette	C <sub>60</sub> (ml)	Rezeptor 11 (ml)	x (C <sub>60</sub> )	$\Delta E$
1	2.0	0	1	0
2	1.8	0.2	0.9	0.00705
3	1.6	0.4	0.8	0.0087
4	1.4	0.6	0.7	0.01171
5	1.2	0.8	0.6	0.01175
6	1.0	1.0	0.5	0.0119
7	0.8	1.2	0.4	0.01092
8	0.6	1.4	0.3	0.00883
9	0.4	1.6	0.2	0.00683
10	0.2	1.8	0.1	0.00423
11	0	2.0	0	0

### Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten

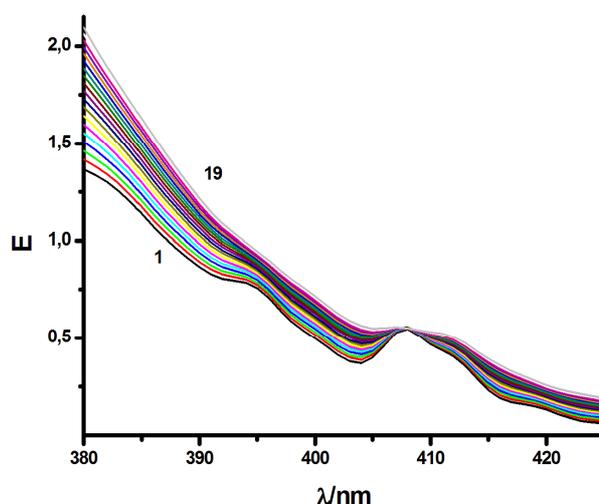
Um die für die Ermittlung der Komplexstabilitätskonstanten  $K$  nötigen Titrations durchzuführen, wurde jeweils eine Stammlösung von Fulleren C<sub>60</sub> (5.6 mg in 50 ml,  $1.5 \times 10^{-4}$  mol/l) und Rezeptor **11** (10.0 mg in 10 ml,  $5.5 \times 10^{-4}$  mol/l) in Chloroform/Kohlenstoffdisulfid (1:1) hergestellt.

**1. Titration:** 1.0 ml C<sub>60</sub>-Stammlösung und 1.5 ml Lösungsmittel werden vorgelegt. Im Anschluss daran werden 20  $\mu$ l Aliquot der Stammlösung von Rezeptor **11** schrittweise zugegeben, bis das molare Verhältnis von 2.5 erreicht ist. Vor der ersten und nach jeder einzelnen Zugabe wird die Messküvette sorgfältig geschüttelt und es wird jeweils ein UV-Vis-Spektrum zwischen  $\lambda = 380$  und 425 nm aufgenommen.

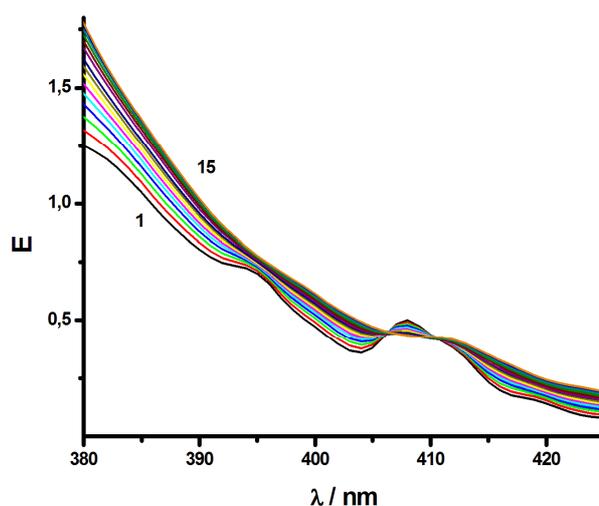
**2. Titration:** 2.0 ml C<sub>60</sub>-Stammlösung werden vorgelegt. Im Anschluss daran werden 30  $\mu$ l Aliquot der Stammlösung von Rezeptor **11** schrittweise zugegeben, bis das molare Verhältnis von 0.75 erreicht ist. Vor der ersten und nach jeder einzelnen Zugabe wird die Messküvette sorgfältig geschüttelt und es wird jeweils ein UV-Vis-Spektrum zwischen  $\lambda = 380$  und 425 nm aufgenommen.

**3. Titration:** 2.0 ml  $C_{60}$ -Stammlösung werden vorgelegt. Im Anschluss daran werden 67  $\mu$ l Aliquot der Rezeptor **11** Stammlösung schrittweise zugegeben, bis das molare Verhältnis von 1 erreicht ist. Vor der ersten und nach jeder einzelnen Zugabe wird die Messküvette sorgfältig geschüttelt und es wird jeweils ein UV-Vis-Spektrum zwischen  $\lambda = 380$  und 425 nm aufgenommen.

Abbildung 76 und Abbildung 77 zeigen die UV-Vis-Spektren der 2. und 3. Titration.



**Abbildung 76:** Extinktionsspektren der 2. Titration von  $C_{60}$  ( $1.5 \times 10^{-4}$  mol/l) in Gegenwart von Rezeptor **11** in  $CHCl_3/CS_2$  (1:1). Die Konzentration von Rezeptor **11** steigt von 1:0 für Spektrum 1 nach 19 bis zu dem molaren Verhältnis von 1:0.75 an.



