

Synthese und Racematspaltung
dissymmetrischer Moleküle zur Herstellung
metallosupramolekularer Aggregate
und zur Parkettierung von
HOPG-Oberflächen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Christina Tenten

aus

Siegburg

Bonn, 2017

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Gutachter: Prof. Dr. Arne Lützen

2. Gutachter: Prof. Dr. Sigurd Höger

Tag der Promotion: 22.06.2017

Erscheinungsjahr: 2017

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, 2017

Unterschrift

Inhaltsangabe

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Methode des Massenlabelings zur Untersuchung von Selbstsortierungsprozessen zweikerniger metallosupramolekularer Aggregate auf Derivate der *Tröger'schen* Base ausgedehnt werden. Dies gelang am Beispiel von zwei bis dato noch unbekanntem Derivaten der *Tröger'schen* Base: Zum einen wurden anstelle der beiden Methyl- zwei Ethylgruppen in 4,10-Position eingeführt und zum anderen konnte ein isotopenmarkierter Ligand hergestellt werden (Abb.: 0.1), bei dem Deuteromethylengruppen anstelle der Methylengruppen zu finden sind.

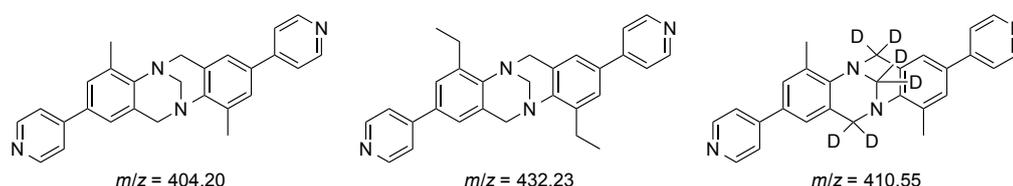


Abbildung 0.1: Strukturformeln der Zielliganden: links der bekannte, „unmarkierte“ Ligand, mittig dient anstelle der Methyl- eine Ethylgruppe als Label und rechts ein isotopenmarkiertes Analogon.

Anschließend massenspektrometrische Untersuchungen ermöglichten eine Unterscheidung der („pseudo“-) stereoisomeren Komplexe. Somit konnte eine weitere Charakterisierungsmethode für das Sortierungsverhalten von Selbstorganisationsprozessen geschaffen werden.

Neben den Untersuchungen von Selbstsortierungsprozessen zweikerniger metallosupramolekularer Aggregate wurden anhand des *molecular-library*-Ansatzes mit tetravalenten Pd^{2+} -Salzen mehrkernige (M_2L_4 vs. M_3L_6) Komplexstrukturen erzeugt (Abb.: 0.2). Als Ligand diente das 3,9-difunktionalisierte Grundgerüst der *Tröger'schen* Base. Neben der Synthese des Liganden, stellte die vollständige Aufklärung und Charakterisierung des Selbstorganisationsprozesses ein bedeutender Bestandteil der Arbeit dar.

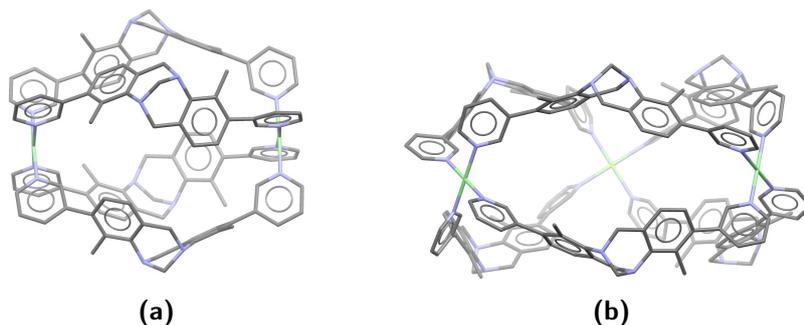


Abbildung 0.2: Berechnete Strukturmodelle des (a) M_2L_4 -Aggregates und (b) M_3L_6 -Aggregates.

Ein weiterer und wichtiger Themenbereich stellt die Oberflächenparkettierung von *HOPG* dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere alkoxykettentragende Bausteine auf der Basis von *Binol*- und *Tröger'schen* Basen-Grundgerüsten synthetisiert, auf *HOPG*-Oberflächen abgeschieden und die resultierenden Oberflächenmuster rastertunnelmikroskopisch untersucht. Für die beiden unten gezeigten Moleküle konnte die Bildung geordneter 2D-kristalliner Monolagen beobachtet werden (Abb.: 0.3).

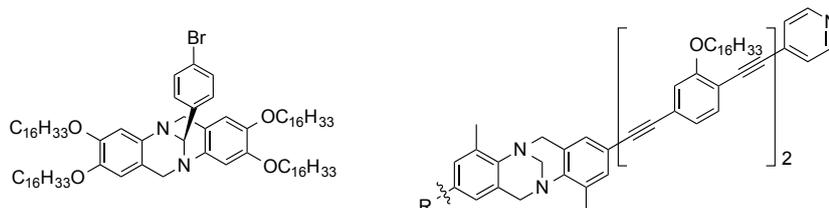


Abbildung 0.3: Strukturformeln der für die STM-Untersuchungen genutzten Verbindungen.

Im Rahmen der oben erwähnten Untersuchungen bedurfte es neben den racemischen auch der enantiomerenreinen Liganden. Somit bildet die Racematspaltung verschiedener Verbindungen mittels HPLC an chiralen stationären Phasen und die Aufklärung ihrer absoluten Konfiguration einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit. Insgesamt konnten vier unterschiedliche Racemate in ihre Enantiomere getrennt werden (Abb.: 0.4).

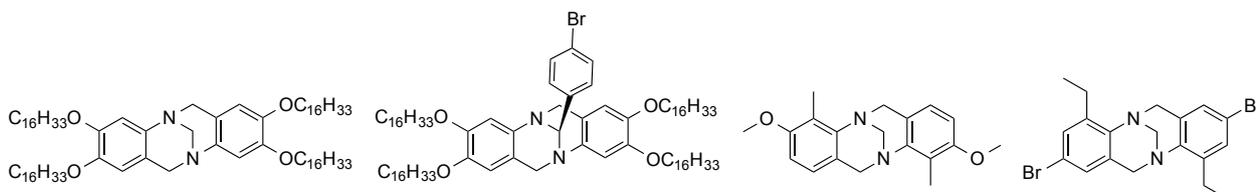


Abbildung 0.4: Strukturformeln der Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit für die eigenen Untersuchungen mittels HPLC an chiralen stationären Phasen in ihre Enantiomere getrennt wurden.

Dieses Know-how konnte dann genutzt werden, um vier weitere racemische Gemische im Rahmen von Kooperationen mit den Arbeitsgruppen *Strand* (Lund, Schweden), *Waldvogel* (Mainz) und *de Mendoza* (Tarragona, Spanien) in die Enantiomere zu trennen (Abb.: 0.5).

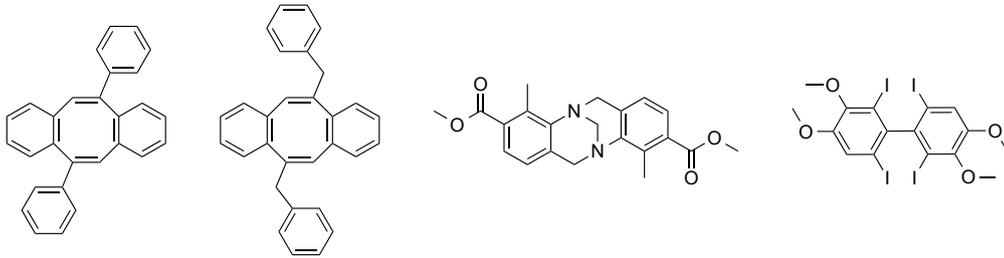


Abbildung 0.5: Strukturformeln der Verbindungen, die im Rahmen von Kooperationsarbeiten mittels HPLC an chiralen stationären Phasen in ihre Enantiomere getrennt wurden.

Für Mattes

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen Menschen bedanken, die es mir ermöglicht haben, egal auf welche Art und Weise, diese Arbeit anzufertigen. Danke!

Zu allererst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. *Arne Lützen* bedanken. Neben dem entgegengebrachten Vertrauen viele interessante Themenbereiche eigenständig bearbeiten zu können, habe ich an weniger guten Tagen viel Unterstützung und Rückhalt bekommen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. *Sigurd Höger* für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens, sowie Herrn Prof. Dr. *Thomas Bredow* und Herrn Prof. Dr. *Rainer Manthey* für ihre Teilnahme an der Prüfungskommission.

Auch den Mitarbeitern der NMR-Abteilung und der Massenspektrometrie möchte ich für die Vermessung zahlreicher Proben danken. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. *Gregor Schnakenburg* und Frau *Charlotte Rödde*, die die Aufklärung einiger meiner Kristallstrukturen durchgeführt haben.

Weiter möchte ich Herrn Prof. Dr. *Kari Rissanen*, Herrn Prof. Dr. *Siegfried Waldvogel*, Herrn Dr. *Daniel Strand* und Herrn Prof. Dr. *Javier de Mendoza* für die gemeinsamen Kooperationsarbeiten danken.

Für die quantenchemischen Berechnungen theoretischer CD-Spektren danke ich ganz besonders Herrn M. Sc. *Christoph Bannwarth* und Frau Dr. *Rebecca Sure* aus der Arbeitsgruppe Prof. Dr. *Stefan Grimme*.

Auch bei Herrn *Andreas Schneider* vom HPLC-Pool möchte ich mich für seine tatkräftige Unterstützung bei vielen chromatographischen Trennproblemen bedanken.

Dr. *Stefan-Sven Jester* möchte ich für die Durchführung der rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen danken. Die oftmals lustigen Gespräche haben das Warten während den Messungen erträglicher gemacht.

Ein besonderer Dank gilt Frau Dipl. Chem. *Yvonne Lorenz*, die mit mir viele abendliche Stunden am Massenspektrometer verbracht hat.

Weiter möchte ich meinen ehemaligen Bachelor- und Masterstudenten B.Sc. *Eric Pertermann*, B.Sc. *Christin Henschke* und M.Sc. *Daniel Püschner* für ihre besonders guten Leistungen danken.

Bei Frau Dr. *Caroline Stobe* möchte ich mich herzlich bedanken, dass sie immer ein offenes Ohr für diverse Probleme hatte und viele Ratschläge geben konnte. Weiterhin danke ich ihr auch für die Korrektur meiner Arbeit.

Natürlich danke ich allen ehemaligen und aktuellen Kollegen. Ich habe mich in der *AK-Lützen*-Gruppe sehr wohl gefühlt und freue mich jetzt schon auf viele weitere außer-universitäre Aktivitäten. Dem „mittleren“ Labor gilt ein ganz besonderer Dank: *Hurts, Topgun* and *The Naked and Famous* forever!!!

Ich danke Andi, Anke und Lea für ihre unerbittlichen Bemühungen mich „unter die Haube“ zu bringen. Mit Erfolg...

Weiter möchte ich mich für die vielen schönen Stunden „nach der Uni“ bedanken. Ich hoffe, dass noch viele Nähstunden, Serienabende oder Schnitzelverköstigungen im *SKK* folgen werden.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meiner ganze Familie: Ob Schwiegereltern in spe, Opa und Oma, Tante, Nichte, Schwager, Schwester oder Mutter. Alle haben mich auf ihre Art und Weise unterstützt und mir es überhaupt ermöglicht das Projekt „Doktorarbeit“ zu realisieren. Vielen Dank!

Die letzte Danksagung gilt einem ganz besonderen Menschen, ohne den ich all das nicht geschafft hätte: Lieber *Mattes*, da es keine Worte gibt, die auch nur ansatzweise meine Gefühle für dich beschreiben könnten, verbleibe ich einfach nur in tiefer Dankbarkeit an deiner Seite stehen zu dürfen. Für immer und ewig!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Supramolekulare Chemie und Selbstorganisation	1
1.2	Die <i>Tröger'sche</i> Base als chiraler Baustein	8
2	Zielsetzung	11
3	Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen	14
3.1	Einführung in die Chromatographie	14
3.2	Enantiomerentrennung an chiralen Phasen	20
3.3	Übersicht über erfolgreich durchgeführte Racematspaltungen von <i>Tröger'schen</i> Basen	22
3.4	Übersicht über erfolgreich durchgeführte Racematspaltungen von anderen Verbindungen	35
4	Selbstsortierungseffekte bei der Selbstorganisation metallosupramolekularer Komplexe	47
4.1	Untersuchung mittels Massenlabel	48
4.1.1	Ergebnisse des Massenlabelexperimentes mit „ <i>pseudo</i> “-Enantiomeren	55
4.1.2	Ergebnisse des Massenlabelexperimentes mit gleichkonfigurierten Liganden	60
4.2	Untersuchung mittels Deutero-Massenlabel	66
5	Synthese und Charakterisierung mehrkerniger metallosupramolekularer Komplexe	76
5.1	Synthese enantiomerenreiner Bispyridinliganden	78
5.2	Komplexierungsversuche in Acetonitril	79

5.3	Komplexierungsversuche in Dimethylsulfoxid	85
6	Parkettierung von HOPG-Oberflächen	90
6.1	Rastertunnelmikroskopie an der fest/flüssig-Grenzfläche	92
6.2	Synthese alkoxy-substituierter Derivate der <i>Tröger'schen</i> Base	94
6.2.1	Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen tetraalkoxy-substituierter Derivate der <i>Tröger'schen</i> Base	98
6.3	Synthese alkoxy-substituierter metallosupramolekularer Rauten	107
6.3.1	Auf <i>Binol</i> basierende metallosupramolekulare Rauten	107
6.3.2	Auf <i>Tröger'sche</i> Basen basierende metallosupramolekulare Rauten	116
7	Zusammenfassung und Ausblick	129
8	Experimenteller Teil	139
8.1	Allgemeine Angaben und Arbeitstechniken	139
8.2	<i>Binol</i> basierte Liganden	142
8.3	<i>Tröger'sche</i> Basen basierte Liganden	149
8.4	Bausteine der <i>Tröger'schen</i> Base für STM-Untersuchungen	158
8.5	Alkoxy-substituierte Spacer und Ligandensynthese	180
8.6	Koordinationsverbindungen	190
9	Abkürzungsverzeichnis	202
	Literaturverzeichnis	204
10	Anhang	210
10.1	Kristallographische Daten	211

1 Einleitung

1.1 Supramolekulare Chemie und Selbstorganisation

Obwohl die Entstehung und Entwicklung der Supramolekularen Chemie im weitesten Sinne bis hin ins 18. Jahrhundert zurück datiert werden kann,^[1] wurde der Begriff der Supramolekularen Chemie erst im Jahre 1978 durch *Lehns* Definition „...chemistry of molecular assemblies and of the intermolecular bond“ charakteristisch geprägt.^[2] Keine zehn Jahre später erhielten *Lehn*, *Cram* und *Pederson* im Jahre 1987 den Chemienobelpreis für ihre Arbeiten zur „Entwicklung und Anwendung von Molekülen mit strukturspezifischen Interaktionen mit hoher Selektivität“.^[3] Das nachfolgend rasant wachsende Interesse an der Supramolekularen Chemie kann über die exponentiell steigende Anzahl der veröffentlichten Publikationen, welche das Wort „supramolecular“ im Titel oder als Schlagwort verwenden, widerspiegelt werden. Waren es im Jahre 1975 noch 59 Publikationen, so sind es für das Jahr 2016 aktuell 3817 Veröffentlichungen. Gerade dieses Beispiel zeigt, wie unaufhaltsam der Fortschritt der Supramolekularen Chemie ist und so ist es kaum verwunderlich, dass der Nobelpreis 2016 erneut für dieses essentielle Teilgebiet der Chemie an *Sauvage*, *Stoddart* und *Feringa* für ihre Arbeiten über „design and synthesis of molecular machines“ verliehen wurde.^[4]

Die „Chemie jenseits des Moleküls“^[2] beschreibt die Assoziation zweier oder mehrerer Einheiten zu übergeordneten Aggregaten, die über nicht-kovalente, intermolekulare Wechselwirkungen aufgebaut werden. Die Besonderheit solcher supramolekularer Aggregate ist, dass jede einzelne Wechselwirkung mit einem geringen Energieanteil kumulativ zur resultierenden starken Gesamtbindung beiträgt. Eins der wohl historisch bekanntesten Beispiele solcher supramolekularen Aggregate stellt die Entwicklung der Kronenether und deren Affinität zu Alkalimetallionen durch

Pederson im Jahre 1967 dar.^[5] Im gleichen Jahr wurde auch ein möglicher Wirkungsmechanismus des Makrolid-Antibiotikas *Valinomycin* vorgestellt.^[6] Das cyclische Depsipeptid, welches neben Peptid- auch Esterbindungen aufweist, agiert wie die Kronenether als Ionophor. Es kann selektiv Kaliumionen durch die Zellmembran transportieren und durch die resultierende Änderung des Membranpotentials den Zelltod bewirken.

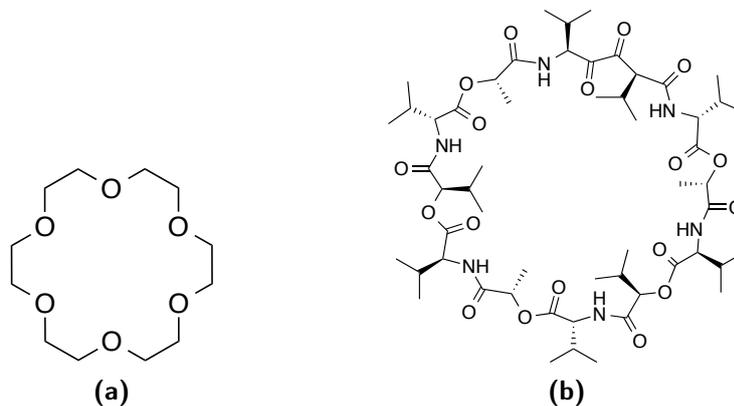


Abbildung 1.1: Strukturformeln des (a) [18]Krone-6-Moleküls und (b) des natürlichen Ionophors *Valinomycin*.

Abbildung 1.1 zeigt die Strukturformeln des eher simpel aufgebauten Kronenethers [18]Krone-6 sowie die des hochfunktionalisierten Oligopeptids *Valinomycin*. Trotz des offensichtlichen Unterschieds im Aufbau können beide Moleküle über mehrere Bindungsstellen Kationen-Dipol-Wechselwirkungen mit geeigneten Alkalimetallionen eingehen. Die analoge Wirkungsweise des Kronenethers ließ damals schon den Gedanken aufkeimen, die in der Natur vorkommenden Prozesse zu verstehen, um anschließend gezielt artifizielle und einfachere Strukturen mit ähnlichen Wirkungsprinzipien zu synthetisieren.^[1]

Jedoch sind die in der Natur vorkommenden Moleküle häufig weitaus größer und komplexer als das oben gezeigte Beispiel des *Valinomycins*, sodass sich ein essentieller Bereich der Supramolekularen Chemie dem Aufbau höherer Aggregate, auch Supramoleküle genannt, widmet. Der Prozess, in dem sich selbstständig mehrere Moleküle aufgrund supramolekularer Wechselwirkungen zu einem geordneten Supramolekül zusammenschließen, wird als Selbstorganisation bezeichnet. Die Information zum Aufbau des Supramoleküls ist in jedem einzelnen Molekül intrinsisch verankert.

Auch hier dienen die in der Natur vorkommenden Selbstorganisationsprozesse als Vorbilder. Neben dem wohl prominentesten Beispiel des DNS-Doppelstranges (Desoxyribonukleinsäure) beeindruckt z.B. auch das stäbchenförmige Tabakmosaikvirus. In einem Selbstorganisationsprozess

binden 2130 identische Proteineinheiten entlang der Zucker-Phosphatreste des RNS-Stranges (Ribonukleinsäure), um ein helikale Hülle (Kapsid) der Größenordnung von ca. 300 nm x 18 nm aufzubauen (Abb.: 1.2).^[1, 7]

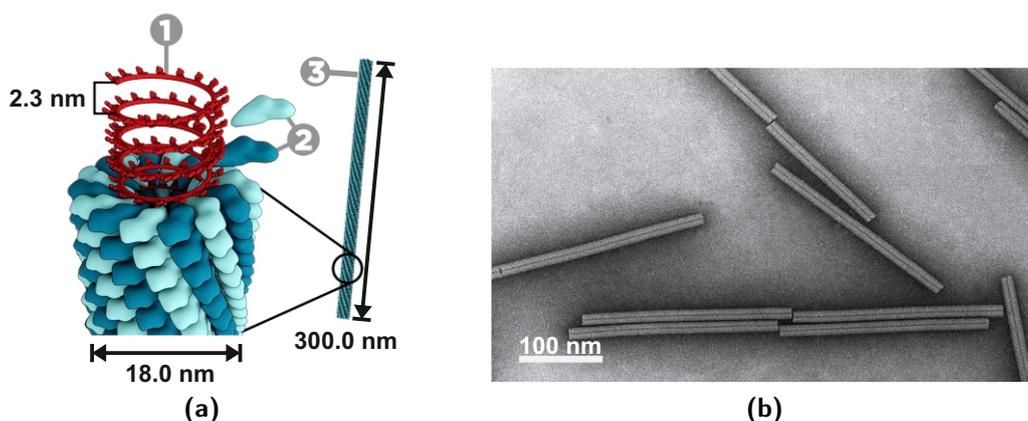


Abbildung 1.2: (a) Schematischer Aufbau des Tabakmosaikvirus © (2012): (1) RNS-Strang, (2) Proteinbausteine und (3) Kapsid; (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme des Tabakmosaikvirus © (2012).^[8] Die Bilder wurden mit freundlicher Genehmigung von *Thomas Splettstoesser* (www.scistyle.com) und *Elliot Lefkowitz* (*International Committee on Taxonomy of Viruses*) übernommen.

Generell kann zwischen einem kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert ablaufenden Selbstorganisationprozess unterschieden werden, wobei letzterer der häufiger vorkommende Fall ist und eine Reversibilität der nicht-kovalenten Bindungen im Aggregat voraussetzt. Der offensichtliche Vorteil liegt in der Möglichkeit zur Fehlerbehebung. Dieses Konzept wird bevorzugt in der Metallosupramolekularen Chemie verwendet, da die Reversibilität der koordinativen Wechselwirkungen in einem Selbstorganisationsprozess zu dem thermodynamisch stabilsten Produkt führt. Im Falle von metallosupramolekularen Selbstorganisationsprozessen sind die benötigten Informationen, um selektiv ein Aggregat bilden zu können, durch Größe, Form, Sterik, Symmetrie und Koordinationssphäre des Metalls sowie durch die elektronischen Eigenschaften der Liganden festgelegt. Den Hauptteil der Bindungsenergien eines metallosupramolekularen Aggregats machen die koordinativen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren und den Donoratomen aus, die zumindest bei Übergangsmetallen häufig hochgradig gerichtet sind. Dies erlaubt eine deutlich bessere Vorhersage der Aggregatstruktur als bei solchen, die im wesentlichen auf ungerichteten Wechselwirkungen wie *van-der-Waals*-Wechselwirkungen beruhen.

Im sogenannten *molecular-library*-Ansatz werden genau die oben genannten Kriterien ausgenutzt. Der durch *Stang* eingeführte Begriff beschreibt einen gezielten Syntheseweg von metallosupramo-

lekularen Koordinationsverbindungen,^[9] um ein Grundverständnis über Selbstorganisationsprozesse durch den Einsatz einfacher Modellsystem zu erlangen. In diesem Ansatz werden Metallzentren benutzt, bei denen ein Teil der Koordinationssphäre durch Liganden besetzt ist, die koordinativ inert sind, eine dirigierende oder blockierende Wirkung besitzen. Die verbleibenden Koordinationsstellen werden von einzähnigen Liganden mit rigider Struktur verbrückt. Auf diese Weise wird die geometrische Form des zu bildenden Aggregats festgelegt (Abb.: 1.3). Berichte über molekulare Strukturen von Dreiecken, Quadraten oder Käfigen sind bereits veröffentlicht worden.^[10–12]

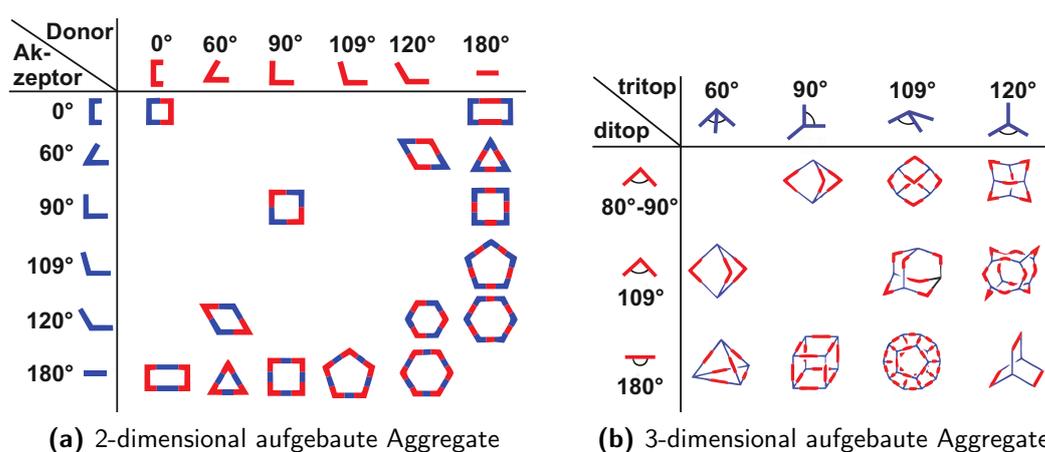


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung beispielhafter 2- und 3-dimensionaler Aggregate, die über den *molecular-library*-Ansatz zugänglich sind.^[13] Die Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society* © (2011) adaptiert.

In unserem Arbeitskreis wird der *molecular-library*-Ansatz vor allem zum Aufbau von dinuklearen Rauten verwendet. Die genutzten Liganden basieren auf den Grundgerüsten der Spirobifluorene,^[14, 15] Paracyclophane,^[16] *Binole*^[17] oder der *Tröger'schen Base*^[18, 19].

Das folgende Beispiel einer Proteineinkapselung unter Ausnutzung des *molecular-library*-Ansatzes soll demonstrieren, was für immense Möglichkeiten die Metallosupramolekulare Chemie in Kombination mit anderen naturwissenschaftlichen Bereichen, wie z.B. mit der Biologie oder der Medizin, der interdisziplinären Wissenschaft eröffnet. Die Arbeitsgruppe um *Fujita* konnte 2012 erfolgreich das Protein Ubiquitin in einem metallosupramolekularen $M_{12}L_{24}$ -Käfig einkapseln (Abb.: 1.4) und über NMR-Spektroskopie (engl.: *nuclear magnetic resonance*) sowie Röntgenkristallographie charakterisieren.^[20] Dabei wurde der nanoskalige Käfig über einen Selbstorganisationsprozess der rigiden, bidentaten Liganden mit den quadratisch-planar koordinierenden Palladiumzentren aufgebaut. Durch das gezielte Einbringen in eine molekulare Kapsel ist die Beeinflussung der Struktur und Funktionsfähigkeit des Proteins möglich.

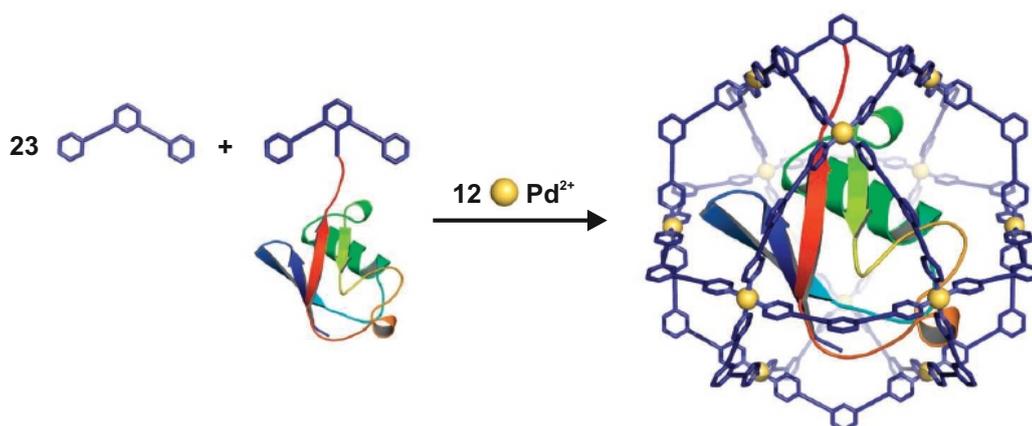


Abbildung 1.4: Darstellung des Selbstorganisationsprozesses zum M₁₂L₂₄-Käfig mit Einschluss des Proteins Ubiquinon unter Verwendung bidentater Liganden und quadratisch-planar koordinierenden Palladiumzentren.^[20]

Fujitas und viele andere erfolgreiche Arbeiten sind Resultate einer, in den letzten Jahren durchgeführten, immensen Reihe von Studien an artifiziellen, (metallo-)supramolekularen Modellsystemen, um Selbstorganisationsprozesse besser verstehen zu können.^[13, 21–25] Gerade wenn es sich um Multikomponentensysteme handelt, bedarf es jedoch der Einführung weiterer Begrifflichkeiten, um Selbstorganisationsprozesse genauer zu charakterisieren.^[26, 27] Die Arbeitsgruppe um *Stang* konnte beispielsweise zeigen, dass bei der Umsetzung dreier Metallzentren mit unterschiedlichen Koordinationswinkeln mit dem linearen, ditopen Liganden 4,4'-Bipyridin ausschließlich diskrete Komplexe mit nur einer Sorte Metallsalz gebildet werden (Abb.: 1.5).^[28] Eine theoretisch denkbare Mischung der Metallsalze innerhalb eines Komplexes findet nicht statt. Natürlich gibt es auch den umgekehrten Fall, bei dem gleiche Metallzentren mit unterschiedlichen Liganden umgesetzt werden und ein Selbstorganisationsprozess stattfindet.^[29] Das Phänomen derartiger Erkennung kann über den englischen Begriff *self-sorting*, also Selbstsortierung, beschrieben werden, welcher durch *Isaac* begründet wurde.^[30] Neben der unselektiven, statistischen Bildung aller möglichen „gemischten“ Aggregate wird zwischen zwei denkbaren selektiven Fällen unterschieden:

1. *self-discrimination* oder auch *social self-sorting*
2. *self-recognition* oder auch *narcissistic self-sorting*

Im Falle des *self-discrimination* Prozesses zeigen die Moleküle eine Affinität zu andersartigen Teilchen, wohingegen sie im *self-recognition* Prozess eine Affinität zu ihresgleichen aufweisen. *Schalley* definierte zwei weitere Klassen von Selbstsortierungseffekten in Selbstorganisationsprozessen:^[31, 32]

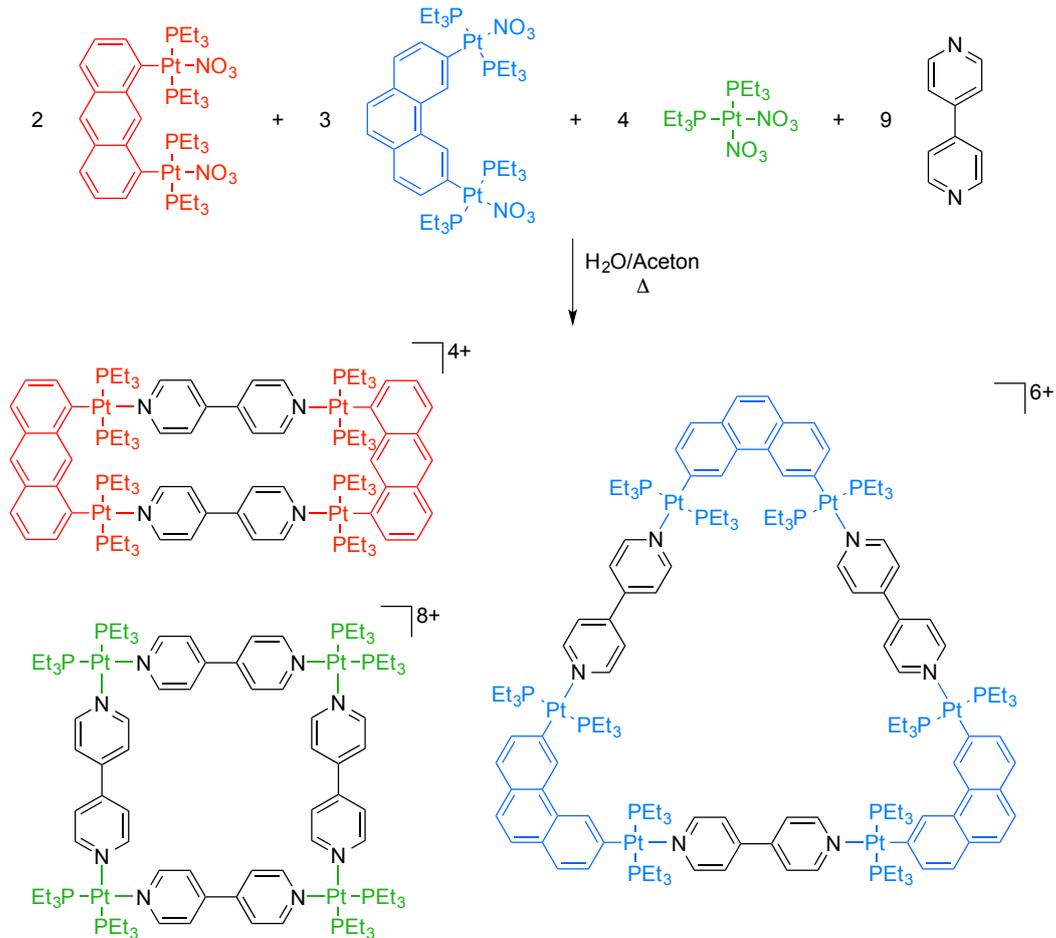


Abbildung 1.5: Selbstorganisationsprozess nach dem *molecular-library*-Ansatz: die Umsetzung dreier Metallzentren mit unterschiedlichen Koordinationswinkeln mit dem linearen, ditopen Liganden 4,4'-Bipyridin ist ein Beispiel für einen Selbstsortierungsprozess (*self-sorting*) im Sinne einer nichtintegrierenden Selbsterkennung (*nonintegrative self-recognition*).^[28]

1. *nonintegrative self-sorting*
2. *integrative self-sorting*

Der Unterschied besteht darin, dass aus dem Multikomponentensystem entweder Aggregate gebildet werden, die alle eingesetzten Komponenten enthalten (*integrative self-sorting*), oder mehrere unterschiedliche Aggregate gebildet werden, die nur aus Teilen der ihnen zur Verfügung stehenden Komponenten aufgebaut sind (*nonintegrative self-sorting*). Aus dieser Definition ergibt sich, dass *self-recognition* Prozesse immer *nonintegrative* erfolgen (Abb. 1.6). Hingegen können für *self-discrimination* Prozesse beide Fälle beobachtet werden (*integrative* und *nonintegrative*).

Wenn man die Tendenz, ein Aggregat nach diesen Prinzipien zu bilden, verstehen und vorhersagen könnte, bestünde die Möglichkeit artifizielle Systeme durch eine definierte Sequenz von entspre-

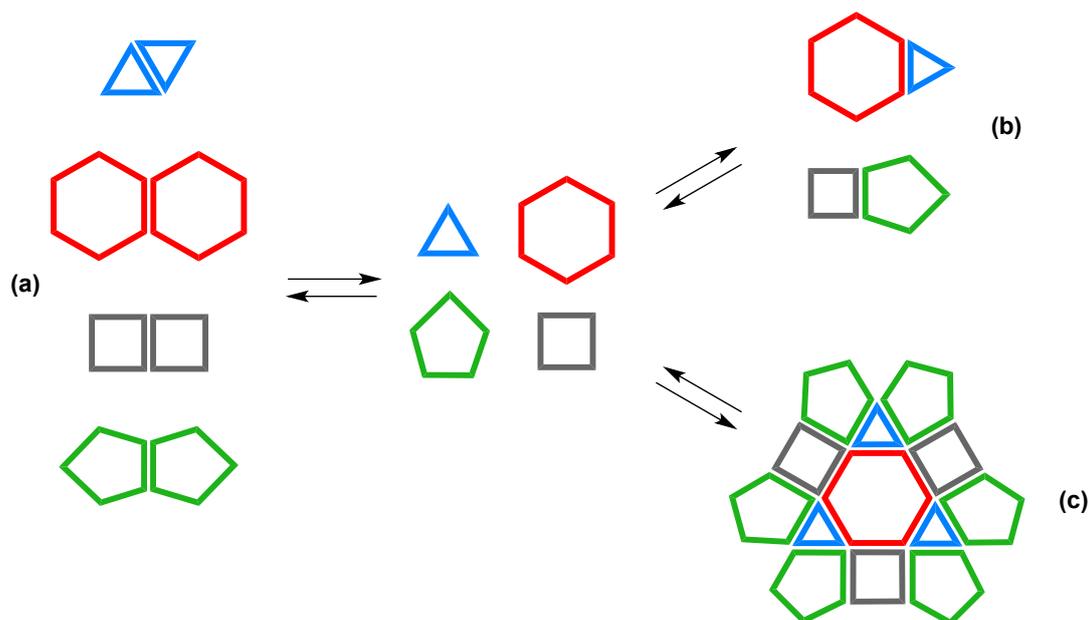


Abbildung 1.6: Schema der unterschiedlichen Selbstorganisationsprozesse: *nonintegrative, self-recognition* (a), *nonintegrative, self-discrimination* (b) und *integrative, self-discrimination* (c).^[21]

chenden Selbstorganisationsprozessen gezielt zu erzeugen. Beispielsweise könnte durch Änderung eines Parameters (Lösungsmittel, Temperatur etc.) das System derart beeinflusst werden, dass ein einzelner der möglichen Prozesse bevorzugt werden würde.^[26, 33] Dieses Wissen ist essenziell, um gezielt funktionale Rezeptoren,^[34] Sensoren,^[35] molekulare Siebe,^[36] oder spezifische Reaktionskammern^[37] herzustellen, um nur einige Beispiele zu nennen. Trotz des großen Potentials, die solche Abläufe besitzen, ist bis heute der Zusammenhang vom äußeren Einfluss und den dadurch resultierenden Änderungen der intermolekularen Wechselwirkungen noch immer nur rudimentär verstanden worden und dementsprechend schwierig vorherzusagen.^[21]

Besonders schwierig stellen sich in diesem Zusammenhang chirale Bausteine dar, die in racemisch eingesetzter Form in einem chiralen Selbstorganisationsprozess zu homo- oder heterochiralen Aggregaten führen können. Während man andere Faktoren wie die Änderung der Gesamtgröße der Bausteine, der Art und Anzahl der Donoratome und die Symmetrie eines Bausteins bereits gut nutzen kann, um den Grad und die Art eines *self-sorting*-Effektes vorherzusagen, greifen alle diese Faktoren bei der selektiven Ausbildung von Aggregaten mit racemischen Bausteinen nicht. Es bedarf hier an anderen dirigierenden Faktoren, welche das Gebiet der chiralen Selbstorganisation bzw. Selbstsortierung in Lösung zu einer herausfordernden Aufgabe macht.

1.2 Die Tröger'sche Base als chiraler Baustein

Die Tröger'sche Base konnte erstmals im Jahre 1887 von *Julius Tröger* isoliert werden und wurde dementsprechend nach ihrem Entdecker benannt.^[38] Durch Einleiten von trockenem Chlorgas in *para*-Toluidin stellte Tröger eine gesättigte salzsaure Lösung her, welche bei Zugabe von Formaldehyd das gewünschte Produkt ergab (Abb.: 1.7). Im Jahre 1935 wurde sowohl der richtige Reaktionsmechanismus von *Wagner*,^[39] als auch die korrekte Struktur der Tröger'schen Base von *Spielman* postuliert,^[40] doch erst fast 100 Jahren nach ihrer Entdeckung konnte die Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse von *Wilcox* zweifelsfrei aufgeklärt werden.^[41]

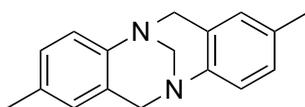


Abbildung 1.7: Strukturformel der im Jahre 1887 zum ersten mal synthetisierten Tröger'schen Base.^[38]

Der durch *Didier* bestätigte Reaktionsmechanismus zur Bildung der Tröger'schen Base ist in Abbildung 1.8 gezeigt.^[42] In einem ersten säurekatalysierten Schritt wird durch Zugabe von Formaldehyd zu dem Anilinderivat (1) ein mesomeriestabilisiertes Iminiumkation (2) erhalten, welches unter Abspaltung eines Protons mit einem weiteren Äquivalent von (1) in einer aromatischen elektrophilen Substitutionsreaktion zu dem Zwischenprodukt (3) reagiert. In zwei weiteren Kondensationsreaktion mit jeweils anschließendem nukleophilen Angriff (via (4) und (5)) wird letztendlich die fertige Tröger'sche Base (6) aufgebaut.

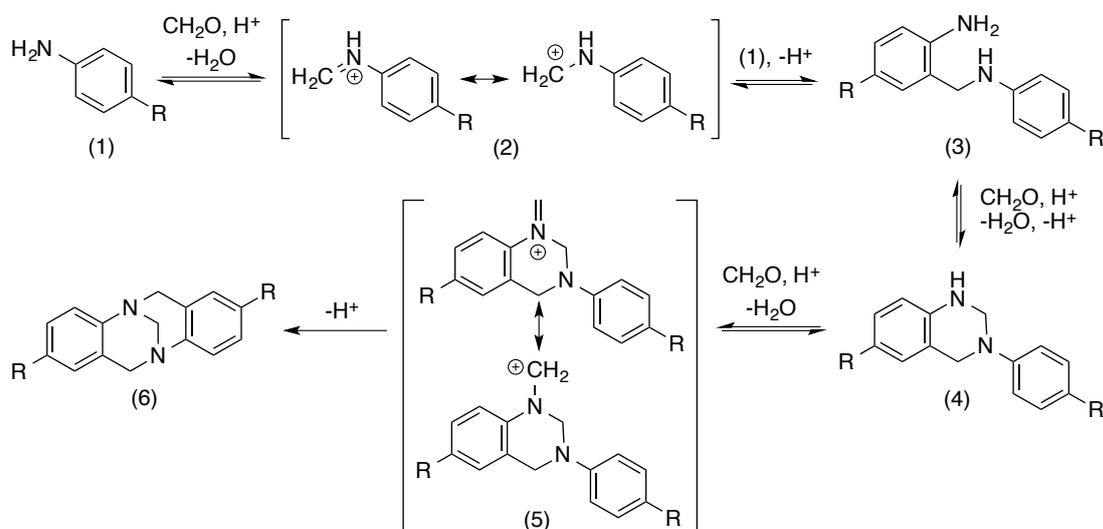


Abbildung 1.8: Reaktionsmechanismus zur Bildung der Tröger'schen Base.^[42]

Weitere Arbeiten der Arbeitsgruppe um *Coelho* konnten zudem 2007 alle wichtigen Zwischensequenzen des Reaktionsmechanismus über massenspektrometrische Messungen belegen.^[43] Ein bedeutender Fortschritt hinsichtlich der Verwendbarkeit diverser Edukte zur Bildung unterschiedlicher Derivate der *Tröger'schen* Base gelang *Wärnmark* im Jahre 2001 mit einer abgewandelten Synthesevorschrift.^[44] Die Reaktion findet in dem *Brønsted*-sauren Lösungsmittel Trifluoressigsäure unter Zugabe von Paraformaldehyd als Methylenquelle statt. Damit konnten erstmals gezielt elektronenziehende (Halogen-) Substituenten an das Grundgerüst der *Tröger'schen* Base angebracht werden. Dadurch wurde die Herstellung größerer Ligandensysteme mittels metallkatalysierter C-C-Kupplungsreaktionen wie der *Suzuki*- und *Sonogashira*-Kreuzkupplungen ermöglicht.^[45]

Eine der wichtigsten Eigenschaften der *Tröger'schen* Base und ihrer Derivate stellt die Chiralität dar. Die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen sind durch die bicyklische Form sterisch fixiert und können aufgrund dessen nicht frei durch die Bindungsebene schwingen. Somit ist gewährleistet, dass zwei konfigurationsstabile Stereozentren im Molekül vorhanden sind. Die chromatographische Trennung der chiralen *Tröger'schen* Base in ihre optisch reinen Enantiomere gelang *Prelog* und *Wieland* erstmals 1944 an einer stationären Phase aus Lactose.^[46]

Im Allgemeinen sind Liganden mit derartigen stereochemischen Eigenschaften von besonders großem Interesse, um das Gebiet der chiralen Selbstorganisation zu erforschen. Abbildung 1.9 zeigt die in unserem Arbeitskreis verwendeten Grundgerüste zum Aufbau C_2 -symmetrischer, chiraler Liganden.

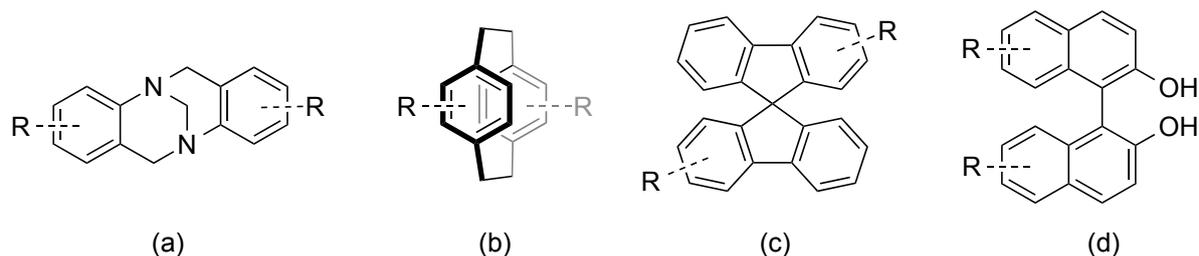


Abbildung 1.9: Beispiele der in unserem Arbeitskreis verwendeten Grundgerüste zum Aufbau C_2 -symmetrischer, chiraler Liganden: (a) *Tröger'sche* Base, (b) Paracyclophan, (c) Spirobifluoren und (d) *Binol*.