**Abbildung 77:** Extinktionsspektren der 3. Titration von  $C_{60}$  ( $1.5 \times 10^{-4}$  mol/l) in Gegenwart von Rezeptor **11** in  $CHCl_3/CS_2$  (1:1). Die Konzentration von Rezeptor **11** steigt von 1:0 für Spektrum 1 nach 15 bis zu dem molaren Verhältnis von 1:1 an.

In Tabelle 12 sind die dazugehörigen Änderungen der Extinktion bei 380 nm aufgelistet.

**Tabelle 12:** Änderung der Extinktion bei 380 nm für die Titrationsen von C<sub>60</sub> mit Rezeptor **11**.

Messung	$\Delta E$ - 1. Titration	$\Delta E$ - 2. Titration	$\Delta E$ - 3. Titration
1	0.01606	0.03378	0.07355
2	0.0302	0.06322	0.13623
3	0.04363	0.09561	0.19101
4	0.05592	0.12592	0.24336
5	0.06698	0.15684	0.28906
6	0.0782	0.18805	0.33307
7	0.08916	0.21943	0.36853
8	0.09846	0.24797	0.40518
9	0.10849	0.27666	0.42408
10	0.11965	0.30458	0.45682
11	0.13062	0.33132	0.48611
12	0.1414	0.35696	0.50734
13	0.15179	0.3833	0.53015
14	0.16187	0.40802	0.53456
15	0.16794	0.43172	
16	0.1783	0.45608	
17	0.18774	0.4785	
18	0.19714	0.50126	
19	0.20522		

Um möglichst exakte Ergebnisse für die anschließenden Berechnungen zu erhalten, wird die Wellenlänge verwendet, bei der sich die größte Abweichung durch die Komplexierung ergibt.<sup>25</sup> In diesem Fall zeigen sich die größten Veränderungen der Extinktion bei  $\lambda = 380$  nm. Da nichtlineare Effekte von Rezeptor **11** und des Lösungsmittelgemisches ebenfalls zu einer Änderung des Extinktionsverhaltens beitragen können, wurde die Extinktion über den gesamten Konzentrationsbereich der Titration zuvor durch unabhängige Messungen untersucht. Dabei konnten derartige Effekte ausge-

geschlossen werden. Zusätzlich wurde die jeweilige Verdünnung durch die Aliquotzugabe berücksichtigt.

### 6.2.3.3 Studien mit Dipol 12

#### „Job Plot“

Um die stöchiometrischen Variablen zu bestimmen, wurde jeweils eine Stammlösung von Dipol **12** (10.0 mg in 10 ml,  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l) und Rezeptor **3a** (10.0 mg in 10 ml,  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l) in Chloroform- $d_1$ /Kohlenstoffdisulfid (1:1) hergestellt. Elf NMR-Messrohre wurden, wie in Tabelle 13 gezeigt, befüllt und im Anschluss wurde jeweils ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Die Gesamtkonzentration ist  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l und die Gesamtfüllmenge beträgt 0.5 ml.

**Tabelle 13:** Die Änderung der chemischen Verschiebung bei  $\delta = 6.9$  und  $7.9$  ppm, Zusammensetzung und molare Verhältnisse der einzelnen NMR-Messrohre der Job-Plot-Messung für Dipol **12** und Rezeptor **3a**.

Messrohr	Dipol 12 (ml)	Rezeptor 3a (ml)	x (3a)	$\Delta\delta$ ( $\times 10^3$ ) (6.9/7.9)
1	0.5	0	1	0
2	0.45	0.05	0.9	2.7/4.5
3	0.4	0.1	0.8	4.9/8.2
4	0.35	0.15	0.7	6.8/11.1
5	0.3	0.2	0.6	8.0/13.3
6	0.25	0.25	0.5	8.7/15.0
7	0.2	0.3	0.4	8.6/14.7
8	0.15	0.35	0.3	8.0/13.7
9	0.1	0.4	0.2	7.0/11.8
10	0.05	0.45	0.1	5.1/8.8
11	0	0.5	0	0

### Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten

Zur Ermittlung der Komplexbildungskonstanten wurde eine Stammlösung von Rezeptor **3a** (14.0 mg in 10 ml,  $1.4 \times 10^{-3}$  mol/l) in Chloroform- $d_1$ /Kohlenstoffdisulfid (1:1) hergestellt. Im Anschluss wird eine Messreihe, bestehend aus elf Einzelmessungen, erstellt.

**1. Titration:** 0.25 ml der Rezeptor **3a** Stammlösung und 0.25 ml Lösungsmittel werden vorgelegt. Die erste Probe dient als Referenz. Die übrigen Proben werden mit x-mal 75  $\mu\text{g}$  ( $7.5 \times 10^{-8}$  mol) Portionen an Dipol **12** befüllt. Dabei gilt:  $x = 1, 2, \dots, 10$ . Die molaren Verhältnisse ändern sich von 1:0 bis 1:2. Im Anschluss werden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 500 MHz mit 128 Scans aufgenommen.

**2. Titration:** 0.5 ml der Rezeptor **3a** Stammlösung werden vorgelegt. Die erste Probe dient als Referenz. Die übrigen Proben werden mit x-mal 150  $\mu\text{g}$  ( $1.5 \times 10^{-7}$  mol) Portionen an Dipol **12** befüllt. Dabei gilt:  $x = 1, 2, \dots, 10$ . Die molaren Verhältnisse ändern sich von 1:0 bis 1:2. Im Anschluss werden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 500 MHz mit 64 Scans aufgenommen.

In Tabelle 14 sind die resultierenden chemischen Verschiebungen aufgelistet.

**Tabelle 14:** Änderung der chemischen Verschiebung während der zwei Titrationen von Rezeptor **3a** mit Dipol **12**.

Messrohr	$\Delta\delta$ (6.9/7.9)- 1. Titration	$\Delta\delta$ (6.9/7.9)- 2. Titration
1	0.005/0.004	0.024/0.011
2	0.016/0.010	0.040/0.022
3	0.022/0.016	0.060/0.031
4	0.030/0.020	0.066/0.039
5	0.036/0.025	0.075/0.045
6	0.039/0.027	0.079/0.049
7	0.041/0.032	0.086/0.056
8	0.044/0.033	0.092/0.058
9	0.049/0.034	0.053/0.061
10	0.052/0.037	0.058/0.066

Um möglichst exakte Ergebnisse für die anschließenden Berechnungen zu erhalten, werden nur die chemischen Verschiebungen der Signale verwendet, bei denen sich ausreichend große Abweichung ergeben.<sup>25</sup> In diesem Fall zeigen sich die größten Veränderungen für die Signale zwischen  $\delta = 6.99 - 6.98$  und bei 7.9 ppm. Nichtlineare Effekte der Komponenten (Rezeptor **3a** und Dipol **12**) und des Lösungsmittelgemisches können durch unabhängige Konzentrationsreihenmessungen ausgeschlossen werden ( $\Delta\delta < 0.01$  ppm im relevanten Konzentrationsbereich).

#### 6.2.3.4 Studien mit Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13**

##### „Job Plot“

Um die stöchiometrischen Variablen zu bestimmen, wurde jeweils eine Stammlösung von Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13** (20.0 mg in 10 ml,  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/l) und Rezeptor **3a** (16.0 mg in 10 ml,  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/l) in Chloroform-d<sub>1</sub>/Kohlenstoffdisulfid (1:1) hergestellt. Elf NMR-Messrohre wurden, wie in Tabelle 15 gezeigt, befüllt und im Anschluss wurde jeweils ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. Die Gesamtkonzentration ist  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/l und die Gesamtfüllmenge beträgt 0.5 ml.

**Tabelle 15:** Die Änderung der chemischen Verschiebung bei  $\delta = 6.9$  ppm, Zusammensetzung und molare Verhältnisse der einzelnen NMR-Messrohre der Job-Plot-Messung für Ru(C<sub>60</sub>Ph<sub>5</sub>)Cp **13** und Rezeptor **3a**.

Messrohr	Ru(C <sub>60</sub> Ph <sub>5</sub> )Cp <b>13</b> (ml)	Rezeptor <b>3a</b> (ml)	x ( <b>3a</b> )	$\Delta\delta$ (x 10 <sup>3</sup> ) (6.9)
<b>1</b>	0.5	0	1	0
<b>2</b>	0.45	0.05	0.9	5.7
<b>3</b>	0.4	0.1	0.8	7.7
<b>4</b>	0.35	0.15	0.7	8.8
<b>5</b>	0.3	0.2	0.6	9.1
<b>6</b>	0.25	0.25	0.5	10.2
<b>7</b>	0.2	0.3	0.4	9.1
<b>8</b>	0.15	0.35	0.3	8.5
<b>9</b>	0.1	0.4	0.2	6.6
<b>10</b>	0.05	0.45	0.1	3.7
<b>11</b>	0	0.5	0	0

Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten

Zur Ermittlung der Komplexbildungskonstanten wurde eine Stammlösung von Rezeptor **3a** (16.0 mg in 10 ml,  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/l) in Chloroform- $d_1$ /Kohlenstoffdisulfid (1:1) hergestellt. Im Anschluss wird eine Messreihe, bestehend aus elf Einzelmessungen, erstellt. Man legt für jede Einzelmessung 0.5 ml der Stammlösung von Rezeptor **3a** vor. Die erste Probe dient als Referenz. Die übrigen Proben werden mit x-mal 0.2 mg ( $1.5 \times 10^{-7}$  mol) Portionen an  $\text{Ru}(\text{C}_{60}\text{Ph}_5)\text{Cp}$  **13** befüllt. Dabei gilt:  $x = 1, 2, \dots, 10$ . Die molaren Verhältnisse ändern sich von 1:0 bis 1:2. Im Anschluss werden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei 500 MHz mit 64 Scans aufgenommen.

In Tabelle 16 sind die resultierenden chemischen Verschiebungen der Signale für die 1. und 2. Titration aufgelistet.

**Tabelle 16:** Änderung der chemischen Verschiebung während der zwei Titrationen von Rezeptor **3a** mit  $\text{Ru}(\text{C}_{60}\text{Ph}_5)\text{Cp}$  **13**.

Messrohr	$\Delta\delta$ (6.9/7.9)- 1. Titration	$\Delta\delta$ (6.9/7.9)- 2. Titration
1	0,004/0,005	0,003/0,002
2	0,008/0,007	0,005/0,004
3	0,012/0,010	0,007/0,006
4	0,016/0,013	0,009/0,007
5	0,018/0,015	0,011/0,009
6	0,022/0,017	0,013/0,011
7	0,026/0,020	0,016/0,013
8	0,029/0,024	0,018/0,015
9	0,032/0,026	0,020/0,017
10	0,034/0,027	0,022/0,019

Um möglichst exakte Ergebnisse für die anschließenden Berechnungen zu erhalten, werden nur die chemischen Verschiebungen der Signale verwendet, bei denen sich ausreichend große Abweichung ergeben.<sup>25</sup> Auch für dieses System zeigen sich die größten Veränderungen für die Signale zwischen  $\delta = 6.99 - 6.98$  und bei 7.9 ppm. Nichtlineare Effekte der Komponenten (Rezeptor **3a** und  $\text{Ru}(\text{C}_{60}\text{Ph}_5)\text{Cp}$  **13**) des Lösungsmittelgemisches können durch unabhängige Konzentrationsreihenmessungen ausgeschlossen werden ( $\Delta\delta < 0.01$  ppm im relevanten Konzentrationsbereich).