Neben der *Tröger'schen* Base stellen vor allen das Paracyclophan-, Spirobifluoren- und *Binol*-Grundgerüst interessante Bausteine dar. Der Einsatz von C_2 -symmetrischen Liganden hat den Vorteil, dass die Anzahl an möglichen stereoisomeren Komplexen im Vergleich zu asymmetrischen Liganden reduziert wird. Hinzu kommt, dass die *Tröger'sche* Base eine ausgeprägt gekrümmte

Struktur aufweist. Diese V-förmige Architektur ist daher in besonderem Maße zur Ausbildung chiraler (Bindungs-)Taschen^[47, 48] zur molekularen Erkennung von anderen chiralen Verbindungen oder zur Bildung makrozyklischer oder käfigartiger Strukturen geeignet. Prinzipiell gibt es vier difunktionalisierte C_2 -symmetrische Konstitutionsisomere der *Tröger'schen* Base, die sich in Abhängigkeit des Substitutionsmusters alle im Diederwinkel unterscheiden (Abb.: 1.10). Der kleinste Winkel resultiert aus einer 1,7-Substitution und es erfolgt eine graduelle Vergrößerung bis hin zur 4,10-Position. Dabei dienen die Methylgruppen im Wesentlichen dazu, die Bildung der *Tröger'schen* Base zu begünstigen und regioselektiv durchführen zu können.

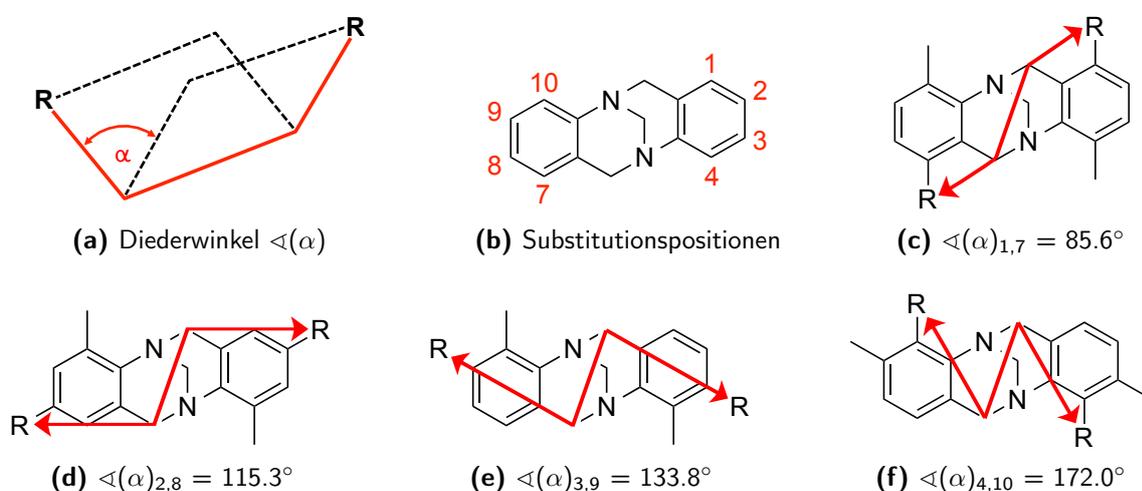


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung des Diederwinkels $\sphericalangle(\alpha)$ in Abhängigkeit vom Substitutionsmusters der *Tröger'schen* Base.

In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass der Diederwinkel einen starken Einfluss auf die Selektivität, mit der die metallocupramolekulare Aggregate gebildet werden, besitzt.^[19]

Zusammenfassend ist die *Tröger'sche* Base mit ihren interessanten und einstellbaren Eigenschaften prädestiniert, um bei der Bildung metallocupramolekulare Aggregate Selbstorganisationprozesse hinsichtlich möglicher stattfindender Sortierungsphänomene genauer zu untersuchen.

2 Zielsetzung

Ein sehr wichtiger Themenbereich unseres Arbeitskreises umfasst die Untersuchungen des Selbstsortierungsverhalten innerhalb metallocupramolekularer Aggregate. Dabei wurde vor allem die Bildung dinuklearer Rauten unter Anwendung des *molecular-library*-Ansatzes, d.h. die Umsetzung starrer, ditoper Liganden mit geometrisch vordefinierten Übergangsmetallzentren, intensiv untersucht.^[14–19] Kiehne konnte beispielsweise zeigen, dass bei der Verwendung des racemisch eingesetzten Liganden der 2,8-Bis(4-pyridyl)-*Tröger'schen* Base mit quadratisch-planar koordinierenden und (*cis*)-geschützten Übergangsmetalle des *Stang*-Typs, wie Pd(II) und Pt(II), in einem Selbstsortierungsprozess, genauer gesagt in einem *social self-sorting*, ausschließlich heterochirale Rauten gebildet werden.^[19] Jedoch zeigten anschließende Komplexierungsexperimente, in denen der racemische Bis(4-pyridyl)-Ligand mit einem anderen Substitutionsmuster eingesetzt wurde, dass zwar eine Komplexierung stattfindet, jedoch die Selektivität hinsichtlich einer Sortierung nahezu vollständig verloren geht. Gerade dieses Beispiel zeigt, dass für die Untersuchung von Selbstsortierungsprozessen in Lösung verlässliche Analysemethoden wie die der NMR-Spektroskopie benötigt werden. Dennoch stößt jede Methode irgendwann an ihre Grenzen.^[17] Deshalb galt es, die in unserem Fachgebiet noch weitestgehend ungenutzte Methode des Massenlabels zur Untersuchung des Selbstsortierungsverhaltens dem Arbeitskreis zugänglich zu machen. Schon erste Versuche mit dem robusten Paracyclophansystem von *Meyer-Eppler* konnten zeigen, dass durch das Einführen eines Massenlabels und den damit resultierenden unterschiedlichen *m/z*-Verhältnissen eine Unterscheidung „*pseudo*“-stereoisomerer Komplexe über die Massenspektrometrie möglich ist.^[16] Das dadurch gewonnenen Know-how sollte auf das empfindlichere System der 2,8-Bis(4-pyridyl)-*Tröger'schen* Base übertragen werden.

Neben der Bildung makrozyklischer Aggregate wie die der dinuklearen Rauten, sollten mit dem *molecular-library*-Ansatz auch käfigartige Komplexstrukturen unter Verwendung des *Tröger'schen* Basen-Grundgerüsts erzeugt werden. Es ist bekannt, dass die Umsetzung von gewinkelten Liganden mit tetravalenten, quadratisch-planar koordinierenden Palladium(II)kationen zu größeren und auch interessanteren Komplexstrukturen der Zusammensetzung M_nL_{2n} ($n \geq 2$) führt.^[49–52] Ein dafür geeigneter Koordinationswinkel des Liganden kann über eine Veränderung des Substitutionsmusters am Grundgerüst der *Tröger'schen* Base und/oder an der koordinierenden Pyridyleinheit eingestellt werden. Erste Ergebnisse von *Bogner* zeigten, dass bei der Umsetzung des racemischen Gemisches der 3,9-*Tröger'sche* Base mit tetravalenten Palladium(II)kationen höherkernige Aggregate gebildet werden.^[53] Ein weiteres Ziel dieser Arbeit lag somit in der vollständigen Aufklärung und Charakterisierung dieses Selbstorganisationsprozesses.

Beide oben genannten Teilprojekte sind Beispiele dafür, dass das Phänomen der Selbstorganisation in der Metallosupramolekularen Chemie vornehmlich in Lösung betrachtet und charakterisiert werden kann. Darüber hinaus besitzen wir in unserem Institut die Expertise Supramolekulare Chemie von organischen Molekülen auf Festkörperoberflächen, z.B. hochorientiertem pyrolytischen Graphit (engl. *highly oriented pyrolytic graphite*, *HOPG*), zu studieren.^[54–60] Erstrebenswert sind hochgeordnete, 2D-kristalline, monomolekular dicke Adsorbatfilme (*2D-crystal-engineering*), die beispielsweise katalytische Eigenschaften aufweisen, eine Templatfunktion besitzen oder Anwendungen in dem Feld der molekularen Elektronik finden.^[61] Die selbstassemblierten Monolagen (*SAMs*) bilden sich aufgrund Substrat-Adsorbat- und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen.^[62] Das wohl einfachste und bekannteste Strukturelement, welches attraktiv mit der *HOPG*-Oberfläche wechselwirken kann, sind lange, aliphatische Alkylketten.^[63] Im Zuge dieser Arbeit sollten alkylkettentragende Verbindungen, basierend auf dem *Binol*- und *Tröger'schen* Basen-Grundgerüst, synthetisiert werden, um diese erstmalig auf einer *HOPG*-Oberfläche ablegen und rastertunnelmikroskopisch untersuchen zu können.

Obwohl die Themengebiete dieser Arbeit sehr vielseitig angelegt sind, so haben doch alle Projekte gemeinsam, dass eine vollständige Untersuchung und Charakterisierung der Ergebnisse nur unter Verwendung der racemischen und auch der enantiomerenreinen Bausteine erfolgen kann. Deswegen wurde in den letzten Jahren im Arbeitskreis *Lützen* die effektive Methode zur Trennung von Enantiomeren an chiralen stationären Phasen (CSP) mittels HPLC (*High Performance Liquid*

Chromatography) etabliert.^[64–67] Neben der eigentlichen Trennung sollte während dieser Arbeiten ein besonderes Augenmerk auf die Optimierung der Probenvorbereitung und -injektion sowie die Messparameter wie Flussrate oder Polarität des Laufmittels gelegt werden. Sind diese Parameter für die analytische Trennung gesetzt, bestand die nächste Herausforderung in dem sogenannten *Upscaling* von der analytischen zur (semi-)präparativen Trennung.

Folgend sollen die wichtigsten Ziele der Arbeit zusammengefasst werden:

1. Etablierung der im Fachbereich der Supramolekularen Chemie noch weitestgehend ungenutzte Methode des Massenlabels zur Untersuchung von Selbstsortierungsprozessen
2. Aufklärung und Charakterisierung der über den *molecular-library*-Ansatz käfigartig gebildeten Aggregate unter Verwendung der 3,9-disubstituierten *Tröger'schen* Base
3. Synthese von alkylkettentragenden Derivaten der *Binol*- und *Tröger'schen* Basen-Bausteine und deren Ablagerung auf der *HOPG*-Oberfläche und folgende rastertunnelmikroskopische Untersuchungen
4. Durchführung und Optimierung von Racematspaltungen mittels HPLC an chiralen stationären Phasen

3 Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

In den folgenden Kapiteln werden Selbstassemblierungsprozesse anhand einiger Beispiele erläutert. Dabei wird auch das Phänomen der chiralen Selbstsortierung bei Verwendung racemischer Liganden diskutiert. Damit jedoch genauere und aussagekräftigere Untersuchungen gemacht werden können, ist die Grundvoraussetzung, einen Zugang zu enantiomerenreinen Verbindungen zu erhalten. Deswegen wurde in den letzten Jahren im Arbeitskreis *Lützen* eine effektive Methode etabliert: Trennung von Enantiomeren an chiralen stationären Phasen mittels HPLC.^[64–67]

3.1 Einführung in die Chromatographie

Zunächst soll eine kurze Einleitung zu dem Themengebiet der Adsorptionschromatographie gegeben werden. *Meyer* definiert Chromatographie im Allgemeinen als einen Trennprozess, bei dem ein Probengemisch zwischen zwei Phasen im chromatographischen Bett (hier die Säule) verteilt ist.^[68] Die zwei Phasen werden in eine stationäre und eine mobile Phase unterteilt. Die stationäre Phase ist ein poröses Material, zum Beispiel Kieselgelpartikel, welches fähig ist, mit dem Probengemisch zu wechselwirken. Wird als mobile Phase eine Flüssigkeit eingesetzt, so spricht man von der Flüssigchromatographie. Je nach Art der Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase kann zwischen mehreren Verfahren unterschieden werden. Da in dieser Arbeit ausschließlich die Enantiomerentrennung über die Adsorptionschromatographie erfolgt, wird nur diese erläutert. In Abbildung 3.1 wird schematisch eine chromatographische Trennung eines Analytengemisches (Analyt 1: \triangle , Analyt 2: \diamond) an der fest-/ flüssig-Grenzfläche dargestellt. Während in Abschnitt

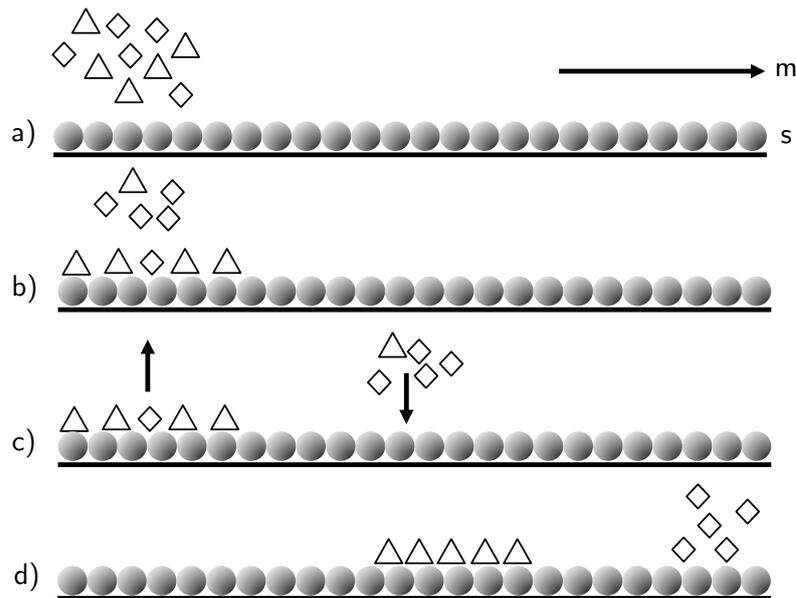


Abbildung 3.1: Verlauf einer chromatographischen Trennung an der fest-/ flüssig-Grenzfläche. Die Flussrichtung der mobilen Phase verläuft von links nach rechts.

a) das Auftragen des Analyten dargestellt wird, hat sich bei b) ein erstes Verteilungsgleichgewicht eingestellt: \triangle hält sich bevorzugt in der stationären (s) Phase auf, \diamond in der mobilen (m) Phase. Strömt nun neues Lösungsmittel nach, können adsorbierte Moleküle desorbieren und umgekehrt (Abb.: 3.1 c). Nach mehrmaligen Einstellen neuer Gleichgewichte erfolgt eine Trennung beider Komponenten. Aus der Zeichnung lässt sich eine weitere wichtige Information ableiten: Bildlich gesprochen stellt sich das Gleichgewicht nach etwa jedem x-ten Partikeldurchmesser der stationären Phase ein. Diese Länge stellt eine theoretische Trennstufe dar, oftmals auch als theoretischer Boden oder Trennstufenhöhe beschrieben. In der Regel gilt: Je länger das Säulenbett, umso mehr Trennstufen (bzw. theoretische Böden) sind vorhanden und eine bessere Trennung kann erzielt werden.

Dieser Faustregel wirkt jedoch die sogenannte Bandenverbreiterung entgegen. Diese entsteht sowohl beim Passieren des Analyten durch die Säule, als auch durch *Extra-Column-Effects*, die durch Totvolumina im übrigen chromatographischen System entstehen. Die *Extra-Column-Effects* können durch Anpassen der verwendeten Geräteteile minimiert werden, zum Beispiel wenn kurze und dünnwandige Kapillare oder Flusszellen mit kleinem Volumen verwendet werden. Der Zusammenhang zwischen Trennstufenhöhe H und Fließgeschwindigkeit u der chromatographischen

Trennung wird durch die *van-Deemter*-Gleichung (3.1) beschrieben.^[68, 69]

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (3.1)$$

mit H : Bodenhöhe [m]

u : lineare Fließgeschwindigkeit [m/s]

A : *Eddy*-Diffusion [m]

B : Längsdiffusion [m²/s]

C : Stoffaustausch [s]

Bezüglich schematischer und ausführlicher Darstellungen zu den einzelnen Parametern sei auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen.^[68, 69] Hier soll nur eine kurze Erläuterung folgen: Beim Durchwandern des Analyten durch das Säulenbett kann der Analyt das Porenmaterial geradlinig und somit auf einem schnellen Weg durchqueren, wohingegen auch „Umwege“ möglich sind. Dieser Wegunterschied äußert sich in einer Bandenverbreiterung und wird *Eddy*-Diffusion A genannt. Die *Eddy*-Diffusion kann durch Verwendung von einheitlich großem, sphärischen Säulenmaterial minimiert werden. Der zweite Term beschreibt die Längsdiffusion B . Damit ist die radiale Ausbreitung der Probe im Säulenmaterial gemeint, die zu einer Peakdispersion führt. Je größer der Diffusionskoeffizient der Probe, umso größer der Anteil der Längsdiffusion. Der letzte Term, der den größten Beitrag zur Bandenverbreiterung innehält, wird durch den Stoffaustausch C beschrieben. Wie wir wissen, besteht das Säulenmaterial aus porösen Partikeln. Der Analyt hat nun die Möglichkeit (wenn die Größenverhältnisse passen) in die Pore zu gelangen und kann dort verweilen, während die anderen Moleküle von der mobilen Phase weitertransportiert werden. Lediglich durch Diffusion kann der Analyt die Pore des Säulenmaterials verlassen. Verglichen mit dem Transport der anderen Moleküle in der mobilen Phase dauert der Diffusionsprozess verhältnismäßig lange. Diesem Phänomen kann durch verwenden kleiner Säulenpartikel, ergo kleinere und vor allem kürzere Porengänge, und niedrigviskoser Lösungsmittel vorgebeugt werden.

Grafisch können diese Faktoren im *van-Deemter*-Plot aufgetragen werden (Abb.: 3.2, Kurve 4). Dieser setzt sich aus den einzelnen Termen der obigen Gleichung (3.1) zusammen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Längsdiffusion bei höheren Fließgeschwindigkeiten keinen Einfluss mehr auf die Trennstufenhöhe hat. Dem entgegengesetzt wirkt die lineare Abhängigkeit des Stoffaustau-

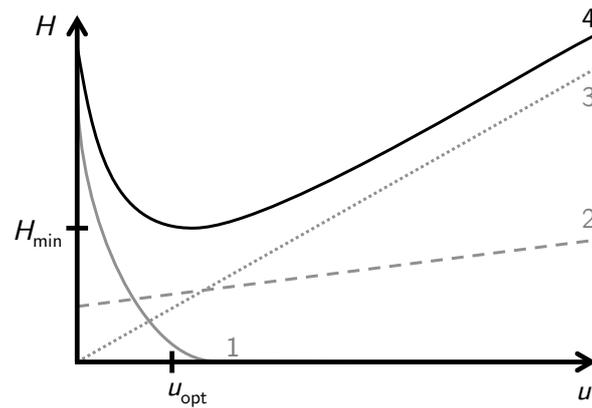


Abbildung 3.2: Van-Deemter-Kurve: Trennstufenhöhe H gegen die Fließgeschwindigkeit u aufgetragen. Anteil der Längsdiffusion (1), der Eddy-Diffusion (2), des Stoffaustausches (3) und die resultierende van-Deemter-Kurve (4).

sches. Für zunehmende Fließgeschwindigkeiten vergrößert sich die Trennstufenhöhe. Somit ergibt sich im gezeigten van-Deemter-Plot (Kurve 4) ein Minimum, welches für eine optimale Fließgeschwindigkeit u_{opt} eine minimale Trennstufenhöhe H aufweist. u_{opt} ist systemabhängig und muss für jedes neue Trennproblem separat bestimmt werden.

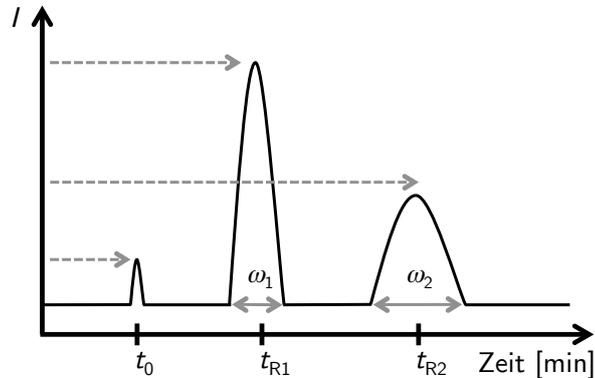


Abbildung 3.3: Chromatogramm einer Trennung für ein Zweikomponenten-Gemisch mit ω_x als Peakbreite und t_x als Retentionszeit.

Nachdem nun der chromatographische Prozess und die damit verbundene Bandenverbreiterung erläutert wurden, sollen nun das Chromatogramm und die damit einhergehenden Kenngrößen besprochen werden. Nachdem die Probe die Säule durchlaufen hat, werden die (im Optimalfall) voneinander getrennten Substanzen von einem Detektor registriert und in ein elektronisches Signal umgewandelt. Als Ausgabe erhält der Nutzer ein Chromatogramm mit *gauß*förmigen Signalen. Ein solches Chromatogramm ist schematisch in Abbildung 3.3 gezeigt.

Dabei wird die Retentionszeit, welche die mobile Phase benötigt, um durch die Säule zu wandern, als t_0 bzw. als Totzeit bezeichnet. Dementsprechend sind t_{R1} und t_{R2} den Retentionszeiten der Signale der später eluierten Stoffen zuzuordnen. Wollen wir nun über die Güte einer Trennung sprechen, müssen wir zuvor einige wichtige Kenngrößen einführen.

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (3.2)$$

mit k : Kapazitätsfaktor

t_0 : Totzeit [s]

t_R : Retentionszeit des Analyten [s]

Der Kapazitätsfaktor k gibt die auf die Totzeit normierten Retentionszeiten an und ist von der Säulenlänge und der Fließgeschwindigkeit unabhängig. Die Werte von k sollten optimalerweise zwischen eins und fünf liegen. Werte kleiner eins resultieren in einer ungenügenden Auftrennung, Werte größer fünf bedeuten lange Analysezeiten.^[68] Ein Maß für die Trennung eines Zweikomponenten-Gemisches gibt der Trennfaktor α an (Gleichung (3.3)).

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_{R2} - t_0}{t_{R1} - t_0} \quad (3.3)$$

mit α : Trennfaktor

Die Trennung eines Gemisches macht nur dann Sinn, wenn $\alpha \geq 1$ ist und kann durch Änderung von stationärer und mobiler Phase verbessert werden (hiervon sind Trennungen mittels Recyclingmodus ausgeschlossen, siehe später). Es muss jedoch bedacht werden, dass die Peakbreite bei α nicht berücksichtigt wird. Somit ist eine aussagekräftigere Kenngröße die Auflösung R (Gleichung (3.4)), welche als der Quotient aus dem Abstand der beiden Peakmaxima und dem Mittel der jeweiligen Basisbreiten definiert ist.

$$R = 2 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\omega_1 + \omega_2} \quad (3.4)$$

mit R : Auflösung

ω_1 : Peakbreite von Signal 1 [s]

ω_2 : Peakbreite von Signal 2 [s]

Für $R = 1$ kann man eine deutliche Antrennung der Peaks erkennen, wünschenswert sind aber Werte um $R = 1.25$, was einer Basislinientrennung sehr nahe kommt. Über die Auflösung können wir nun die nach *Rohrschneider* definierte freie Trennenthalpie $\Delta(\Delta G)$ (Differenz der molaren freien Enthalpien der Adsorbatbildung) gemäß Gleichung (3.5) ausrechnen.^[70]

$$\Delta(\Delta G) = \frac{R \cdot 4R_G T}{\sqrt{N}} = -R_G T \cdot \ln(\alpha) \quad (3.5)$$

mit $\Delta(\Delta G)$: freie Trennenthalpie [J/mol]
 R_G : Gaskonstante ≈ 8.314 [J/(mol K)]
 T : Temperatur [K]
 N : Trennstufenzahl

Über Umformung des Terms wird eine direkte Abhängigkeit zu dem Trennfaktor α geschaffen. Aus der Formel wird ersichtlich, dass der Trennfaktor α gleich der Gleichgewichtskonstante des Verteilungsgleichgewichtes zwischen stationärer und mobiler Phase ist. Schon geringe Energiedifferenzen (z. B.: $\Delta(\Delta G) = -0.4$ kJ/mol) bei Raumtemperatur (293.15 K) reichen aus, um einen Trennfaktor von $\alpha = 1.2$ zu erhalten.^[71] Aus dem Chromatogramm kann noch ein weiterer wichtiger Parameter bestimmt werden. Der quadratische Quotient aus Retentionszeit und Peakbreite ergibt die Trennstufenzahl N (Gleichung (3.6)), die wiederum bei bekannter Länge der Säule mit der Bodenhöhe H (Gleichung (3.7)) korreliert. Beide Parameter beschreiben die Effizienz der verwendeten Säule. Die Effizienz ist umso höher, je kleiner die Bodenhöhe bzw. je größer die Trennstufenzahl ist. Standardmäßig liegt die Trennstufenzahl bei einer analytischen Säule mit der Länge von 25 cm und einem Partikeldurchmesser von 10 μm bei 18.000.

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{\omega}\right)^2 \quad (3.6)$$

$$H = \frac{L}{N} \quad (3.7)$$

mit N : Trennstufenzahl
 H : Bodenhöhe [m]
 L : Länge der Säule [m]

Wie schon am Anfang des Kapitels erwähnt und in Abbildung 3.1 veranschaulicht wird, stellt H die Strecke dar (bildlich gesprochen die Anzahl an Partikeldurchmesser), auf der sich das chromatographische Gleichgewicht einmal eingestellt hat.^[68]

3.2 Enantiomerentrennung an chiralen Phasen

Bekanntlicherweise unterscheiden sich Enantiomere in achiraler Umgebung nicht in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Bis jetzt sind wir also nicht in der Lage, Enantiomere chromatographisch zu trennen. Um die oben erwähnte Chromatographiemethode dennoch nutzen zu können, müssen wir mit einem enantiomerenreinen chromatographischen System arbeiten. Eine in unserem Arbeitskreis etablierte Methode stellt die Trennung von Enantiomeren an chiralen stationären Phasen (CSP) dar. Wechselwirken die Enantiomere mit einem enantiomerenreinen Säulenmaterial, resultieren diastereomere Addukte. Beide möglichen Addukte unterscheiden sich minimal in ihrer Bildungsenergie. Bildlich ausgedrückt: Ein Enantiomer wird besser an das Säulenmaterial gebunden und verweilt dort länger als das andere Enantiomer. Diese Energiedifferenz wird ausgenutzt, um eine Trennung des Enantiomergemisches zu erreichen.

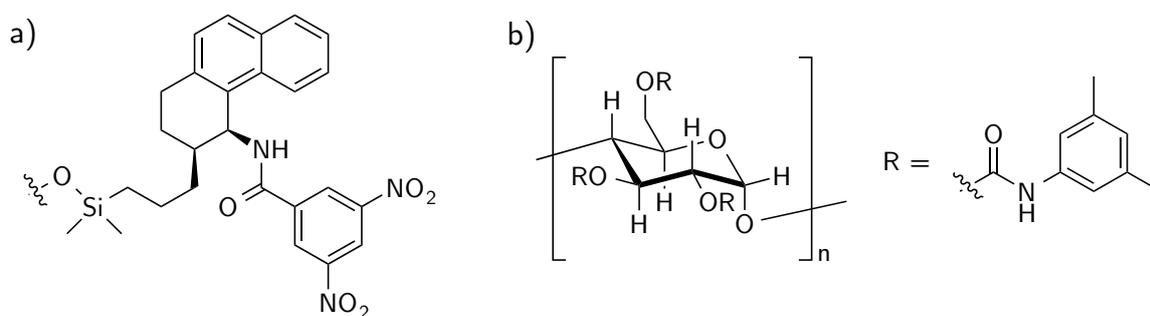


Abbildung 3.4: Verwendete Stationäre Phasen a) *(S,S)*-Whelk-O1 und b) DAICEL CHIRALPAK® IA.

In Abbildung 3.4 sind die Molekülstrukturen zwei unserer meist genutzten CSP dargestellt. a) zeigt die Struktur der *(S,S)*-Whelk-O1. Ursprünglich entwarf *Pirkle* dieses Strukturmotiv, um den entzündungshemmenden Wirkstoff *Naproxen* in seine Enantiomere zu trennen. Die relativ starre Struktur des Selektors bildet eine chirale Tasche, die vorallem mit kleinen, starren Moleküle wechselwirken kann.^[72] Über die funktionellen Gruppen ist das Molekül fähig die für eine chirale Erkennung mindestens erforderlichen drei nicht-kovalente Wechselwirkungen mit dem Analyten

einzuweichen.^[73] Die Amidfunktion wirkt vorwiegend als Wasserstoffbrückendonator. Zusätzlich können π - π -, bzw. CH- π -Wechselwirkungen über die Phenanthreneinheit oder den Dinitrophenylsubstituenten ausgebildet werden. Letzterer weist aufgrund der vorhandenen Nitrogruppen π -acide Eigenschaften auf. Diese drei möglichen Wechselwirkungsstellen der chiralen stationären Phase ermöglichen eine Auftrennung eines racemischen Analyten über die minimale Energiedifferenz der gebildeten diastereomeren Aggregate.^[74] Das Säulenmaterial scheint also prädestiniert für die Trennung vieler Derivate der *Tröger'schen* Base, welche unter anderem über das chirale Zentrum selbst, ein tertiäres über zwei Bicyklen fixiertes Amin, Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können.^[42]

Eine weitere im Arbeitskreis *Lützen* häufig verwendete Phase ist die *CHIRALPAK*[®] *IA* der Firma *DAICEL*. Das Säulenmaterial besteht aus einem immobilisierten Amylose-Derivat, welches über die Positionen 2,3,6 mit einem Phenylcarbammat funktionalisiert wurde. Auch hier ist das Säulenmaterial befähigt über das Carbamatproton Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Im Gegensatz zu der relativ starren Struktur des *Whelk*-Selektors besitzt die *CHIRALPAK*[®] *IA* eine helicale, linkshändige Struktur, die über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet wird.^[75] Diese wiederum sind stark lösungsmittelabhängig und somit ist eine Vorhersage der bevorzugten Konformation schwierig.^[76] Dennoch ist bekannt, dass vor allem Packungseffekte zwischen den nach innen zeigenden Carbamatgruppen, bzw. außenliegenden hydrophoben aromatischen Bereich des Säulenmaterials und dem racemischen Analyt für eine Trennung verantwortlich sind.^[71]

3.3 Übersicht über erfolgreich durchgeführte Racematspaltungen von *Tröger'schen* Basen

Darstellung und Racematspaltung von (*rac*)-3,9-Dimethoxy-4,10-methyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin (**3**)

Im Rahmen dieser Arbeit konnte neben den eigentlich synthetischen Aufgaben eine Kooperation mit der *Jester*-Gruppe erfolgreich aufgebaut werden (s. Kap. 6). Zuvor mussten jedoch die mittels Rastertunnelmikroskopie (STM, engl.: *scanning tunneling microscopy*) zu untersuchenden Moleküle enantiomerenrein gewonnen werden.

Die 3,9-Dimethoxy *Tröger'sche* Base stellt ein interessantes Molekül für uns dar, da es nach einer Entschützungsreaktion in einer einfachen *Williamson'sche* Ethersynthese vielseitig derivatisiert werden kann. Unser Interesse galt der Einführung eines alkoxykettenträgenden Benzylrestes. Bereits *Benkhäuser* versuchte das Zielmolekül **3** herzustellen.^[77] Dabei adaptierte er eine Reaktionsvorschrift von *Kiehne*, bei der über eine Kupfer(I)-katalysierten Reaktion der entsprechende Halogenvorläufer durch Methoxygruppen substituiert wird.^[45] Leider konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden. Erfreulicherweise konnte im Zuge dieser Arbeit der Baustein **3** alternativ durch eine Zweistufenreaktion zugänglich gemacht werden. Die Synthese von **3** erfolgte über die Reduktion des Nitroaromaten **1** und anschließende Kondensationsreaktion des erhaltenenamins **2** mit *para*-Formaldehyd (Abb.: 3.5).

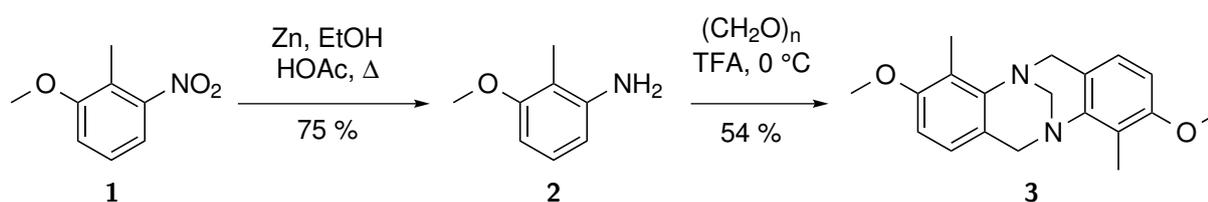


Abbildung 3.5: Darstellung von **3** über das Amin **2**.

Die Trennung von **3** erfolgte an der chiralen stationären Phase *CHIRALPAK*[®] *IA*. Erste analytische Experimente im Laufmittel Methanol zeigen in Abbildung 3.6 (a) eine Basislinientrennung. Auch die Werte für Trennfaktor ($\alpha = 1.50$) und Auflösung ($R = 2.38$) sprechen für eine sehr gute Trennung. Leider konnte die analytische Trennung nicht auf die semipräparative Säule übertragen werden. Der Grund liegt in der schlechten Löslichkeit von **3** in Acetonitril, welches als

Injektionslösungsmittel benutzt wurde. Auch ein Wechsel von Acetonitril zu Dichlormethan, in welches sich der Analyt sehr gut löst, ergab keine Besserung, sondern führte zu deformierten und stark verbreiterten Peaks. Da anscheinend die Wahl, Methanol als Lösungsmittel zu verwenden, das *Upscaling* auf den semipräparativen Maßstab verhindert, wurde ein komplett neues Laufmittelgemisch verwendet. Abbildung 3.6 (b) zeigt das analytische Chromatogramm von **3** mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/*iso*-Propanol (95/5). Die Probe wurde zuvor in Dichlormethan gelöst. Auch mit diesen Parametern kann eine Basislinientrennung erzielt werden, jedoch zeigen sowohl der Trennfaktor ($\alpha = 1.30$) als auch die Auflösung ($R = 2.19$) eine geringe Verschlechterung zur gezeigten Trennung im Laufmittel Methanol (Abb.: 3.6 (a)). Mit dieser Methode konnte dennoch eine semipräparative Trennung erfolgreich durchgeführt werden. Beide Enantiomere wurden mit einem *ee*-Wert (engl.: *enantiomeric excess*) $> 99\%$ isoliert.

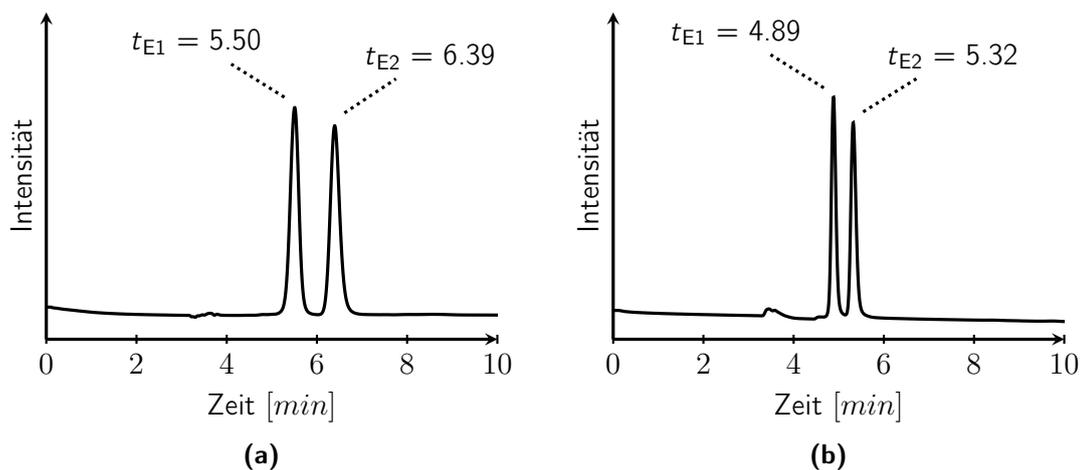


Abbildung 3.6: Analytisches Chromatogramm der Trennung von **3** an der CSP *CHIRALPAK*[®] IA; (a) Eluent: Methanol (100 %); Flussrate: 1 mL/min; $\lambda = 254$ nm, (b) Eluent: *n*-Hexan/*iso*-Propanol (95/5); Flussrate: 1 mL/min; $\lambda = 254$ nm.

Anschließend wurden von den beiden enantiomerenreinen Verbindungen der spezifische Drehwert bestimmt. Wenn die Enantiomere zu 100 % rein sind, sollten sich die Drehwerte optimalerweise nur durch ihr Vorzeichen unterscheiden.

$$(E1): [\alpha_D^{20.0}] = -47.2 \quad (c = 0.2 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)$$

$$(E2): [\alpha_D^{20.0}] = +47.5 \quad (c = 0.2 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)$$

Die für **3** erhaltenen Werte weichen nur geringfügig von dem idealen Verhalten ab und deuten auf eine sehr gute Trennung hin. Darüber hinaus wurde kürzlich von *Jarzebski* Untersuchungen bezüglich der Winkeländerung des spezifischen Drehwertes in Abhängigkeit des Substitutionsmusters

an *Tröger'schen* Basen untersucht.^[67] Für C_2 -symmetrisch substituierte Modelverbindungen der *Tröger'schen* Base wurden jeweils die spezifischen Drehwerte mittels *TD-DFT*-Rechnungen auf dem *PBE0/def2-TZVP*-Level berechnet und mit den experimentell erhaltenen Werte verglichen. Dabei wurde unter anderem festgestellt, dass die Substitutionspositionen 1,7 bzw. 2,8 zu den Positionen 3,9 bzw. 4,10 gegenläufige Drehwerte aufweisen, sofern das Molekül mesomeriefähige Reste ($\pm M$ -Effekt) aufweist. Genauer gesagt wurden für die 3,9- oder 4,10-substituierten *Tröger'sche* Basen-Derivate mit einer (*R,R*)-Konfiguration immer positive Werte für den spezifischen Drehwert erhalten. Folglich können wir aus den experimentell erhaltenen Werten für Molekül **3** eine erste Vermutung aufstellen: Enantiomer **2** ist möglicherweise (*R,R*)-konfiguriert.

Nach einer erfolgreichen Trennung eines racemischen Gemisches stellt sich zwangsläufig die Frage: Welche absolute Konfiguration besitzen die isolierten Enantiomere? Der wohl eindeutigste Beweis ist, von der entsprechenden Verbindung enantiomerenreine Kristalle zu züchten und diese mittels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Leider gibt es häufig genug den Fall, dass keine geeigneten Einkristalle erhalten werden, so dass auf eine andere Methode zurückgegriffen werden muss. In unserem Fall haben wir die Möglichkeit, CD-Spektren zu messen (engl.: *circular dichroism*). Wird ein Lichtstrahl, bestehend aus zwei zirkular polarisierten Lichtwellen mit entgegengesetztem Drehsinn, durch ein chirales Medium geleitet, werden die komplementären Lichtwellen unterschiedlich stark absorbiert und eine elliptische Polarisation erhalten. Gemessen wird der Winkel φ um den die Ellipse zum Ausgangswinkel verkippt ist. Aus φ kann die durch die Absorption verursachte Differenz der molaren Absorptionskoeffizienten $\Delta\epsilon$ berechnet werden.

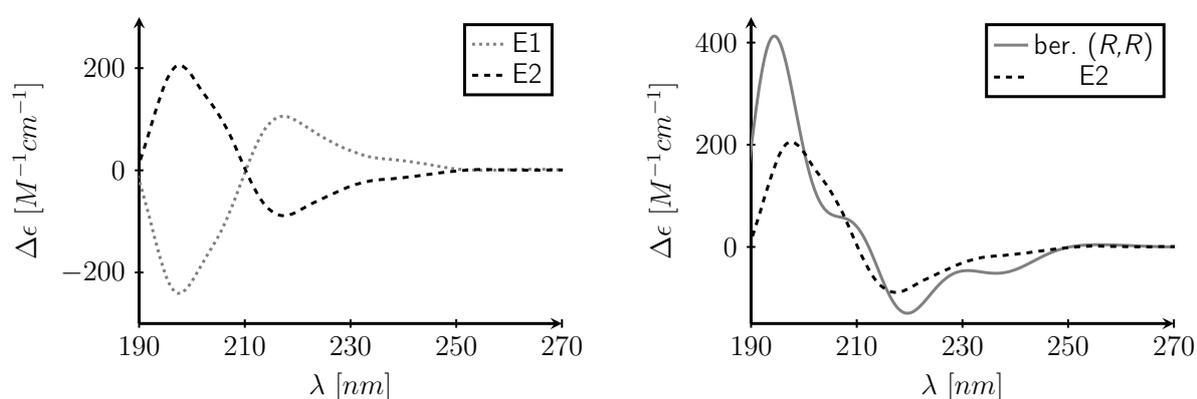


Abbildung 3.7: links: CD-Spektren beider Enantiomere von **3** ($c = 1.1 \cdot 10^{-5}$ M) in Acetonitril: E1 in grau und E2 in schwarz; rechts: Vergleich des gemessenen Spektrums von (E2)-**3** in schwarz und berechnetes Spektrum mit (*R,R*)-Konfiguration nach *sTD-DFT* (*CAM-B3LYP/def2-TZVP*) (um -0.5 eV verschoben).

In Abbildung 3.7 ist jeweils die Differenz des molaren Absorptionskoeffizienten $\Delta\epsilon$ gegen die Wellenlänge aufgetragen. Idealerweise verhalten sich die Kurven beider Enantiomere spiegelbildlich. Jedoch führen kleinste Unterschiede in der Konzentration und des ee-Wertes zu Abweichungen des Kurvenverlaufs.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration kann letztendlich aus dem Vergleich der gemessenen CD-Spektren mit denen von der Arbeitsgruppe *Grimme* mit Hilfe der Quantentheorie theoretisch berechneten Spektren erfolgen. Diese Methode ist seit geraumer Zeit in unserem Arbeitskreis etabliert und wurde in diesem Fall freundlicherweise von *Sure* durchgeführt.^[65, 67] Im Gegensatz zu der konventionellen *TD-DFT*-Methode wurde der *simplified time-dependent density functional theory (sTD-DFT)*-Ansatz unter Berücksichtigung des *COSMO* Lösungsmittelmodells verwendet.^[78] Der Vorteil dieser Methode liegt in der extrem schnellen und trotzdem akkuraten Berechnung. Als Dichtefunktional wurde der *CAM-B3LYP*-Satz und als Wellenfunktion der *def2-TZVP*-Satz verwendet. Abbildung 3.7 zeigt sowohl das experimentelle Spektrum des später eluierten Enantiomers (E2)-**3** (schwarz) als auch das berechnete Spektrum für (*R,R*)-**3** (grau). Aus der sehr guten Übereinstimmung der beiden Spektren lässt sich schlussfolgern, dass somit das zuerst eluierte Enantiomer (*S,S*)-konfiguriert ist und bestätigt die über die spezifischen Drehwerte zuvor gemachte Vermutung. Für unseren Arbeitskreis ein sehr überraschendes Ergebnis, da wir bis dato immer beobachtet haben, dass unter Verwendung der beiden CSP *CHIRALPAK*[®] *IA* und *Whelk-O1* zuerst das (*R,R*)-konfigurierte Enantiomer eluiert wird.^[67, 74]

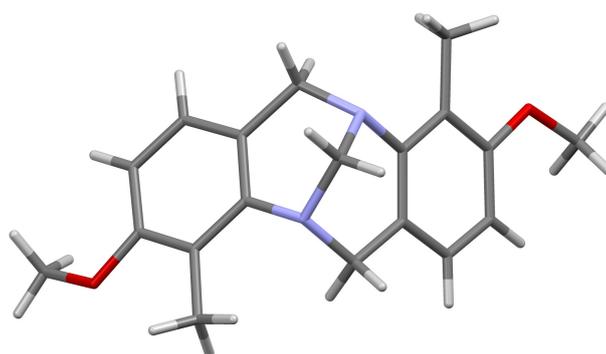


Abbildung 3.8: Einkristallstruktur von (*R,R*)-**3**; grau: C-Atom, lila: N-Atom, rot: O-Atom, weiß: H-Atom.

Erfreulicherweise konnte in den letzten Zügen der Arbeit ein vermessbarer Einkristall des zweiten Enantiomers von **3** erhalten werden. In der Röntgenbeugung kann unter Ausnutzung der anomalen Dispersion von Schweratomen die Lage der Schweratome bestimmt werden und damit letztendlich

die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgen. Für die Strukturverfeinerung wird der sogenannte *Flack*-Parameter benutzt.^[79] In diesem Fall konnte für den Einkristall von (E2)-**3** die (*R,R*)-Konfiguration ermittelt werden. Dieses Ergebnis steht sowohl im Einklang mit den theoretischen CD-Berechnungen von *Sure*, als auch mit den Beobachtungen von *Jarzebski*.

Darstellung und Racematspaltung von (*rac*)-2,3,8,9-Tetra(hexadecyloxy)-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin (**7**)

Auch der Baustein der tetraalkoxysubstituierten *Tröger'schen* Base **7** wurde für die Kooperationsarbeit mit der *Jester*-Gruppe verwendet. Zielmolekül **7** sollte in einer ersten Syntheseroute (Abb.: 3.9) über eine Kondensationsreaktion des Dimethoxyanilins **4** zu der Tetramethoxy-*Tröger'schen* Base **5** und anschließender Entschützung zu **6**, in einer nukleophilen Substitutionsreaktion mit Hexadecyliodid, hergestellt werden. Jedoch konnte die Zwischenstufe **6** aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht aufgereinigt werden. Eine Umsetzung zu dem gewünschten Zielmolekül **7** war nicht erfolgreich.

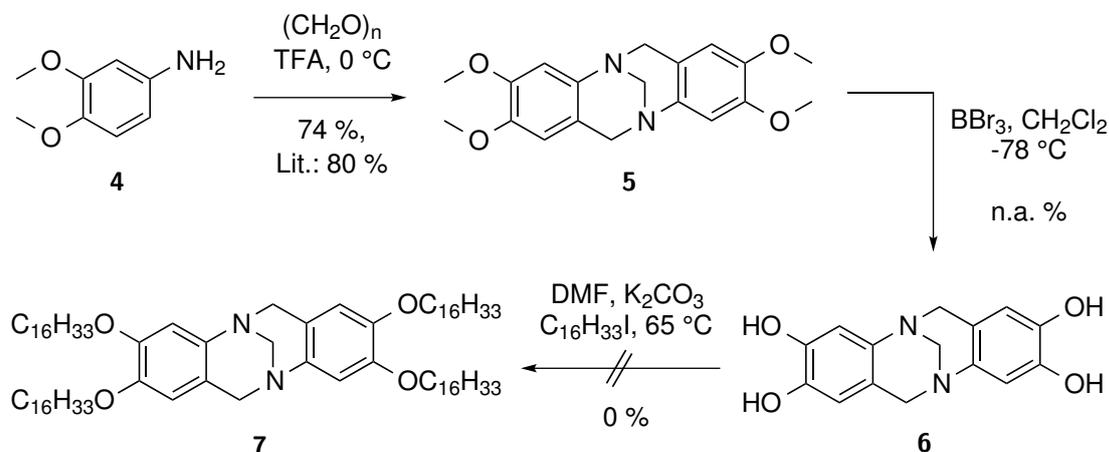


Abbildung 3.9: Versuch der Darstellung von (*rac*)-**7**.