## 6.2.4 Präparation der Oberflächen

### 6.2.4.1 Probenvorbereitung

In dieser Arbeit wurden Goldoberflächen der Firma arrandee<sup>TM</sup> verwendet. Als Trägermaterial dient eine 11 x 11 mm breite und etwa 1 mm dicke Glasplatte. Darauf ist nacheinander spezielles Borosilikat-Glas ( $0.7 \pm 0.1$  mm), eine Chromschicht ( $2.5 \pm 1.5$  nm) und eine etwa  $250 \pm 50$  nm dicke Goldschicht aufgedampft. Bevor die Oberflächen verwendet werden können, müssen sie durch Flammentempeln behandelt werden. Dadurch entstehen definierte Terrassen mit Dimensionen von bis zu  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>.

Nach der Behandlungsbeschreibung des Herstellers<sup>125</sup> werden die Oberflächen in einem abgedunkelten Raum auf einer Ceranfeldplatte mittels Gasbrenner (Propan/Butan) bis zur Rotglut erhitzt. Nach zwei Minuten werden die Proben in einem Argonstrom für drei Minuten abgekühlt. Diese Prozedur wird 3-mal wiederholt.

In dieser Arbeit wurde diese Vorschrift leicht variiert. Die Rotglutphase wird auf vier Minuten verlängert, wobei darauf zu achten ist, dass das Trägermaterial nicht schmilzt. Außerdem wurde der Zyklus 5-mal wiederholt. Dadurch konnte die Güte der Oberflächen deutlich verbessert werden. Nach dem letzten Zyklus lässt man abermals im Argonstrom bis auf Raumtemperatur abkühlen und überführt die getemperten Goldoberflächen direkt in die Probelösungen.

### 6.2.4.2 Herstellen von STM-Spitzen

Die verwendeten STM-Spitzen bestehen aus Pt/Ir (80:20) mit einem Durchmesser von 0.25 mm und werden erst direkt vor jeder Messung behandelt. Für die Spitzenherstellung gibt es zwei etablierte Methoden: Neben elektrochemisch geätzten, werden auch mechanisch gekappte Spitzen verwendet.<sup>133</sup> In dieser Arbeit wurden ausschließlich mechanisch behandelte Spitzen genutzt. Dazu wird ein etwa zwei Zentimeter langes Stück Draht mit einer Flachzange fixiert und mittels einer Kneifzange unter Spannung im  $60^\circ$  Winkel am Ende gekappt. Die Güte und Reproduzierbarkeit hängt dabei stark von Gerätschaften und dem jeweiligen Präparator ab. Deshalb wurden die geschärften Spitzen vor der jeweiligen Messung an unbehandeltem Gold-

(111)-Oberflächen getestet. Falls die Qualität der Abbildung nicht ausreichend hoch war, wurde die Prozedur wiederholt.

#### **6.2.4.3 Probenpräparation – gemischte Monolage**

Alle verwendeten Glasgefäße wurden vor der Probenpräparation ausgiebig gereinigt. Dazu werden diese für 30 Minuten bei 60 °C in eine Lösung aus 20% Ammoniak und 20% Wasserstoffperoxid in demineralisiertem Wasser gegeben. Anschließend werden die Gefäße ausgiebig mit Wasser gewaschen und getrocknet.<sup>134</sup>

Anschließend werden 10 ml einer  $10^{-3}$  molaren Lösung, bestehend aus Hexanthiol/Tristhioether **16** (100:1; 1.18 mg,  $10^{-5}$  mol / 127  $\mu\text{g}$ ,  $10^{-7}$  mol) bzw. Decanthiol/Tristhioether **16** (100:1; 1.74 mg,  $10^{-5}$  mol / 127  $\mu\text{g}$ ,  $10^{-7}$  mol), in einen niedrigen Standzylinder mit verschließbarem Deckel vorgelegt. Das Lösungsmittel ist ein Gemisch aus Ethanol/Chloroform (1:1). Die getemperte Goldoberfläche wird vorsichtig, nach oben gerichtet, eingelegt. Im Anschluss wird der Zylinder bei 50 °C in einen Ofen gestellt. Nach zwei Stunden lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und wäscht die Probe ausgiebig mit dem verwendeten Lösungsmittelgemisch. Nachdem die Oberfläche im Argonstrom getrocknet ist, wird sie direkt für die STM-Untersuchungen verwendet.

#### **6.2.4.4 Probenpräparation – reine Monolage Tristhioether 16**

Für die Untersuchungen zu reinen Monolagen aus Tristhioether **16** auf Gold-(111) wird dieselbe Vorbehandlung der Glasgeräte, wie im Fall der gemischten Monolagen, angewendet.

Anschließend werden 10 ml einer  $10^{-3}$  molaren Lösung von Tristhioether **16** (12.7 mg,  $10^{-5}$  mol) in einen niedrigen Standzylinder mit verschließbarem Deckel vorgelegt.

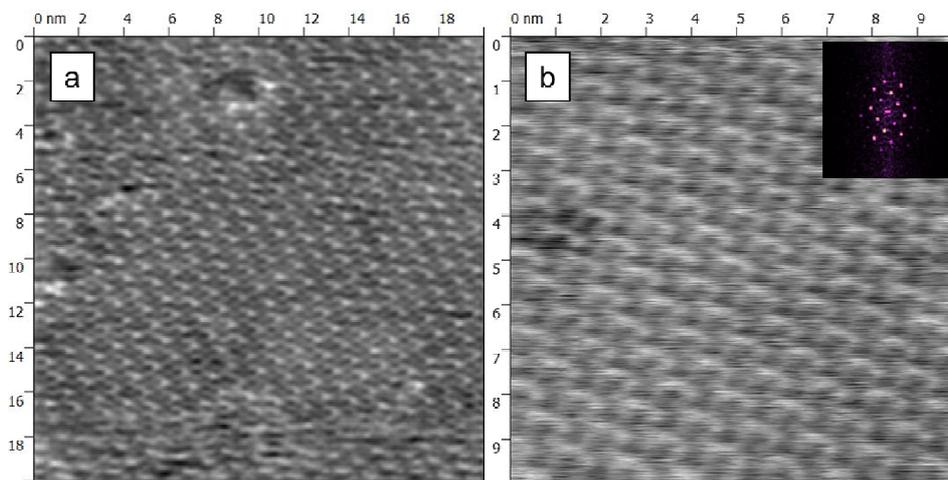
Im Unterschied zur oben beschriebenen Methode variieren die verwendeten Lösungsmittelgemische aus Ethanol/Chloroform von 1:1 bis 10:1. Nachdem die getemperten Goldoberflächen vorsichtig nach oben gerichtet eingelegt sind, wird der Zylinder in den Ofen bzw. Kühlschrank gestellt. Die verwendeten Temperaturen variieren von -15 – 70 °C. Die Einwirkdauern erstrecken sich von 5 Minuten bis zu 72 Stunden. Nachdem die Probe ausgiebig mit dem jeweiligen Lösungsmittelgemisch gewaschen

und mittels Argonstrom getrocknet und auf Raumtemperatur gebracht ist, wird sie direkt für die STM-Untersuchungen verwendet.

Die Abbildung einer geordneten Monolage konnte dabei mit keiner der beschriebenen Methoden erreicht werden.

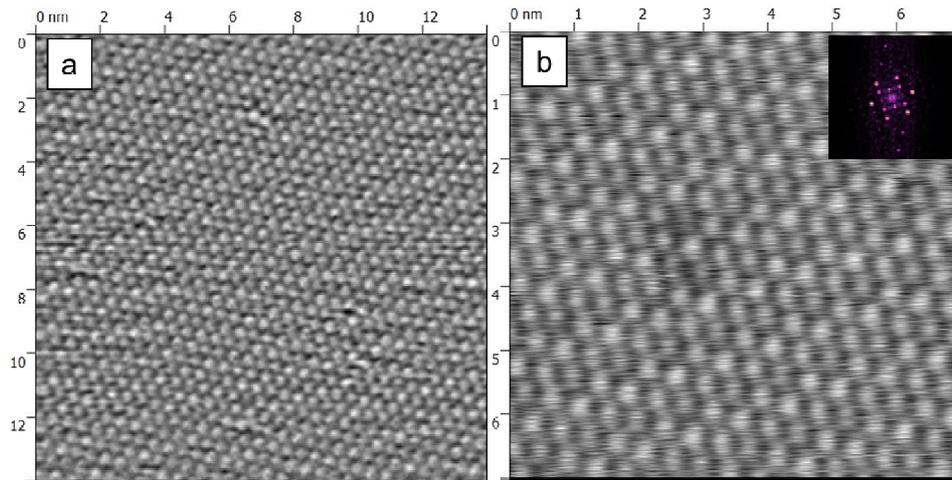
#### 6.2.4.5 Vergleichende SAMs von Hexanthiol und Decanthiol

Für die vergleichenden Untersuchungen mit reinen Monolagen von Hexan- bzw. Decanthiol auf Gold-(111) wird ebenfalls dieselbe Vor- und Nachbehandlung, wie unter 6.2.4.3 beschrieben, verwendet.



**Abbildung 78:** Vergleichende STM-Aufnahmen einer reinen Monolage aus Hexanthiol aus 1 mM Lösung ( $E_{Probe} = -1.2$  V,  $I_T = 9$  pA): a)  $20 \times 20$  nm<sup>2</sup>; b)  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup> mit FT-Pattern:  $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Überstruktur mit den Zellparametern  $0.95 \times 0.84$  nm<sup>2</sup>,  $88,7^\circ$ .

Die verwendeten  $10^{-3}$  molaren Lösungen enthalten auf 10 ml jeweils 1.18 mg ( $10^{-5}$  mol) Hexan- bzw. 1.74 mg ( $10^{-5}$  mol) Decanthiol. Das Lösungsmittel ist analog ein Gemisch aus Ethanol/Chloroform (1:1).



**Abbildung 79:** Vergleichende STM-Aufnahmen einer reinen Monolage aus Decan-thiol aus 1 mM Lösung ( $E_{Probe} = -0,8$  V,  $I_T = 6$  pA): a)  $14 \times 14$  nm<sup>2</sup>; b)  $7 \times 7$  nm<sup>2</sup> mit FT-Pattern:  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur mit den Zellparametern  $0,46 \times 0,46$  nm<sup>2</sup>,  $63,1^\circ$ .