Da offensichtlich die schlechte Löslichkeit der Zwischenstufe **6** das zu lösende Problem war, lag es nahe die löslichkeitsfördernden Alkylgruppen schon vor der Kondensationsreaktion zu der entsprechenden *Tröger'schen* Base einzuführen. Um einer eventuellen Alkylierung des freien Amins vorzubeugen, wurde anstelle des oben eingesetzten Eduktes **4** Dimethoxynitrobenzol **8** verwendet. Über die Entschützung der Methoxygruppen nach einer adaptierten Vorschrift von *Waghmode* zu **9** und anschließender nukleophiler Substitution nach einer modifizierten Reaktionsvorschrift von *Percec*

wurden die langen C_{16} -Ketten in **10** eingeführt.^[80, 81] Die folgende Reduktion nach *Yelamagad* führte zum freien Amin **11**, welches in der Kondensationsreaktion mit *para*-Formaldehyd umgesetzt wurde.^[82] Das gewünschte Zielmolekül **7** konnte folglich in einer vierstufigen Synthesesequenz mit einer guten Gesamtausbeute von 48 % isoliert werden.

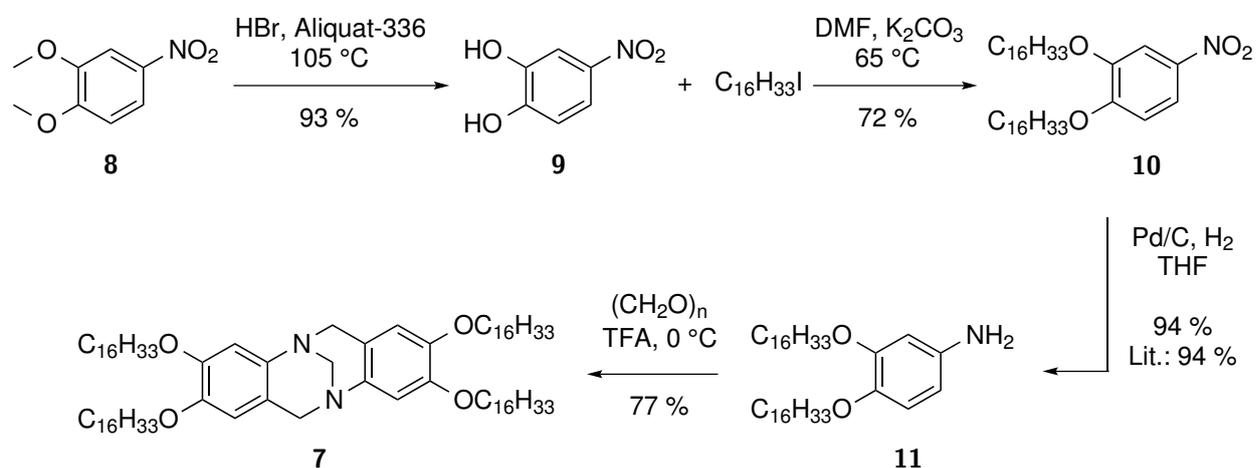


Abbildung 3.10: Darstellung von (*rac*)-**7**.^[82]

Für die Trennung von **7** wurde die chirale Phase *Whelk-O1* ausgewählt. *Didier* konnte schon im Jahre 2008 zeigen, dass die entsprechende 2,8-dimethoxysubstituierte *Tröger'sche* Base an dieser Phase mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/*iso*-Propanol (95:5) basisliniengetrennt wird.^[42] Weiter konnte *Didier* zeigen, dass das Einführen von Substituenten in *ortho*-Position bezüglich des Stickstoffatoms die Trennleistung in der Regel negativ beeinflusst. Wohingegen lange Alkylketten oder sterisch anspruchsvollere Reste (z.B.: *tert*-Butyl) in der 2-Position zwar die Retentionszeiten verringern, jedoch die Enantioselektivität erhöhen. Mit diesen experimentellen Vorkenntnissen sollte **7** an der chiralen Phase *Whelk-O1* gute Chancen der Enantiomertrennung zeigen.

In Abbildung 3.11 ist das analytische Chromatogramm von **7** gezeigt. Wie zuvor vermutet, wird eine sehr gute Basislinientrennung erhalten. Sowohl der Trennfaktor ($\alpha = 12.1$) als auch die Auflösung ($R = 8.0$) weisen erstaunlich hohe Werte auf. Anders als in der Literatur beschrieben, wurde bei dieser Trennung Dichlormethan als polare Komponente gewählt. Denn eine gute Löslichkeit des Analyten im Laufmittelgemisch ist die grundlegende Voraussetzung, eine Trennung auch im präparativen Maßstab durchführen zu können. Außerdem wurde der Anteil der polaren Komponente des Laufmittelgemisches auf 40 % erhöht, was eher ungewöhnlich scheint. Dadurch werden aber zwei positive Effekte hervorgerufen: Erstens werden die Retentionszeiten enorm verkürzt, sodass das erste Enantiomer schon kurz nach der Totzeit der Säule eluiert wird. Und

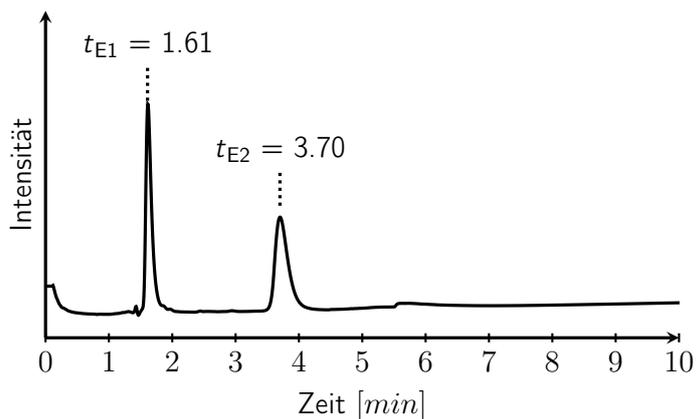


Abbildung 3.11: Analytisches Chromatogramm der Trennung von **7** an der CSP (*S,S*)-*Whelk*-O1; Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan 60/40; Flussrate: 2 mL/min; $\lambda = 254$ nm.

zweitens kann das sogenannte *Tailing* minimiert werden, welches bei zu starker Wechselwirkung des Analyten mit dem Säulenmaterial auftritt. Da **7** vier polare Alkoxygruppen aufweist, ist eine sehr starke Wechselwirkung zu erwarten. Die Parameter der Trennung wurden problemlos auf den präparativen Maßstab übertragen und somit konnten innerhalb von 30 Minuten 100 mg von **7** pro Durchlauf getrennt werden. Es ist hervorzuheben, dass dabei die vollständige Ladungskapazität der Säule noch nicht gänzlich ausgenutzt wurde. Beide Enantiomere wurden mit einem ee-Wert > 99 % isoliert und folgende spezifische Drehwerte gemessen:

$$(E1): [\alpha_D^{20.0}] = -2.5 \quad (c = 0.534 \text{ g}/100 \text{ mL in } \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

$$(E2): [\alpha_D^{20.0}] = +2.1 \quad (c = 0.506 \text{ g}/100 \text{ mL in } \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

Die gemessenen Drehwerte der beiden Enantiomere stimmen gut überein, jedoch sind die Werte sehr klein. Eine Erklärung ist auch hier aufgrund der Untersuchungen von *Jarzebski* bezüglich der Winkeländerung des spezifischen Drehwertes in Abhängigkeit des Substitutionsmusters von *Tröger'schen* Basen möglich (s. vorheriges Teilkapitel).^[67] Die Alkoxy substituenten (+M-Effekt) von Molekül **7** sitzen an den Positionen 2,8 und 3,9, sodass sich die einzelnen Anteile der Winkeländerung in der Summe auslöschen und Drehwerte um ± 0 erwartet werden.

Die linke Abbildung in 3.12 zeigt die spiegelbildlichen CD-Spektren von **7**. Da leider keine geeigneten Einkristalle von **7** erhalten werden konnten, wurde die absolute Konfiguration der Enantiomere wieder über den Vergleich der experimentellen Daten mit den berechneten CD-Spektren ermittelt (Abb.: 3.12, rechts). Da die Stereoinformation, welche für das Auftreten von CD-Banden verantwortlich ist, im Rückgrat des Moleküls liegt, wurden für die *DFT*-Rechnungen aus Zeitgründen die langen $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ -Alkoxyketten durch Methoxygruppen ersetzt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das

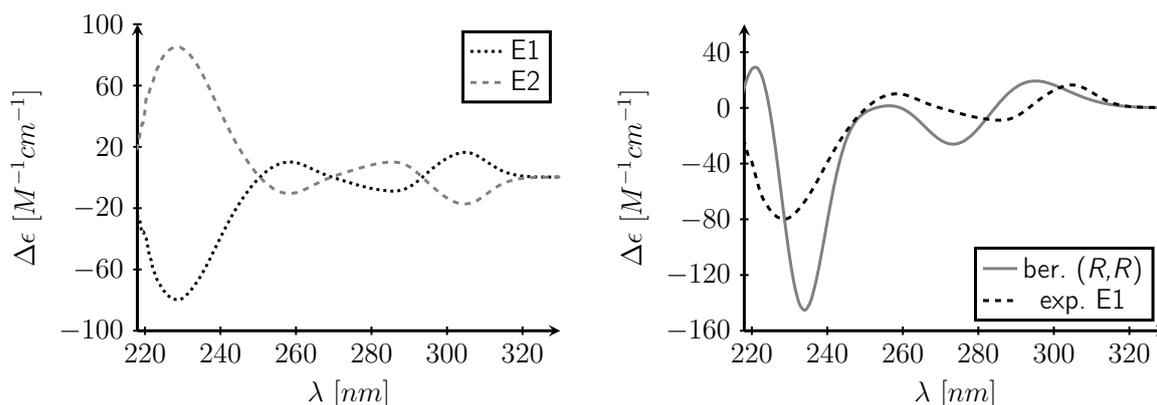


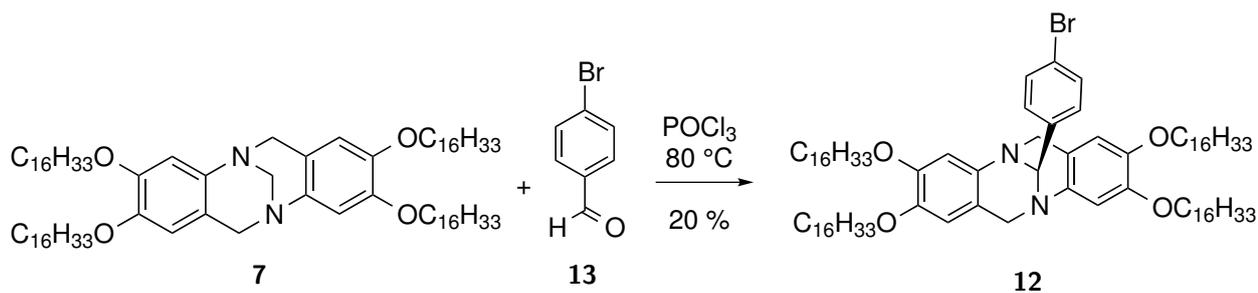
Abbildung 3.12: links: CD-Spektren beider Enantiomere von **7** ($c = 4 \cdot 10^{-4}$ M) in Dichlormethan: E1 in schwarz und E2 in grau; rechts: Vergleich des experimentellen CD-Spektrums von (E1)-**7** in schwarz mit den berechneten Daten nach PBE0 in grau (nicht verschoben).

berechnete Spektrum für die (*R,R*)-konfigurierte *Träger'sche* Base gut mit dem experimentellen Spektrum des zuerst eluierten Enantiomers (E1) übereinstimmt. Im Gegensatz zu der Racematspaltung von **3** an der CSP *CHIRALPAK*[®] IA untermauert dieses Ergebnis unsere langjährige Beobachtung, dass bei der Benutzung der chiralen Phase (*S,S*)-*Whelk*-O1 immer zuerst das (*R,R*)-konfigurierte Enantiomer der *Träger'schen* Base eluiert wird.

Darstellung und Racematspaltung von (*rac*)-2,3,8,9-Tetra(hexadecyloxy)-13-(4-bromphenyl)-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin (**12**)

Neben der tetraalkoxysubstituierten *Träger'schen* Base **7** sollten weitere, strukturell ähnlich aufgebaute Moleküle, für die Kooperationsarbeit mit der *Jester*-Gruppe synthetisiert werden. Naheliegend war die Einführung eines Substituenten am reaktiven Zentrum der *N,N*-Acetalbrücke von **7**. Dieser erfüllt zugleich zwei Aufgaben: Zum einen wird durch den sterischen Anspruch des Substituenten ein anderes Packungsmuster auf der *HOPG*-Oberfläche als das von Molekül **7** erwartet und zum anderen wird ein möglicher „Anker“ in die *z*-Richtung eingeführt, wenn *x* und *y* die Richtungsvektoren der *HOPG*-Oberfläche darstellen. Besonders geeignet erschien ein halogensubstituierter Phenylrest, da dieser sterisch groß genug ist und die Möglichkeit offenhält, das Molekül über Pd-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen weitergehend zu derivatisieren.

Reddy und *Periasamy* beschrieben schon im Jahr 2012 den Austausch verschiedener Substituenten an der *N,N*-Acetalbrücke mittels Phosphorylchlorid.^[83, 84] Beide Reaktionsvorschriften wurden

Abbildung 3.13: Darstellung von (*rac*)-12.

in unserem Arbeitskreis kombiniert und an das gegebene System angepasst, sodass Zielmolekül **12** in soliden 20 % Ausbeute erhalten wurde (Abb.: 3.13). Vermutlich spielen die sterisch anspruchsvollen Alkoxyketten eine nicht unbedeutende Rolle für die geringe Ausbeute. Bis heute ist der Reaktionsmechanismus nicht eindeutig geklärt, sicher ist jedoch, dass während der Reaktion die *N,N*-Acetalbrücke aufgebrochen wird und eine Racemisierung stattfindet. Diese Erkenntnis ist für uns von sehr wichtiger Bedeutung, denn damit ist der Weg der enantiomerenreinen Synthese von **12** über den enantiomerenreinen Einsatz von **7** ausgeschlossen. Folglich wurde als Edukt das racemische Gemisch von **7** eingesetzt und es bedurfte einer neuen Methode für die Trennung von (*rac*)-**12** mittels HPLC an chiralen stationären Phasen.

Wie schon in Kapitel 3.2 erwähnt, wurde das Säulenmaterial der *Whelk*-O1 rational designed und eingehend die möglichen Bindungsmotive mittels computerunterstützte Rechnungen studiert.^[72, 73] Das Motiv der *Tröger'schen* Base mit seiner gewinkelten Struktur passt perfekt in die chirale Tasche des Säulenmaterials. Der größte energetische Anteil der Wechselwirkungen stellt dabei die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Amidfunktion des Selektors und der chiralen Aminfunktion der *Tröger'schen* Basen dar. Wird nun an der *N,N*-Acetalfunktion ein sterisch anspruchsvoller Rest wie bei **12** eingeführt, brechen wir die V-förmige Symmetrie des Rückgrats der *Tröger'schen* Base. Die Struktur des Moleküls ist nicht mehr annähernd komplementär zu der Struktur der chiralen Tasche des Säulenmaterials und demzufolge erwarten wir eine deutlich schlechtere Trennung als die von (*rac*)-**7**. Und genau dieses Verhalten wurde bei mehreren analytischen Testläufen von (*rac*)-**12** an der chiralen Säule *Whelk*-O1 beobachtet. Folglich wurde das Säulenmaterial gewechselt.

Abbildung 3.14 zeigt das analytische Chromatogramm von (*rac*)-**12** an der CSP *CHIRALPAK*[®] IA. Wie zuvor bei (*rac*)-**7** ist auch in diesem Fall eine Basislinientrennung zu sehen. Obwohl der

Trennfaktor $\alpha = 4.74$ um über die Hälfte kleiner ist als bei der Trennung von (*rac*)-**7** ($\alpha = 12.1$) konnte die Auflösung von $R = 8.0$ für (*rac*)-**7** auf $R = 12.0$ für (*rac*)-**12** erhöht werden.

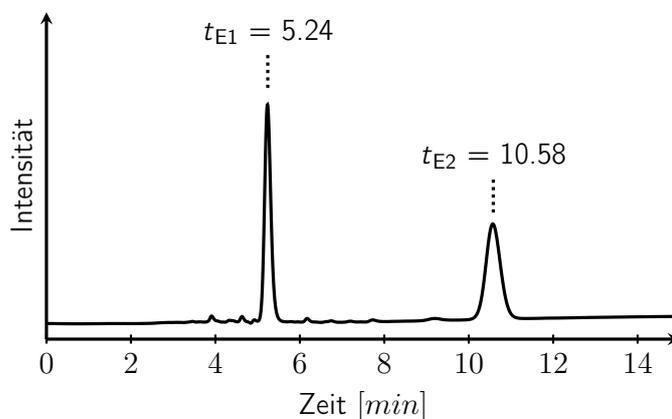


Abbildung 3.14: Analytisches Chromatogramm der Trennung von **12** an der CSP *CHIRALPAK*[®] IA; Eluent: *n*-Hexan/*iso*-Propanol (95/5); Flussrate: 1 mL/min; $\lambda = 254$ nm.

Die präparative Trennung wurde freundlicherweise von Herrn *Schneider*, Leiter des HPLC-Pools im Kekulé-Institut der Universität Bonn, übernommen. Innerhalb von drei Durchläufen wurden 21 mg von Enantiomer 1 und 22 mg von Enantiomer 2 isoliert, was bei einem Einsatz von 46 mg von (*rac*)-**12** nahezu einer quantitativen Ausbeute gleichkommt. Enantiomer 1 konnte mit einem *ee*-Wert von > 99.9 %, und Enantiomer 2 mit einem *ee*-Wert von > 99 % isoliert werden.

$$(E1): [\alpha_D^{20.0}] = -83.7 \quad (c = 0.2680 \text{ g}/100 \text{ mL in } \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

$$(E2): [\alpha_D^{20.0}] = +84.2 \quad (c = 0.2727 \text{ g}/100 \text{ mL in } \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

Auch nach dieser Trennung wurden die Drehwerte ermittelt. Die nahezu gleiche relative Winkeländerung zeugt auch hier von einer sehr guten Trennung der Enantiomere. Auffallend ist, dass die Drehwerte von **12** im Gegensatz zu **7**, wo Werte um ± 0 gemessen wurden, viel größer sind.

Abschließend wurde auch hier zur Bestimmung der absoluten Konfiguration ein Vergleich zwischen den gemessenen und den von *Sure* berechneten CD-Spektren durchgeführt (Abb.: 3.15). Um auch hier die *DFT*-Rechnungen zeitsparend auszuführen, wurden die langen Alkoxyketten wieder durch Methoxygruppen ersetzt. Da **12** nicht in Acetonitril löslich ist, musste Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet werden. Dichlormethan besitzt jedoch einen *UV-cutoff* von 230 nm, weshalb das Spektrum nur bis 220 nm gezeigt wird. Unterhalb dieser Wellenlänge ist das Signal zu Rausch-Verhältnis extrem schlecht. Das berechnete Spektrum für das Molekül mit (*R,R*)-Konfiguration zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum des

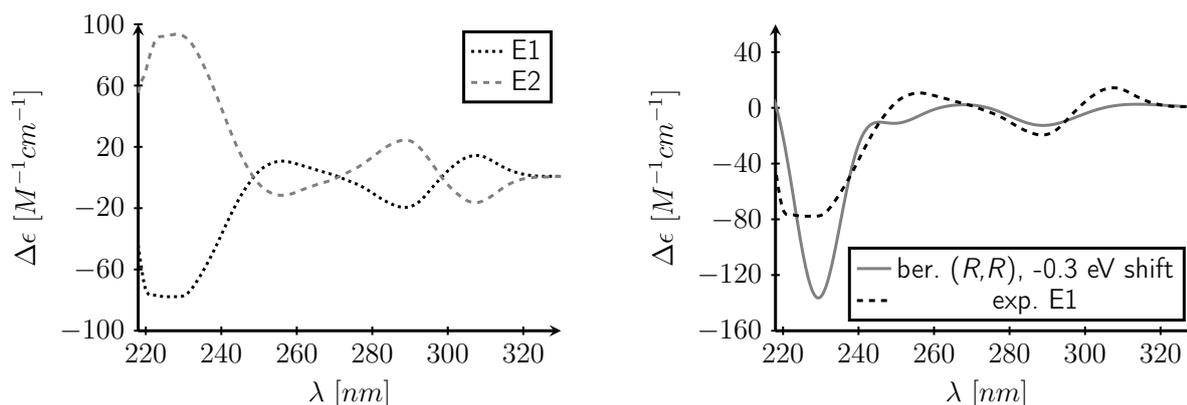


Abbildung 3.15: links: CD-Spektrum beider Enantiomere von **12** ($c = 2.2 \cdot 10^{-4}$ M) in Dichlormethan: E1 in schwarz und E2 in grau; rechts: Vergleich des experimentellen CD-Spektrums von (E1)-**12** in schwarz mit den berechneten Daten nach *PBE0* in grau (um -0.3 eV verschoben).

zuerst eluierten Enantiomers. Da in diesem Fall unter Verwendung des chiralen Säulenmaterials *CHIRALPAK*[®] *IA*, dass (*R,R*)-konfigurierte Enantiomer der *Tröger'schen* Base zuerst eluiert wird und nicht wie der Racematspaltung von **3**, das (*S,S*)-konfigurierte Enantiomer, scheint eine Vorhersage der Elutionsreihenfolge für diese CSP unmöglich.

Darstellung und Racematspaltung von (*rac*)-2,8-Dibrom-4,10-diethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin (**15**)

In der Supramolekularen Chemie werden mitunter Selbstsortierungseffekte bei Selbstorganisationsprozessen zu definierten Aggregaten beobachtet (s. Kap. 1).^[21] Komplementäre Geometrien in Form und Größe der Liganden sind Kriterien, die häufig zu einer guten Selbstsortierung führen. Fehlen diese Möglichkeiten, so wird das gezielte Erreichen einer Selbstsortierung schwieriger. Beispielsweise unterscheiden sich racemisch eingesetzte Liganden weder in der Größe noch in der Form. Lediglich die Stereoinformationen sind entgegengesetzt. Darüber hinaus können Untersuchungen über das Selbstsortierungsverhalten chiraler metallosupramolekularer Aggregate sehr anspruchsvoll werden. Ein mögliches Verfahren, um das Sortierungsverhalten aufklären zu können, ist das Einführen isopenmarkierter Marker. In der organischen Chemie sind das standardmäßig ¹⁵N- oder Deuterium-Label, welche sowohl in NMR-spektroskopischen als auch in massenspektrometrischen Messungen untersucht werden können. Eine weitere Vorgehensweise, die in unserem Arbeitskreis erfolgreich eingesetzt wurde, ist das Massenlabeling.^[16] In der normalen Massenspektrometrie können Stereoisomere nicht unterschieden werden. Wird nun aber eines der Enantiomere

mit einem Massenlabel versehen, werden die Aggregate nach ihrem m/z -Verhältnis (m = Masse, z = Ladung) aufgetrennt. In diesem Fall bestehen die Label aus Ethyl- und Methylresten am *Tröger'schen* Basen-Rückgrat. Natürlich sind solche Verbindungen keine Enantiomere mehr, genau genommen nicht mal Isomere, doch wenn die Veränderung nur geringfügig ist, kann man von „*pseudo*“-Enantiomeren sprechen. Das gelabelte Molekül **15** wird aus dem käuflich erwerblichen 4-Brom-2-ethylanilin **14** in einer dreifachen Kondensationsreaktion mit *para*-Formaldehyd mit einer soliden Ausbeute von 54 % hergestellt (Abb.: 3.16).

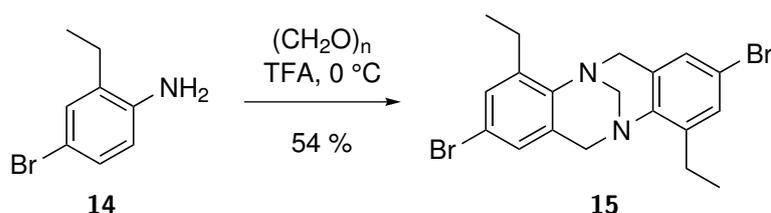


Abbildung 3.16: Darstellung von (*rac*)-**15**.

Die chromatographische Trennung von **15** gestaltete sich als nicht trivial. Anfänglich wurden die Bedingungen für die bereits bekannte Trennung der entsprechenden 2,8-Dibrom-4,10-dimethyl-*Tröger'schen* Base übernommen (CSP: *Whelk-O1*, Laufmittel: *n*-Heptan/Dichlormethan (85/5)), welche in diesem Fall leider zu keiner Trennung führten.^[65] Es folgten mehrere Lösungsmittelwechsel, um die Polarität zu variieren, sowie der Austausch des Säulenmaterials. Auf der *CHIRALPAK*[®] *IA* zeigte sich schließlich eine solide Antrennung unter Verwendung des Lösungsmittelgemisches *n*-Hexan/Dichlormethan (90/10) oder *n*-Hexan/Ethanol (98/2).

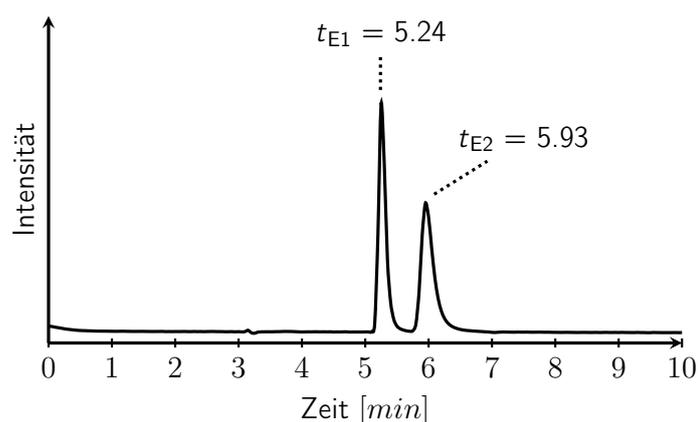


Abbildung 3.17: Analytisches Chromatogramm der Trennung von **15** an der CSP *CHIRALPAK*[®] *IA*; Eluent: Methanol (100 %); Flussrate: 1 mL/min; λ = 254 nm.

Überraschenderweise konnte *Schneider* die Trennbedingungen optimieren, indem er als Laufmittel 100 % Methanol verwendete. Die analytische Trennung ist in Abbildung 3.17 gezeigt. Obwohl der

Trennfaktor ($\alpha = 1.34$) und die Auflösung ($R = 1.63$) relativ klein sind, liegt eine Basislinientrennung vor. Die präparative Trennung wurde netterweise von Herrn *Schneider* durchgeführt. Enantiomer 1 wurde mit einem *ee*-Wert $> 99\%$ und Enantiomer 2 mit einem *ee*-Wert $= 98\%$ isoliert. Die dazugehörigen Drehwerte liegen im Bereich der Fehlertoleranz:

$$(E1): [\alpha_D^{20.0}] = +122.3 \quad (c = 0.2 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)$$

$$(E2): [\alpha_D^{20.0}] = -108.5 \quad (c = 0.2 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)$$

Die dazugehörigen CD-Spektren der einzelnen Enantiomere (Abb.: 3.18, links) zeigen eine spiegelbildliche Anordnung und bestätigen eine solide Enantiomertrennung mittels HPLC an chiralen stationären Phasen. Auch hier wurde in einer Kooperationsarbeit mit *Sure* zur Bestimmung der absoluten Konfiguration ein Vergleich zwischen den gemessenen und den berechneten CD-Spektren durchgeführt. Die rechte Abbildung 3.18 zeigt sowohl das experimentelle Spektrum des später eluierten Enantiomers (E2)-**15** (schwarz) als auch das berechnete Spektrum für (*R,R*)-**15** (grau).

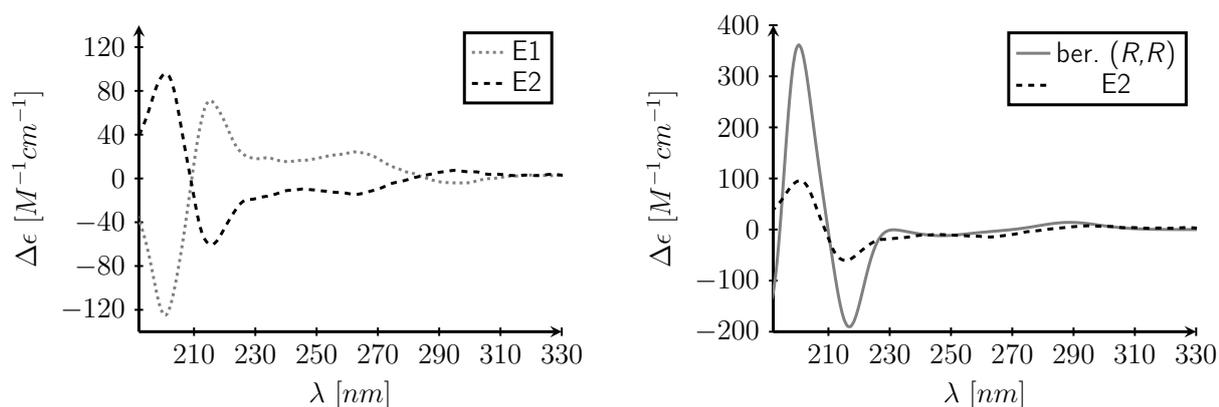


Abbildung 3.18: links: CD-Spektrum beider Enantiomere von **15** in Acetonitril: E1 in grau ($c = 5.27 \cdot 10^{-5}$ M) und E2 ($c = 4.70 \cdot 10^{-5}$ M) in schwarz; rechts: Vergleich des experimentellen CD-Spektrums von (E2)-**15** in schwarz mit den berechneten Daten nach *BHLYP* in grau.

Aus der sehr guten Übereinstimmung der beiden Spektren lässt sich schlussfolgern, dass somit das zuerst eluierte Enantiomer (*S,S*)-konfiguriert ist. Auf der einen Seite können wir ein zweites Beispiel vorweisen, dass entgegen unseren bisherigen Beobachtungen keine Vorhersagen zur Elutionsreihenfolge von Derivaten der *Tröger'schen* Base an der CSP *CHIRALPAK*[®] *IA* gemacht werden können (vgl. Kap. 3.3). Auf der anderen Seite ist dies ein weiteres Beispiel dafür, dass (*R,R*)-konfigurierte *Tröger'sche* Basen, die in 1,7- oder 2,8-Position mesomeriefähige Substituenten tragen, einen negativen spezifischen Drehwert aufweisen.^[67]

Erfreulicherweise konnten im Rahmen der Bachelorarbeit von *Henschke* von beiden Enantiomeren vermessbare Einkristalle von **15** erhalten werden (Abb.: 3.19). Die Bestimmung der absoluten Konfiguration mittels der Röntgenstrukturanalyse stehen im Einklang mit den Berechnungen von *Sure*: Enantiomer 1 von **15** ist (*S,S*)- und Enantiomer 2 (*R,R*)-konfiguriert.

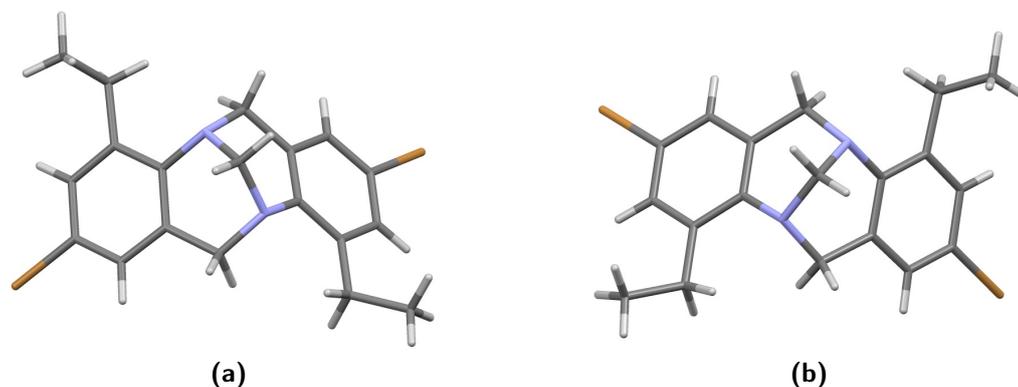


Abbildung 3.19: Einkristallstrukturen der enantiomerenreinen Verbindungen von **15**: (a) Enantiomer 1 mit (*S,S*)-Konfiguration und (b) Enantiomer 2 mit (*R,R*)-Konfiguration. Grau: C-Atom, weiß: H-Atom, lila: N-Atom, orange: Br-Atom.

3.4 Übersicht über erfolgreich durchgeführte Racematspaltungen von anderen Verbindungen

Neben den eigentlichen Trennungen für die eigenen Forschungsthemen konnten im Rahmen der Arbeit auch viele Racematspaltungen für Kooperationspartner erfolgreich durchgeführt werden:

Racematspaltung von (5*Z*,11*Z*)-Dibenzo[*a,e*][8]annulen-Derivaten

Die Arbeitsgruppe *Strand* konnte eine neue Klasse an C_2 -symmetrischen, nur aus Kohlenstoff aufgebauten, dienbasierten Liganden synthetisieren. Neben der Enantiomertrennung über diastereomere Metallkomplexierung, sollten die Liganden mittels chiraler Chromatographie getrennt werden. Vier Derivate des (5*Z*,11*Z*)-Dibenzo[*a,e*][8]annulens, welche sich lediglich in der Art der Substituenten unterscheiden, wurden unserem Arbeitskreis zur Verfügung gestellt (Abbildung 3.20):

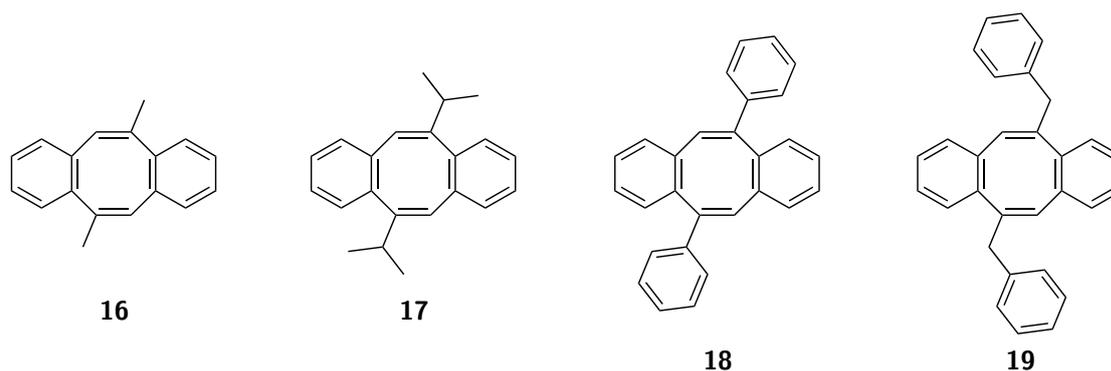


Abbildung 3.20: Strukturformeln von links nach rechts: (5Z,11Z)-5,11-Dimethyldibenzo[a,e][8]annulene **16**, (5Z,11Z)-5,11-Diisopropyldibenzo[a,e][8]annulene **17**, (5Z,11Z)-5,11-Diphenyldibenzo[a,e][8]annulene **18** und (5Z,11Z)-5,11-Dibenzylidibenzo[a,e][8]annulene **19**.

Da bis dahin keine Erfahrungen mit dieser Art von Liganden bezüglich ihrer Trennbarkeit an der HPLC gesammelt werden konnten, wurden alle uns zur Verfügung stehenden chiralen Säulen getestet. Jedoch war es nicht verwunderlich, dass bei keinem der Liganden eine Antrennung auf der *Whelk*-O1 zu erkennen war. Die Liganden besitzen keine funktionellen Gruppen, welche in der Lage wären mit dem Säulenmaterial der *Whelk*-O1 in Wechselwirkung zu treten (s. Kap. 3.2). Selbst die aromatischen Systeme scheinen zu schwach oder die Geometrie nicht passend für die chirale Tasche zu sein.

Im Gegensatz zur *Whelk*-O1 werden Trennungen an der *CHIRALPAK*[®] IA vorallem durch Packungseffekte bestimmt, sodass hier möglicherweise das Fehlen der funktionellen Gruppen an den Liganden eine Trennung von Anfang an nicht gänzlich unmöglich macht. Und in der Tat wurde für (*rac*)-**18** und (*rac*)-**19** auf der analytischen Säule *CHIRALPAK*[®] IA eine Trennung erzielt (Abb.: 3.21).

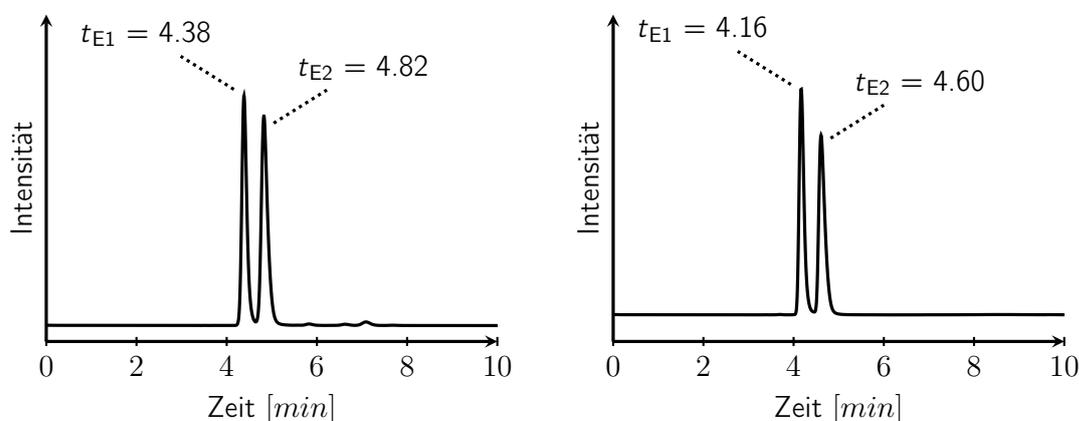


Abbildung 3.21: Analytische Chromatogramme von (*rac*)-**18** (links) und (*rac*)-**19** (rechts) an der CSP *CHIRALPAK*[®] IA; Eluent: *n*-Hexan/*iso*-Propanol (95/5); Flussrate: 1 mL/min; $\lambda = 254$ nm.

Im Gegensatz dazu war keine Antrennung für die beiden Liganden mit Methyl-, bzw. *iso*-Propylresten zu sehen. Möglicherweise sind die aromatischen Reste, anders als die Alkylreste, am Rückgrat des Annulens fähig, mit dem Säulenmaterial in Wechselwirkung zu treten. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass **18** und **19** mit ihren sterisch anspruchsvolleren Resten besser in die, durch die helicale Struktur des Säulenmaterials erzeugten, Hohlräume passen. Dies würde auch erklären, weshalb die Retentionszeiten gegenüber den alkylsubstituierten Annulenen (Chromatogramme von **16** und **17** werden nicht gezeigt) geringfügig größer sind. Einen Unterschied zwischen den Trennungen von **18** und **19** scheint es nicht zu geben, da die Auflösungen nahezu gleich sind (R (**18**) = 0.84 und R (**19**) = 0.86).

Die präparative Trennung für **18** und **19** wurde von Herrn *Schneider* durchgeführt. In beiden Fällen konnte das erste Enantiomer mit einem *ee*-Wert > 97 % und das zweite Enantiomer mit einem *ee*-Wert > 93 % isoliert werden. Die Drehwerte von **19** liegen in derselben Größenordnung, wohingegen die Werte für **18** nahezu identisch sind. Obwohl die analytischen Trennungen des Phenyl- und Benzylannulens weniger gut als die bisher besprochenen Trennungen waren, konnten diese im präparativen Maßstab dennoch sehr gut voneinander getrennt werden.

Drehwerte von **18**:

$$(E1): [\alpha_D^{20.0}] = +108.9 \quad (c = 0.3 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)$$

$$(E2): [\alpha_D^{20.0}] = -108.7 \quad (c = 0.3 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)$$

Drehwerte von **19**:

$$(E1): [\alpha_D^{20.0}] = +219.1 \quad (c = 0.4 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)$$

$$(E2): [\alpha_D^{20.0}] = -224.4 \quad (c = 0.4 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)$$

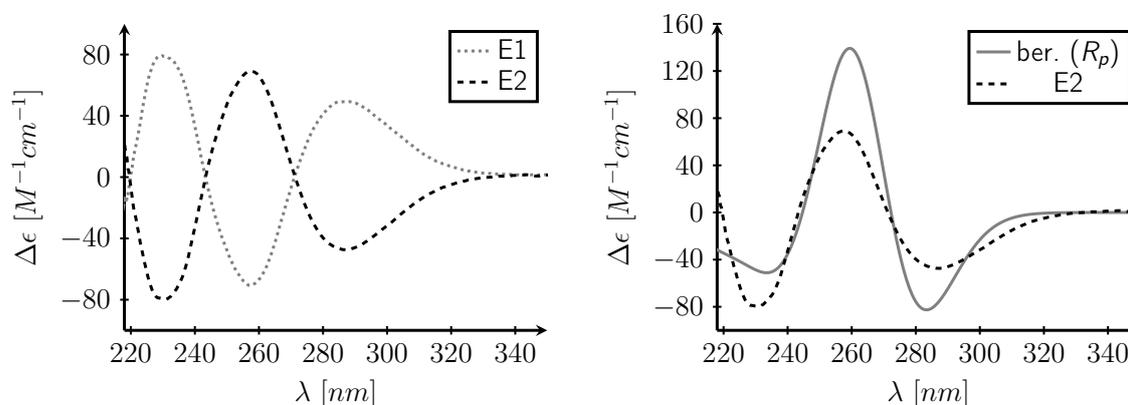


Abbildung 3.22: links: CD-Spektren beider Enantiomere (E1 in grau und E2 in schwarz) von **18** in Dichlormethan ($c = 1.2 \cdot 10^{-4}$ M); rechts: (E2)-**18** in schwarz und berechnetes Spektrum mit (R_p)-Konfiguration nach *sTD-DFT* (*CAM-B3LYP*) (nicht verschoben).

Die anschließenden CD-spektroskopischen Untersuchungen sind an Abbildung 3.22 und 3.23 dargestellt. Da zunächst keine geeigneten Einkristalle der einzelnen Enantiomere für die Bestimmung der absoluten Konfiguration erhalten wurden, wurden die CD-Spektren von *Bannwarth* aus dem Arbeitskreis *Grimme* quantenchemisch berechnet. Beide berechneten CD-Spektren mit (R_p)-Konfiguration stimmen erstaunlich gut mit den experimentellen Daten des jeweiligen zweiten Enantiomers von **18** und **19** überein.

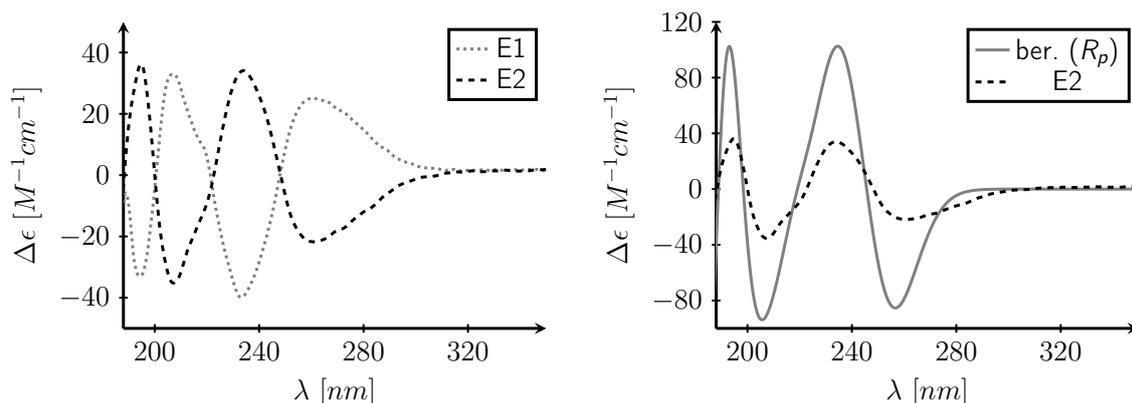


Abbildung 3.23: links: CD-Spektren beider Enantiomere (E1 in grau und E2 in schwarz) von **19** in Acetonitril ($c = 1.0 \cdot 10^{-4} M$); rechts: (E2)-**19** in schwarz und berechnetes Spektrum mit (R_p)-Konfiguration nach *sTD-DFT* (*CAM-B3LYP*) (nicht verschoben).

Erfreulicherweise konnte gegen Ende der Arbeiten ein enantiomerenreiner Einkristall von **19** gezüchtet werden. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte mittels *Byvoet*-Paar Analyse und bestätigt die zuvor gewonnene Erkenntnis, dass Enantiomer 2 von **19** (R_p) konfiguriert ist (Abb.: 3.24).

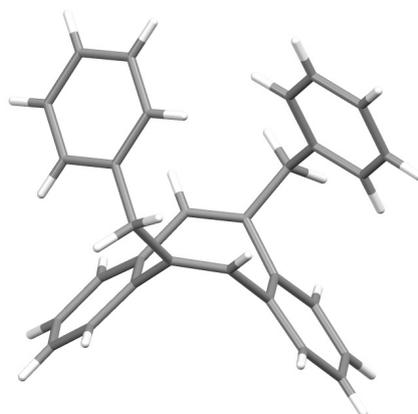


Abbildung 3.24: Einkristallstruktur von (R_p)-**19**; grau: C-Atom, weiß: H-Atom.