Weder für Hexan- noch Decanthiol konnten Fehlstellen bzw. Erhebungen analog den Messungen mit den gemischten SAMs beobachtet werden. Die Zellparameter stimmen jeweils sehr gut mit den Erwartungen überein (vgl. Abbildung 78 und Abbildung 79).

## 7 LITERATUR

- <sup>1</sup> G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, J. Michl, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1281 – 1376.
- <sup>2</sup> a) M. Schliwa, G. Woehlke, *Nature* **2003**, *422*, 759 – 765; b) A. D. Mehta, M. Rief, J. A. Spudich, D. A. Smith, R. M. Simmons, *Science* **1999**, *283*, 1689 – 1695.
- <sup>3</sup> a) S. P. Fletcher, F. Dumur, M.M. Pollard, B. L. Feringa, *Science* **2005**, *310*, 80 – 82; b) R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B. L. Feringa, *Nature* **2005**, *437*, 1337 – 1340; c) T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150 – 152.
- <sup>4</sup> a) R. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*; Addison-Wesley: Reading, MA, **1963**; b) A. P. Davis, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 953 – 954.
- <sup>5</sup> E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72 – 196.
- <sup>6</sup> P. Reimann, *Phys. Rep.* **2002**, *361*, 57 – 265.
- <sup>7</sup> T. R. Kelly, R. A. Silva, H. De Silva, S. Jasmin, Y. Zhao *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6935 – 6949.
- <sup>8</sup> D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, *Nature* **2003**, *422*, 759 – 765.
- <sup>9</sup> N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152 – 155.
- <sup>10</sup> a) G. Vives, a. Carella, S. Sistach, J.-P. Launay, G. Rapenne, *New. J. Chem.* **2006**, *30*, 1429 – 1438; b) G. Vives, A. Gonzalez, J. Jaud, J.-P. Launay, G. Rapenne, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5622 – 5631; c) A. Carella, C. Coudret, G. Guirado, G. Rapenne, G. Vives, J.-P. Launay, *Dalton Trans.* **2007**, 177 – 186.
- <sup>11</sup> a) W. R. Browne, B. L. Feringa, *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 25 – 35; b) M. M. Pollard, M. Lubomska, P. Rudolf, B. L. Feringa, *Angew. Chem Int. Ed.* **2007**, *46*, 1278 – 1280.
- <sup>12</sup> X. Zheng, M. E. Mulcahy, D. Horinek, F. Galeotti, T. F. Marenga, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4540 – 4542.
- <sup>13</sup> T. Takami, T. Ye, D. P. Arnold, K.-I. Sugiura, R. Wang, J. Jiang, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2077 – 2080.

- <sup>14</sup> a) J. K. Gimzewski, C. Joachim, R. R. Schlitter, V. Langlais, H. Tang, I. Johannsen, *Science* **1998**, *281*, 531 – 533; b) J. K. Gimzewski, C. Joachim, *Science* **1999**, *283*, 1683 – 1688.
- <sup>15</sup> B. Bredenkötter, S. Henne, D. Volkmer, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9931 – 9938.
- <sup>16</sup> D. Kuck, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4885 – 4925.
- <sup>17</sup> B. Bredenkötter, M. Grzywa, M. Alaghemandi, R. Schmid, W. Herrebout, P. Bultinck, D. Volkmer, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9100 – 9110.
- <sup>18</sup> D. Kuck, A. Schuster; R. A. Krause, J. Tellenbröcker, C. P. Exner, M. Penk, H. Bögge, A. Müller, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3587 – 3613.
- <sup>19</sup> J. Tellenbröcker, D. Kuck, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1000 – 1004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 919 – 922.
- <sup>20</sup> HyperChem (TM) Professional 7.52, Hypercube, Inc., Gainesville, Florida **2003**.
- <sup>21</sup> a) S. Bhattacharya, S. K. Nayak, A. Semwal, S. Chattopadhyay, M. Banerjee, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9064 – 9068; b) M. Makha, M. J. Hardie, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **2002**, 1446 – 1447; c) S. Mizyed, M. Ashram, D. O. Miller, P. E. Georghiou, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1916 – 1919; d) J. Wang, S. G. Bodige, W. H. Watson, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8260 – 8263; e) J. L. Atwood, L. J. Barbour, P. J. Nichols, C. L. Raston, C. A. Sandoval, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 990 – 996; f) T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 288 – 290; g) D. M. Guldi, N. Martin, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1978 – 1992.
- <sup>22</sup> S. Zhang, A. Palkar, A. Fragoso, P. Prados, J. de Mendoza, L. Echegoyen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2063 – 2068.
- <sup>23</sup> Vgl. die kontroverse Diskussion zwischen E. Drexler und R. Smalley, *Chem. Eng. News* **2003**, *81*, 37 – 42.
- <sup>24</sup> S. Henne, *Diplomarbeit Universität Ulm* **2006**.
- <sup>25</sup> K. A. Connors, *The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, **1987**.
- <sup>26</sup> H. J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**, 137 – 221.
- <sup>27</sup> D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4044 – 4049.
- <sup>28</sup> R. J. Sension, A. Z. Szarka, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *185*, 179 – 183.
- <sup>29</sup> Y. P. Sun, C. E. Bunker, B. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9692 – 9699.
- <sup>30</sup> A. Hirsch, *The Chemistry of Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- <sup>31</sup> A. S. Meyers, G. H. Ayres, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 49 – 53.

- 32 A. Job, *Anales de Chimie* **1929**, 9, 113 – 203.
- 33 K. A. Connors, D. D. Pendergast, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 1549 – 1550.
- 34 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart/New York, 7, **2005**.
- 35 P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim/New York, 2, **1996**, 558 – 618.
- 36 B. Dodson, R. Foster, A. A. S. Bright, M. I. Foreman, J. Gorton, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1283 – 1293.
- 37 C. W. Davies, *Ion Association*, Butterworth, Washington D. C., 41, **1962**.
- 38 W. G. Barb, *Trans. Faraday Soc.* **1953**, 49, 143 – 148.
- 39 S. Kumar, H. J. Schneider, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1989**, 245 – 250.
- 40 B. Franklin, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1774**, 64, 445 – 460.
- 41 a) A. Pockels, *Nature* **1891**, 43, 437 – 439; b) A. Pockels, *Nature* **1892**, 46, 418 – 419; c) A. Pockels, *Nature* **1893**, 48, 152 – 154; d) A. Pockels, *Nature* **1894**, 50, 223 – 224.
- 42 L. Rayleigh, *Philos. Mag.* **1899**, 48, 321 – 326.
- 43 W. B. Hardy, *Proc. R. Soc. London A* **1912**, 86, 601 – 610.
- 44 H. Devaux, *Smithon. Inst. Ann. Rep.* **1913**, 261 – 273.
- 45 a) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848 – 1906; b) I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **1920**, 15, 62 – 74.
- 46 a) K. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1007 – 1022; b) K. Blodgett, *Phys. Rev.* **1937**, 51, 964 – 982.
- 47 W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.* **1946**, 1, 513 – 538.
- 48 L. C. Blackman, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1957**, Part I - IV, 162 – 171.
- 49 R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4481 – 4483.
- 50 a) T. T.-T. Li, H. Y. Liu, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1233 – 1239; b) T. T.-T. Li, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6107 – 6108.
- 51 S. V. Arte, B. Liedberg, D. L. Allara, *Langmuir* **1995**, 11, 3882 – 3893.
- 52 J. Scherer, M. R. Vogt, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *Langmuir* **2005**, 13, 7045 – 7051.
- 53 K. L. Prime, G. M. Whitesides, *Science* **1997**, 252, 1164 – 1167.

- 54 L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705 – 1707.
- 55 T. Takami, E. Delamarche, B. Michel, C. Gerber, *Langmuir* **1995**, *11*, 3876 – 3881.
- 56 T. D. Dunbar, M. T. Cygan, L. A. Bumm, G. S. McCarty, T. P. Burgin, W. A. Reinerth, L. Jones II, J. J. Jackiw, J. M. Tour, P. S. Weiss, D. L. Allara, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4880 – 4893.
- 57 B. Lüssem, L. Müller-Meskamp, S. Karthäuser, R. Waser, M. Homberger, U. Simon, *Langmuir* **2006**, *22*, 3021 – 3027.
- 58 J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103 – 1170.
- 59 F. Schreiber, *Progr. Surf. Sci.* **2000**, 151 – 256.
- 60 N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G.-Y. Liu, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3503 – 3511.
- 61 a) L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437 – 463; b) L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 678 – 688.
- 62 G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *Langmuir* **1994**, *10*, 2853 – 2856.
- 63 G. E. Poirier, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1117 – 1128.
- 64 P. Fenter, P. Eisenberger, K. S. Liang, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2447 – 2450.
- 65 J. P. Bucher, L. Santesson, K. Kern, *Appl. Phys. A* **1994**, *59*, 135 – 138.
- 66 W. M. Nau, X. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8022 – 8032.
- 67 F. Schreiber, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 881 – 900.
- 68 E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, M. D. Porter, *Langmuir* **1988**, *4*, 365 – 385.
- 69 C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir* **1998**, *14*, 1103 – 1107.
- 70 J. Noh, H. Kato, M. Kawai, M. Hara *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13268 – 13272.
- 71 J. Noh, F. Nakamura, J. Kim, H. Lee, M. Hara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *377*, 165 – 168.
- 72 H. Schoenherr, G. J. Vancso, B.-H. Huisman, F. C. J. M. Van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **1999**, *15*, 5541 – 5546.
- 73 C.-J. Zhong, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11616 – 11617.

- 74 S. Xu, G. Podoprygorina, V. Böhmer, Z. Ding, P. Rooney, C. Rangan, S. Mittler, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 558 – 568.
- 75 B. H. Huisman, E. U. T. van Velzen, F. C. J. M. van Veggel, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3273 – 3276.
- 76 B. T. Houseman, M. Mrksich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 782 – 785.
- 77 E. U. T. van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3597 – 3598.
- 78 U. Eggo, T. van Velzen, J. F. J. Engbersen, P. J. de Lange, J. W. G. Mahy, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6853 – 6862.
- 79 S. Zhang, A. Palkar, A. Fragoso, P. Prados, J. de Mendoza, L. Echegoyen, *Chem. Matter.* **2005**, *17*, 2063 – 2068.
- 80 C. E. D. Chidsey, R. W. Murray, *Science* **1986**, *231*, 25 – 31.
- 81 R. Eckel, R. Ros, B. Decker, J. Mattay, D. Anselmetti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 489 – 492.
- 82 N. Battaglini, H. Klein, P. Dumas, C. Moustrou, A. Samat, *Applied Surface Science* **2003**, *212 – 213*, 481 – 484.
- 83 C. D. Bain, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, *5*, 723 – 727.
- 84 G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 622 – 631.
- 85 C. Hamann, M. Hietschold, *Raster-Tunnel-Mikroskopie*, Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
- 86 G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, **2**, **1985**.
- 87 H. B. Bürgi, R. Restori, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1993**, *49*, 832 – 838.
- 88 a) W. A. Moser, R. W. Soeder, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1561 – 1563; b) D. Kuck, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4885 – 4925.
- 89 A. Bashir-Hashemi, H. Hart, D. L. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6675 – 6679.
- 90 J. Luo, M. A. Meador, A. Bashir-Hashemi, H. Hart, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641 – 1654.
- 91 N. Y. Murthy, C. N. Pillay, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 783 – 791.
- 92 D. Crich, S. Neelamkavil, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3865 – 3870.
- 93 H. Hart, N. Raju, M. A. Meador, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4357 – 4360.