Synthese und Racematspaltung von (*rac*)-3,9-Dicarboxylithium-4,10-dimethyl-6*H*,-12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin (**24**)

Folgend soll die Kooperationsarbeit mit Herrn Prof. *de Mendoza* aus Spanien vorgestellt werden. Unter anderem untersucht die Gruppe um *de Mendoza* die Bildung nanoskaliger organischer Uranyl-Sphären mit photokatalytischen oder photoelektronischen Eigenschaften.^[85, 86] Beispielsweise können die kelchartig aufgebauten Calix[4]- oder -[5]arene mit einer chelatisierenden Carboxylat-Einheit mit hexagonal bipyramidal koordinierenden Uranylkationen UO_2^{2+} zu M_8L_6 bzw. $\text{M}_{20}\text{L}_{12}$ -Käfige umgesetzt werden.^[87] Dabei liegen drei chelatisierende Carboxylateinheiten in einer Ebene (Abb.: 3.25):

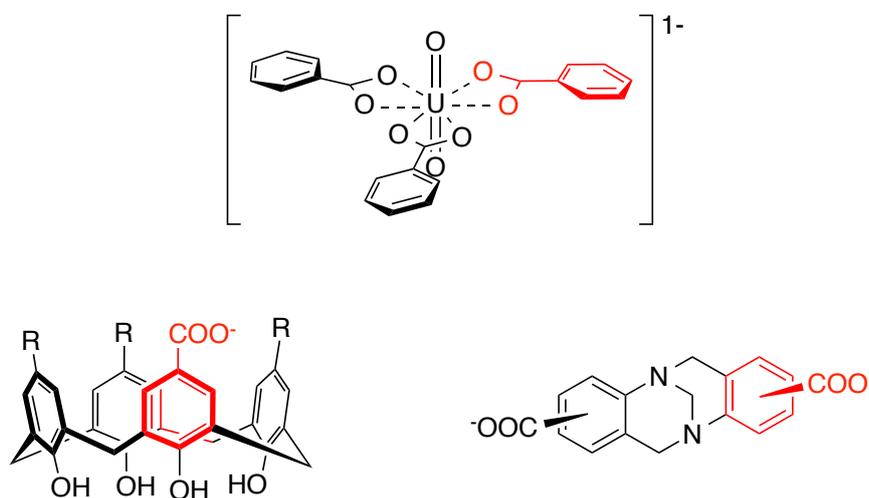


Abbildung 3.25: oben: geometrischer Aufbau des hexagonal bipyramidal koordinierten Uranylkations UO_2^{2+} mit drei chelatisierenden Phenylcarboxylateinheiten; unten links: Strukturformel eines Calix[4]aren-Derivates; unten rechts: Strukturformel eines *Tröger'schen* Basen-Derivates. Zur besseren Darstellung wurden die Phenylcarboxylat-Einheiten rot eingezeichnet.

Für die Zusammenarbeit sollte getestet werden, ob das Calixaren-Grundgerüst gegen den *Tröger'schen* Basen Baustein ausgetauscht werden kann. Weiterhin sollten Carboxylatreste als chelatisierende Einheiten genutzt werden. Mithilfe computergestützter Rechnungen wurde die 3,9-substituierte *Tröger'schen* Base **24** als passendes Ligandenrückgrat ausgesucht. Die Umsetzung des enantiomerenreinen Liganden mit dem entsprechenden Metallsalz sollte in einem Selbstorganisationsprozess somit zu einem $\text{M}_{20}\text{L}_{30}$ -Aggregat führen (Abb.: 3.26):

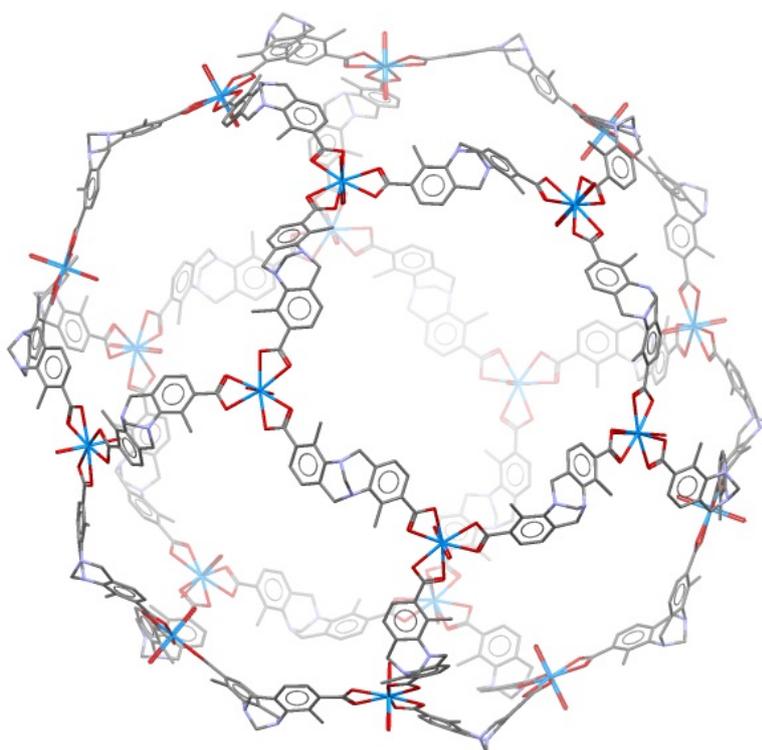


Abbildung 3.26: Schematische Darstellung der geometrieoptimierten $[M_{20}L_{30}]^{20-}$ -Sphäre (alle Gegenionen wurden vernachlässigt). Als Ligand wurde die (*S,S*)-konfigurierte *Tröger'sche* Base **24** und als Metallsalz das zweifach positive Uranyl kationen UO_2^{2+} verwendet. Zur besseren Darstellung sind die H-Atome nicht eingezeichnet. Grau: C-Atom, rot: O-Atom, blau: U-Atom.

In einer ersten Testreaktion konnte das racemische Zielmolekül **24** über einen Iod-Lithium-Austausch und anschließende Umsetzung mit Trockeneis nach den adaptierten Vorschriften von *Vorontsova* und *Meyer-Eppler* isoliert werden (Abb.: 3.27).^[88, 89] Leider lag die Ausbeute bei lediglich 22 % und hätte weiteren Optimierungen bedurft, jedoch führte eine parallel geführte Syntheseroute problemlos und mit guten Ausbeuten zum Zielliganden **24** (Abb.: 3.28).

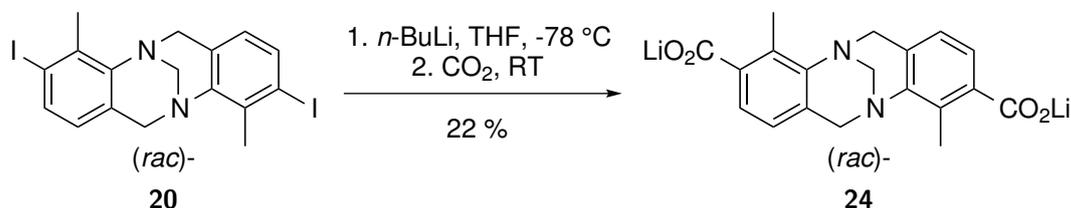


Abbildung 3.27: Darstellung von (*rac*)-3,9-Dicarboxylithium-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo-*[b,f]*[1,5]-diazocin **24** über einen Iod-Lithium-Austausch und anschließende Umsetzung mit Trockeneis.

Ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Baustein 3-Amino-2-methylbenzoesäure **21**, konnte dieser in die reaktivere Zwischenstufe des Säurechlorids überführt, um zu **22** verestert zu werden.

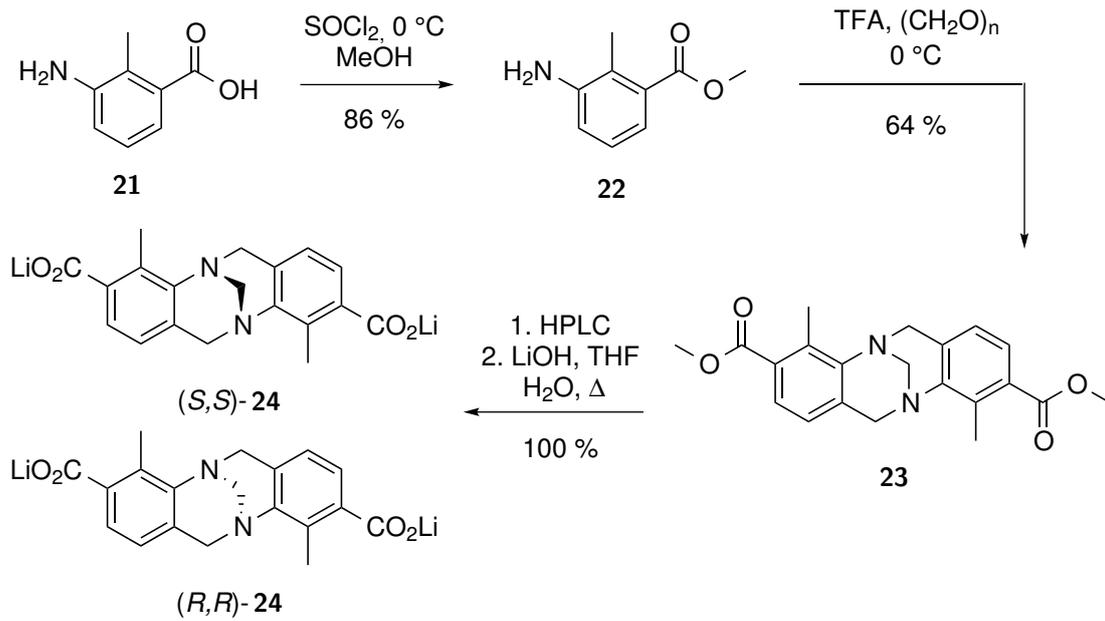


Abbildung 3.28: Darstellung der Enantiomere von (*rac*)-3,9-Dicarboxylithium-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin **24**.^[67]

Die nachfolgende Kondensationsreaktion zu der *Tröger'schen* Base **23** wurde mit einer passablen Ausbeute von 64 % realisiert, wenn bedacht wird, dass der -M-Effekt der Carboxylgruppe die zweifache elektrophile aromatische Substitutionsreaktion desaktiviert. Umso erfreulicher war die quantitative Verseifung zu unserem Zielmolekül **24**.^[67]

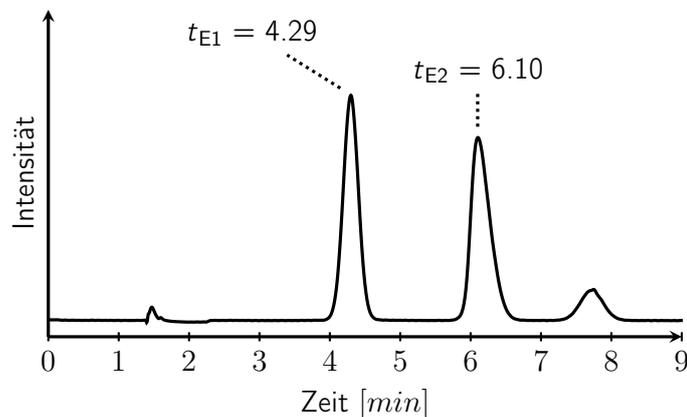


Abbildung 3.29: Analytisches Chromatogramm von (*rac*)-**23** an der CSP (*S,S*)-*Whelk*-O1; Eluent: *n*-Heptan/Dichlormethan/Triethylamin (73/25/2); Flussrate: 2.0 mL/min; $\lambda = 309$ nm.

Um den Baustein **24** enantiomerenrein zu erhalten, sollte der Vorläufer **23** mittels HPLC an chiralen stationären Phasen getrennt werden. Dieses Vorhaben klappt jedoch nur, da die folgende Verseifung unter basischen Bedingungen stattfindet und somit eine Racemisierung der *Tröger'schen* Base ausgeschlossen ist. Abbildung 3.29 zeigt das von *Jarzebski* gemessene analytische

Chromatogramm der Trennung von **23** an der chiralen Phase *Whelk*-O1. Die Separation der Enantiomere erfolgt über eine Basislinientrennung und sowohl der Trennfaktor ($\alpha = 1.62$), als auch die Auflösung ($R = 3.90$) zeugen von einer sehr guten Trennung. Diese sehr guten Voraussetzungen vereinfachen das *Upscaling* auf den präparativen Maßstab enorm. Lediglich das Laufmittelgemisch wurde auf *n*-Heptan/Dichlormethan (60/40) abgeändert, da zuvor der Zusatz von Triethylamin an der präparativen HPLC zu starken Druckschwankungen führte. Die Dauer einer präparativen Trennung beläuft sich auf ca. 30 Minuten und auch hier findet eine Basislinientrennung statt. Pro Injektion können somit 100 mg von **23** getrennt werden, wobei die Stoffmengenkapazität der Säule noch nicht ausgereizt wurde. Der Erfolg der Enantiomerentrennung zeigte sich auch in den *ee*-Werten, die für beide Enantiomere über 99,9 % liegen.

Erfreulicherweise konnte während den Arbeiten ein enantiomerenreiner Einkristall von **23** gezüchtet werden. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte mittels anomaler Dispersion an Schweratomen und bestätigte, dass das zweite eluierte Enantiomer an der chiralen Phase (*S,S*)-*Whelk*-O1 von **23** (*S,S*)-konfiguriert ist (Abb.: 3.30). Die gemessenen Drehwerte, sowie CD-Spektren und deren Berechnungen können der Veröffentlichung von *Jarzebski* entnommen werden.^[67]

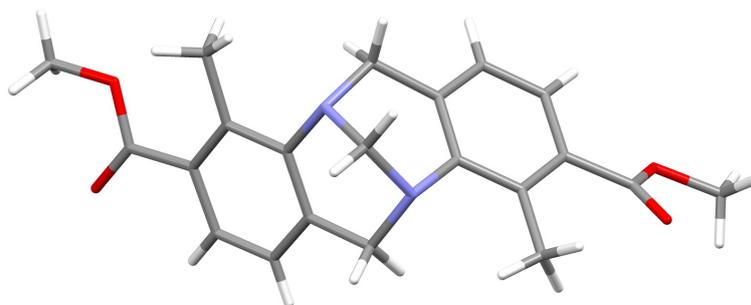
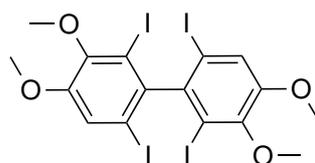


Abbildung 3.30: Einkristallstruktur von (*S,S*)-**23**; grau: C-Atom, weiß: H-Atom, lila: N-Atom, rot: O-Atom.

Nach der erfolgreichen Enantiomerentrennung von **24**, wurden in der Gruppe *de Mendoza* erste vielversprechende Komplexierungsversuche durchgeführt und anschließende *DOSY*-Experimente der Komplexlösung bestätigen die Bildung eines höherkernigen Aggregates. Obwohl die ersten Kristallisationsversuche des Komplexes erfolglos blieben, konnten in dieser Kooperationsarbeit bis jetzt vielversprechende Ergebnisse erzielt werden.

Racematspaltung von (*rac*)-2,2',6,6'-Tetraiod-3,3',4,4'-tetramethoxy-1,1'-biphenyl (25)

Die mit Abstand herausforderndste Trennung war die des (*rac*)-2,2',6,6'-Tetraiod-3,3',4,4'-tetramethoxy-1,1'-biphenyls **25** (Abb.: 3.31) für den Arbeitskreis *Waldvogel* der Universität Mainz zur Untersuchung der Auswahlregeln für Schweratome in der CD-Spektroskopie. Molekül **25** sollte sich als sehr gutes Testsystem eignen, da es neben seiner axialen Chiralität mehrere Schweratome trägt und schnell im Gramm-Maßstab synthetisieren lässt. Nachdem die Synthese erfolgreich im Arbeitskreis *Waldvogel* über eine oxidative Kupplung mittels CH-Aktivierung durchgeführt wurde, ^[90] galt es, das Racemat in seine Enantiomere zu trennen. Wie sich später zeigen sollte, ist die Trennung nur unter ganz bestimmten Parametern realisierbar und um diese herauszufinden, bedurfte es viel Zeit, Geduld und Beharrlichkeit.

**25****Abbildung 3.31:** Strukturformel von (*rac*)-2,2',6,6'-Tetraiod-3,3',4,4'-tetramethoxy-1,1'-biphenyl **25**.

Eine Trennung von **25** an der *Whelk*-O1 Phase schien von Anfang an nicht vielversprechend zu sein, da der strukturelle Aufbau des Biphenyls, das heißt eine leichte Verdrehung der aromatischen Systeme zueinander, vermutlich nicht passend für die chirale Tasche des Säulenmaterials schien. Nichtsdestotrotz wurden einige analytische Trennversuche mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen unternommen, jedoch blieben diese, wie vermutet, erfolglos. Daraufhin wurden intensive Testversuche an der *CHIRALPAK*[®] *IA* durchgeführt. Obwohl der allererste Trennversuch schon vielversprechend schien, folgten unzählige weitere. Aufgrund der sehr eingeschränkten Löslichkeit des Analyten wurde anfangs das Laufmittelgemisch *n*-Hexan/Tetrahydrofuran (90/10) gewählt. Als Injektionslösungsmittel wurde ebenfalls Tetrahydrofuran verwendet, was sich später als durchaus relevant herausstellen sollte. Der erste Lauf zeigte eine deutliche Antrennung des racemischen Gemisches, konnte aber in den nächsten Versuchen nicht reproduziert werden. Nach vielem intensiven Nachdenken wurde dann auch die Ursache klar: Zuvor wurde sowohl die Injektionspritze als auch die Injektionsschleife mit Dichlormethan gespült, welches dann für die Antrennung im ers-

ten Lauf verantwortlich war. Aus diesem Grund wurde das Laufmittel zu *n*-Hexan/Dichlormethan (90/10) gewechselt. Doch auch hier die gleiche Beobachtung wie zuvor: Beim ersten Versuch war eine deutliche Antrennung von (*rac*)-**25** zu erkennen, in den darauffolgenden wurde die Antrennung immer schlechter bis hin zu gar keiner Trennung mehr. Offensichtlich waren noch Spuren von Tetrahydrofuran im Säulenbett vorhanden, die nach und nach weggespült wurden. Unter Kombination beider Beobachtungen sind folgende Parameter für eine reproduzierbare Antrennung notwendig: Als Laufmittelgemisch wird *n*-Hexan/Tetrahydrofuran (90/10) verwendet, wobei der Analyt zuvor in Dichlormethan gelöst und auch mit diesem injiziert werden muss. Weitere Versuche aus der Antrennung eine Basislinientrennung zu erhalten schlugen fehl. Die Zugabe von geringen Anteilen von Ethanol, welches vermutlich über Wasserstoffbrückenbindungen mit der Carbamatfunktion des Säulenmaterials wechselwirkt, zerstörte vollkommen die Selektivität der Trennung.^[71]

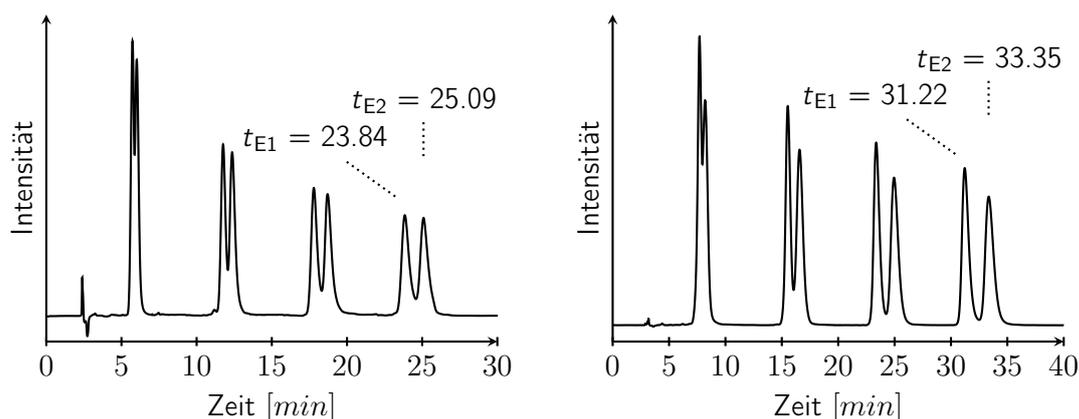


Abbildung 3.32: Analytisches (links) und semipräparatives (rechts) Chromatogramm von (*rac*)-**25** an der CSP CHIRALPAK® IA mit jeweils drei Recyclingzyklen; Eluent: *n*-Hexan/Tetrahydrofuran (90/10); Flussrate: 1.5 mL/min (links) und 5.0 mL/min; $\lambda = 254$ nm.

Die linke Abbildung in 3.32 zeigt das analytische Chromatogramm der Antrennung von (*rac*)-**25**. Im Unterschied zu allen zuvor gezeigten Chromatogrammen sind hier mehrere Zyklen derselben Trennung zu sehen. Was bedeutet das? Wird eine racemische Substanz im ersten Durchlauf der Säule nicht basisliniengetrengt, so ist die Chance, die Enantiomere optisch rein voneinander abzutrennen sehr unwahrscheinlich. Eine Möglichkeit die Trennung zu verbessern, ist das Hintereinanderschalten mehrerer Säulen, um das Säulenbett zu verlängern. Jedoch wird schnell klar, dass diese Art von Lösung sehr kostenintensiv wäre. Unser Arbeitskreis verfügt über eine andere kostengünstigere und praktikablere Variante: die Recycling-HPLC.

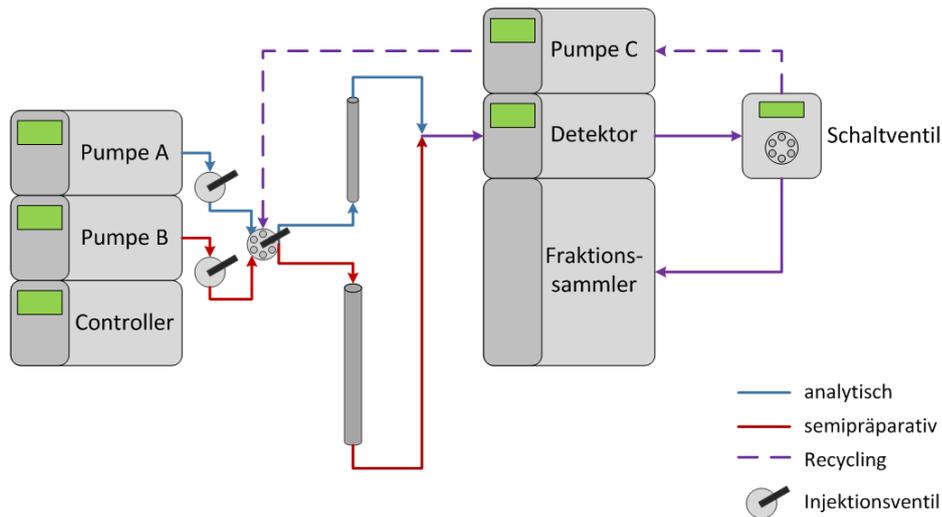


Abbildung 3.33: Schematische Skizze des HPLC-Aufbaus.^[91]

Abbildung 3.33 zeigt den schematischen Aufbau unserer HPLC-Anlage. Pumpe A und B befördern das Lösungsmittel und treffen im Handschaltventil zusammen. Von dort kann der Analyt wahlweise die analytische oder die semipräparative Säule durchlaufen. Beide Wege führen anschließend durch einen Detektor. Im Falle einer Basislinientrennung kann der Analyt fraktioniert gesammelt oder aber bei einer ungenügenden Trennung, wie in unserem Fall, über das Schaltventil mittels Pumpe C erneut auf das Säulenbett aufgetragen werden. Dieser Modus wird Recycling-HPLC genannt und kann prinzipiell unendlich oft wiederholt werden. Das Säulenbett wird sozusagen imaginär verlängert. In Abbildung 3.32 ist somit der erste Durchlauf und drei weitere Recycling-Zyklen zu sehen. Leider ist die mit dem Recycling-Verfahren verbundene Bandenverbreiterung deutlich zu erkennen, was direkt zu den limitierenden Faktoren führt. Der Analyt sollte nicht beliebig oft über die Säule geschickt werden, da wegen der Bandenverbreiterung zunehmend eine Mischfraktion beider Enantiomere erhalten wird. In diesem Beispiel wurde das beste semipräparative Ergebnis mit drei Recyclingzyklen erhalten (linke Abbildung in 3.32). Nachdem die bestmöglichen Parameter für die Trennung von (*rac*)-**25** ermittelt wurden, galt es nun genügend enantiomerenreines Material zu sammeln, um chiroptische Messungen durchführen zu können. Auch hier war Geduld und Zeit gefragt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten lediglich 2.6 mg der Substanz in 200 μL Dichlormethan gelöst werden, welche in vier Trennungen á 50 μL appliziert wurden. Über 46 Injektionen waren nötig, um eine handhabbare Menge der enantiomerenreinen Verbindung (beide *ee*-Werte ca. 90 %) zu erhalten. Wohlgermerkt dauerte eine Trennung 40 Minuten (plus die Zeit, die für die Probenpräparation und Anlagenwartung benötigt wurde).

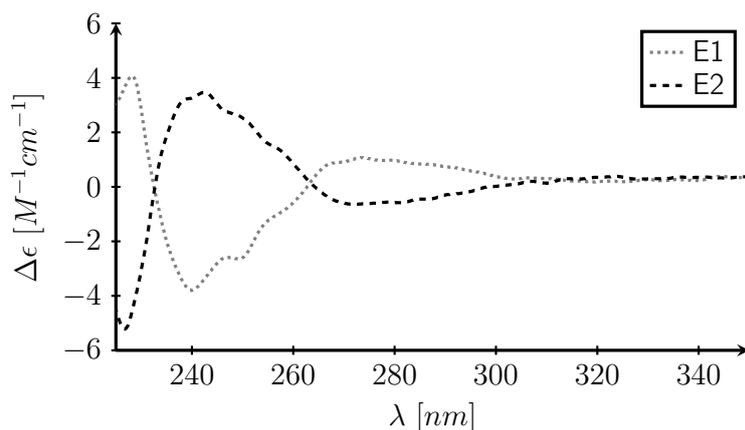


Abbildung 3.34: CD-Spektren beider Enantiomere (E1 in grau und E2 in schwarz) von **25** ($c(\text{E1}) = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{E2}) = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in Dichlormethan).

Erfreulicherweise konnten anschließend CD-Spektren in Dichlormethan vermessen werden (Abb.: 3.34). Die Intensität der Übergänge im CD-Spektrum ist vergleichsweise gering, jedoch wurde die Adsorption für höher konzentrierte Lösungen so stark, dass die CD-Kurven zunehmend verrauschter wurden. Darüber hinaus konnte die Probe lediglich in Dichlormethan gelöst werden, sodass die Messung nur bis 230 nm erfolgte. Erfahrungsgemäß liegen jedoch die intensivsten CD-Banden unterhalb von 230 nm, weshalb eine Bestimmung der absoluten Konfiguration über den Vergleich mit den berechneten Spektren sehr schwierig sein sollte. Glücklicherweise konnte dieses Problem durch den Erhalt eines vermessbaren Einkristalles von (E1)-**25** umgangen werden (Abb.: 3.35). Damit kann dem zuerst eluierten Enantiomer von **25** die (R_a)-Konfiguration zugeordnet werden.

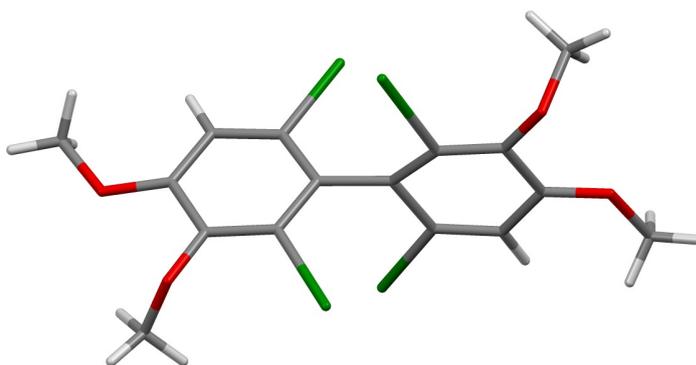


Abbildung 3.35: Kristallstruktur von (R_a)-**25**; grau: C-Atom, weiß: H-Atom, rot: O-Atom, grün: I-Atom.

Nachdem wir im jetzigen Kapitel ausgiebig über unsere Expertise zur chiralen HPLC-Technik diskutiert haben, soll in dem folgenden Kapitel gezeigt werden, dass enantiomerenreine Bausteine von essentieller Bedeutung für die Untersuchung von Selbstsortierungsprozessen sind.

4 Selbstsortierungseffekte bei der Selbstorganisation metallosupramolekularer Komplexe

In früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe *Lützen* konnte gezeigt werden, dass 2,8-disubstituierte Derivate der *Tröger'schen* Base, die über zwei Metallbindungsstellen verfügen, mit geeigneten Übergangsmetallkationen diastereoselektiv metallosupramolekulare Aggregate bilden. Beispielsweise werden bei der Umsetzung der 2,8-Bis(4-pyridyl)-*Tröger'schen* Base mit quadratisch-planar koordinierenden und (*cis*)-geschützten Übergangsmetallen des *Stang*-Typs wie Pd(II) (im Folgenden auch Palladiumecke genannt) und Pt(II) dinukleare Komplexe erhalten.^[19] Dabei wird bei der Verwendung des racemischen Liganden ein *self-sorting*, genauer gesagt eine Selbstdiskriminierung beobachtet, aus der heterochirale Komplexe hervorgehen (Abb.: 4.1 (a)). Die gebildeten heterochiralen Komplexe weisen eine C_{2v} -Symmetrie auf und sind somit achiral. Um das Aggregationsverhalten besser verstehen zu können, wurden anschließend die Liganden enantiomerenrein hergestellt.^[92] Im Falle eines Selbstorganisationsprozesses zu dinuklearen Aggregaten können sich lediglich die homochiralen Rauten bilden. Unter Verwendung der Standard-Analytikmethoden wurde gezeigt, dass in Lösung genau dies der Fall ist. Darüber hinaus konnte erfreulicherweise in einer Kooperationsarbeit mit der *Rissanen*-Gruppe der Universität *Jyväskylä* ein vermessbarer Einkristall der enantiomerenreinen Komplexlösung erhalten werden. Abbildung 4.1 (b) zeigt die Kristallstruktur des homochiralen Komplexes.^[92]

Ein Vergleich beider Kristallstrukturen zeigt, dass die Liganden des homochiralen Komplexes (b) gegeneinander verdreht sind und folglich ein sterisch und energetisch ungünstigeres Gerüst bilden

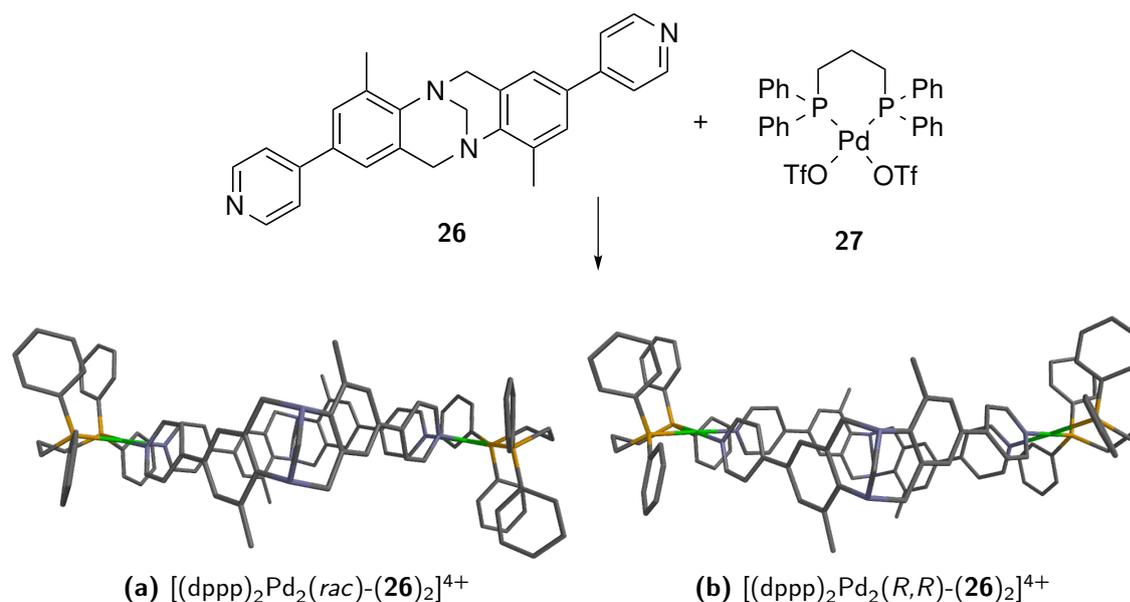


Abbildung 4.1: Kristallstrukturen der dinuklearen Komplexe in seitlicher Ansicht. Unter Einsatz des racemischen Liganden werden in einem Selbstdiskriminierungsprozess ausschließlich die heterochiralen Aggregate erhalten (a) oder unter Einsatz der enantiomerenreinen Liganden die homochiralen Aggregate (b).^[19, 92] Zur besseren Darstellung sind Gegenionen, Wasserstoffatome und Solvensmoleküle nicht gezeigt; grau: C-Atom, lila: N-Atom, orange: P-Atom, grün: Pd-Atom.

(ein sogenannter geometrischer *mismatch*), während in (a) die spiegelbildliche Anordnung der racemischen Liganden sofort erkennbar ist (geometrischer *match*). Die komplementäre Anordnung im letzteren Fall führt offensichtlich zu energetisch günstigeren Wechselwirkungen innerhalb des Komplexes, sodass die (*rac*)-2,8-Bis(pyridyl)-*Tröger'sche* Base die inhärente Eigenschaft aufweist, in einem integrativen diastereoselektiven Selbstdiskriminierungsprozess heterochirale dinukleare Aggregate mit der *Stang*-Ecke auszubilden. Nichtsdestotrotz zeigen die Experimente mit den enantiomerenreinen Liganden, dass die Bildung der homochiralen Rauten prinzipiell möglich ist und ebenfalls zu stabilen Aggregaten führt.

4.1 Untersuchung mittels Massenlabel

Das obige Beispiel zeigt, wie gut wir heutzutage das Sortierungsverhalten von Selbstorganisationsprozessen charakterisieren können. Die dafür wohl wichtigste Analysemethode, die uns zur Verfügung steht, ist die NMR-Spektroskopie. Homo- und heterochirale Aggregate sind Diastereomere, die unterschiedliche Eigenschaften aufweisen und so auch unterschiedliche NMR-Spektren ergeben (sollten). Ein Vergleich der Spektren sollte folglich einen schnellen Aufschluss über die

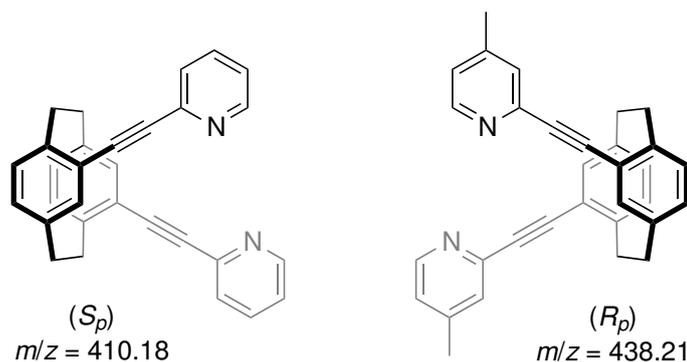


Abbildung 4.2: Die auf dem Paracyclophan-Grundgerüst basierenden „pseudo“-Enantiomere von Meyer-Eppler. Durch das Einführen eines Methyllabels an der koordinierenden Pyridinenheit unterscheiden sich die „pseudo“-Enantiomere in ihren Massen.

gebildeten Aggregate geben. Diese allgemein akzeptierte Methode hat jedoch ihre Grenzen und so wurde vor kurzem von Gütz gezeigt, dass auch diastereomere Komplexe nahezu identische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren haben können.^[17] Deshalb galt es eine weitere, in der Supramolekularen Chemie noch weitestgehend ungenutzte Untersuchungsmethode im Arbeitskreis zu etablieren. Schon erste Versuche von Meyer-Eppler konnten zeigen, dass durch das Einführen eines Massenlabels und den damit resultierenden unterschiedlichen m/z -Verhältnissen eine Unterscheidung „pseudo“-diastereomerer Komplexe über die Massenspektrometrie möglich ist.^[16] Die dabei eingesetzten Liganden müssen dann als „pseudo“-Enantiomere bezeichnet werden (Abb.: 4.2).

Unser Testsystem basiert auf dem Grundgerüst der Tröger'schen Base, die (nachweislich) deutlich sensibler auf subtile Änderungen wie die der Substitution oder auf äußere Bedingungen reagiert. Es galt herauszufinden, ob sich die am Beispiel der sehr starren Liganden und deren dementsprechend robusteren Selbstorganisationsprozessen erfolgreich erprobte Markierungsmethode auf das Tröger'sche Basen-System übertragen lässt.

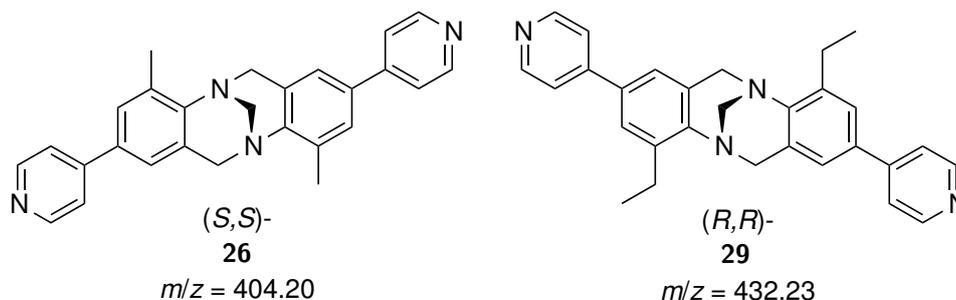


Abbildung 4.3: Strukturformeln der „pseudo“-Enantiomere **26** und **29** der Tröger'schen Base. Als Label dient anstelle der Methyl- eine Ethylgruppe.

In unserem Fall wurde als „*pseudo*“-Enantiomeren-Paar die Methyl-/Ethyl-*Tröger'sche* Base eingesetzt (Abb.: 4.3). „*pseudo*“-Enantiomere müssen folgende vier Eigenschaften erfüllen, damit das Labeling-Experiment erfolgreich ablaufen kann:

1. Enantiomere müssen über Racematspaltung zugänglich sein
2. ausreichend große Masse/Ladung-Differenz der markierten Liganden
3. das Label des Liganden darf den Selbstorganisationsprozess nicht verändern
4. der gelabelte Komplex sollte unter den gegebenen MS-Bedingungen stabil sein

Zusätzlich ist anzustreben, dass die Synthese der Liganden einfach und schnell ist. Wie wir später sehen werden, hängt die Brauchbarkeit eines Massenlabels essentiell davon ab, dass vor allem die Kriterien drei und vier erfüllt werden. Doch zunächst einmal sollen die Synthese sowie die Punkte eins und zwei kurz erläutert werden.

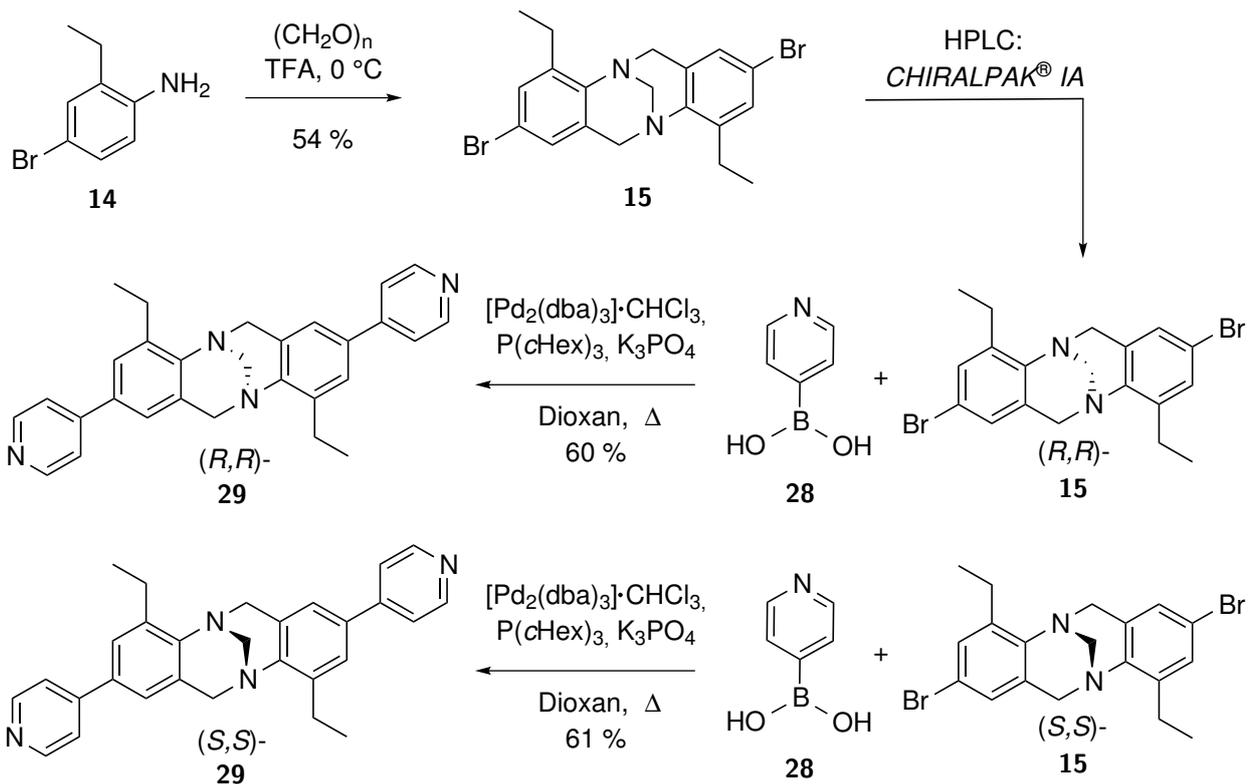


Abbildung 4.4: Darstellung der enantiomerenreinen Liganden von **29** über den Schritt der Racematspaltung mittels HPLC an der chiralen stationären Phase CHIRALPAK[®] IA.

In Abbildung 4.4 ist der Syntheseweg zur Herstellung der enantiomerenreinen Liganden **29** über den Zwischenschritt der Enantiomerentrennung mittels HPLC an der chiralen stationären Phase CHIRALPAK[®] IA (s. Kap. 3.3) sowie eine nachfolgende *Suzuki*-Kupplung dargestellt. Sowohl

die spezifischen Drehwerte, als auch die CD-Messungen von **29** (Abb.: 4.5, links) bestätigen die erfolgreiche Racematspaltung des dibromierten Vorläufermoleküls **15** und die nachfolgenden Syntheseschritte mit den enantiomerenreinen Bausteinen. Somit sind Kriterium 1 und der Punkt einer schnellen und einfachen Synthese hinreichend erfüllt worden.

$$\begin{aligned} (S,S)\text{-29: } [\alpha_D^{20.0}] &= +167.6 \quad (c = 0.50 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2) \\ (R,R)\text{-29: } [\alpha_D^{20.0}] &= -183.5 \quad (c = 0.50 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2) \\ (S,S)\text{-26: } [\alpha_D^{20.0}] &= +286.0 \quad (c = 0.17 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2) \\ (R,R)\text{-26: } [\alpha_D^{20.0}] &= -290.0 \quad (c = 0.17 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2) \end{aligned}$$

Der Vollständigkeit halber werden zum Vergleich auch die spezifischen Drehwerte beider enantiomerenreiner Liganden von **26** angegeben^[92] und in Abbildung 4.5 (rechts) die CD-Spektren beider (*R,R*)-konfigurierter Liganden der Methyl-, bzw. Ethyl-*Tröger'schen* Base gegenübergestellt.^[93] Die Abbildung belegt, dass sich die sterischen und elektronischen Einflüsse des Methyl- bzw. Ethylsubstituenten nur sehr geringfügige auf die CD-Spektren auswirken. Bei den spezifischen Drehwerten hingegen scheint der Ethylrest einen merklichen Effekt auszuüben.

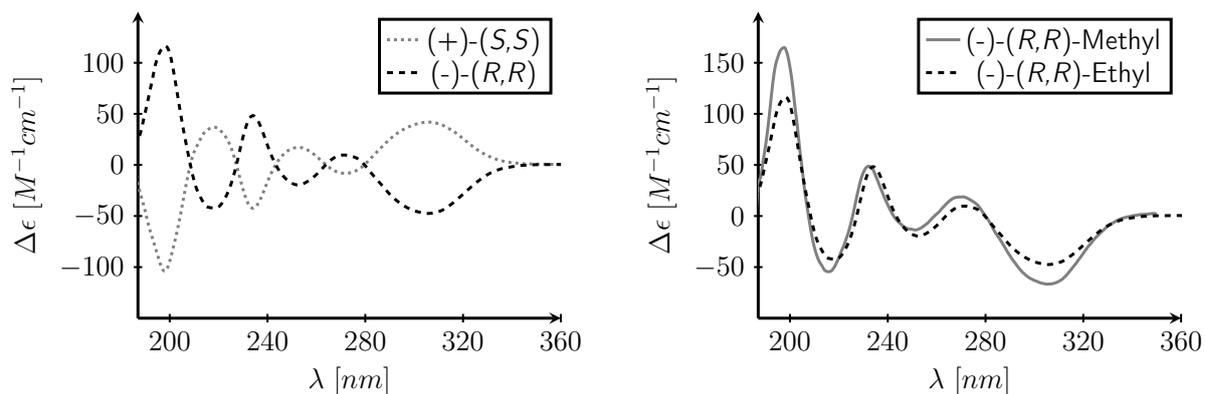


Abbildung 4.5: links: CD-Spektren beider Liganden von **29** ($c = 2.6 \cdot 10^{-4}$ M) in Acetonitril: (+)-(*S,S*) in grau und (-)-(*R,R*) in schwarz; rechts: Vergleich der CD-Spektren beider (*R,R*)-konfigurierten Liganden der Methyl-*Tröger'schen* Base **26** ($c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M) (grau), bzw. der Ethyl-*Tröger'schen* Base **29** ($c = 2.6 \cdot 10^{-4}$ M) (schwarz) in Acetonitril.