- 94 H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, Keishi Ohara, N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6212 – 6220.
- 95 M. D. Pluth, K. N. Raymond, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 161 – 171.
- 96 D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4044 – 4049.
- 97 B. Dodson, R. Foster, A. A. S. Bright, M. I. Foreman, J. Gorton, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1283 – 1293.
- 98 W. G. Barb, *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *49*, 143 – 148.
- 99 C. B. Knobler, M. E. Tanner, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7717 – 7727.
- 100 Y.-S. Byun, O. Vadhat, M. T. Blanda, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1825 – 1827.
- 101 a) C. Sheu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8056 – 8070; b) A. E. Keating, C. Sheu, K. Nakamura, K. N. Houk **1996**, *273*, 627 – 629.
- 102 C. Marquez, W. M. Nau, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3248 – 3254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3155 – 3160.
- 103 W. M. Nau, X. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8022 – 8032.
- 104 P. Franchi, M. Lucarini, G. F. Pedulli, D. Sciotto, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 269 – 272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 236 – 266.
- 105 S. Henne, B. Bredenkötter, M. Alaghemandi, S. Bureekaew, R. Schmid, D. Volkmer, *Chem. Phys. Chem.* **2014**, *15*, 3855 – 3863.
- 106 S. Bureekaew, S. Amirjalayer, M. Tafipolsky, C. Spickermann, T. Roy, R. Schmid, *Phys. Status Solidi B* **2013**, *250*, 1128 – 1141.
- 107 S. Henne, B. Bredenkötter, A. A. D. Baghi, R. Schmid, D. Volkmer *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5995 – 6002.
- 108 D. Gestmann, H. Pritzkow, D. Kuck, *Liebigs Ann.* **1996**, 1349 – 1359.
- 109 a) D. Kuck, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 409 – 425; b) B. Paisdor, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4753 – 4759; c) D. Gestmann, B. Paisdor, A. Schuster, D. Kuck, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 721 – 732.
- 110 K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9477 – 9478.
- 111 T. Seidemann, *J. Phys.: Condens. Matters* **2003**, *15*, 521 – 549.
- 112 A. Sygula, F. R. Fronczek, R. Sygula, P. W. Rabideau, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3842 – 3843.
- 113 J. C. Iglesias-Sánchez, A. Fragoso, J. de Mendoza, P. Prados, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2571 – 2574.

- 114 T. Wang, Z.-Y. Li, A.-L. Xie, X.-J. Yao, X.-P. Cao, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3231 – 3238.
- 115 S. Mizyed, P. E. Georghiou, M. Bancu, B. Cuadra, A. K. Rai, P. Cheng, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12770 – 12774.
- 116 T. Haino, M. Yanase, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 288 – 290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 259 – 260.
- 117 E. Espildora, J. L. Delgado, P. de la Cruz, A. de la Hoz, V. Lopez-Arza, F. Langa, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5821 – 5826.
- 118 A. L. Balch, A. S. Ginwalla, M. M. Olmstead, R. Herbst-Irmer, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5021 – 5032.
- 119 M. Sawamura, H. Iikura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12850 – 12851.
- 120 D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, R. Marczak, Y. Matsuo, M. Yamanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9420 – 9427.
- 121 A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024 – 10035.
- 122 S. Henne, B. Breidenkötter, D. Volkmer *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 645 – 650.
- 123 D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, J. Tellenbröcker, C. P. Exner, M. Penk, H. Bögge, A. Müller, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3587 – 3613.
- 124 D. Lavrich, S. Wetterer, S. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3456 – 3465.
- 125 <http://arrandee.com/usage.html>
- 126 K. Edinger, A. Golzhauser, K. Demota, C. Woll, M. Grunze, *Langmuir* **1993**, *9*, 4 – 8.
- 127 A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, K. G. Huang, D. Gibbs, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 4667 – 4687.
- 128 P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Inter-metallic Phases*, ASM International, USA, **2**, **1991**.
- 129 L. A. Bumm, J. J. Arnold, T. D. Dunbar, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8122 – 8127.
- 130 W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier Science, Burlington MA, **5**, **2003**.
- 131 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512 – 7515.
- 132 *MestReNova* **2007**, Mestrelab Research: Santiago de Compostella.

<sup>133</sup> I. H. Muselman, P. E. Russell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, 8, 3358 – 3562.

<sup>134</sup> H. Klein, W. Blanc, R. Pierrisnard, C. Fauquet, P. Dumas, *Eur. Phys. J. B* **2000**, 14, 371 – 376.