Anschließend wurde das Komplexierungsverhalten sowohl des racemischen als auch des enantiomerenreinen Liganden **29** NMR-spektroskopisch untersucht. Abbildung 4.6 zeigt in Teilabbildung a) den aromatischen Bereich der NMR-Spektren für den freien Liganden und eine 1:1-Mischung von (*S,S*)-**29** mit der (*cis*)-geschützten Palladium-Ecke in Teilabbildung b). Es ist deutlich zu erkennen, dass ein definierter Signalsatz für die Komplexmischung erhalten wird und zusätzlich die Protonen in *ortho*-Position zum Pyridinstickstoff stark tieffeldverschoben sind. Beide Beobachtungen sind starke Indizien dafür, dass sich selektiv ein definiertes Aggregat mit der

Zusammensetzung L_nPd_n ausgebildet hat. Auch die Umsetzung des racemischen Liganden mit der Palladiumecke (Teilabbildung c)) lässt auf die Bildung eines definierten Aggregates schließen. Wie auch zuvor von Kiehne beobachtet,^[19] erhalten wir eine Aufspaltung des Signalsatzes, welche sehr gut an den (*dppp*)-Signalen sowie an dem zur Ethylgruppe *para*-ständigen H-Atom (d) im Aromaten der *Tröger'schen* Base erkennbar ist. Für die Signalaufspaltung ist die Einschränkung der Rotation des Pyridylrestes im Liganden um die Aryl-Heteroarylbindung verantwortlich.^[19] Die entstehenden Rotamere können bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala beobachtet werden. Wird der Komplexlösung kinetische Energie in Form von Wärme zugeführt, beschleunigt sich die Rotation und die verschiedenen Rotamere können nicht mehr einzeln auf der NMR-Zeitskala aufgelöst werden. Das zuvor bei Raumtemperatur aufgespaltene Signal „verschmilzt“ demnach bei höheren Temperaturen zu einem gemittelten Signal.

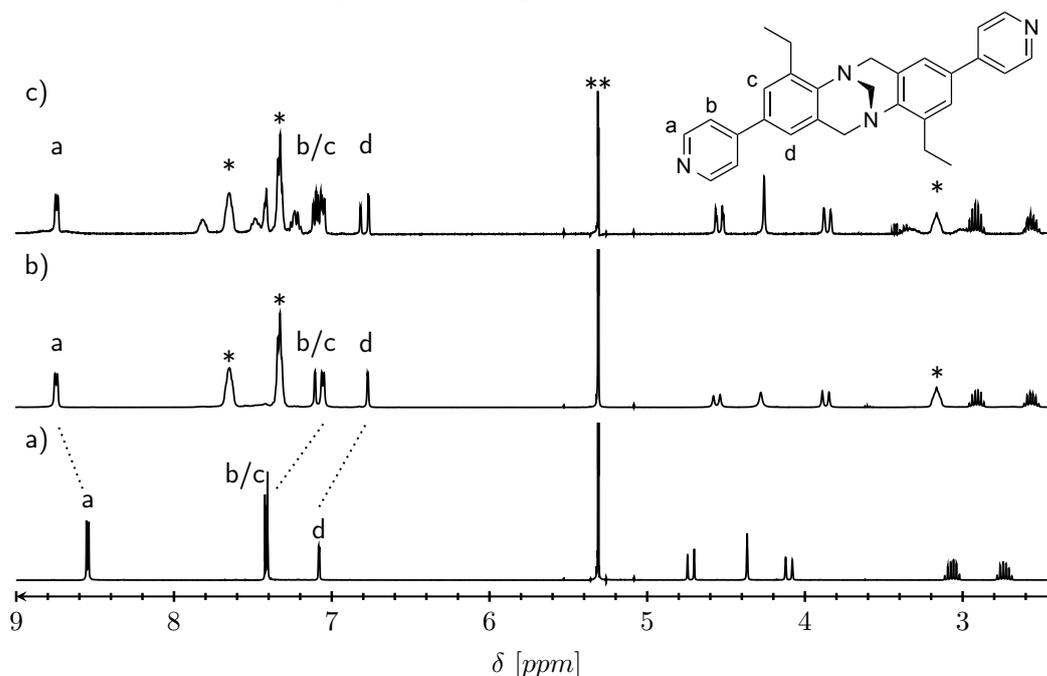


Abbildung 4.6: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_2Cl_2 von: a) (*S,S*)-**29** und b) 1:1-Mischung von (*S,S*)-**29** + $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ und c) 1:1-Mischung von (*rac*)-**29** + $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$. Die Signale des (*dppp*)-Rückgrats sind mit * und das Lösungsmittelsignal mit ** gekennzeichnet.

In unserem Fall wurde die Komplexlösung aufgrund der hohen Siedetemperatur und des niedrigen Dampfdruckes in Dimethylformamid hergestellt. Die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen NMR-Spektren werden in Abbildung 4.7 dargestellt. Durch den Lösungsmittelwechsel zu Dimethylformamid fallen die chemischen Verschiebungen der aromatischen Signale der *Tröger'schen* Base und die der (*dppp*)-Reste zusammen, sodass nur über das aufgespaltene Signal

d bei 7.2 ppm eine aussagekräftige Beobachtung gemacht werden kann. Bei Raumtemperatur kann eindeutig a) das aufgespaltene Signal erkannt werden, welches b) über den Koaleszenzpunkt bei 56 °C in ein c) gemitteltetes Signal bei 90 °C übergeht. Um sicherzustellen, dass der Komplex während des Temperierens intakt bleibt, wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 90 °C ein DOSY-NMR von der Komplexlösung gemessen. Die für beide Temperaturen experimentell ermittelten hydrodynamischen Radien weichen nur minimal voneinander ab ($R_H^{25} = 4.12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $R_H^{90} = 5.82 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) und bestätigen, dass auch bei 90 °C der intakte Komplex vorliegt.

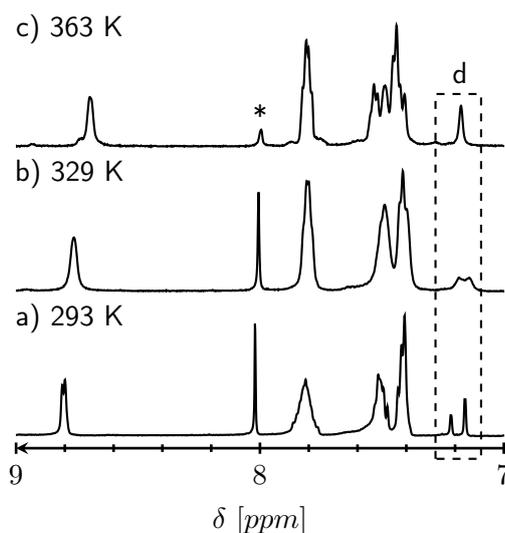


Abbildung 4.7: Ausschnitt des Tieffeldbereiches der NMR-Spektren (500 MHz) in DMF- d_7 von einer 1:1-Mischung von (*rac*)-**29** + $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ a) bei 293 K, b) bei 329 K und c) bei 363 K. Bei Erhöhung der Temperatur verschmilzt das Signal d der Rotamere über den Koaleszenzpunkt zu einem gemittelten Signal. Das Lösungsmittelsignal ist mit * gekennzeichnet.

Anschließende MS-Experimente (nicht gezeigt) belegten dann zweifelsfrei die Bildung der gewünschten 2:2-Komplexe für die racemische und enantiomerenreine Komplexlösung. Da über die NMR- und MS-Kontrollexperimente sichergestellt wurde, dass die Ethyl-*Tröger'sche* Base **29** das gewünschte Komplexierungsverhalten aufweist, stand dem eigentlichen Label-Experiment mit den „pseudo“-Enantiomeren nichts mehr im Wege.

Erfreulicherweise konnte während der Arbeiten ein vermessbarer Einkristall der Komplexmischung (*rac*)-**29** + $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ erhalten werden. Überraschenderweise zeigte die Strukturaufklärung, dass anstelle der erwarteten heterochiralen selektiv die homochiralen Rauten nebeneinander im Kristall vorliegen. So erfreulich der Erhalt dieser Einkristallstruktur auch sein mag, spiegelt dieser nicht die in Lösung vermeintlich vorliegenden heterochiralen 2:2-Aggregate wider. Eine genauere Analyse der Kristallpackung gibt möglicherweise eine Erklärung.

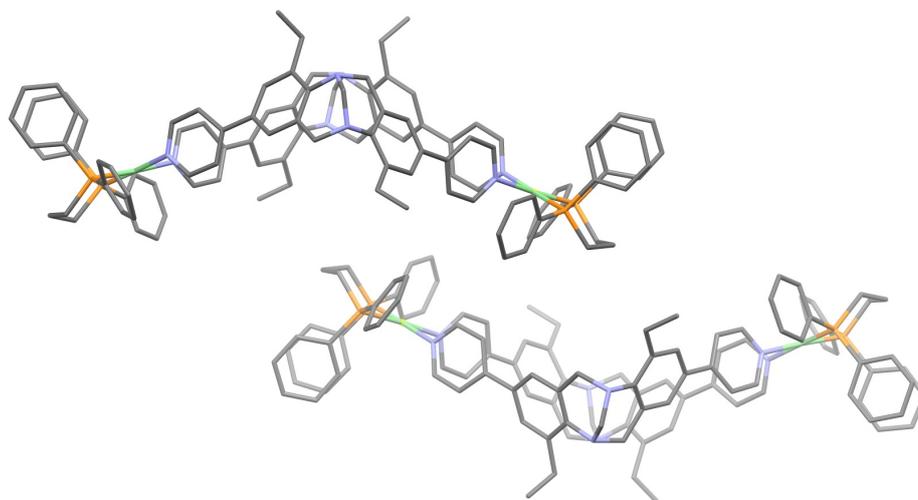


Abbildung 4.8: Seitenansicht der Kristallstruktur $[(rac)-(29)_2Pd_2(dppp)_2]^{4+}$; es werden jeweils die homochiralen Rauten gebildet: (S,S) -konfigurierte Raute (oben) und (R,R) -konfigurierte Raute (unten) spiegeln sich an der Horizontalen. Zur besseren Darstellung sind Gegenionen, Wasserstoffatome und Solvensmoleküle nicht gezeigt; grau: C-Atom, lila: N-Atom, orange: P-Atom, grün: Pd-Atom.

Abbildung 4.8 zeigt einen Ausschnitt der Kristallpackung mit zwei zueinander enantiomeren Komplexen in seitlicher Ansicht. Wird eine Lage der Moleküle im Kristallgitter betrachtet, fällt die alternierende Anordnung der zueinander unterschiedlich konfigurierten Komplexe auf. Da die Moleküle auf diese Art sehr dicht packen können, werden intermolekulare $CH-\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen der N,N -Acetalbrücke und den Phenylresten des ($dppp$)-Rückgrats ermöglicht. Die einzelnen Molekülschichten im Kristall können aufgrund des W-förmigen Aufbaus der Aggregate optimal ineinander verzahnen und führen zu einer dichten Packung. Die Kavitäten innerhalb der Komplexe werden durch Dichlormethan- und zwischen den Molekülschichten durch Cyclopentanmoleküle aufgefüllt.

Neben diesen, aus einem Standardbearbeitungsprogramm für Kristallstrukturen gewonnenen, Erkenntnissen können wir über die sogenannte *Hirshfeld*-Oberflächen-Analyse weitere Informationen über mögliche intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Aggregaten im Kristall bekommen.^[94] Dabei definiert die *Hirshfeld*-Oberfläche ein Volumen um das Molekül ähnlich dem des *van-der-Vaals*-Volumens oder einer Elektronendichteverteilung. Jedoch unterscheidet sich diese Rechenmethode insofern von den anderen, als dass Moleküle in direkter Nachbarschaft bei der Oberflächenberechnung berücksichtigt werden. Auf diese Weise können intermolekulare Wechselwirkungen berechnet und als rote Bereiche des Oberflächenprofils visualisiert werden. Die Methode konnte durch *Struch* in unserem Arbeitskreis schon erfolgreich zur Untersuchung

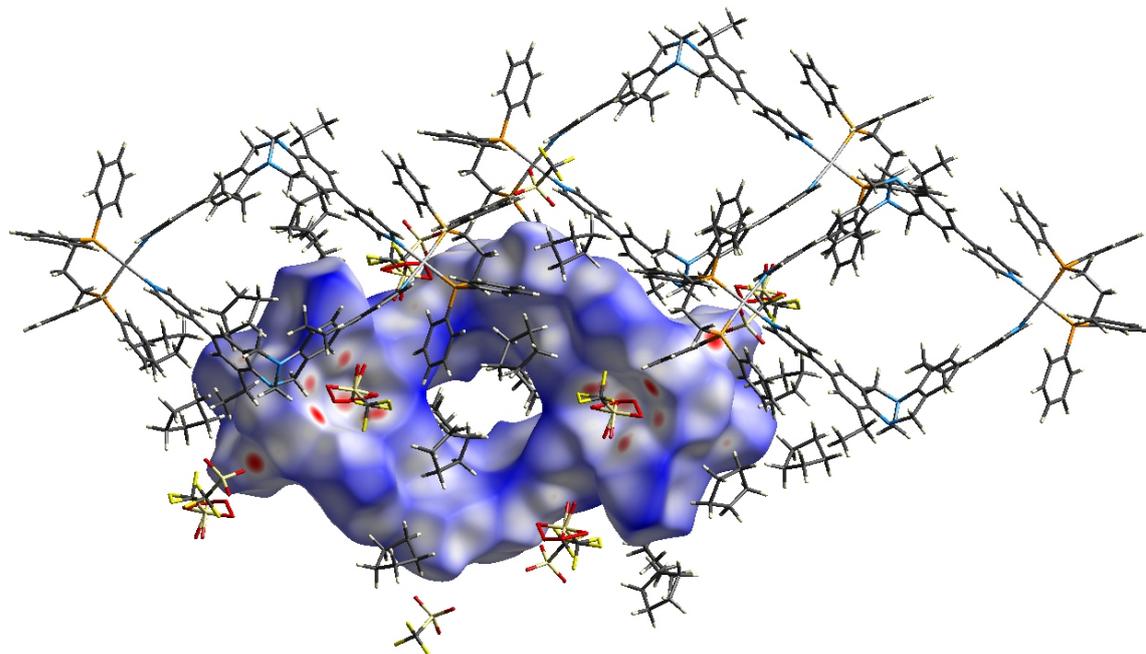


Abbildung 4.9: Aufsicht des *Hirshfeld*-Plots des zweikernigen Aggregates mit benachbarten Aggregaten; die roten Bereiche des Oberflächenprofils deuten auf starke Wechselwirkungen mit den Tetrafluoroboratanionen hin.

mechanisch manipulierter *spin-crossover*-Effekte in Eisen-Komplexen eingesetzt werden.^[95] Abbildung 4.9 zeigt in einer Aufsicht, dass in unserem Fall die Tetrafluoroboratanionen sehr stark mit den (*dppp*)-Rückgraten wechselwirken und die bei der Kristallisation erzeugten Hohlräume perfekt ausfüllen. Zusammenfassend sind die im Kristallverbund attraktiven Packungseffekte anscheinend der Grund für die selektive Bildung der homochiralen Komplexe im Kristall.

4.1.1 Ergebnisse des Massenlabelexperimentes mit „*pseudo*“-Enantiomeren

Für die Labelexperimente wurden äquimolare Mengen an (*R,R*)-**29** und (*S,S*)-**26** in deuteriertem Dichlormethan gelöst und zusammengegeben. Erst danach wurde die zuvor gelöste Palladiumecke zupipettiert und die Lösung im Anschluss NMR-spektroskopisch untersucht. Ausschnitte der resultierenden NMR-Spektren sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

Teilabbildungen 4.10 a) und b) zeigen die NMR-Spektren der jeweiligen homochiralen Komplexe von (*R,R*)-**29** und (*S,S*)-**26**. Das Spektrum der „gemischten“ Komplexlösung, d.h. unter Ver-

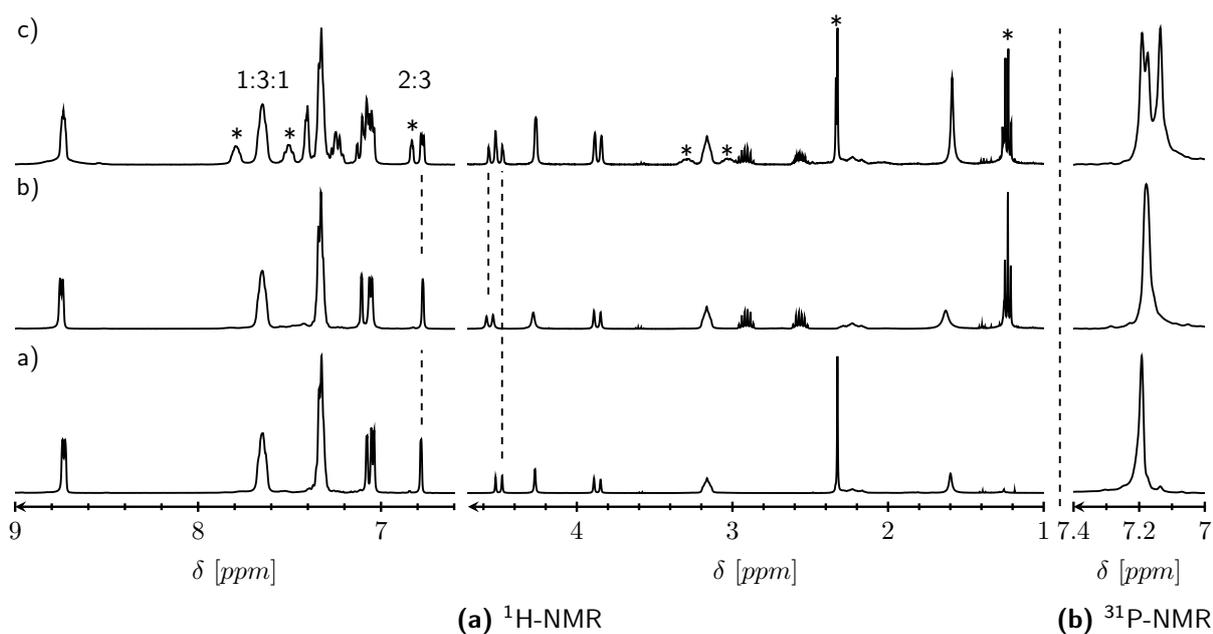


Abbildung 4.10: Ausschnitte der (a) $^1\text{H-NMR}$ - (400 MHz, 293 K) bzw. (b) $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (162 MHz, 293 K) in CD_2Cl_2 von a) 1:1-Mischung von (S,S) -**26** + $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$, b) 1:1-Mischung von (R,R) -**29** + $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$, c) 1:1:2-Mischung von (S,S) -**26** + (R,R) -**29** + $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$.

wendung der „pseudo“-Enantiomere, ist in c) abgebildet und weist drei wohldefinierte Signalsätze auf, die auf eine Bildung dreier zweikerniger Aggregate hinweisen. Zwei der Signalsätze stammen von den jeweiligen homochiralen Komplexen. Dass es sich hierbei um die Summe der Einzelspektren handelt, wird beispielhaft an den durch die gestrichelten Linien gekennzeichneten Signalen deutlich. Die Bildung eines dritten Signalsatzes ist vor allem anhand des Auftauchens eines neuen Signals um 6.81 ppm erkennbar. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass sich neben den beiden homochiralen auch der heterochirale Komplex, bestehend aus den beiden „pseudo“-Enantiomeren, gebildet hat. Weiter fällt auf, dass alle Signale, die dem heterochiralen Komplex zugeordnet werden können, doppelt vorliegen. Auch dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Bildung des heterochiralen Komplexes. Unter Berücksichtigung der unterschiedlich chemischen Umgebung der „pseudo“-Enantiomere werden folglich zwei unterschiedliche Verschiebungen pro NMR-aktiven Kern erwartet. Dieses Verhalten ist deutlich an den mit * gekennzeichneten (*dppp*)-Signalen (3.0 ppm - 3.4 ppm und 7.4 ppm - 7.8 ppm) erkennbar. Gleiches gilt für die Verschiebung der Methyl- bzw. Ethylreste (2.3 ppm bzw. 1.2 ppm). Neben den $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen wurde von jeder Komplexlösung zusätzlich ein $^{31}\text{P-NMR}$ gemessen (Abb.: 4.10 (b)). Für die beiden homochiralen Komplexe wird jeweils ein Phosphorsignal detektiert. Im Gegensatz dazu

weist das Spektrum der Komplexlösung der „*pseudo*“-Enantiomere drei Phosphor-Signale auf. Die zwei Signale um 7.20 ppm können den homochiralen Aggregaten zugeordnet werden. Die dritte Verschiebung um 7.14 ppm stammt folglich von dem heterochiralen Komplex.

Nachdem anhand der NMR-Spektrenauswertung festgestellt wurde, dass alle drei möglichen „*pseudo*“-stereoisomeren Aggregate einer 2:2-Zusammensetzung unter Verwendung der „*pseudo*“-enantiomeren Liganden (*S,S*)-**26** und (*R,R*)-**29** gebildet werden, soll folgend die Präferenz dieses Selbstsortierungsprozesses diskutiert werden. Zunächst können wir festhalten, dass der Selbstsortierungsprozess in Lösung unter Verwendung der „*pseudo*“-Enantiomere nicht selektiv ist, da wir ein Gemisch aus homo- und heterochiralen Aggregaten erhalten. Unterliegt dieser unselektive Selbstorganisationsprozess der Statistik, so müssten die Integralverhältnisse der „*pseudo*“-diastereomeren Komplexe im $^1\text{H-NMR}$ 1:1 (homochiral:heterochiral) betragen. In unserem Fall liegt jedoch das Verhältnis bei 3:2 und das System zeigt somit eine Präferenz gegenüber der Bildung der homochiralen 2:2-Aggregate.

Anschließende massenspektrometrische Untersuchungen sollten die zuvor aus den NMR-Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse belegen. Normalerweise unterscheiden sich zueinander enantiomere Liganden nicht in ihrer Molmasse und somit kann ein eventuell vorliegender *self-sorting*-Prozess nicht genauer (*social vs. narcissistic self-sorting*) mittels MS-Experimente charakterisiert werden. Wird aber wie in unserem Fall ein zusätzliche Label an einem der Liganden eingeführt, besitzen die sogenannten „*pseudo*“-Enantiomere eine voneinander unterschiedliche Molmasse und es kann eine genauere Aussage über das Aggregationsverhalten bzgl. eines Selbstsortierungsprozesses gemacht werden (Abb.: 4.11). Aus der schematischen Darstellung 4.11 wird ersichtlich, dass die Bildung von drei sich in ihrer Molmasse unterscheidenden „*pseudo*“-stereoisomeren 2:2-Aggregaten bei der Umsetzung von zwei „*pseudo*“-Liganden mit zwei Palladiumecken möglich ist. Die zwei zueinander „*pseudo*“-enantiomeren Komplexe sind jeweils einfarbig gekennzeichnet und besitzen eine Masse/Ladung-Differenz von $\Delta m/z = 28$. Der heterochirale Komplex (zweifarbigen gekennzeichnet) liegt mit einer Differenz von $\Delta m/z = 14$ zwischen beiden homochiralen Aggregaten. Betrachten wir zunächst den selektiven Selbstsortierungsprozess. Im Falle eines *social self-sortings* entstehen ausschließlich die heteroleptischen, bei einem *narcissistic self-sorting* ausschließlich die homoleptischen Aggregate. Somit erwarten wir entweder genau ein Signal für die Bildung der heterochiralen Komplexe oder zwei Signale für die Bildung der homochiralen Aggregate. Die Si-

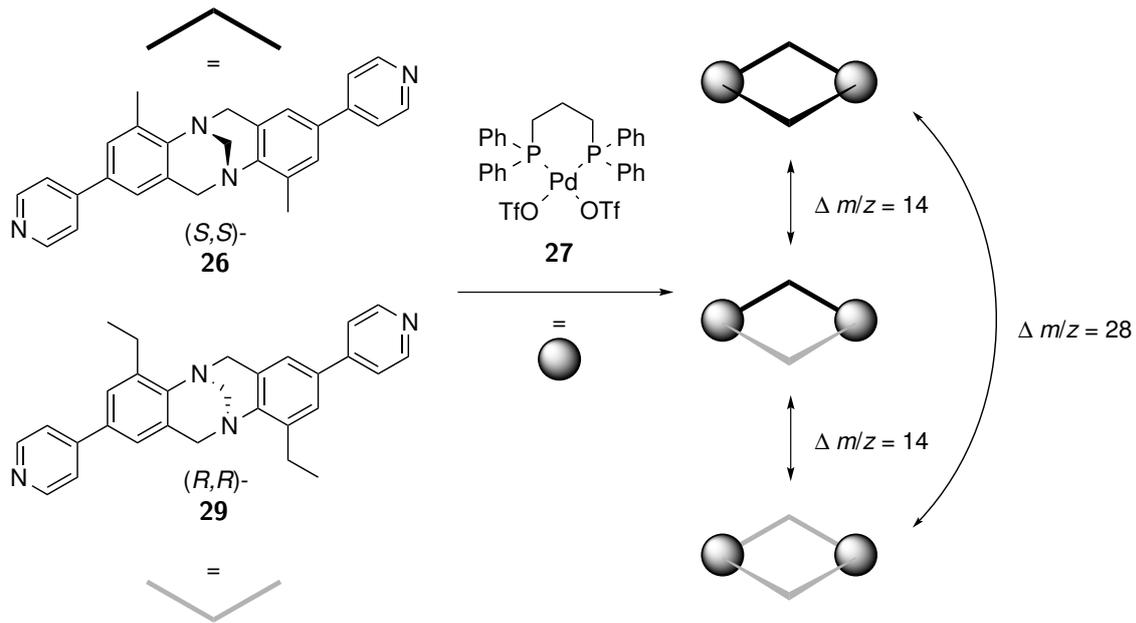


Abbildung 4.11: Links die Strukturformeln der eingesetzten „pseudo“-Enantiomere (S,S)-26 und (R,R)-29 und rechts die bei einem Selbstorganisationsprozess resultierenden Rauten. Die gebildeten homochiralen Rauten sind einfarbig und die heterochirale Raute ist zweifarbig gekennzeichnet. Alle gebildeten Aggregate unterscheiden sich in ihrem m/z -Verhältnis und ermöglichen eine genauere Aussage mittels massenspektrometrischer Untersuchungen über einen eventuell stattfindenden Selbstsortierungsprozess.

gnale können über ihre Masse/Ladung-Differenz im Massenspektrum unterschieden werden. Im Gegensatz dazu kann der Selbstorganisationsprozess im Sinne der Selbstsortierung auch unselektiv ablaufen. Dann wird eine statistischen Verteilung aller drei Signalintensitäten der zweikernigen Komplexe von annähernd 1:2:1 erwartet.

In unserem Fall kann zunächst im Massenspektrum eine homologe Reihe der Komplexzusammensetzung $[L_2Pd_2(dppp)_2(OTf)_x]^{2+}$ mit unterschiedlicher Anzahl an Gegenionen ($x = 0$ bis 3) identifiziert werden (Abb.: 4.12). Die zweifach positiv geladene 2:2-Komplexe bei $m/z = 1086.23$ sind die intensivsten Signale und scheinen in der Gasphase sehr stabil zu sein. Somit kann die schon zuvor aufgestellte Vermutung, dass die Selbstorganisation in Lösung selektiv zu 2:2-Aggregaten führt, bestätigt werden. Insgesamt werden drei Signale mit einer Masse/Ladung-Differenz von je $\Delta m/z = 14$ für alle Signale mit einer 2:2-Zusammensetzung erhalten, was sowohl die Bildung der beiden homochiralen als auch des heterochiralen Komplexes belegt. Eine genauere Betrachtung der Signale belegt zudem die bevorzugte Bildung der homochiralen Aggregate, da wir anstelle einer statistischen Intensitätenverteilung (1:2:1) eine annähernde 1:1:1-Verteilung erhalten (s. Detailausschnitt in Abb. 4.12). Auch der dreifach positiv geladene 2:2-Komplex bei $m/z = 683.85$

belegt die 1:1:1-Verteilung der Isotopenmuster, wird jedoch aufgrund der Überlagerung mit der einfach positiv geladenen Palladiumecke ($m/z = 667.01$) nicht im Detail gezeigt. Wir erhalten somit weder eine selektiven noch einen statistischen Selbstsortierungsprozess. Damit konnten alle NMR-spektroskopischen Aussagen mittels massenspektrometrischer Messungen bestätigt werden.

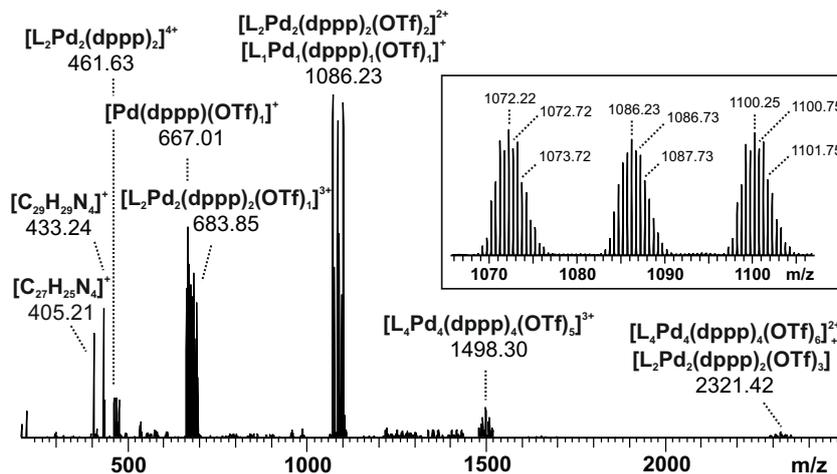


Abbildung 4.12: ESI-Massenspektrum (positiv) von einer 1:1:2-Mischung von (S,S) -**26** + (R,R) -**29** + $[Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$ in Aceton. Zur besseren Übersicht wurden beide Liganden (S,S) -**26** und (R,R) -**29** mit L abgekürzt; Detailausschnitt von $[L_2Pd_2(dppp)_2(OTf)_2]^{2+}$.

Zusammenfassend konnte anhand der Massenlabelexperimente der „pseudo“-Enantiomeren gezeigt werden, dass

1. die Masse/Ladung-Differenz der gelabelten Moleküle (Punkt 2 der Kriterienliste der „pseudo“-Enantiomere) groß genug ist, um über die jeweiligen Isotopenmuster die genauen Komplexzusammensetzungen bestimmen zu können.
2. die Bildung aller drei möglichen „pseudo“-stereoisomeren 2:2-Komplexe möglich ist.
3. jedoch die Bildung der jeweils homochiralen Komplexe gegenüber dem heterochiralen Komplex bevorzugt wird.

Wenn die Ethylgruppe offensichtlich keinen negativen sterischen Einfluss auf die Komplexbildung ausübt, stellt sich die Frage, warum der heteroleptische Komplex weniger bevorzugt gebildet wird. Diese Beobachtung scheint im Widerspruch zu den von Kiehne erhaltenen Ergebnissen zu stehen: Bei der Umsetzung der racemischen Ligandenmischung von **26** mit der *(cis)*-geschützten Palladiumecke findet ein *self-sorting*-Prozess statt, genauer gesagt ein Selbstdiskriminierungsprozess, aus dem ausschließlich heterochirale 2:2-Komplexe hervorgehen (Abb.: 4.1 (a)).^[19] Demzufolge

hätte sich bei dem oben beschriebenen Label-Experiment auch nur der heterochirale „*pseudo*“-racemische Komplex bilden sollen.

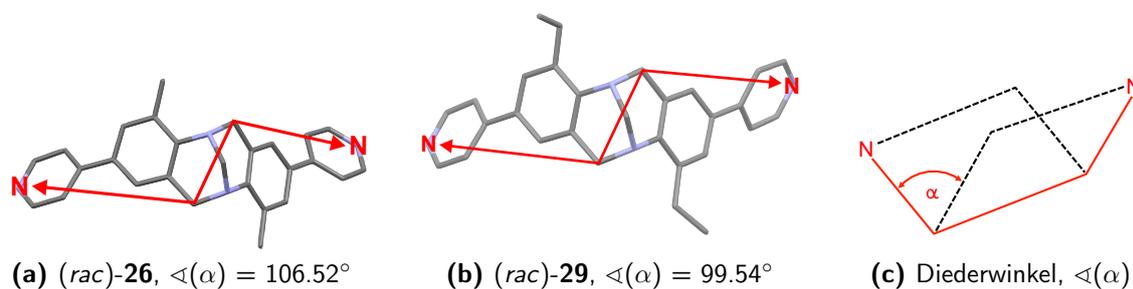


Abbildung 4.13: Diederwinkelvergleich der Kristallstrukturen von Ligand (a) (*rac*)-**(26)** und (b) (*rac*)-**(29)**. Der Diederwinkel wird von den N-Atomen beider Pyridineinheiten, sowie den N-Atomen der *N,N*-Acetalbrücke aufgespannt. Zur besseren Darstellung sind Gegenionen, Wasserstoffatome und Solvensmoleküle nicht gezeigt; grau: C-Atom, lila: N-Atom.^[19]

Ein mögliche Erklärung gibt der Vergleich der Diederwinkel beider „*pseudo*“-enantiomerer Liganden: Die Ethyl-*Tröger'sche* Base **29** besitzt im Vergleich zu der Methyl-*Tröger'schen* Base **26** einen um ca. 8° kleineren Öffnungswinkel (Abb.: 4.13). Dieser Unterschied kann bei der Bildung des „*pseudo*“-racemischen Komplexes für einen geometrischen *mismatch* der Liganden verantwortlich sein. Als Konsequenz werden bevorzugt die jeweils homochiralen Aggregate gebildet.

4.1.2 Ergebnisse des Massenlabelexperimentes mit gleichkonfigurierten Liganden

Nachdem die Label-Experimente der „*pseudo*“-enantiomeren Liganden (*S,S*)-**26** und (*R,R*)-**29** unter Verwendung der Palladiumecke unerwartete Resultate für den Selbstsortierungsprozess aufzeigten, sollten weiterführende Erkenntnisse über das Aggregationsverhalten gewonnen werden. Dazu wurden jeweils die gleichkonfigurierten Liganden (*S,S*)-**26** und (*S,S*)-**29** (Abb.: 4.14) mit der (*cis*)-geschützten Palladiumecke umgesetzt.

Zunächst wurde das Selbstorganisationsverhalten mittels NMR-Spektroskopie untersucht (Abb.: 4.15). Die Probenpräparation erfolgte wie in dem zuvor beschriebenen Label-Experiment, jedoch wurde als Lösungsmittel deuteriertes Aceton verwendet. Es sei kurz angemerkt, dass aufgrund der gleichen Konfiguration der beiden Liganden (*S,S*)-**26** und (*S,S*)-**29**, die gebildeten Komplexe nicht mehr durch die Begriffe homo- und heterochiral unterschieden werden können. Folglich

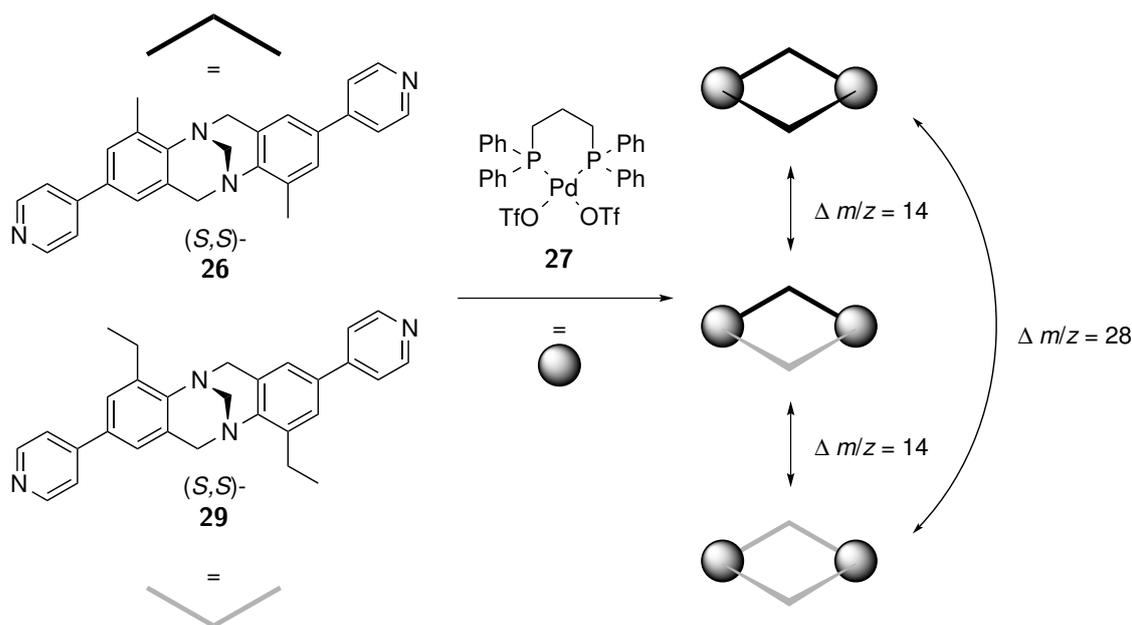


Abbildung 4.14: Links die Strukturformeln der gleichkonfigurierten Liganden (S,S)-26 und (S,S)-29 und rechts die bei einem Selbstorganisationsprozess resultierenden Rauten. Die gebildeten „pseudo“-homoleptischen Rauten sind einfarbig und die „pseudo“-heteroleptischen Rauten sind zweifarbig gekennzeichnet. Alle gebildeten Aggregate unterscheiden sich in ihrem m/z -Verhältnis und ermöglichen eine genauere Aussage mittels massenspektrometrischer Untersuchungen über einen eventuell stattfindenden Selbstsortierungsprozess.

sprechen wir von „pseudo“-homo- (Komplex besteht aus derselben Sorte Ligand) oder „pseudo“-heteroleptischen („gemischter“ Komplex besteht aus zwei verschiedenen Liganden) Aggregaten. Normalerweise muss auch das (*dppp*)-Rückgrat der Palladiummecke für die Begriffsbestimmung mit berücksichtigt werden. In diesem Fall wurde das (*dppp*)-Rückgrat außer Acht gelassen und wird durch die Verwendung des Präfix „pseudo“ gekennzeichnet.

Spektrum a) und b) aus Abbildung 4.15 zeigen die aus den jeweils enantiomerenreinen Liganden gebildeten „pseudo“-homoleptischen Aggregate, die bei der Umsetzung mit der (*cis*)-geschützten Palladiummecke entstehen. Die 1:1:2-Mischung von (S,S)-26, (S,S)-29 und $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ wird in Teilabbildung c) dargestellt und weist zwei definierte Signalsätze auf. Diese setzen sich perfekt aus den einzelnen Spektren der „pseudo“-homoleptischen Aggregate zusammen. Die Überlagerung der einzelnen Signalsätze soll mithilfe der gestrichelten Linien verdeutlicht werden und ist an den für die Träger'sche Base typischen Brücken-H-Atomen (3.8 ppm - 4.6 ppm) besonders gut zu erkennen. Auch das ^{31}P -NMR deutet mit einem verbreiterten Signal bei 7.18 ppm auf die Bildung der zwei nebeneinander vorliegenden „pseudo“-homoleptischen Spezies hin. Ein weiteres ^{31}P -Signal für ein mögliches drittes Aggregat fehlt. Außerdem müsste die Bildung des „pseudo“-

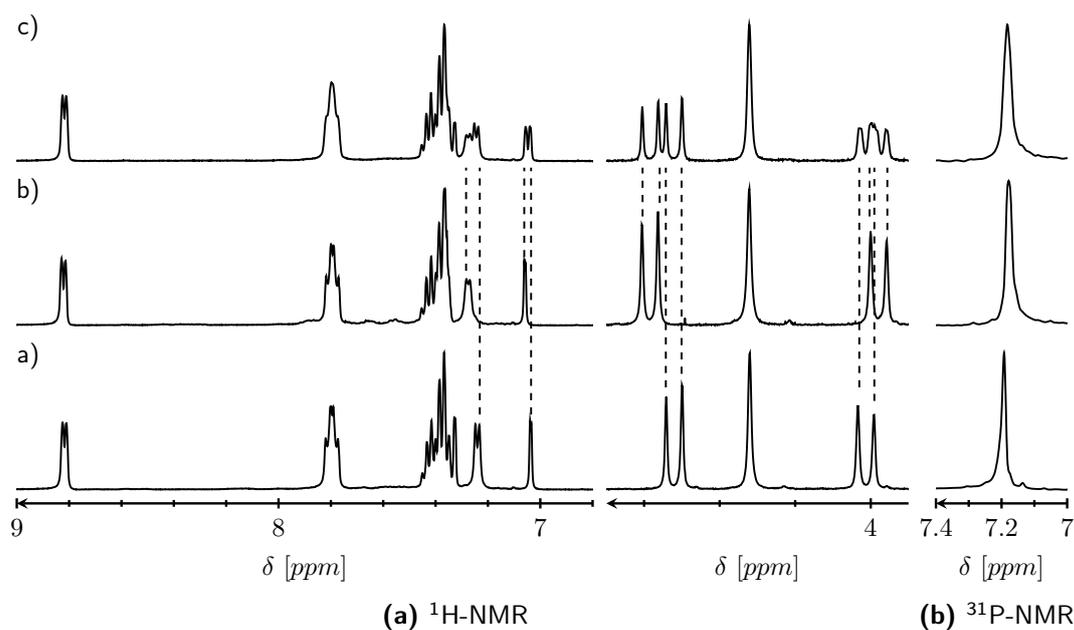


Abbildung 4.15: Ausschnitte der (a) ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 293 K) bzw. (b) ^{31}P -NMR-Spektren (162 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K) von a) 1:1-Mischung von (S,S) -**26** + $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$, b) 1:1-Mischung von (S,S) -**29** + $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$, c) 1:1:2-Mischung von (S,S) -**26** + (S,S) -**29** + $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$.

heteroleptischen Aggregates mit einer allgemeinen Signalaufspaltung einhergehen (normalerweise sehr gut an den aromatischen (*dppp*)-Signalen um 7.7 ppm erkennbar, vgl. Abb.: 4.10), die in diesem Fall nicht beobachtet werden. Somit liegt ein *narcissistic self-sorting*-Prozess vor, d.h. über ein Selbsterkennungsprozess werden ausschließlich die „*pseudo*“-homoleptischen Komplexe gebildet. Diese Beobachtung unterstützt die aus Teilkapitel 4.1.1 gewonnene Erkenntnis, dass bei der Bildung der zweikernigen Komplexe die Liganden **26** und **29** ein geometrisches *mismatch*-Paar ergeben. Dieser *mismatch* scheint bei der Bildung der Raute mit den gleichkonfigurierten Liganden (S,S) -**26** und (S,S) -**29** noch weiter zu zunehmen. Eine mögliche Erklärung gibt der Vergleich der Kristallstrukturen der jeweiligen „*pseudo*“-homoleptischen Rauten (Abb.: 4.16). Schon auf den ersten Blick fällt auf, dass die geometrische Anordnung der Liganden in den einzelnen Komplexen stark variiert. Während die enantiomerenreinen Liganden **26** gegeneinander verdreht sind (Abb.: 4.16 (a)), um den zweikernigen Komplex formen zu können, bildet das Aggregat mit den enantiomerenreinen Liganden (R,R) -**29** eine W-förmige Struktur aus (Abb.: 4.16 (b)). Offensichtlich bewirkt der durch die Ethylgruppe leicht veränderte Diederwinkel im Liganden **29** eine drastische Konformationsänderung bei der Bildung des zweikernigen Komplexes. Eine Kombination beider Liganden zu dem „*pseudo*“-heteroleptischen Komplex scheint geometrisch nicht realisierbar.

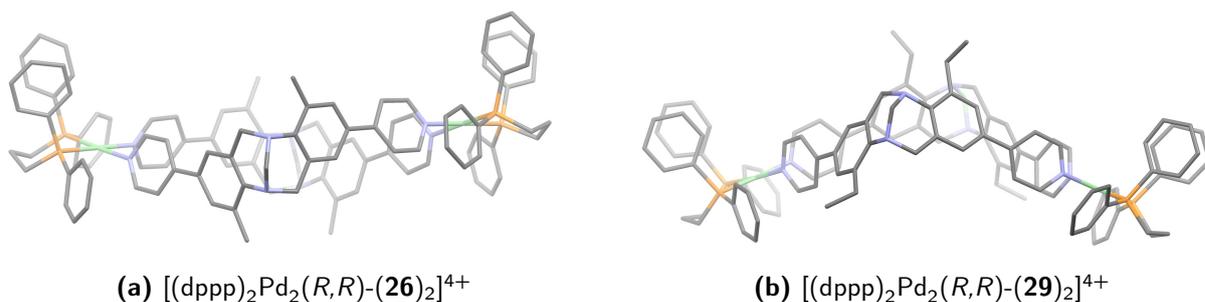


Abbildung 4.16: Kristallstrukturen der 2:2-Komplexe in seitlicher Ansicht unter Einsatz der enantiomerenreiner Liganden (a) (R,R) -**(26)** und (b) (R,R) -**(29)**. Zur besseren Darstellung sind Gegenionen, Wasserstoffatome und Solvensmoleküle nicht gezeigt.

Im nächsten Schritt erfolgten die MS-Experimente (Abb.: 4.17). Zunächst soll das ESI-positiv Massenspektrum der 1:1:2-Komplexmischung von (S,S) -**26**, (S,S) -**29** und $[Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$ ganz allgemein betrachtet werden. Neben den gewünschten Signalen der 2:2-Aggregate mit variierender Anzahl an Gegenionen ist deutlich zu erkennen, dass sich unter den intensivsten Signalen die freien Liganden ($m/z = 405.21$ und 433.24) und die einfach geladene Spezies der Palladiumecke befinden ($m/z = 667.01$). Allgemein scheint die Komplexzusammensetzung der gleichkonfigurierten Liganden trotz der sehr sanft eingestellten massenspektrometrischen Bedingungen weniger stabil zu sein als die der „pseudo“-enantiomeren Liganden. Betrachten wir zunächst die Signale der 2:2-Aggregate mit zwei Gegenionen $[L_2Pd_2(dppp)_2(OTf)_2]^{2+}$ bei $m/z = 1086.23$ (Detailausschnitt in Abb.: 4.17), wobei zur besseren Übersicht beide Liganden (S,S) -**26** und (S,S) -**29** mit L abgekürzt wurden. Es fällt auf, dass neben den beiden zweikernigen, „pseudo“-homoleptischen Aggregaten auch der „pseudo“-heteroleptische 2:2-Komplexes gebildet wird. Außerdem liegt eine statistische Intensitätenverteilung aller drei möglichen „pseudo“-stereoisomeren Komplexe vor, was auf eine unselektive Selbstorganisation mit keinerlei Sortierungspräferenzen hindeuten würde.

Wie sind diese zu den NMR-Ergebnissen widersprüchlichen Beobachtungen zu interpretieren? Aus den NMR-Untersuchungen geht eindeutig hervor, dass ausschließlich beide „pseudo“-homoleptischen Rauten gebildet werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass die chemischen Verschiebungen des „pseudo“-heteroleptischen Komplexes im 1H -NMR zufällig isochron zu denen der „pseudo“-homoleptischen Signale sind, ist relativ gering. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten „pseudo“-heteroleptischer Komplexe wäre, dass sich während des ESI-Prozesses, trotz der sehr sanft eingestellten Messparameter, höherkernige (z.B.: Signal bei $m/z = 1498.30$ $[L_4Pd_4(dppp)_4(OTf)_5]^{3+}$) Aggregate bilden, zerfallen und spontan reorganisieren. Bei der Reorganisation findet jedoch kein

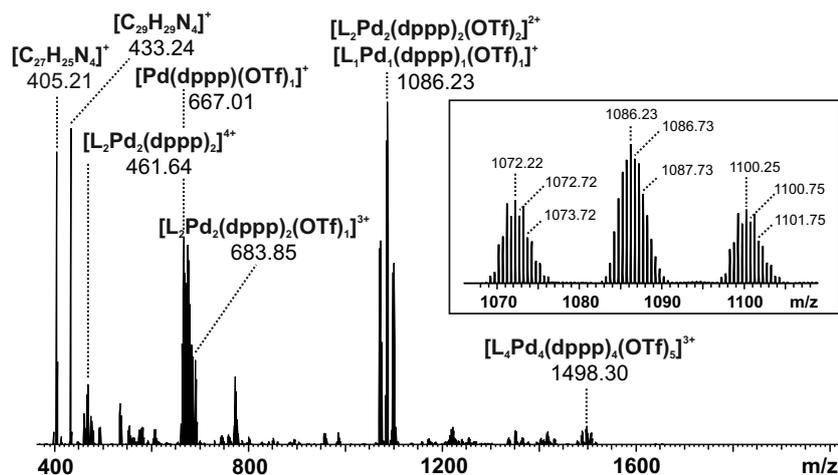


Abbildung 4.17: ESI-Massenspektrum (positiv) von einer 1:1:2-Mischung von (S,S)-**26** + (S,S)-**29** + $[Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$ in Aceton ($c = 10^{-7}$ M). Zur besseren Übersicht wurden beide Liganden (S,S)-**26** und (S,S)-**29** mit L abgekürzt; Detailausschnitt von $[L_2Pd_2(dppp)_2(OTf)_2]^{2+}$.

Selbstsortierungsprozess statt, da die Energiedifferenz zwischen „pseudo“-homo- und „pseudo“-heteroleptischen Aggregat gegenüber dem energiereichen ESI-Prozess überkompensiert wird. Die Bildung aller drei 2:2-Aggregate ist dann gleich wahrscheinlich.

Am Ende des Kapitels soll noch einmal ein kurzer Überblick über die Ergebnisse gegeben werden: Vorarbeiten von *Kiehne*, *Gütz* und *Meyer-Eppler* haben gezeigt, dass das Selbstsortierungsverhalten im Selbstorganisationsprozess zu supramolekularen Aggregaten nicht immer trivial ist. Die Unterscheidung zwischen *narcissistic self-sorting* und *social self-sorting*, wenn eine racemische Mischung des Liganden eingesetzt wird, kann nicht immer einwandfrei mittels NMR-Studien aufgeklärt werden. Demnach sollte eine zweite Charakterisierungsmethode etabliert werden: das Massenspektroskopie. Für die *Tröger'sche* Base bietet sich das „pseudo“-Enantiomerenpaar der Methyl-, bzw. Ethyl-*Tröger'schen* Base an. Anhand dieses Modellsystems sollten die Ergebnisse von *Kiehne* untermauert werden: Der Einsatz von (*rac*)-**26** bildet ausschließlich heterochirale 2:2-Aggregate.

Zunächst wurde überprüft, ob der mit dem Ethylrest gelabelte Ligand **29** ein ähnliches Komplexbildungsverhalten bei der Umsetzung mit der Palladiumecke aufweist wie der von *Kiehne* synthetisierte Ligand **26**. Sowohl die NMR- als auch die MS-Untersuchungen bestätigten ein vergleichbares Aggregationsverhalten. Im Zuge der Arbeiten konnte ein vermessbarer Einkristall aus der racemischen Komplexmischung erhalten werden (Abb.: 4.8). Überraschenderweise kristallisieren im Festkörper die homochiralen 2:2-Komplexe aus und bilden durch eine alternierende Stapelfolge eine dichtgepackte Anordnung, in der starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den

Komplexen und den Lösungsmittelmolekülen möglich sind. Der chirale Selbstsortierungsprozess bei der Umsetzung von (*rac*)-**29** mit der (*cis*)-geschützten Palladiumecke scheint hochsensibel und aggregatzustandsabhängig zu sein: In relativ verdünnter Lösung werden über ein *social self-sorting* ausschließlich die heterochiralen und im Festkörper über ein *narcissistic self-sorting* ausschließlich die homochiralen Aggregate gebildet.

Anschließend folgten die eigentlichen Labelexperimente. Erste NMR-Versuche der 1:1:2-Mischung von (+)-(*S,S*)-**26**, (-)-(*R,R*)-**29** und $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ in Lösung haben gezeigt, dass alle drei möglichen „*pseudo*“-stereoisomeren 2:2-Komplexe gebildet werden, jedoch eine Präferenz für die homochiralen Aggregate vorliegt. Über die Kristallstrukturen beider Liganden wurde belegt, dass die Ethylgruppe einen Einfluss auf die Rückgratgeometrie der *Tröger'schen* Base und damit auf den Diederwinkel ausübt (Abb.: 4.13). Demzufolge kann das Zusammenbringen der Liganden **26** und **29** zu dem „*pseudo*“-racemischen 2:2-Komplex, geometrisch gesehen, ungünstig erscheinen. Die anschließenden MS-Experimente bestätigten alle zuvor gemachten Beobachtungen.

Um ein tiefergreifendes Verständnis des Selbstsortierungsverhaltens zu entwickeln, wurden weiterführende Komplexierungsexperimente mit den gleichkonfigurierten Liganden (*S,S*)-**26** und (*S,S*)-**29** durchgeführt. Die Umsetzung beider Liganden mit der Palladiumecke in Lösung ergab über einen *narcissistic self-sorting*-Prozess ausschließlich die „*pseudo*“-homoleptischen 2:2-Komplexe. Folglich führt die geometrische Diskrepanz zwischen den gleichkonfigurierten Liganden **26** und **29** dazu, dass der „*pseudo*“-heteroleptische Komplex nicht gebildet wird. In den anschließenden MS-Experimenten beobachteten wir jedoch eine statistischen Verteilung von allen drei Aggregaten. Dass in der Masse nun auch der „*pseudo*“-heteroleptische Komplex detektiert wurde, kann, muss aber nicht, auf den Zerfall höherkerniger Aggregate zurückgeführt werden.

Schlussendlich deuten leider alle Ergebnisse darauf hin, dass das vorgeschlagene Label-System basierend auf der Methyl-/bzw. Ethyl *Tröger'schen* Base in unserem Fall nur von eingeschränktem Nutzen ist. Offensichtlich beeinflusst die Ethyl-*Tröger'sche* Base aufgrund ihres leicht veränderten Diederwinkels das Selbstsortierungsverhalten im Selbstorganisationsprozess unter Umsetzung mit der (*cis*)-geschützten Palladiumecke. Somit wird Punkt drei der anfangs vorgestellten Kriterienliste der „*pseudo*“-Enantiomere nicht erfüllt. Außerdem hat das MS-Experiment der gleichkonfigurierten Liganden gezeigt, dass die gebildeten Komplexe unter den gegebenen massenspektrometri-

schen Bedingungen nicht stabil sind und zerfallen (Punkt vier der Kriterienliste). Damit werden sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen zu dem Selbstsortierungsprozess erschwert. Dies zeigt aber nochmals sehr ausdrücklich, wie kleinste Einflüsse zu drastischen Änderungen des Selbstorganisationsverhaltens führen. Auf der anderen Seite eröffnet sich uns über die gewonnenen Erkenntnisse eine ganz neue Möglichkeit den Selbstsortierungsprozess zu manipulieren: Bisher wurde der Diederwinkel über die verschiedenen Substitutionsmuster der *Tröger'schen* Base eingestellt und somit die Winkelabhängigkeit des Selbstsortierungsprozesses untersucht (s. Kap. 1.2). Neben dieser offensichtlichen geometrischen Einstellung können wir nun auch den Diederwinkel durch den sterischen Einfluss der Ethylgruppe steuern, wie der Vergleich der beiden Kristallstrukturen der jeweils homochiralen 2:2-Aggregate der Liganden **26** und **29** sehr deutlich darlegt (Abb.: 4.16). Schlussendlich bedarf dieses noch am Anfang stehende und hochinteressante Projekt weiterer intensiver Untersuchungen.

4.2 Untersuchung mittels Deutero-Massenlabel

Wie in den beiden vorausgehenden Teilkapiteln gesehen, war die Wahl des „*pseudo*“-Enantiomerenpaares (Methyl- und Ethyl-*Tröger'sche* Base, Abb.: 4.3) nicht geeignet, um den Selbstsortierungsprozess mittels massenspektrometrischen Untersuchungen charakterisieren zu können. Obwohl dadurch weiterführende und höchst interessante Fragestellungen über den Selbstorganisationsprozess der Ethyl-*Tröger'schen* Base entstehen, bedarf es trotzdem eines alternativen Massenlabels. Um nicht wieder unerwartete geometrische oder sterische Effekte durch das Einführen verschiedener Reste am Liganden-Rückgrat hervorzurufen, fiel die Wahl auf die Isotopenmarkierung. Eine kurze Recherche zeigte, dass das für den synthetischen Aufbau des Grundgerüsts der *Tröger'schen* Base benötigte Formaldehyd in deuterierter Form kostengünstig zu erwerben ist. *Henschke* sollte während ihrer Praktikumszeit zur Bachelorarbeit zeigen, dass die Isotopenmarkierung der *Tröger'schen* Base eine praktikable Alternative zu den zuvor dargestellten „*pseudo*“-Enantiomeren darstellt.^[93]

In Abbildung 4.18 sind die beiden Zielliganden (*R,R*)-**26** und (*S,S*)-**32** gezeigt. Beide Liganden wurden entsprechend der schon bekannten Literaturvorschriften von *Wärnmark* und *Kiehne*

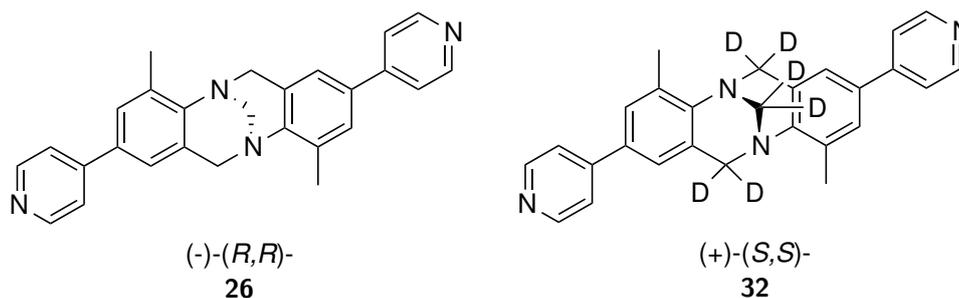


Abbildung 4.18: Enantiomerenreine Zielstrukturen: nicht markierter Ligand $(-)-(R,R)$ -**26** (links) und deuterierter Ligand $(+)-(S,S)$ -**32** (rechts).

hergestellt.^[19, 44] Das Zielmolekül (S,S) -**32** wurde über Kondensation von 4-Brom-2-methylanilin mit Trifluoressigsäure und deuteriertem *para*-Formaldehyd und anschließender *Suzuki*-Kupplung in einer soliden Gesamtausbeute von 30 % isoliert (Abb.: 4.19). Der Ausbeuteverlust kann darauf zurückgeführt werden, dass die Endstufe zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt werden musste, um das Nebenprodukt 4,4'-Bipyridin vollständig abzutrennen.

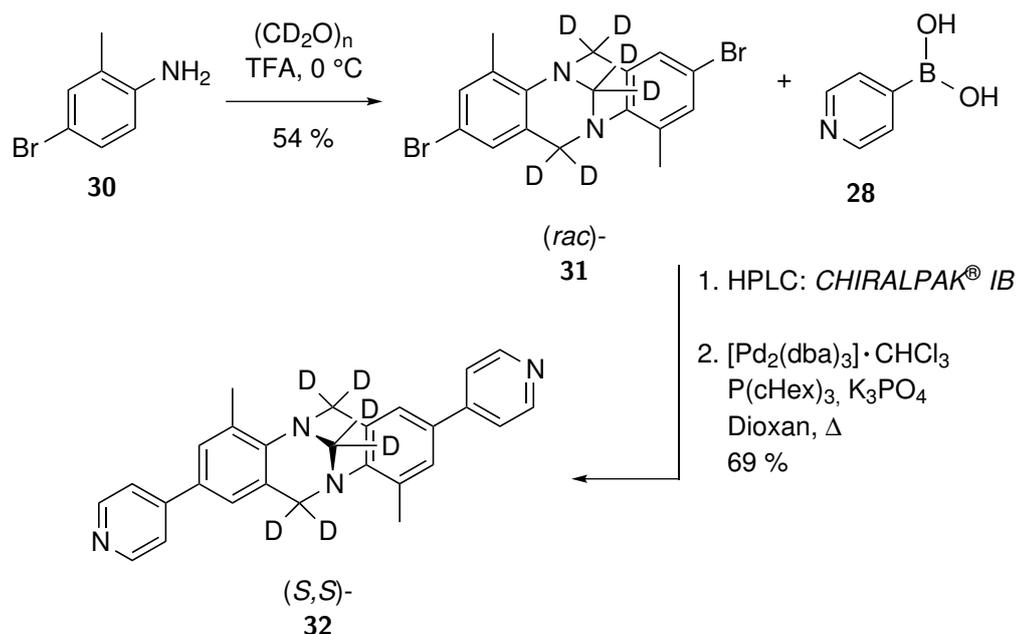


Abbildung 4.19: Darstellung des deuterierten Liganden (S,S) -**32**.

Um auch hier den enantiomerenreinen Liganden zu erhalten, musste zuvor der dibromierte Vorläufer **31** mittels HPLC an chiralen stationären Phasen in seine Enantiomere getrennt werden. Leider konnten die schon literaturbekannten Trennparameter für das nicht-isotopenmarkierte Analogon von **31** (CSP: *Whelk-O1*) nicht übernommen werden,^[65] da unter diesen Bedingungen lediglich eine vage Antrennung des Racemats (rac) -**31** im analytischen Chromatogramm zu sehen war. Die erfolgreiche Enantiomerentrennung konnte jedoch über einen Säulenwechsel zu der CSP *CHI-*

RALPAK[®] *IB* realisiert werden und wurde freundlicherweise von Herrn *Schneider* durchgeführt. Das analytische Chromatogramm ist in Abbildung 4.20 dargestellt.

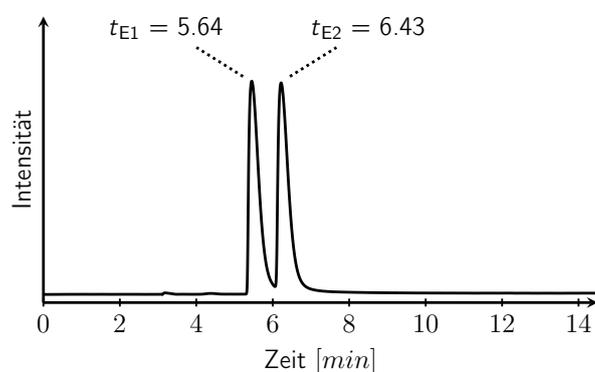


Abbildung 4.20: Analytisches Chromatogramm der Trennung von (*rac*)-**32** an der CSP *CHIRALPAK*[®] *IB*; Eluent: *n*-Hexan:Chloroform (80/20); Flussrate: 1 mL/min; $\lambda = 255$ nm; $\alpha = 1.32$; $R = 1.33$.

Als Lösungsmittelgemisch wurde *n*-Hexan und Chloroform (80/20) verwendet. Das *Upscaling* auf den präparativen Maßstab konnte nur unter Verwendung des Recyclingmodus erfolgen. Nach dem vierten Recyclingzyklus wurden beide Enantiomere mit einem *ee*-Wert ≥ 98 % erhalten.

Sowohl die nahezu identischen Werte der spezifischen Drehwerte als auch die zueinander spiegelbildlichen CD-Spektren (Abb.: 4.22 links) sprechen für eine sehr gute Racematspaltung an der HPLC mittels chiralen stationären Phasen. Vergleicht man die Drehwerte von **31** mit seinem nicht-deuterierten und in vorherigen Arbeiten vollständig charakterisierten Analogon **33** (Abb.: 4.21 rechts), so zeigt sich, dass der Einfluss des schwereren Isotops des Wasserstoffatoms verhältnismäßig gering ausfällt.

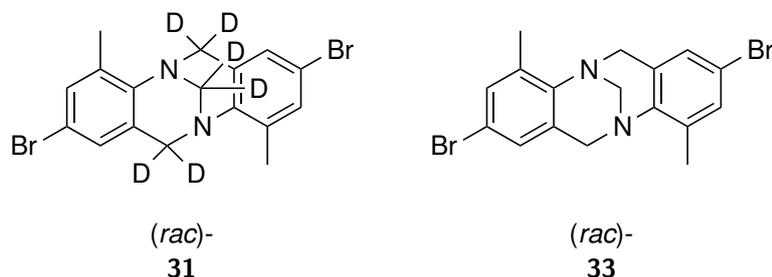


Abbildung 4.21: Strukturformeln der dibromierten Vorstufen: deuterierte Vorstufe **31** (links) und unmarkierte Vorstufe **33** (rechts).

Auch der Vergleich der CD-Spektren zeigt, dass diese nahezu identisch sind (Abb.: 4.22 rechts). Schlussfolgernd kann unter der berechtigten Annahme, dass der elektronische und sterische Einfluss des Deuteriums vernachlässigbar klein ist, die Bestimmung der absoluten Konfiguration der

$$\begin{aligned}
 (\text{E1})\text{-31: } & [\alpha_D^{20.0}] = -211.4 \quad (c = 0.2 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2) \\
 (\text{E2})\text{-31: } & [\alpha_D^{20.0}] = +212.1 \quad (c = 0.2 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2) \\
 (\text{R,R})\text{-33: } & [\alpha_D^{20.0}] = -203.1 \quad (c = 0.2 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2) \\
 (\text{S,S})\text{-33: } & [\alpha_D^{20.0}] = +192.5 \quad (c = 0.2 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)
 \end{aligned}$$

beiden Enantiomere von **31** über den Vergleich der spezifischen Drehwerte und der CD-Spektren mit dem nicht deuterierten Analogon **33** erfolgen. Somit kann (–)-(E1)-**31** die (R,R)- und (+)-(E2)-**31** die (S,S)-Konfiguration zugeordnet werden. Erfreulicherweise konnte *Henschke* am Ende der Arbeiten von beiden Enantiomeren der Verbindung **31** vermessbare Einkristalle züchten, welche die jeweils zuvor zugewiesene absolute Konfiguration bestätigten. Da keine Änderung der Konfiguration in der folgenden *Suzuki*-Kupplung zum Zielliganden zu erwarten ist, folgt unter Einsatz von (S,S)-**31**, dass auch **32** (S,S)-konfiguriert ist.

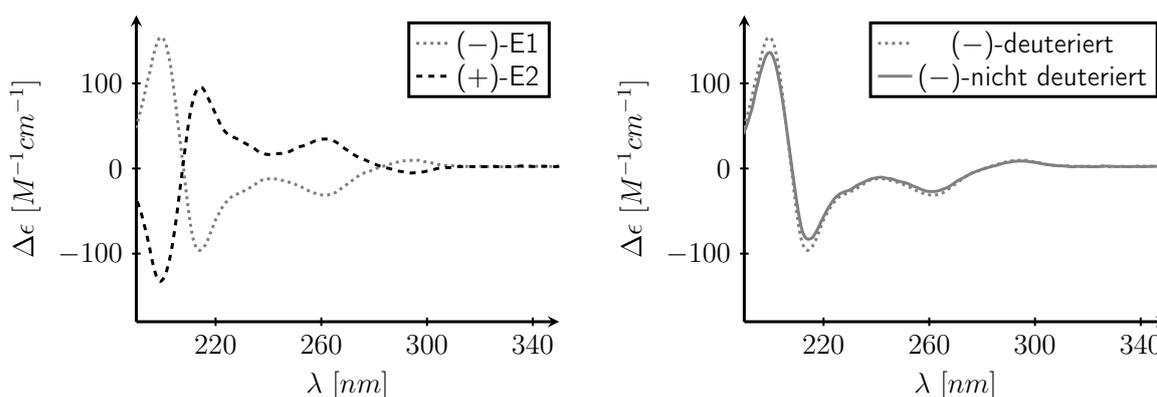


Abbildung 4.22: links: CD-Spektren beider Enantiomere von **31** ($c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M) in Acetonitril: E1 in grau und E2 in schwarz; rechts: Vergleich der CD-Spektren von (–)-**31** (deuteriert) mit (–)-**31** (nicht deuteriert) ($c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M in Acetonitril).

Aufgrund des zeitlich festgelegten Rahmens der Bachelorarbeit wurde nur je ein Enantiomer der Zielliganden, (R,R)-**26** und (S,S)-**32**, hergestellt. Im folgenden wurden die Liganden mittels chiroptischen Methoden charakterisiert. Die CD-Spektren weisen wieder annähernd zueinander perfekt spiegelbildliche Kurven auf (Abb.: 4.23). Bei den spezifischen Drehwerten von (R,R)-**26** und (S,S)-**32** scheint es dennoch einen merklichen Unterschied zu geben.

$$\begin{aligned}
 (\text{S,S})\text{-32: } & [\alpha_D^{20.0}] = +582.2 \quad (c = 0.2 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2) \\
 (\text{R,R})\text{-26: } & [\alpha_D^{20.0}] = -483.3 \quad (c = 0.2 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)
 \end{aligned}$$

Im Anschluss an die Synthese und Charakterisierung wurde das Komplexierungsverhalten der Zielliganden untersucht. Für den „gemischten“ Komplex (Abb.: 4.24 c)) wurden die Liganden

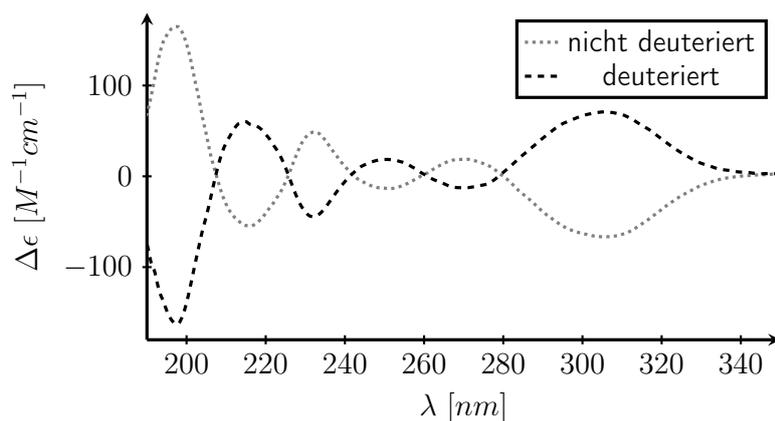


Abbildung 4.23: CD-Spektren der einzelnen Enantiomere von (S,S) -**32** (deuteriert, schwarz) und (R,R) -**26** (nicht deuteriert, grau) in Acetonitril ($c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M).

(S,S) -**32** und (R,R) -**26**, sowie die Palladiumecke $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ separat voneinander in einem Lösungsmittelgemisch aus deuteriertem Dichlormethan und Acetonitril (1:1) gelöst. Nachdem die Ligandenlösungen in äquimolaren Mengen vermischt wurden, konnte anschließend die doppelte molare Menge des gelösten Palladiumsalzes dazupipettiert werden. Die fertige Komplexlösung wurde direkt im Anschluss NMR-spektroskopisch vermessen.

Abbildung 4.24 zeigt eine Übersicht der gemessenen Spektren. Teilabbildung a) und e) zeigen jeweils die Spektren der freien Liganden, sowie in Teilabbildung b) und d) die dazugehörigen homochiralen Komplexspektren. Pro Komplexmischung wird nur ein definierter Signalsatz beobachtet und auch die teilweise signifikanten Verschiebungen der aromatischen Signale lassen auf die Bildung definierter L_nPd_n -Aggregate schließen. Da jeweils die enantiomerenreinen Liganden (S,S) -**32** und (R,R) -**26** eingesetzt wurden, können nur die homochiralen Rauten gebildet werden. Im Vergleich dazu zeigt das mittlere Spektrum (c) die 1:1:2-Mischung von (S,S) -**32**, (R,R) -**26** und $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$. Auch hier wird nur ein definierter Signalsatz erhalten, der von den Verschiebungen her keinem der beiden homochiralen Komplexe zugeordnet werden kann. Ein Indiz, dass für die Bildung von heterochiralen L_nPd_n -Aggregate spricht. In Anlehnung an *Kiehnes* Ergebnisse (Abb.: 4.26 f)) ist wieder eine Signalaufspaltung der am aromatischen Ring der *Tröger'schen* Base befindlichen H-Atome (mit * gekennzeichnet) erkennbar.

Um auch hier wieder sicherzugehen, dass es sich bei den aufgespaltenen Signalen um Rotamere handelt, sind in Abbildung 4.26 die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen ^1H -NMR-Spektren der 1:1:2-Komplexlösung von (S,S) -**32**, (R,R) -**26** und $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ in Dime-

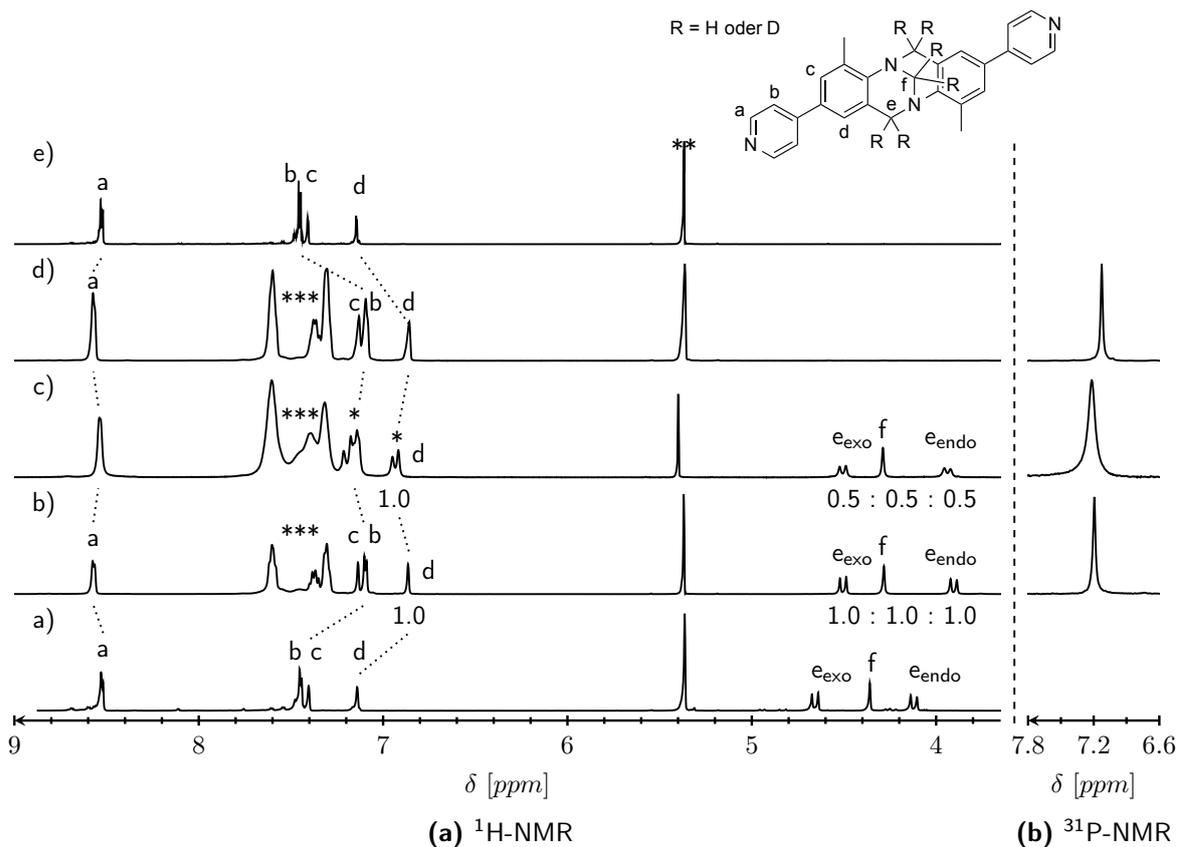


Abbildung 4.24: Ausschnitt der (a) ^1H - (500 MHz, 293 K) (links) und (b) ^{31}P -NMR-Spektren (162 MHz, 293 K) (rechts) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1) von a) freier Ligand (*R,R*)-**26**, b) 1:1-Mischung von (*R,R*)-**26** und $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$, c) 1:1:2-Mischung von (*S,S*)-**32**, (*R,R*)-**26** und $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$, d) 1:1-Mischung von (*S,S*)-**32** und $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ und e) freier Ligand (*S,S*)-**32**; die aufgespaltenen Signale sind mit *, das Lösungsmittelsignal mit ** und die (*dppp*)-Signale mit *** gekennzeichnet.

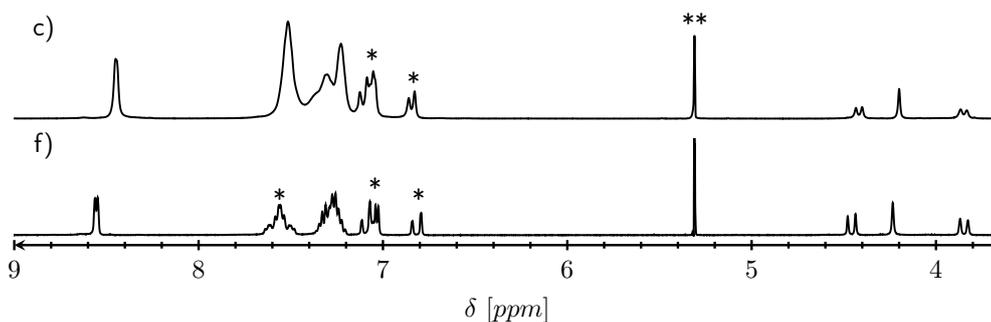


Abbildung 4.25: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren in $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1) von c) 1:1:2-Mischung von (*S,S*)-**32**, (*R,R*)-**26** und $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ (500 MHz, 293 K) und f) 1:1-Mischung von (*rac*)-**26** und $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ (400 MHz, 293 K); die aufgespaltenen Signale sind mit * und das Lösungsmittelsignal ist mit ** gekennzeichnet.

thylformamid dargestellt. In Teilabbildung a) sind bei 293 K deutlich zwei unterschiedlich scharfe Signale für zwei Rotamere bei 7.18 ppm zu erkennen. Wird die Temperatur erhöht (Teilabbildung b) mit 333 K verschmelzen die einzelnen Signale um letztendlich bei 353 K (Teilabbildung c) in

ein gemittelt breites Signal über zu gehen. Da nun sicher ist, dass das vermeintlich aufgesplattene Signal zu demselben Signalsatz gehört, können wir über die Integralverhältnisse der Signale weitere Aussagen über das Selbstsortierungsverhalten machen.

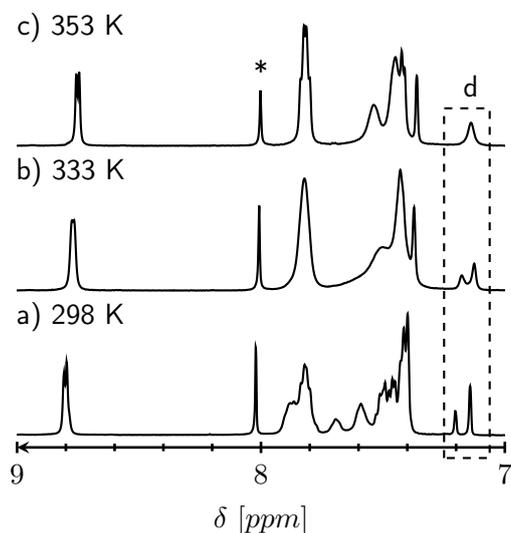


Abbildung 4.26: Ausschnitt des Tieffeldbereiches der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz) in $\text{DMF-}d_7$ von der 1:1:2-Mischung von (*S,S*)-**32**, (*R,R*)-**26** und $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ bei a) 293 K, b) 333 K und c) 353 K. Das Lösungsmittelsignal ist mit * gekennzeichnet.

Für die aus dem nicht-deuterten Liganden **26** gebildeten homochiralen Aggregate (Abb.: 4.26 b)) wird ein Integralverhältnis für die an den Methylenbrücken befindlichen H-Atomen (e und f) und dem zur Methylgruppe *para*-ständigen H-Atom (d) von 3:1 erhalten. Ein Vergleich der „gemischten“ Komplexlösung (Abb.: 4.26 c)) zeigt jedoch ein Integralverhältnis von 1.5:1. Dieses Verhältnis kann nur entstehen, sofern sich das L_nPd_n -Aggregat sowohl aus dem nicht deuterten Liganden **26** und dem deuterten Liganden **32** in einem 1:1-Verhältnis zusammengesetzt. Diese Beobachtung lässt zusätzlich auf die Bildung der heterochiralen Rauten in Lösung schließen.

Eine weitere Charakterisierungsmethode zur Untersuchung von Selbstaggregationen in Lösung stellt die 2D-DOSY-NMR-Messung (*diffusion ordered spectroscopy*) dar. Es können Informationen über die Gestalt und Größe und damit indirekt auch die Zusammensetzung der Aggregate gewonnen werden. So kann eine Aussage über die Selektivität getroffen werden, wenn eine oder mehrere Spezies im DOSY detektiert werden. Abbildungen 4.27 zeigt, dass für die „gemischte“ Komplexlösung nur Spezies mit der gleichen stöchiometrischen Zusammensetzung in Lösung vorhanden ist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

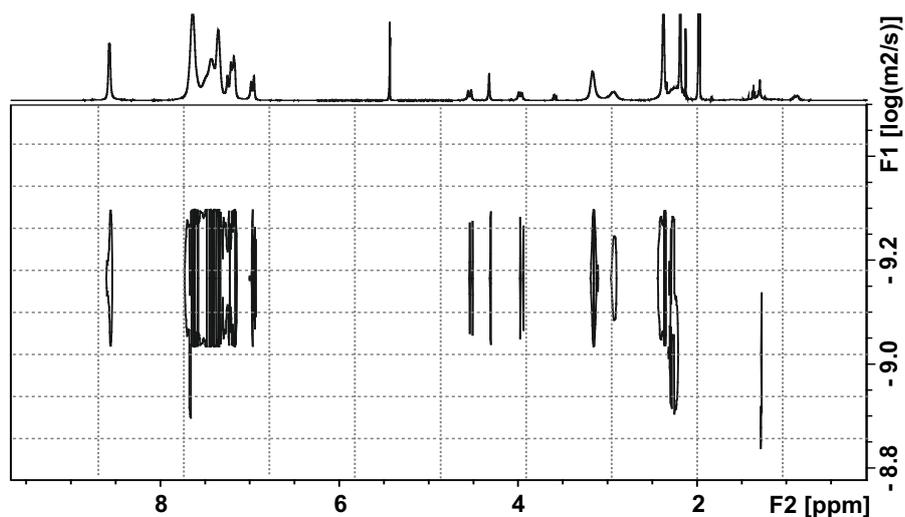


Abbildung 4.27: 2D-DOSY-NMR (500 MHz, 293 K) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1) von der 1:1:2-Mischung von (*S,S*)-**32**, (*R,R*)-**26** und $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$.

Darüber hinaus konnte der hydrodynamische Radius (R_H) des Aggregates ermittelt werden, indem die gemessenen Diffusionskoeffizienten in der *Stokes-Einstein*-Gleichung verrechnet wurden. Aufgrund der nicht-sphärischen Form des L_nPd_n -Komplexes enthält der berechnete Wert $R_H = 1.19$ nm einen zusätzlich Korrekturfaktor.^[96] Da der ermittelte Wert in der Größenordnung der schon von *Weilandt* publizierten hydrodynamischen Radien für den heteronuklearen Palladiumkomplex (vgl. $R_H = 1.03$ nm für $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{rac})-(\mathbf{26})_2](\text{OTf})_4$) liegt,^[19] ist dies ein Hinweis, dass sich bei der „gemischten“ Komplexlösung in Lösung dinukleare Rauten gebildet haben.

Um letztendlich die genaue Zusammensetzung des Komplexes zu ermitteln und die Tauglichkeit des Massensymbols zu testen, bedurfte es massenspektrometrischer Untersuchungen. Besonders geeignet ist die Methode der *Elektronenspray-Ionisation* (ESI), da diese vergleichsweise sanft ist und üblicherweise nur wenige Fragmentierungen der zu untersuchenden Spezies verursacht.^[97] Für die Untersuchung wurde die NMR-Probe des gemischten Komplexes verwendet und mit Acetonitril auf eine Endkonzentration von 10^{-6} M verdünnt. Das resultierende Massenspektrum ist in Abbildung 4.28 dargestellt: Drei Signale mit der Zusammensetzung $[\text{L}_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{OTf})_x]^{(4-x)+}$ mit unterschiedlicher Anzahl an Gegenionen ($x = 0$ bis 2) bestätigen die Bildung der 2:2-Aggregate. Dennoch stammt das intensivste Signal bei $m/z = 279.54$ von der freien Palladiumecke mit einem koordinierenden Lösungsmittelmolekül. Daraus folgt, dass die zweikernigen Komplexe in Lösung stabil sind, jedoch unter massenspektrometrischen Bedingungen, trotz der sehr sanften ESI-Methode, eine hohe Fragmentierungstendenz aufweisen.

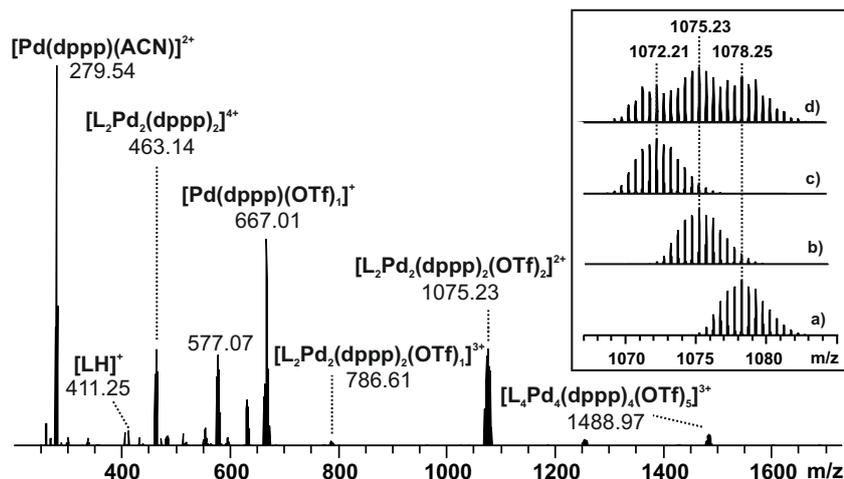


Abbildung 4.28: ESI-Massenspektrum (positiv) der 1:1:2-Mischung von (S,S) -**32**, (R,R) -**26** + $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ in Acetonitril ($c = 10^{-6}$ M). Zur besseren Übersicht wurden beide Liganden (S,S) -**32** und (R,R) -**26** mit L abgekürzt; Detailausschnitt von $[\text{L}_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{OTf})_2]^{2+}$: berechnetes Isotopenmuster von a) $[(\mathbf{26})_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{OTf})_2]^{2+}$, b) $[(\mathbf{26})(\mathbf{32})\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{OTf})_2]^{2+}$, c) $[(\mathbf{32})_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{OTf})_2]^{2+}$ und d) experimentelles Spektrum.

Eine genauere Betrachtung des Signales $m/z = 1075.23$ $[\text{L}_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{OTf})_2]^{2+}$ sollte weitere Hinweise über die Selektivität des Selbstsortierungsprozesses geben. Nach den NMR-spektroskopisch gewonnenen Ergebnissen wäre nur ein Signal für den heterochiralen Komplex zu erwarten. Dennoch weist das im Detailausschnitt d) gezeigte Spektrum eine Überlagerung der Isotopenmuster aller drei möglichen „pseudo“-diastereomeren Komplexe auf (Teilabb. a) bis c): berechnete Isotopenmuster). Zudem enthält das gemessene Isotopenmuster auch das einfach geladene Fragment mit der Zusammensetzung $[\text{LPd}(\text{dppp})(\text{OTf})]^+$. Somit wird eine quantitative Aussage über den Vergleich der Intensitätenverteilung der Isotopenmuster erschwert und damit auch der Rückschluss auf die Bildungspräferenz der einzelnen Spezies. Dennoch stellt sich die Frage, wie die homochiralen Aggregate aus einer Lösung, die eigentlich ausschließlich heterochirale Komplexe enthalten sollte, entstehen können. Einerseits wissen wir, dass die Liganden nicht zu 100 % enantiomerenrein gewonnen wurden, sodass dadurch die Bildung homochiraler Rauten prinzipiell möglich wäre, jedoch sprechen wir hier von einer Wahrscheinlichkeit < 1 %. Eine weitere Erklärung gibt möglicherweise wieder der ESI-Prozess. Die vergleichsweise hohe Tendenz der Aggregate zur Fragmentierung könnte die Reorganisation begünstigen. Außerdem entsprechen die Bedingungen des ESI-Experimentes zwar so nah wie möglich dem NMR-spektroskopischen Experiment, aber sie sind eben hinsichtlich der Konzentration oder Lösungsmittelzusammensetzung nicht identisch.

Alle oben beschriebenen NMR-spektroskopischen Ergebnisse zur Untersuchung des Selbstorganisations- und damit auch des Selbstsortierungsverhaltens der 1:1:2-Mischung von (*S,S*)-**32**, (*R,R*)-**26** und $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ bestätigen die schon von *Kiehne* im Jahr 2010 publizierten Beobachtungen.^[19] Leider wurde bei den massenspektrometrischen Untersuchungen festgestellt, dass der gebildete dinukleare Komplex trotz der sanft eingestellten Messparameter während des Ionisationsprozesses fragmentiert. Unter Reorganisation der Fragmente werden sowohl die homochiralen als auch die heterochiralen Rauten gebildet. Damit werden qualitative ebenso wie quantitative Aussagen zu dem Selbstsortierungsprozess erschwert. Dies macht letztlich den Vergleich der NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Ergebnisse unmöglich. So muss an dieser Stelle konstatiert werden, dass zumindest für die *Tröger'sche* Base mit diesem Substitutionsmuster und Ligandensystem die massenspektrometrischen Untersuchungen aufgrund der Labilität der gebildeten Komplexe keine günstige Methode ist, die Selbstsortierung zu untersuchen. Nichtsdestotrotz gelang es *Henschke* während ihrer Bachelorarbeit das Deuterium-Massenlabel erfolgreich in die Syntheseroute der *Tröger'schen* Base einzuführen und belegte damit die Praktikabilität und einfache Handhabung dieses Massenlabels. Darüberhinaus konnte erstmals gezeigt werden, dass eine Enantiomerentrennung des dibromierten Vorläufermoleküls (*rac*)-**31** an der HPLC sowohl im analytischen als auch präparativen Maßstab möglich ist.

5 Synthese und Charakterisierung mehrkerniger metallosupramolekularer Komplexe

Bis zu diesem Punkt der Arbeit wurde ausführlich das „Phänomen“ der Selbstorganisation durch den Einsatz chiraler Liganden mit der (*cis*)-geschützten *Stang*-Ecke diskutiert. Wie in der Einleitung schon erläutert wurde, findet hier der *molecular library*-Ansatz Anwendung. Das bedeutet, über die vordefinierten Koordinationswinkel von nicht-chelatisierenden bidentaten Liganden und dem (*cis*)-geschützten Metallzentrum wird bei einem vollständig ablaufenden Selbstorganisationsprozess idealerweise selektiv die kleinste metallosupramolekulare Einheit mit einer 2:2-Zusammensetzung gebildet. Wie in den vorausgehenden Kapiteln gezeigt wurde, kann sich die Untersuchung solcher Prozesse, vor allem wenn eine chirale Selbstsortierung stattfindet, als äußerst herausfordernd gestalten. Und hier wird lediglich ein „Vier-Teilchen-Problem“ betrachtet.

Geht man nun einen Schritt weiter und möchte die Koordinationssphäre erweitern, kann das über den Austausch der *Stang*-Ecke durch nicht geschützte und damit tetravalente Palladium(II)kationen realisiert werden. Die Umsetzung von gewinkelten Liganden mit quadratisch-planar koordinierenden Palladium(II)kationen führt zu größeren Komplexstrukturen der Zusammensetzung $L_{2n}Pd_n$ ($n \geq 2$). Insbesondere die Arbeitsgruppe um *Fujita* hat zu diesem Gebiet viele interessante Ergebnisse beigetragen.^[49–52] Neben der starken Winkelabhängigkeit des Liganden sowie der Bedeutung der gewählten Gegenionen soll hier ein Beispiel von *Fujita* angeführt werden, in dem das eingesetzte Lösungsmittel Einfluss auf die Komplexbildung besitzt (Abb.: 5.1). Der gezeigte Bispyridyl-Ligand, welcher über Ethinylbrücken an das Phenylgrundgerüst verknüpft ist, bildet un-

ter Verwendung von Acetonitril in einem Selbstorganisationsprozess selektiv L_6Pd_3 -Aggregate aus. Wird hingegen Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel verwendet, werden L_8Pd_4 -Komplexe erhalten.

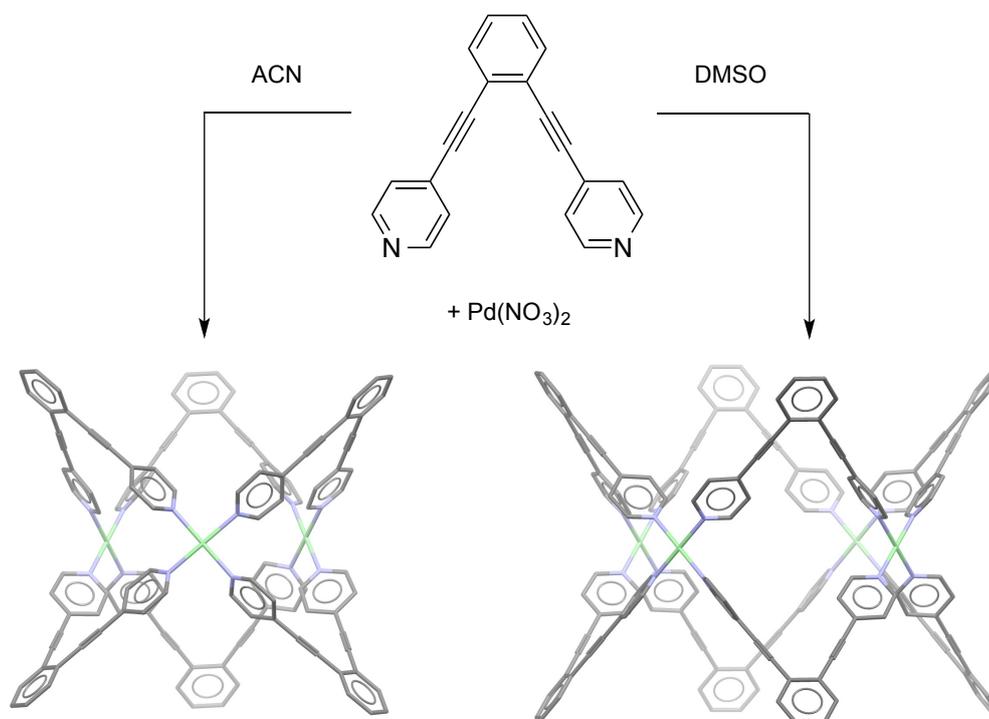


Abbildung 5.1: Strukturformeln der unterschiedlich gebildeten metallosupramolekularen Komplexe durch Variation des Lösungsmittels: L_6Pd_3 in Acetonitril (links) und L_8Pd_4 in Dimethylsulfoxid. Zur besseren Darstellung werden die Wasserstoffatome nicht gezeigt. C-Atom: grau, N-Atom: lila, Pd-Atom: grün.

Folgend stellte sich die Frage, ob unsere Ligandensysteme bei Umsetzung mit tetravalenten Palladium(II)kationen ebenfalls derart steuerbare Aggregate bilden. Hierzu konnte *Bogner* im Rahmen der Bachelorarbeit einige Vorarbeiten leisten.^[53] Als Ligand wurde unter anderem die 3,9-Bis(3-pyridyl)-*Tröger'sche* Base **35** verwendet. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen verwendete *Bogner* ein Lösungsmittelgemisch aus deuterierten Dichlormethan und Acetonitril (3:1). Erste NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Ergebnisse zeigten, dass in Lösung selektiv L_6Pd_3 -Aggregate gebildet werden, jedoch keine chirale Selbstsortierung bei der Umsetzung des Liganden (*rac*)-**35** mit tetravalenten Palladium(II)kationen erkennbar ist. Es galt somit die Komplexierungsbedingungen, wie z.B. Lösungsmittel, Temperatur etc., zu modifizieren und zusätzlich Komplexierungsversuche mit den enantiomerenreinen Liganden von **35** durchzuführen.

5.1 Synthese enantiomerenreiner Bispyridinliganden

Für die enantiomerenreine Gewinnung des Liganden **35** musste zuerst der dibromierte Vorläufer **34** an der CSP *Whelk-O1* getrennt werden. In unserem Arbeitskreis konnte sowohl die analytische als auch semipräparative Trennung der Enantiomere mit anschließender Bestimmung der absoluten Konfiguration von *Kiehne* und *Benkhäuser* erfolgreich durchgeführt werden.^[64, 98]

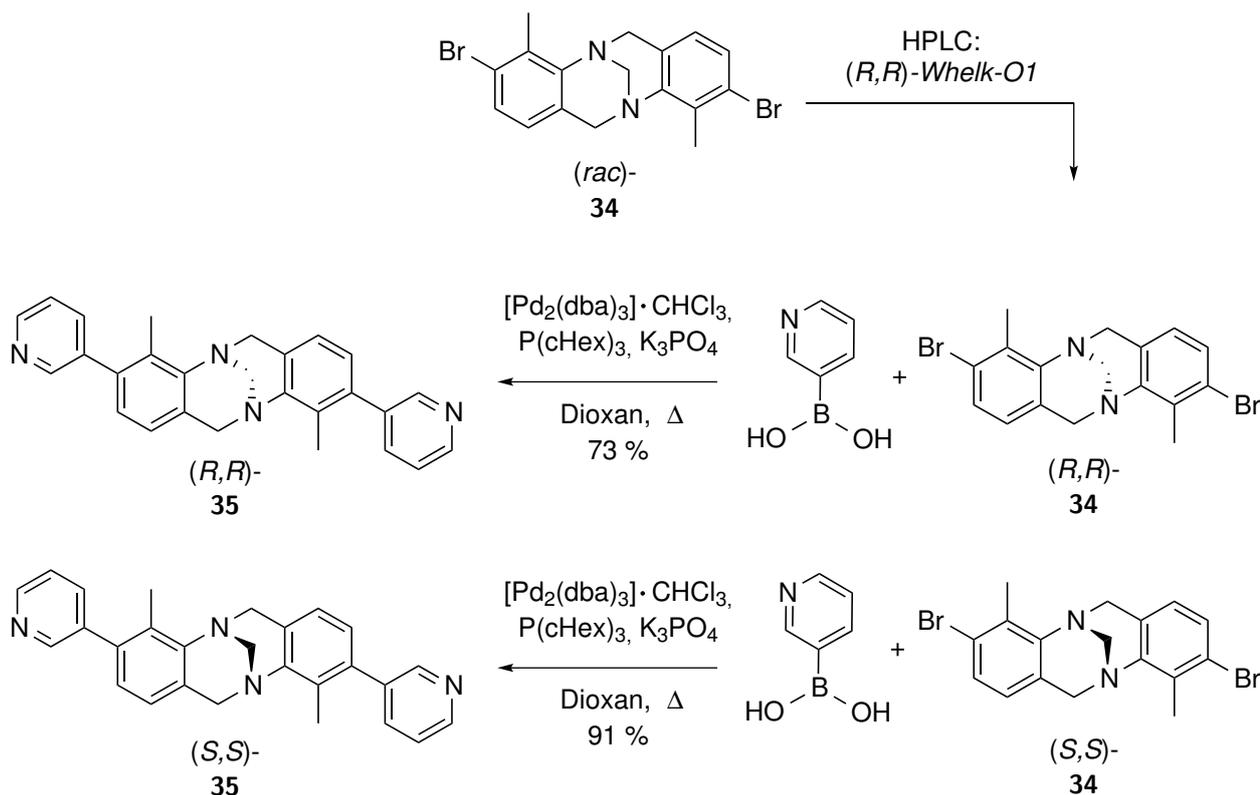


Abbildung 5.2: Darstellung der enantiomerenreinen Liganden **35**.

Das *Upscaling* auf den präparativen Maßstab an der *Whelk-O1*-Phase war problemlos und so konnten pro Lauf 50 mg von (*rac*)-**34** innerhalb von 20 Minuten basisliniengetrennt werden. Als Laufmittelgemisch wurden *n*-Hexan und Dichlormethan im Volumenverhältnis von 85:15 verwendet und die Flussrate der Trennung betrug 15 mL/min. Nachdem eine ausreichende Menge des racemischen Bausteines von **34** mittels HPLC an der chiralen stationären Phase getrennt wurde, konnten die enantiomerenreinen Liganden über eine *Suzuki*-Kupplung in sehr guten Ausbeuten (91 % für (*S,S*)-**35** und 73 % für (*R,R*)-**35**, Lit.: 29 % für (*rac*)-**35**) erhalten werden (Abb.: 5.2).^[53] Anschließende chiroptische Messungen zeugen von einer sehr guten Enantiomertrennung.

$$(S,S)\text{-35: } [\alpha_D^{20.0}] = -285.7 \quad (c = 0.3 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)$$

$$(R,R)\text{-35: } [\alpha_D^{20.0}] = +299.6 \quad (c = 0.3 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)$$

Beim Vergleich der gemessenen spezifischen Drehwerte der beiden Liganden von **35** mit denen des Vorläufermoleküls **34** ($(S,S)\text{-34} = -210.7$ und $(S,S)\text{-34} = +214.8$, $c = 0.3 \text{ g/100 mL}$ in Dichlormethan) zeigt sich, dass die Einführung der Pyridyleinheiten einen Einfluss auf den spezifischen Drehwert hat.^[64] Darüber hinaus weisen die CD-Spektren der einzelnen Enantiomere eine nahezu spiegelbildliche Anordnung auf.

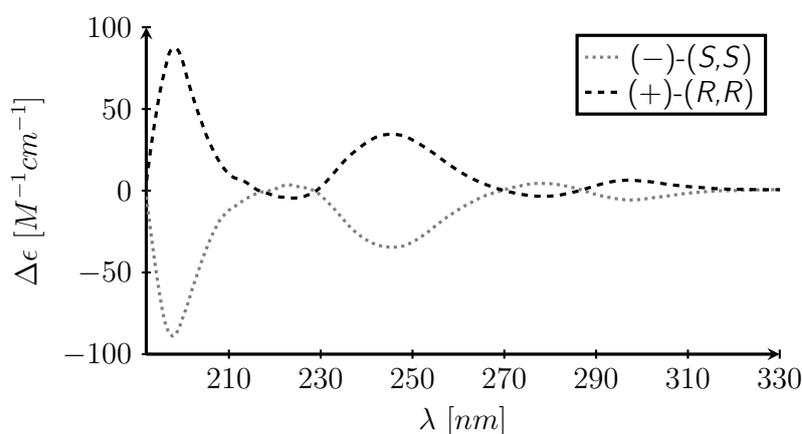


Abbildung 5.3: CD-Spektren beider Liganden von **35** ($c = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) in Acetonitril: (+)-(R,R) in schwarz und (-)-(S,S) in grau.

5.2 Komplexierungsversuche in Acetonitril

Nachdem die HPLC-Trennung an chiralen stationären Phasen von **34** und die anschließende enantiomerenreine Synthese der Bispyridin-Liganden **35** erfolgreich durchgeführt wurden, galt es, das Komplexierungsverhalten mit den tetravalenten Palladium(II)kationen zu untersuchen. Des Weiteren wurde zum Vergleich auch der von *Bogner* synthetisierte racemische Baustein für die Komplexierungsversuche verwendet. Vorversuche zeigten, dass Dichlormethan nicht als Lösungsmittel geeignet ist, so dass entweder 100 % Acetonitril oder 100 % Dimethylsulfoxid verwendet wurden. Im Allgemeinen wurden die Liganden und die tetravalenten Palladium(II)kationen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 jeweils in 0.3 mL deuteriertem Acetonitril gelöst und zusammengegeben. Die Komplexlösung wurde für drei Stunden auf 60 °C erwärmt und anschließend NMR- (Abb.: 5.5) und im Falle des enantiomerenreinen Aggregates auch CD-spektroskopisch

(Abb.: 5.4) untersucht. Die, im Vergleich zu den freien, enantiomerenreinen Liganden, gezeigten CD-Spektren der enantiomerenreinen Komplexlösungen zeigen einige Veränderungen auf, die auf eine erfolgreiche Komplexierung hindeuten. Im Vergleich zu dem freien Ligand ist die viel höhere Absorption der Komplexlösung bei einer geringeren Gesamtkonzentration sowie die Bandenänderung im Bereich zwischen 220 und 280 nm auffallend. Hier zeigt der $(-)$ - (S,S) -konfigurierte Ligand um 250 nm einen stark ausgeprägten negativen *Cotton*-Effekt (Abb.: 5.4), wohingegen die entsprechende Komplexmischung zwei positive Banden um 230 und 260 nm aufweist. Die gleiche Beobachtung kann auch für den $(+)$ - (R,R) -konfigurierten Ligand und die daraus resultierende Komplexlösung gemacht werden.

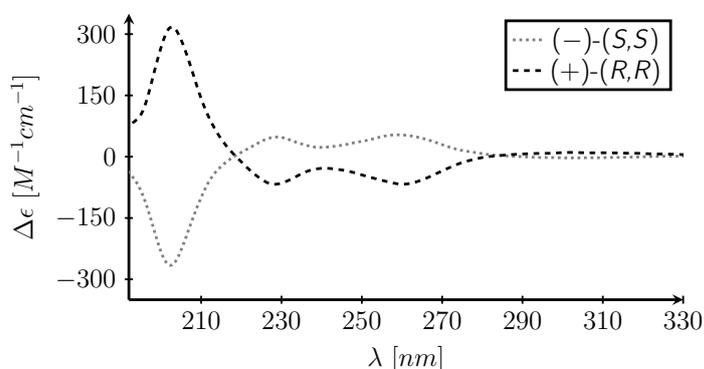


Abbildung 5.4: CD-Spektren beider Komplexlösungen ($c = 6.2 \cdot 10^{-5}$ M) unter Verwendung der jeweilig enantiomerenreinen Liganden von **35** in Acetonitril: $(+)$ - (R,R) in schwarz und $(-)$ - (S,S) in grau.

In Abbildung 5.5 sind die NMR-Spektren des a) freien Liganden **35**, b) der 2:1-Mischung von (S,S) -**35** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ und c) der 2:1-Mischung von (rac) -**35** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ zu sehen. Betrachten wir zunächst das Spektrum von b). Die Umsetzung des freien Liganden **35** in enantiomerenreiner Form mit den tetravalenten Palladium(II)kationen ergibt im ^1H -NMR einen definierten Signalsatz mit den für die *ortho*-ständigen H-Atome im Pyridinrest typischen Tieffeldverschiebungen. Dieser Signalsatz enthält dieselbe Anzahl an Signalen wie der freie Ligand, so wie es bei gleichbleibender Symmetrie erwartet wird. Da weiterhin keine Signale für den freien Ligand zu sehen sind, wird davon ausgegangen, dass selektiv homochirale metallocupramolekulare Aggregate in Lösung gebildet wurden. Ganz anders erscheint das Spektrum c) von der Mischung des racemischen Liganden **35** mit den tetravalenten Palladium(II)kationen. Auch hier liegt ein vollständiger Umsatz des freien Liganden mit dem Palladiumsalz vor. Jedoch werden in diesem Fall doppelt so viele Signale für die Komplexlösung erhalten wie im Falle des enantiomerenreinen Komplexes. Die komplette Zuordnung ist durch die stark verbreiterten Signale jedoch nicht

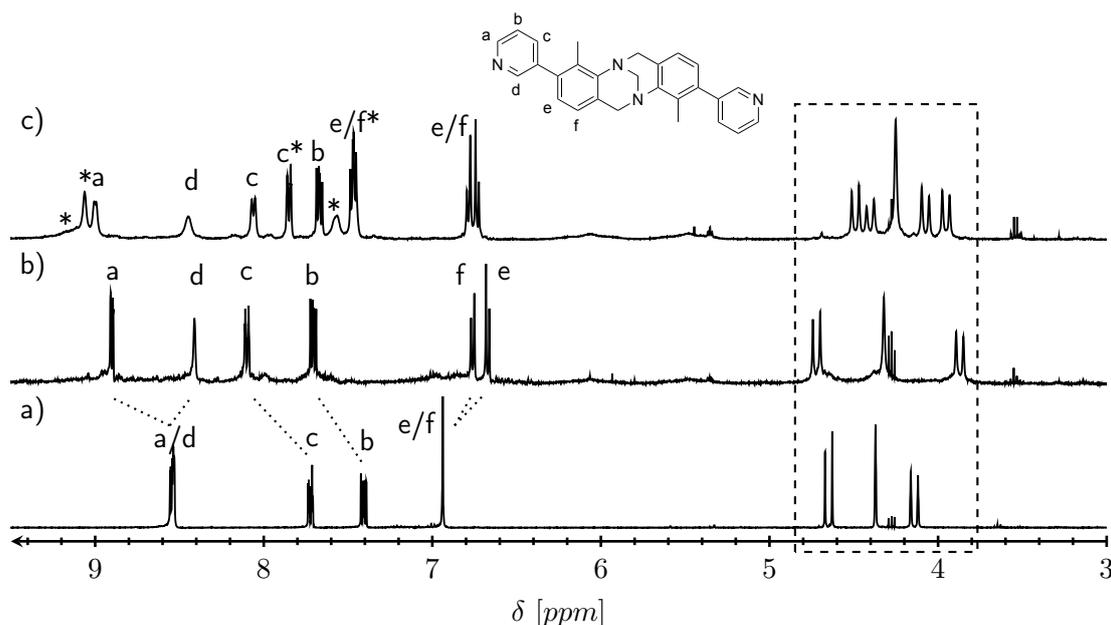


Abbildung 5.5: Ausschnitt der NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD_3CN von: a) freier Ligand **35**, b) 2:1-Mischung von (S,S) -**35** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ und c) 2:1-Mischung von (rac) -**35** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$. Die mit * gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

möglich. Die getroffenen Zuordnungen in Spektrum c) sind deshalb unter Vorbehalt zu verstehen. Jedoch liefert uns das Spektrum zwei weitere und viel wichtigere Informationen: Werden die Spektren b) und c) miteinander verglichen, so fällt auf, dass sich alle drei Signalsätze voneinander unterscheiden. Besonders gut ist der Unterschied an den Methylenbrücken des *Tröger'schen* Basen-Rückgrats (3.8 ppm bis 4.8 ppm) zu erkennen. Damit ist die Bildung des homochiralen Aggregats unter Verwendung des racemischen Liganden **35** ausgeschlossen.

Um eine Aussage über die Zusammensetzung der gebildeten metallosupramolekularen Aggregate treffen zu können, wurden anschließend massenspektrometrische Untersuchungen von *Lorenz* durchgeführt (Abb.: 5.6). Für die Komplexmischung von tetravalenten Palladium(II)kationen mit enantiomerenreinem Ligand wird eindeutig ein zweikerniges Aggregat mit vier verbrückenden Liganden erhalten (Abb.: 5.6 (a)). Dabei werden insgesamt vier Signale mit unterschiedlichen Ladungszuständen für die 4:2-Zusammensetzung $[(S,S)-(35)_4\text{Pd}_2]^{4+}(\text{BF}_4)_x^-$, mit $x = 0 - 3$, detektiert. Unter diesen Messbedingungen weisen sich das dreifach positiv geladene Aggregat bei $m/z = 639.6$ mit nur einem Tetrafluoroboratanion, sowie die vierfach positiv geladene Spezies bei $m/z = 457.7$ ohne Gegenion über ihre hohen Signalintensitäten als sehr stabile Aggregate aus. Zudem wird mit geringer Intensität ein tetranukleares Aggregat bei $m/z = 1365.3$ detektiert.

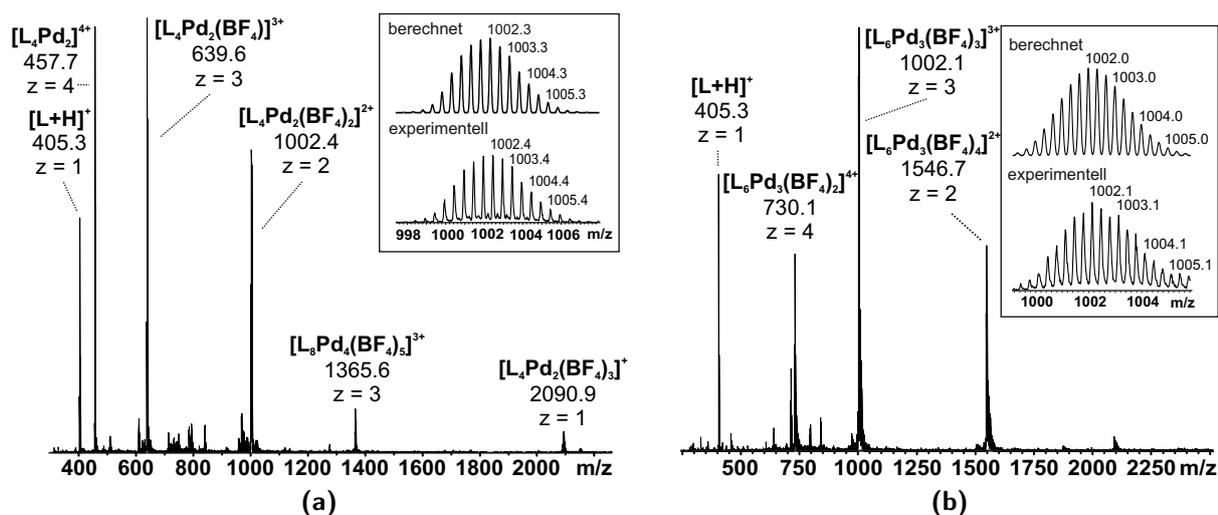


Abbildung 5.6: ESI (positiv) Massenspektren von (a) der 2:1-Mischung von (*S,S*)-**35** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ und (b) der 2:1-Mischung von (*rac*)-**35** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$. Die Lösungen wurden in Acetonitril angesetzt und mit Aceton verdünnt ($c = 10^{-6}$ M).

Wie schon zuvor mehrmals beobachtet, bilden sich während des ESI-Prozesses häufig Komplex-Addukte aus, die durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den Aggregaten und oftmals über verbrückende Anionen entstehen.^[99] Somit wird dieses Aggregat als unspezifisch betrachtet und es liegt ausschließlich die Bildung der homochiralen L_4Pd_2 -Aggregate vor. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum in Abbildung 5.6 (b) eindeutig die Bildung metallocupramolekularer Aggregate mit einer 6:3-Zusammensetzung: $[(\text{rac})-(\mathbf{35})_6\text{Pd}_3]^{6+}(\text{BF}_4)_x^-$ mit $x = 2 - 4$. Auch hier scheint das dreifach positiv geladene Aggregat bei $m/z = 1002.1$ unter den gegebenen Bedingungen sehr stabil zu sein. Für beide Massenspektren kann die selektive Bildung der L_4Pd_2 - oder L_6Pd_3 -Aggregate durch Vergleich des experimentellen mit dem berechneten Isotopenmuster bestätigt werden. Das bedeutet, sobald wir den racemischen Liganden (*rac*)-**35** in doppelter molarer Menge mit den tetravalenten Palladium(II)-kationen lösen und vermischen, erhalten wir einen trinuklearen Komplex. In diesem sind drei Pd-Zentren über sechs bidentate Liganden verbrückt. Die Literatur zeigt, dass diese Art von Steuerung des Selbstorganisationprozesses bei gleichbleibendem Lösungsmittel, lediglich über die Änderung des Koordinationswinkels der achiralen Liganden realisiert werden kann.^[51] Im Gegensatz dazu stellen wir nun ein chirales metallocupramolekulares System vor, dessen Zusammensetzung (L_4Pd_2 vs. L_6Pd_3) nicht über eine Winkeländerung, sondern bei gleichbleibendem Lösungsmittel über die Stereoinformation der eingesetzten Liganden ((*S,S*) oder (*rac*)) kontrolliert und selektiv gesteuert werden kann.

Nach den massenspektrometrischen Untersuchungen folgten 2D-DOSY-NMR Messungen. In Abbildung 5.7 sind beide Spektren für die Komplexmischungen von (*S,S*)-**35** + [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (a) und von (*rac*)-**35** + [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (b) gezeigt.

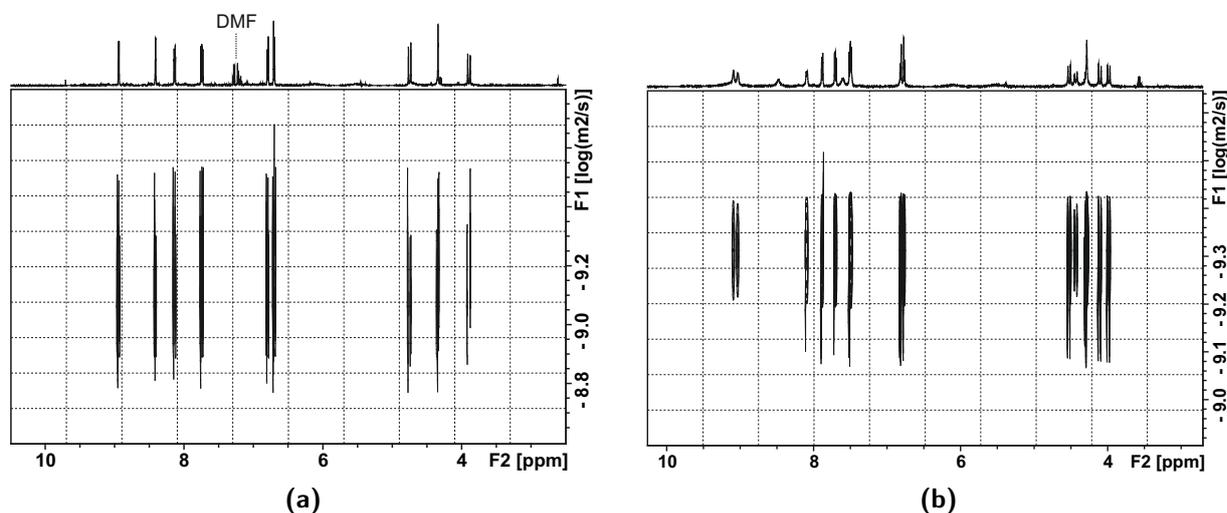


Abbildung 5.7: 2D-DOSY-NMR (500 MHz, CD₃CN, RT) von a) der 2:1-Mischung von (*S,S*)-**35** + [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ und b) der 2:1-Mischung von (*rac*)-**35** + [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂.

In beiden Fällen wird nur jeweils eine Spezies mit definierter Größe beobachtet. Ein weiterer Beweis, dass es sich bei dem Signal $m/z = 1365.3$ für das tetranukleare Aggregat in Abbildung 5.6 (a) um ein unspezifisches Aggregat handelt. Über die ermittelten Diffusionskonstanten werden die hydrodynamischen Radien R_H der Aggregate mittels *Stokes-Einstein*-Gleichung erhalten:

$$R_H \text{ für } [\text{Pd}_2(\text{S,S})-(\mathbf{35})_4](\text{BF}_4)_4 = 7.24 \text{ \AA}$$

$$R_H \text{ für } [\text{Pd}_3(\text{rac})-(\mathbf{35})_6](\text{BF}_4)_6 = 8.03 \text{ \AA}$$

Anhand der berechneten hydrodynamischen Radien wird deutlich, dass die Methode des DOSY-NMRs sehr sensitiv, auch gegenüber geringen Größenunterschieden (hier $< 1 \text{ \AA}$) von metallocupramolekularen Aggregaten, ist. Um weitere Aussagen über den hydrodynamischen Radius treffen zu können, wurden computergestützte Rechnungen mittels der Software *Spartan* angefertigt. Ausgehend von den MS-Ergebnissen wurden die *PM6*-minimierten Strukturen des L₄Pd₂ sowie des L₆Pd₃-Komplexes berechnet. Das strukturoptimierte homochirale L₄Pd₂-Aggregat wird in Abbildung 5.8 einmal seitlich (a) und einmal von oben (b) dargestellt. Zur besseren Übersicht werden keine Wasserstoffatome angezeigt und die gemessenen Abstände beziehen sich jeweils auf die Kohlenstoffatome in der Struktur. Da für die Länge des Aggregats 14.84 \AA und für die Breite 15.04 \AA gemessen werden, liegt hier ein nahezu kugelförmiges Aggregat vor.

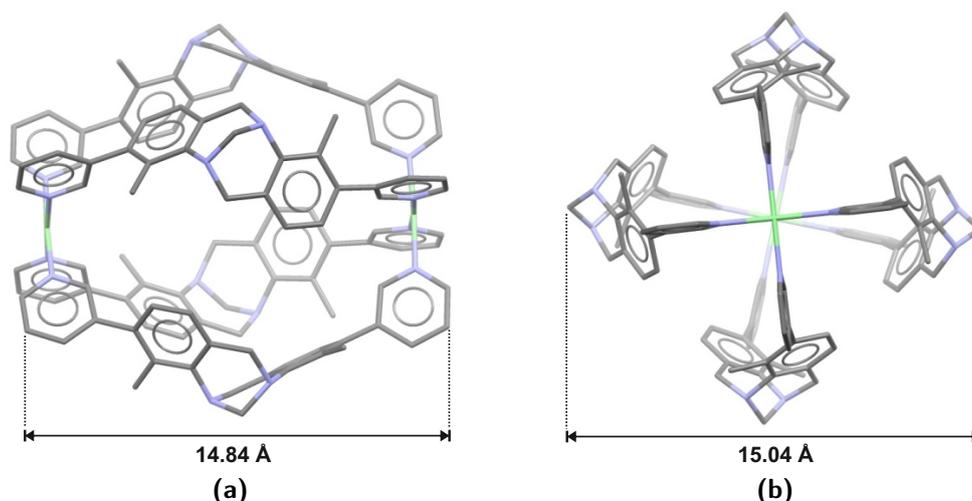


Abbildung 5.8: Mittels *Spartan* *PM6*-minimierte Struktur des homochiralen dinuklearen Aggregates $[(S,S)-(35)_4Pd_2]^{4+}$ in (a) seitlicher Ansicht und (b) als Aufsicht. Zur besseren Übersicht werden keine Wasserstoffatome angezeigt. Die angegebenen Abstände beziehen sich auf die entsprechenden C-Atomen.

Ein Vergleich mit dem ermittelten hydrodynamischen Radius R_H für $[(S,S)-(35)_4Pd_2](BF_4)_4 = 7.24 \text{ \AA}$ zeigt die sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Radien $R_{PM6} = 7.42 - 7.52 \text{ \AA}$. Im Gegensatz dazu kann die *PM6*-minimierte Struktur des L_6Pd_3 -Komplexes am besten als „dreieckiger Donut“ beschrieben werden (Abb.: 5.9), da das Aggregat mit 11.05 \AA in der Höhe flacher und mit 18.28 \AA in der Länge breiter als der L_4Pd_2 -Komplex ist. Der berechnete hydrodynamische Radius R_H für $[(rac)-(35)_6Pd_3](BF_4)_6 = 8.03 \text{ \AA}$ liegt somit genau zwischen den beiden Radien der berechneten Struktur ($R_{PM6} = 5.525 - 9.14 \text{ \AA}$).

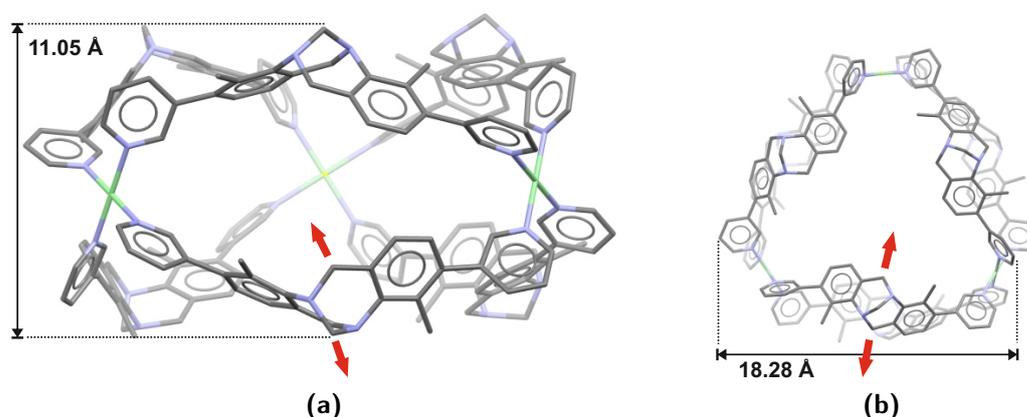


Abbildung 5.9: Mittels *Spartan* *PM6*-minimierte Struktur des heterochiralen trinuklearen Aggregates $[(rac)-(35)_6Pd_3]^{6+}$ in (a) seitlicher Ansicht und (b) als Aufsicht. Zur besseren Übersicht werden keine Wasserstoffatome angezeigt. Die angegebenen Abstände beziehen sich auf die entsprechenden C-Atomen. Die roten Pfeile sollen exemplarisch verdeutlichen, dass zum Beispiel beide Methylgruppen innerhalb eines Liganden unterschiedliche chemische Umgebungen aufweisen.

Über diesen Vergleich kann gezeigt werden, dass die aus dem DOSY-Experiment bestimmten hydrodynamische Radien perfekt den jeweiligen L_4Pd_2 oder L_6Pd -Strukturen zugewiesen werden können.

Lediglich eine Frage muss noch beantwortet werden: Wieso wird ein doppelter Signalsatz unter Verwendung des racemischen Liganden mit den tetravalenten Palladium(II)kationen im 1H -NMR beobachtet? Die Ergebnisse des Massenspektrums sowie die DOSY-Auswertung belegen eindeutig, dass sich selektiv nur das L_6Pd_3 -Aggregat gebildet hat. Eine mögliche Erklärung wäre, dass gleiche NMR-aktive Kerne innerhalb des Komplexes eine unterschiedliche chemische Umgebungen besitzen und damit eine Signalaufspaltung einhergeht. Dies würde auch erklären, weshalb die beiden Signalsätze zu gleichen Anteilen vorliegen. Und tatsächlich können bei näherer Betrachtung von Abbildung 5.9 für normalerweise chemisch äquivalente Kerne zwei unterschiedliche chemische Umgebungen ausgemacht werden. Exemplarisch soll das an den, zwischen den Aromaten und der Stickstoffbrücke liegenden, Methylenbrücken veranschaulicht werden. Die in Aufsicht (b) eingezeichneten roten Pfeile verdeutlichen sehr gut, dass die „obere“ Methylengruppe in die Kavität ragt, wohingegen die „untere“ Methylengruppe von dem Hohlraum weg zeigt. Um das ganze zu untermauern, kann das Flussdiagramm von *Schönflies* zur Bestimmung der Punktgruppen herangezogen werden. Der vorliegende L_6Pd_3 -Komplex besitzt eine dreizählige Hauptdrehachse. Zu dieser Hauptdrehachse gibt es jedoch keine dazu senkrecht liegenden C_2 -Achsen, sondern lediglich eine durch die drei Metallatome aufgespannte Spiegelebene. Der Komplex kann somit der Punktgruppe C_{3h} zugeordnet werden. Bedingt durch die damit einhergehende Symmetrierniedrigung werden zwei diastereomeren Hälften im Liganden erhalten. Die diastereomere Hälften haben somit jeweils unterschiedliche Signalverschiebungen und daraus resultieren zwei Signalsätze.

5.3 Komplexierungsversuche in Dimethylsulfoxid

Parallel zu den Komplexierungsversuchen von Ligand **35** mit den tetravalenten Palladium(II)kationen in Acetonitril, wurde auch Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel getestet. Abermals wurde in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 der Ligand mit dem Palladiumsalz umgesetzt. Dafür wurden beide Substanzen exakt eingewogen und jeweils in 0.3 mL Dimethylsulfoxid gelöst und zu-

sammengegeben. Die Komplexlösung wurde für drei Stunden auf 60 °C erwärmt und anschließend NMR-spektroskopisch vermessen.

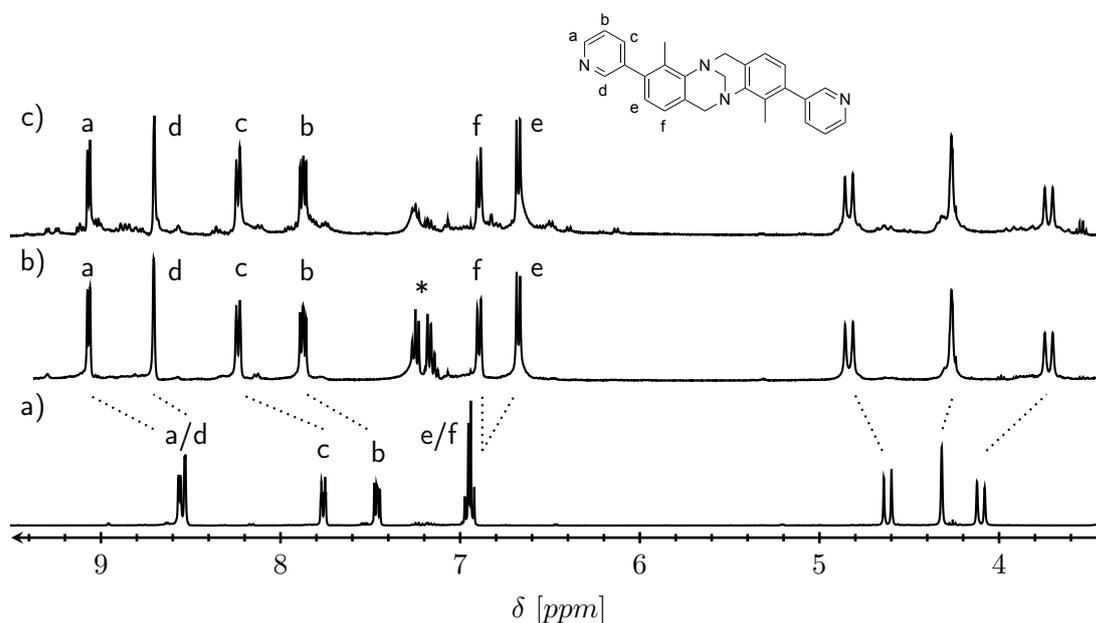


Abbildung 5.10: Ausschnitt der NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in C_2D_6OS von: a) freier Ligand **35**, b) 2:1-Mischung von (R,R) -**35** + $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ und c) 2:1-Mischung von (rac) -**35** + $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$. Das mit * gekennzeichnete Signal kann dem Lösungsmittel Toluol zugeordnet werden.

Wie bei den zuvor beschriebenen Komplexierungsversuchen, ist jeweils ein verschobener Signalsatz mit markanter Tieffeldverschiebungen für alle Pyridinsignale erkennbar (Abb.: 5.10). Hierbei ist jedoch besonders auffällig, dass die Komplexlösungen mit racemisch und enantiomerenrein eingesetztem Ligand denselben Signalsatz liefern. Die 2:1-Mischung von (rac) -**35** mit $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ (Abb.: 5.10 c)) liefert lediglich als Nebenprodukte weitere undefinierte Spezies, die im Grundrauschen zu erkennen sind. Möglicherweise ist der Selbstorganisationprozess nach drei Stunden bei 60 °C noch nicht vollständig abgeschlossen und längeres Erwärmen wäre für eine vollständige Umsetzung von Nöten gewesen. Da der Vergleich der Spektren eindeutig belegt, dass die Signalsätze identisch sind, findet somit unter Einsatz des racemische Liganden **35** im Sinne einer narzisstischen Selbstsortierung die Bildung der ausschließlich homochiralen Komplexe statt. Das bedeutet, dass unter Verwendung von Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel die zuvor beobachtete Steuerung der Komplexzusammensetzung über die Stereoinformation des Liganden hier nicht mehr gültig ist. Umso deutlicher wird deshalb, dass jetzt der Selbstorganisationprozess über das Lösungsmittel gesteuert wird.

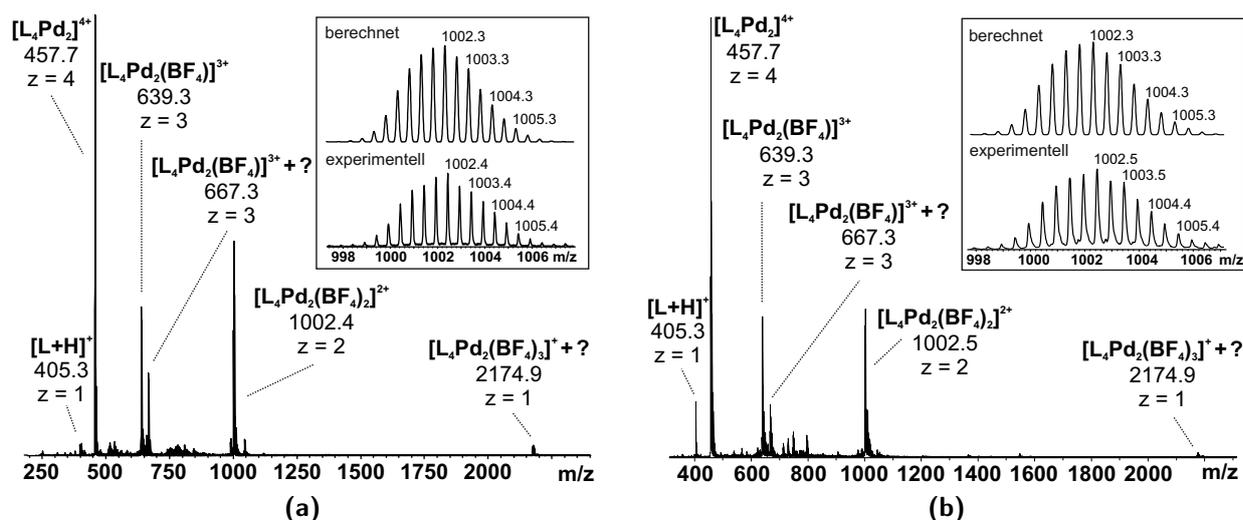


Abbildung 5.11: ESI (positiv) Massenspektren von (a) der 2:1-Mischung von (*R,R*)-**35** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ und (b) der 2:1-Mischung von (*rac*)-**35** + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$. Die Lösungen wurden in Dimethylsulfoxid angesetzt und mit Aceton verdünnt ($c = 10^{-6}$ M).

Mittels anschließender massenspektrometrischer Untersuchungen konnte, wie schon anhand des $^1\text{H-NMRs}$ zu vermuten war, für beide Komplexlösungen die gleiche Aggregatzusammensetzung bestätigt werden. Dabei handelt es sich um zweikernige Komplexe, in denen die Metallzentren über vier Liganden verbrückt sind. Es werden mehrere Signale der L_4Pd_2 -Zusammensetzung mit unterschiedlicher Anionenanzahl detektiert, wobei das Signal für das vierfach positiv geladene Aggregat mit keinem Gegenion die höchste Intensität aufweist und sich damit als stabilstes Teilchen unter den Messbedingungen erweist. Als Detailausschnitt werden jeweils die gemessenen Isotopenmuster der Aggregate $[(\mathbf{35})_4\text{Pd}_2(\text{BF}_4)_2]^{2+}$ mit den berechneten verglichen. Die gute Übereinstimmung der Isotopenmuster beweist eindeutig die Bildung der zweikernigen Komplexe. Leider konnten jeweils zwei Signale in beiden Spektren nicht zugeordnet werden. Sehr wahrscheinlich liegen hier Addukte der 4:2-Komplexe mit Lösungsmittelmolekülen vor. Auch die mithilfe von DOSY-NMR-Experimenten ermittelten Diffusionskonstanten bzw. die daraus berechneten hydrodynamischen Radien bestätigen mit ihren annähernd gleichen Werten die Aussage, dass für beide Komplexlösungen die gleiche Aggregatzusammensetzung gebildet wird. Unter Berücksichtigung des verwendeten hochviskosen Lösungsmittels Dimethylsulfoxid stimmen die berechneten hydrodynamischen Radien noch gut mit den berechneten des L_4Pd_2 -Komplexes (Abb.: 5.8) überein.

$$R_H \text{ für } [\text{Pd}_2(\text{R,R})-(\mathbf{35})_4](\text{BF}_4)_4 = 10.51 \text{ \AA}$$

$$R_H \text{ für } [\text{Pd}_2(\text{rac})-(\mathbf{35})_4](\text{BF}_4)_4 = 10.76 \text{ \AA}$$

Nachdem die Bildung des L_4Pd_2 -Komplexes mit dem racemischen Liganden in dem Lösungsmittel Dimethylsulfoxid erfolgreich nachgewiesen werden konnte, wurde anschließend, ähnlich zu den von *Fujita* beobachteten Ergebnissen, ein Testversuch zur Reversibilität der Selbstorganisation unternommen. Hierzu wurde die NMR-Probe der Komplexlösung von $[(rac)-(35)_4Pd_2](BF_4)_4$ auf 1/10 des Gesamtvolumens eingengt und mit deuterierten Acetonitril wieder auf das Anfangsvolumen aufgefüllt. Das im Anschluss gemessene NMR-Spektrum in Abbildung 5.12 a) bestätigt die Bildung des L_6Pd_3 -Komplexes. Zwar sind die Signalintensitäten sehr gering, aber dennoch weisen die Signale auf eine mögliche Reversibilität des Systems in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel hin. Hierzu bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen, die im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht durchgeführt wurden.

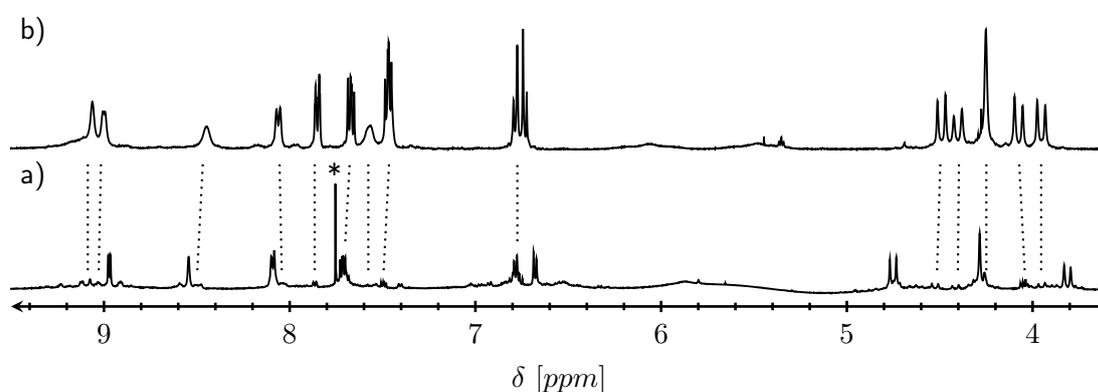


Abbildung 5.12: Ausschnitt der NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) von a) 2:1-Mischung von (rac) -**35** + $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ in CD_3CN und b) 2:1-Mischung von (rac) -**35** + $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ in CD_3CN/C_2D_6OS (9:1). Das mit * gekennzeichnete Signal kann dem Lösungsmittel Chloroform zugeordnet werden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die im Arbeitskreis schon bekannte Trennung der 3,9-dibromierten *Tröger'schen* Base **34** problemlos auf den präparativen Maßstab übertragen werden konnte. Die anschließenden *Suzuki*-Kupplungen zu den enantiomerenreinen Bispyridin-Liganden **35** wurden in guten Ausbeuten realisiert. Die folgenden Komplexierungsversuche wurden zum Vergleich sowohl mit den enantiomerenreinen als auch mit den racemischen Liganden durchgeführt. Die ersten Versuche fanden in Acetonitril statt und zeigten, dass zwei unterschiedliche Selbstorganisationsprozesse ablaufen: Bei der Umsetzung des enantiomerenreinen Liganden mit tetravalenten Palladium(II)kationen werden selektiv L_4Pd_2 -Aggregate erhalten, während bei Verwendung des racemischen Liganden ausschließlich L_6Pd_3 -Aggregate gebildet werden. Bei Letzterem handelt es sich um einen sozialen Selbstsortierungsprozess, bei dem heterochirale Komplexe entstehen. Folgend wurden die gleichen Komplexierungsversuche mit dem Lösungsmittel

Dimethylsulfoxid durchgeführt. Erstaunlicherweise wurden unter diesen Bedingungen für beide Lösungen ausschließlich die L_4Pd_2 -Aggregate gebildet. Im Gegensatz zu dem zuvor erwähnten Beispiel findet jetzt unter Einsatz des racemischen Liganden eine narzisstische Selbstsortierung statt, bei der homochirale Komplexe gebildet werden. Wir haben somit erstmals unter Einsatz eines racemischen Liganden ein metallocupramolekulares System erzeugt, dessen Zusammensetzung einerseits über die Stereoinformation des eingesetzten Liganden und andererseits über das verwendete Lösungsmittel kontrolliert und selektiv gesteuert werden kann.

6 Parkettierung von HOPG-Oberflächen

Bisher wurde in dieser Arbeit das „Phänomen“ der Metallo-supramolekularen Chemie vornehmlich in Lösung betrachtet. Darüber hinaus besitzen wir in unserem Institut die Expertise, supramolekulare Organisationsprozesse von organischen Molekülen an der fest/flüssig-Grenzfläche zu studieren. Erstrebenswert sind hochgeordnete, 2D-kristalline, monomolekulare dicke Adsorbatfilme (*2D-crystal-engineering*). Diese können zum Beispiel katalytische Eigenschaften aufweisen, eine Templatfunktion besitzen oder Anwendungen im Feld der molekularen Elektronik finden.^[61] Die selbstassemblierten Monolagen (*SAMs*) bilden sich aufgrund von Substrat-Adsorbat- und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen.^[62] Als Festkörperoberfläche wird unter anderem hochorientierter pyrolytischer Graphit (engl. *highly oriented pyrolytic graphite, HOPG*) verwendet (Abb.: 6.1).

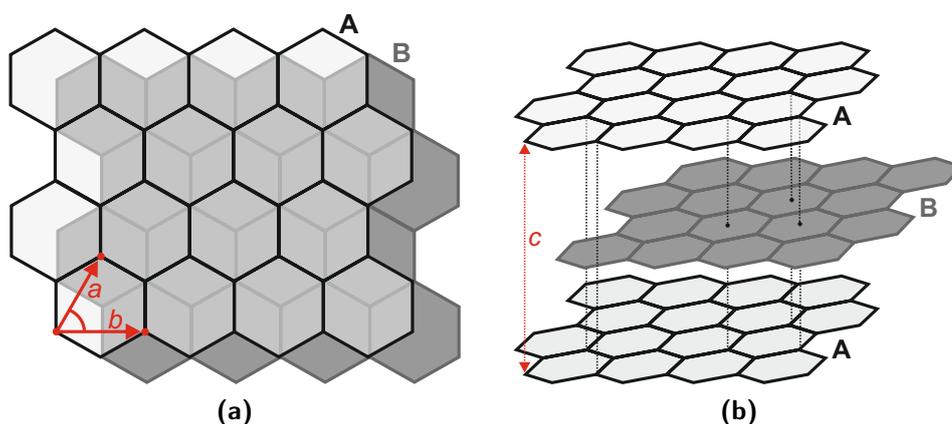


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung von HOPG: (a) Aufsicht entlang der c -Achse mit den Einheitsvektoren $a = b = 2.46 \text{ \AA}$ und $\gamma(a,b) = 60^\circ$; (b) seitliche Ansicht der (ABA)-Schichtstruktur mit einem Abstand zweier gleicher Schichten von $c = 6.8 \text{ \AA}$.^[100, 101]

In dieser synthetisch hergestellten Form des Graphits sind alle Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert und die einzelnen Graphenschichten bilden eine AB-Schichtstruktur, die über, relativ zu kovalen-

ten Bindungen, schwache *van der Waals*-Wechselwirkungen zusammengehalten werden.^[101] Der große Vorteil bei der Verwendung von *HOPG* liegt in dessen elektrischer Leitfähigkeit, chemischer Inertheit gegenüber Oxidation an der Luft und in der einfachen Spaltung des Materials, bei der sehr große und atomar flache Terrassen erhalten werden.^[62] Lange Alkylketten können besonders gut mit der *HOPG*-Oberfläche in Wechselwirkung treten (auch Physisorption genannt) und stellen deshalb ein beliebtes Bindungsmotiv für Adsorbate dar. Dabei wird zwischen zwei experimentell beobachteten Konformationen unterschieden. In Abbildung 6.2 ist zum einen (a) die koplanare Anordnung einer Alkylkette gezeigt, in der das Kohlenstoff-Rückgrat parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist und zum anderen (b) die gestapelte Anordnung, in der das Kohlenstoff-Rückgrat senkrecht zur Oberfläche angeordnet ist.^[63] In beiden Fällen orientieren sich die Alkylketten entlang der „Zickzack“-Richtung des *HOPG*. Aufgrund der größeren Wechselwirkungsfläche mit dem Graphit ist die koplanare Konformation mit der „Zickzack“-Orientierung die am häufigsten beobachtete Form der Adsorption. Die Alkylketten besitzen in dieser Konformation zwischen den Kohlenstoffrückgraten einen Gleichgewichtsabstand von 4.26 Å.^[63] Dieser Abstand wurde in den später erstellten supramolekularen Modellen berücksichtigt.

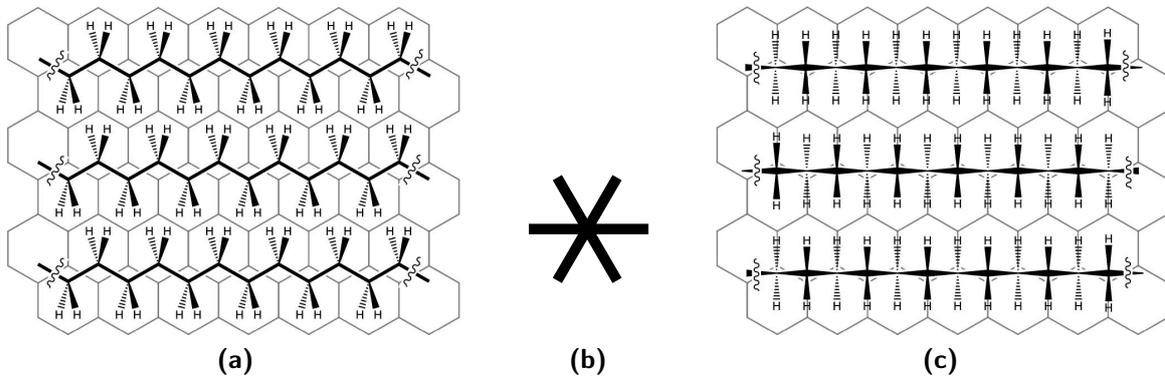


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung zweier möglicher Packungsmotive von Alkylketten entlang einer Hauptachse der *HOPG*-Oberfläche: (a) (bevorzugte) koplanare Anordnung; (b) Hauptachsen und (c) gestapelte Anordnung.^[55] Die Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung des *Beilstein*-Institutes © (2014) verwendet.

Seit ihrer Entwicklung gewann vor allem die Methode der Rastertunnelmikroskopie (engl.: *scanning tunneling microscopy, STM*) zur Untersuchung von Oberflächenphänomenen an Popularität. Auch in dieser Arbeit wurde die STM-Methode zur Untersuchung der *HOPG*-Oberfläche mit freundlicher Unterstützung von Dr. *Stefan Jester* benutzt. Deshalb soll folgend eine kurze Einführung in die Messtechnik der Rastertunnelmikroskopie gegeben werden, um die später gezeigten STM-Bilder besser interpretieren zu können.

6.1 Rastertunnelmikroskopie an der fest/flüssig-Grenzfläche

Das Rastertunnelmikroskop wurde im Jahr 1981 von *Binnig* und *Rohrer* erfunden, die nur fünf Jahre später für ihre Arbeiten mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden.^[102] Die Methode beruht auf dem zeilenförmigen Abrastern einer Probenoberfläche mit einer Messsonde und ermöglicht deren direkte orts aufgelöste Abbildung. Im Falle der Zusammenarbeit mit der *Jester*-Gruppe sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit Adsorbatstrukturen organischer Moleküle an der fest/flüssig-Grenzfläche aufgeklärt werden. Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie ist folgendes: Aufgrund einer angelegten Potentialdifferenz (U) zwischen der Messspitze und der mit einer selbstassemblierten Monolage beschichteten, elektrisch leitfähigen *HOPG*-Oberfläche kann ein Tunnelstrom als Messsignal detektiert werden. Mit dieser Methoden entstehen idealerweise atomar bis submolekular aufgelöste Bilder der Adsorbatstruktur.

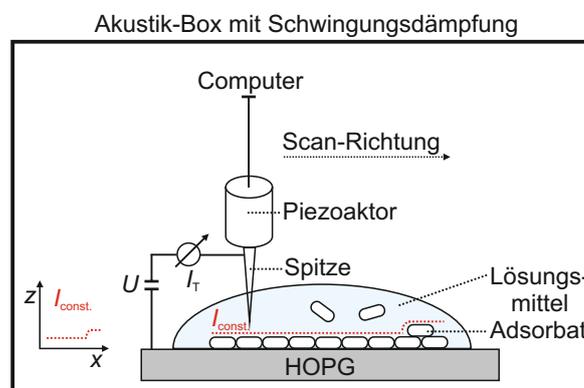


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des STM-Messaufbaus: Die an Messspitze und *HOPG*-Oberfläche angelegte Potentialdifferenz (U) bewirkt einen Tunnelstrom, welcher als Messsignal detektiert wird. Das Experiment wird im *Constant-Current-Mode* ($I_T = \text{const.}$) durchgeführt, indem der Abstand (z -Achse) zwischen Messspitze und Probe während der Messung nachreguliert wird.

Eine hohe Bildauflösung setzt jedoch einige messtechnische Bedingungen voraus, wie z.B. eine sehr feine Messspitze und deren nanoskalige Bewegungsmöglichkeit. Standardmäßig wird in der *Jester*-Gruppe ein Draht (\varnothing 0.25 mm) aus einer Platin/Iridium-Legierung (80/20) benutzt, welcher für die Messungen mechanisch zugeschnitten wird. Das feine Ende der Spitze wird solange mittels Piezoaktor an die Probe angenähert bis ein elektrischer Tunnelstrom zwischen Probe und Spitze gemessen wird. Letztere wird so oft über Spannungsimpulse im Bereich von 1 bis 10 V

verändert, bis eine hinreichend hohe Auflösung erreicht ist. Um eine präzise Bewegung der Messspitze im subnanoskaligen Bereich gewährleisten zu können, wird ebenfalls ein Piezoaktor benutzt. Beim Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen den auf dem Piezoelement befindlichen Elektroden wird durch die Polarisierung eine Längen- und Formänderung des Piezomaterials erhalten und eine Bewegung der daran angebrachten Messspitze möglich. Somit kann die Messspitze in alle drei Raumrichtungen bewegt werden. Die Bildaufnahme wird in unserem Fall im *Constant-Current-Mode* durchgeführt. Das bedeutet, der vorgegebene Tunnelstrom wird konstant gehalten, indem der Abstand (*z*-Achse) zwischen Messspitze und Probe während der Messung fortwährend nachreguliert wird. Hierzu werden zwei physikalische Gesetze ausgenutzt: Der Tunnelstrom nimmt exponentiell bei Vergrößerung des Abstandes zwischen Messspitze und Probe sowie reziprok mit erhöhtem elektrischen Widerstand (hier z.B. „Schichtdicke“, lokale elektrische Leitfähigkeit, Zustandsdichte und Resonanz der elektronischen Zustände) gemäß des *Ohm'schen* Gesetzes ab. Eine weitere Bedingung für eine hochaufgelöste STM-Aufnahme ist die Ortsfestigkeit der Adsorbatmoleküle nach der Adsorption auf der *HOPG*-Oberfläche, mit anderen Worten: Es darf keine 2D-Diffusion erfolgen. Als Resultat wird ein topographie- und leitfähigkeitsabhängiges Kontrastbild der zu untersuchenden Probenoberfläche erhalten.^[103] Dabei zeigt die Leitfähigkeit eine starke Korrelation zu der Energiedifferenz zwischen den elektronischen Zuständen von Substrat und Probe und damit auch zu der Elektronendichteverteilung der Grenzorbitale der Probe.^[62] Kleine Energiedifferenzen äußern sich in einem höheren Tunnelstrom und große Energiedifferenzen in einem geringen Tunnelstrom („resonantes Tunneln“). Als Faustregel gilt: Je leitfähiger und höher der zu vermessende Bereich, umso heller wird dieser im Bild dargestellt. Deshalb können, vereinfacht gesagt, helle Bereiche des Bildes aromatischen und dunkle Spots aliphatischen Bereichen des Adsorbats zugeordnet werden.^[62] Als Kalibriergitter für (fast) jedes aufgenommene Bild wird das darunterliegende *HOPG*-Substrat verwendet.

6.2 Synthese alkoxysubstituierter Derivate der *Tröger'schen* Base

Obwohl die Abscheidung von Molekülen der *Tröger'schen* Base auf der *HOPG*-Oberfläche ein für uns vollkommen neues Themenfeld darstellt, war die anfängliche Aufgabe sofort ersichtlich: Durch Derivatisierung des *Tröger'schen* Basen-Rückgrats sollten die Moleküle befähigt sein, sich auf der *HOPG*-Oberfläche ablegen zu können. Das wohl einfachste und bekannteste Strukturelement, welches attraktiv mit der *HOPG*-Oberfläche wechselwirken kann, sind lange aliphatische Alkylketten.^[63] Die Gruppen um Höger und Jester haben gute Erfahrungen mit unverzweigten C₁₆-Körpern für die Herstellung von *SAMs* auf *HOPG* gemacht.^[57, 104] Somit wurden zunächst zwei verschiedene Synthesestrategien verfolgt. Einerseits sollte der durch Höger bekannte und auch oft eingesetzte Baustein des Tris(alkoxy)benzyls^[105, 106] an die *Tröger'sche* Base gekuppelt werden (Abb.: 6.4 links) und andererseits die Einführung langer Alkylketten direkt am Rückgrat stattfinden (Abb.: 6.4 rechts).

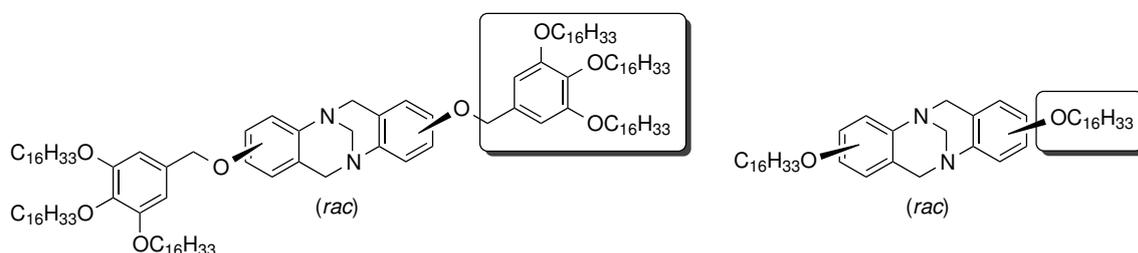
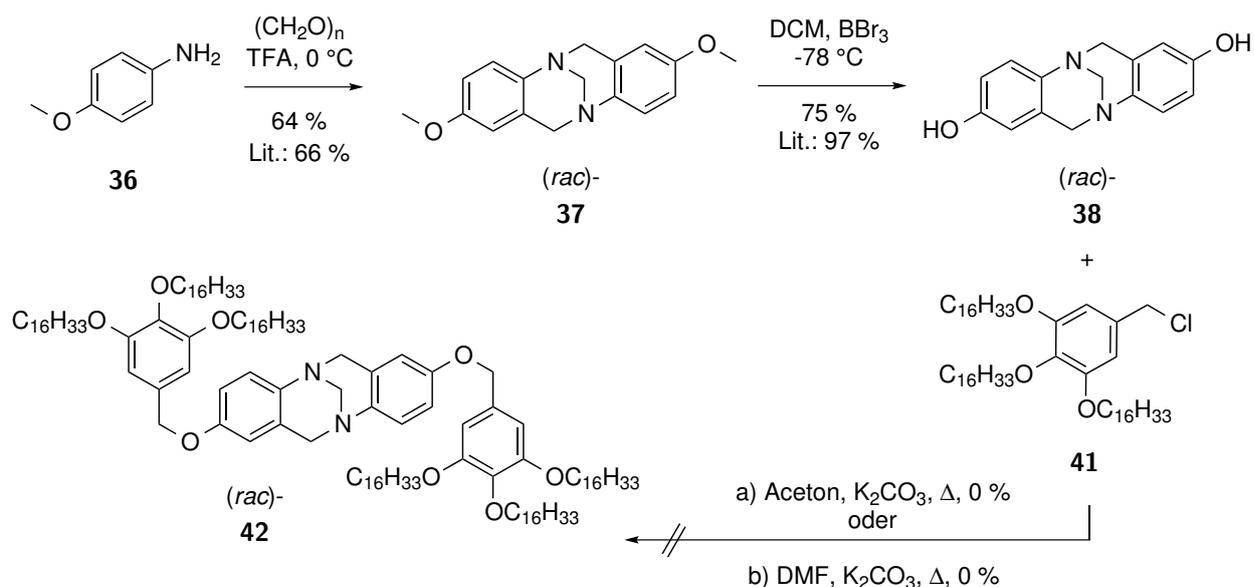


Abbildung 6.4: Mögliche Zielmoleküle basierend auf dem *Tröger'schen* Basen-Grundgerüst, welche über unterschiedliche Struktur motive zur Abscheidung auf der *HOPG*-Oberfläche befähigt sind: Tris(alkoxy)benzyleinheit (links) oder aliphatische Alkoxykette (rechts).

Standardmäßig sollte die Einführung der Tris(alkoxy)benzyleinheit über eine *Williamson'sche* Ethersynthese des entsprechenden Chlorbenzylderivates **41** (Abb.: 6.5) mit der dihydroxy-substituierten-*Tröger'schen* Base **38** als Nukleophil erfolgen. Letztere wurde über eine Kondensationsreaktion nach *Didier* von 4-Methoxyanilin **36** zu der Zwischenstufe **37**^[42] und anschließender Entschützung mittels Bortribromid erhalten. Die Literatursausbeute der Entschützungreaktion nach *Malik* konnte nicht erreicht werden, liegt aber mit 75 % noch im guten Bereich. Jedoch führte weder eine unserer Standardvorschriften für die Ethersynthese von **42** ausgehend von **41** und **38** (Dimethylformamid als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Base) noch eine von *Kotha* modifizierte Anweisung zu dem gewünschten Produkt.^[107]

Abbildung 6.5: Versuch der Darstellung des Zielmoleküls 42.^[42]

Auffällig war vor allem die schlechte Löslichkeit von 38 und somit wurde zunächst per NMR-Analysen sichergestellt, dass eine quantitative Deprotonierung von 38 stattfindet. Damit weitergehend bestätigt werden konnte, dass die nukleophile Substitutionsreaktion nicht durch die schlechte Löslichkeit von 38 beeinträchtigt wird, wurden weitere Testreaktionen durchgeführt (Abb.: 6.6).

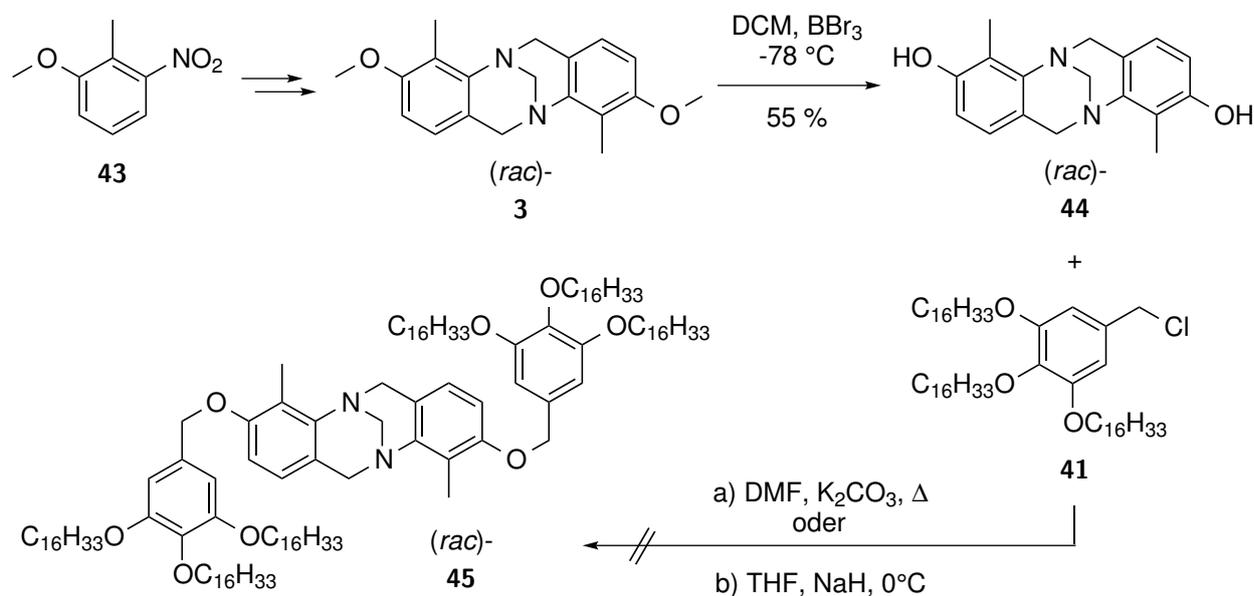


Abbildung 6.6: Versuch der Darstellung des Zielmoleküls 45.

Baustein 3 (Synthese: s. Kap. 3.3), welcher im Zuge der Arbeiten von *Benkhäuser* direkt zugänglich war,^[77] trägt zwei löslichkeitsfördernde Methylgruppen, so dass nach der Entschützung die

Löslichkeit des erhaltenen Dihydroxybausteins **44**, im Vergleich zu **38**, verbessert werden konnte. Nichtsdestotrotz konnte das Zielmolekül **45** auch unter Variation der Reaktionsbedingungen wieder nicht isoliert werden. Offensichtlich scheint nicht die Löslichkeit der dihydroxysubstituierten *Tröger'schen* Base das Problem zu sein, sondern die nukleophile Substitution an sich. Ein mögliches Indiz dafür geben die NMR-Spektren der Rohprodukte beider Reaktionen, in denen die typischen Signale der Methylenbrücken der *Tröger'schen* Base sowohl für die Edukte als auch für die Produkte fehlen. Diese Beobachtung lässt auf eine Zersetzung der Edukte während der nukleophilen Substitutionsreaktion schließen.

Um dieses Problem zu umgehen, sollte in einer neuen Syntheseroute (Abb.: 6.7) zuerst das Chlorbenzylderivat **41** mit dem kommerziell erhältliche 3-Methyl-4-nitrophenol **49** umgesetzt werden und im Anschluss die Kondensationsreaktion zu dem fertigen Baustein **46** erfolgen. Durch Reduktion mittels elementarem Zink konnte das freie Amin **47** in guten Ausbeuten erhalten werden.

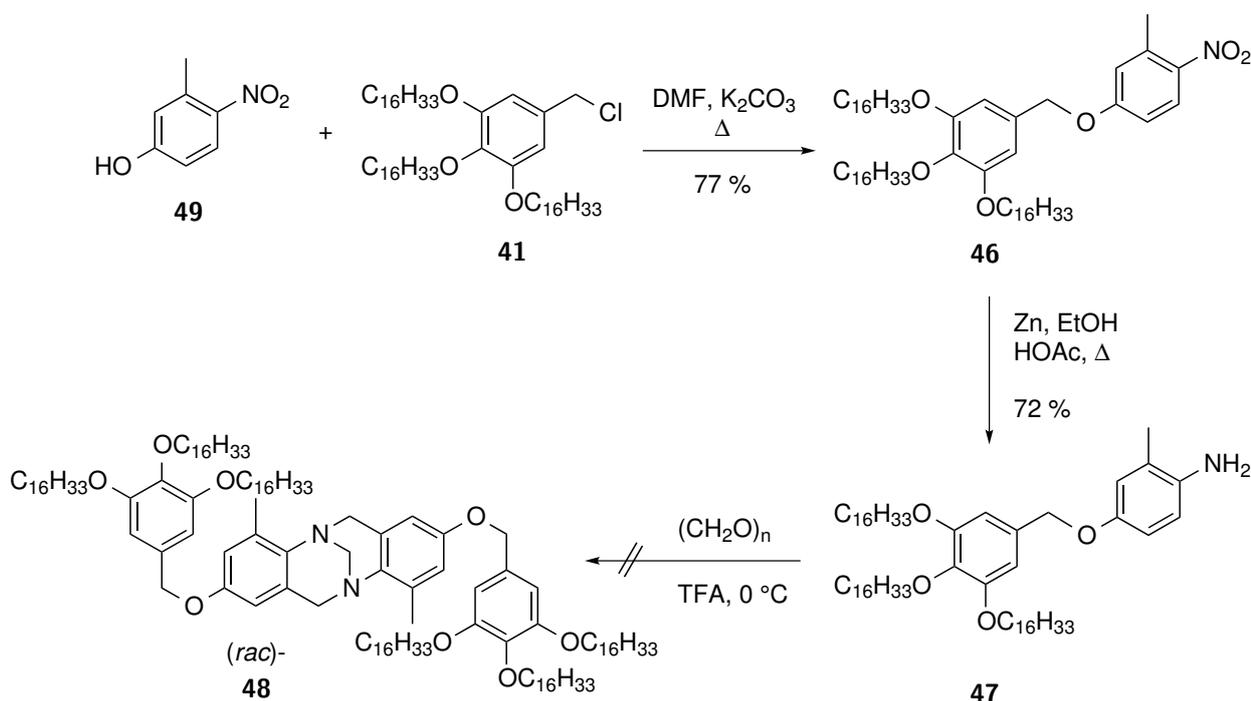


Abbildung 6.7: Versuch der Darstellung des Zielmoleküls **48**.

Bedauerlicherweise konnte jedoch wieder nicht das gewünschte Zielmolekül **48** isoliert werden. Dass mit einer geringen Ausbeute gerechnet werden musste, wurde schon durch *Wilcox* und *Kiehne* gezeigt.^[108, 109] Zum einen spielen die mesomeren und induktiven Effekte des freienamins bei

der elektrophilen aromatischen Substitution eine entscheidende Rolle und andererseits die von *Kiehne* aufgestellte Vermutung, dass unter den stark sauren Bedingungen das Sauerstoffatom zwischen Amin und Benzyleinheit protoniert und damit die Bildung der *Tröger'schen* Base gehemmt wird. Doch dass gar kein Umsatz stattfand, war überraschend. Es kam somit die Vermutung auf, dass der elektronenreiche benzyliche Rest trotz seines sterischen Anspruchs mit *para*-Formaldehyd Nebenreaktionen eingehen kann.^[110]

Somit wurde nach einer weiteren Alternative zur Einführung des Tris(alkoxy)benzylbausteins gesucht. Aufgrund der sehr guten Erfahrungen mit *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktionen mit der *Tröger'schen* Base wurde die in Abbildung 6.8 dargestellte Syntheseroute entwickelt.^[45] Die für die Kreuzkupplung benötigte Aryl-Halogenverbindung **51** wurde mit 67 % in guten Ausbeuten aus dem Tris(alkoxy)benzylchlorid **41** in einer nukleophilen Substitutionsreaktion mit 4-Iodphenol **50** generiert. Im Gegensatz zu der von *Cheng* publizierte Vorschrift wurde Natriumhydrid als Base verwendet und dadurch die Ausbeute leicht verbessert (Lit.: 59 %).^[111] Ein erster Testversuch, das Zielmolekül **53** herzustellen schlug fehl. Da parallel zu den oben genannten Arbeiten eine andere erfolgsversprechende Syntheseroute zu dem zweiten Strukturmotiv der *Tröger'schen* Base (Abb.: 6.4 rechts) durchgeführt wurde, wurde dieses Projekt zunächst nicht weiter untersucht.

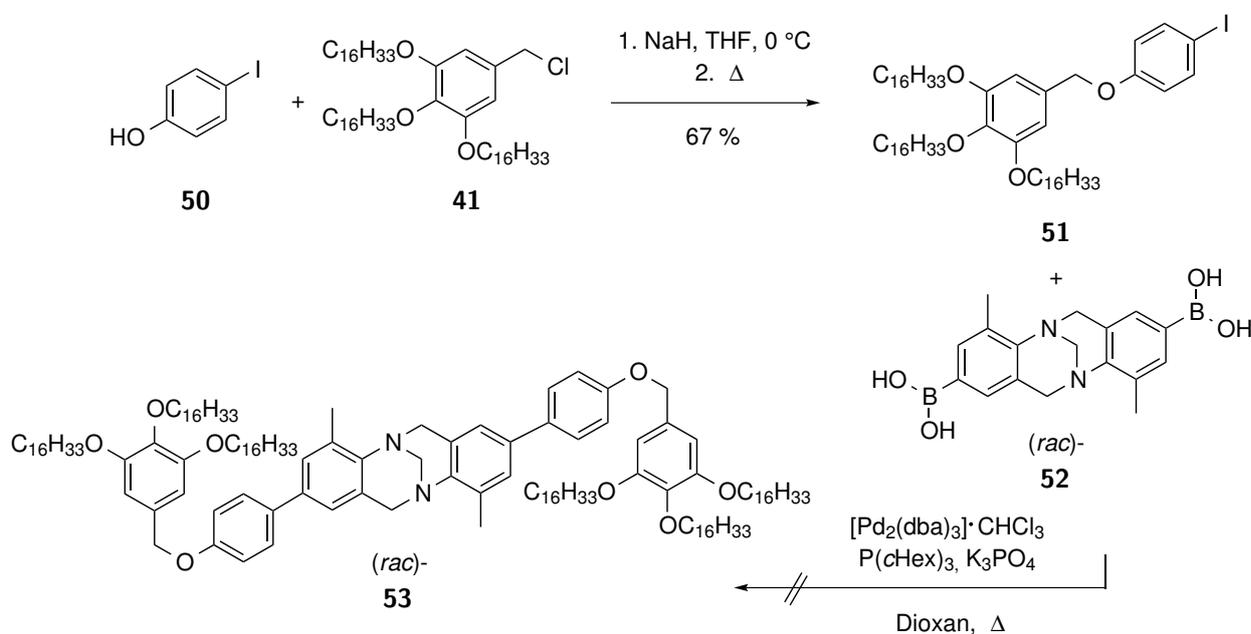


Abbildung 6.8: Versuch der Darstellung des Zielmoleküls **53**.

Neben der Einführung der Tris(alkoxy)benzyleinheit sollte ein zweites Strukturmotiv der *Tröger'schen* Base erarbeitet werden: Die Einführung langer Alkoxysubstituenten unmittelbar am

Grundgerüst (Abb.: 6.4, rechts). Da die synthetischen Arbeiten zum Zielmolekül **7** zuvor in Kapitel 3.3 ausführlich besprochen wurden, soll hier nur kurz darauf eingegangen werden. In einer vierstufigen Synthese konnte das racemische Zielmolekül **7** mit einer Gesamtausbeute von 48 % erhalten werden (Abb.: 6.9). Im Gegensatz zu den bis jetzt erfolglosen Versuchen zur Einführung des Tris(alkoxy)benzylrestes verlief die Synthese von **7** erfreulicherweise unkompliziert.

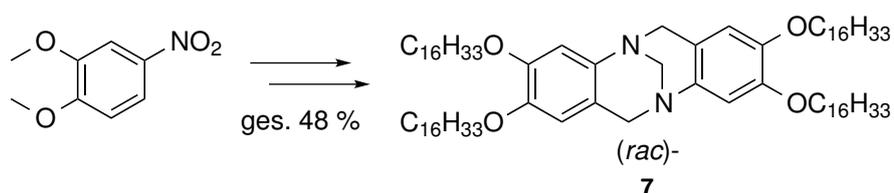


Abbildung 6.9: Darstellung des Zielmoleküls **7**.

Nach der erfolgreichen Darstellung von (*rac*)-**7** wurden STM-Untersuchungen des Bausteins auf einer HOPG-Oberfläche durchgeführt.

6.2.1 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen tetraalkoxy-substituierter Derivate der *Tröger'schen* Base

Im Allgemeinen wurde für die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen eine Verdünnungsreihe ($c = 10^{-4}$ bis 10^{-7} M) von (*rac*)-**7** in Phenylloctan hergestellt. Ein Tropfen der gewünschten Lösung wurde auf die frisch gespaltene Graphit-Oberfläche aufgetragen, für 20 Sekunden bei 80 °C getempert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde der Probenhalter in die STM-Vorrichtung eingebaut und die STM-Spitze manuell in den Lösungstropfen eingetaucht. Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

Abbildung 6.10 zeigt die Bildung einer SAM des Bausteins (*rac*)-**7** an der fest/flüssig-Grenzfläche einer 10^{-3} M Lösung in Phenylloctan und HOPG. Die Rückgrate der *Tröger'schen* Base sind als helle Bereiche zu erkennen, die dicht gepackt eine linienförmige Anordnung ausbilden (weiße Linie). Die zu den hellen phasenseparierten, dunklen Bereiche können den langen C₁₆-Alkoxyketten zugeordnet werden. Der berechnete Abstand zwischen zwei Rückgraten der *Tröger'schen* Basen oder anders gesagt die Breite des phasenseparierten dunklen Bereiches beträgt $w = (5.1 \pm 0.1)$ nm und deutet darauf hin, dass die sich gegenüberliegenden Alkylketten zweier Moleküle nicht intermolekular interdigitieren. Da die Rückgrate der Moleküle nicht einzeln aufgelöst erscheinen,

kann keine Aussage über die Anzahl der auf der *HOPG*-Oberfläche adsorbierten Alkoxyketten pro Molekül getroffen werden, vielmehr deuten die vielen unterschiedlich hellen Bereiche auf eine inhomogene Anordnung als Resultat des Racemats hin. Um dennoch ein supramolekulares Modell zu entwerfen, wurde davon ausgegangen, dass alle vier Alkoxyketten eines Moleküls auf der *HOPG*-Oberfläche aufliegen und somit das in Abbildung 6.10 (b) gezeigte Strukturmotiv entwickelt. Gewöhnlich wird versucht über eine genaue Bildinterpretation der jeweiligen STM-Messung ein supramolekulares Modell, welches die Packung am besten wiedergibt, mit dem Programm *Spartan* zu erstellen. Dazu werden die Rückgratgeometrien des Moleküls über eine Kraftfeldrechnung optimiert und anschließend über die Berechnung der Wechselwirkung mit einer Graphenschicht angepasst. Die Alkoxyketten werden nachträglich eingefügt. Der Einfachheit halber wurde für den oben beschriebenen Fall lediglich der (*R,R*)-konfigurierte Baustein verwendet. Das daraus resultierende Strukturmodell kann die Lage der Alkoxyketten und die mit Rückgraten bedeckten Bereichen plausibel wiedergeben, jedoch die Anordnung von (*R,R*)- und (*S,S*)-konfigurierten Enantiomere entlang der unterschiedlich hellen Bildbereiche nicht beschreiben oder erklären.

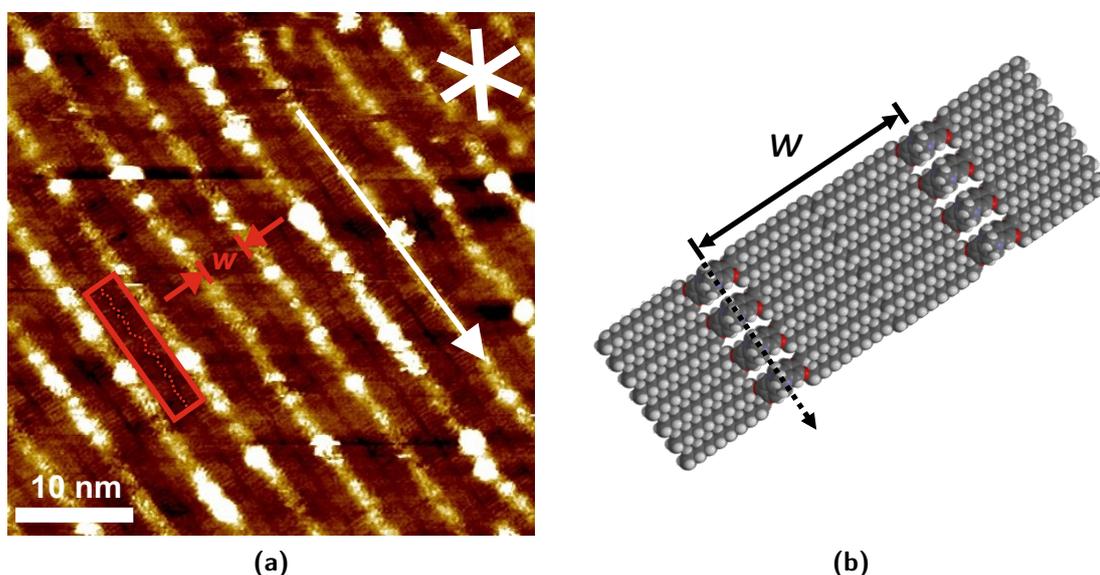


Abbildung 6.10: STM-Aufnahmen einer SAM von (*rac*)-**7** an der *HOPG*/*PhO*-Grenzfläche, 20 s getempert bei 80 °C: (a) $c = 10^{-3}$ M, $V_s = -0.6$ V, $I_t = 3$ pA, Bildgröße (44.7 nm)²; (b) repräsentatives supramolekulares Strukturmodell von **7** und $w = (5.1 \pm 0.1)$ nm als berechneter Abstand zwischen zwei Rückgraten der *Tröger'schen* Basen. Der Einfachheit halber wurde für das Modell der enantiomerenreine Baustein (*R,R*)-**7** verwendet.

Eine genaue Betrachtung des Bildes zeigt, dass die Lückengröße zwischen den aufeinander treffenden Alkylkettenenden fluktuiert (rot gepunktete Linie in Abb.: 6.10). Daraus folgt, dass es sich

bei der *SAM* um keine 2D-kristalline Packung handelt. Aus dem in Abbildung 6.10 (b) gezeigten supramolekularen Modell folgt: Wenn alle Alkoxy-Seitenketten jedes Moleküls auf dem *HOPG*-Substrat adsorbiert sind, werden die Rückgratabstände entlang des weiß eingezeichneten Pfeils maßgeblich durch die *van-der-Waals*-Abstände der Substituenten bestimmt. Ein Einfluss der Stereoinformation des Rückgrats auf die Packung ist nicht erkennbar, da die relativen Positionen der Alkoxyketten für beide Enantiomere identisch sind. Dies erklärt warum keine enantiomerenreine Domänen ausgebildet werden, sondern die Anordnung der racemischen Moleküle eher zufällig erscheint. In anderen Worten: Durch die Wahl bestimmter Substituenten kann eine mögliche Separation eines racemischen Gemisches in enantiomerenreinen Domänen^[112, 113] unterbunden werden.

Um ein tiefergehendes Verständnis für das Adsorptionsverhalten von Molekül **7** zu entwickeln, sollte folgend der enantiomerenreine Baustein mittels STM untersucht werden. Die Enantiomeren-trennung von **7** konnte erfolgreich mittels HPLC-Technik an der chiralen stationären Phase *Whelk*-O1 durchgeführt werden (s. Kap. 3.3) und ermöglichte die Untersuchung des Selbstassemblierungsverhalten des enantiomerenreinen Bausteins von **7** auf *HOPG*. Abbildung 6.11 (a) zeigt die erfolgreiche Bildung einer *SAM* der enantiomerenreinen Verbindung (*R,R*)-**7** auf *HOPG* unter Bildung von Domänen mit einer Größenordnung von etwa $(100 \text{ nm})^2$ (a). Erfreulicherweise konnte *Jester* einen Detailausschnitt (Abb.: 6.11 (b)) mit sehr guter Auflösung vermessen, so dass das Adsorptionsverhalten der *Tröger'schen* Base detaillierter studiert werden konnte. Wie zuvor für die racemische Verbindung beobachtet, bilden die Rückgrate von (*R,R*)-**7** eine linienförmige Anordnung aus. Weiter ist (wie in Abb.: 6.11 (a)) eine Phasenseparation zwischen den Rückgraten der *Tröger'schen* Base (heller Bereich) und den Alkoxyketten (dunkler Bereich) deutliche erkennbar. Der ermittelte Abstand zweier aneinander stoßender Alkoxyketten gegenüberliegender Moleküle beträgt $w = (5.0 \pm 0.1) \text{ nm}$ und bestätigt, wie zuvor bei (*rac*)-**7** beobachtet, dass keine intermolekulare Interdigitation der Alkoxyketten stattfindet. Unerwarteterweise ist der Abstand zweier Molekülrückgrate mit gerade mal $b = (0.45 \pm 0.1) \text{ nm}$ sehr gering und kann nur realisiert werden, indem die *Tröger'sche* Base in einer seitlich liegenden Position auf der *HOPG*-Oberfläche adsorbiert. In Abbildung 6.12 sind schematisch beide mögliche Adsorptionslagen von (*R,R*)-**7** auf der *HOPG*-Oberfläche beispielhaft von oben (a) und (b) sowie aus seitlicher Sicht (c) und (d) dargestellt. Im weiteren Verlauf soll der Fall, dass alle vier Alkoxyketten auf dem

Substrat adsorbieren (Abb.: 6.12 (a) und (c)) als „flache“ Adsorption und die in Teilabbildungen 6.12 (b) und (d) gezeigte Ablagerung als „seitliche“ Adsorption bezeichnet werden.

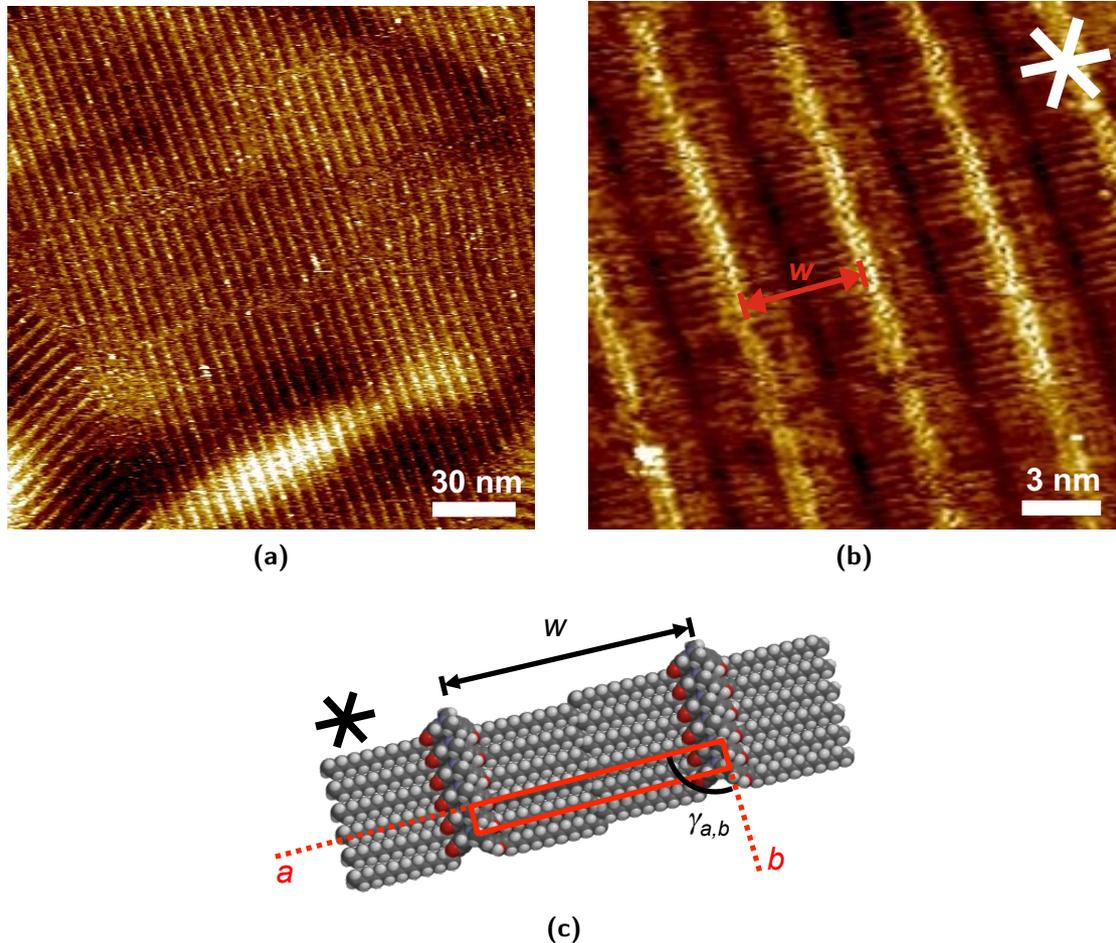


Abbildung 6.11: STM-Aufnahmen einer SAM von (R,R) -7 an der HOPG/PhO-Grenzfläche, 20 s getempert bei 80 °C: (a) $c = 10^{-3}$ M, $V_s = -0.7$ V, $I_t = 4$ pA, Bildgröße $(190 \text{ nm})^2$, interne Scanner-Kalibrierung; (b) $c = 10^{-3}$ M, $V_s = -0.8$ V, $I_t = 4$ pA, Bildgröße $(20.2 \text{ nm})^2$; (c) repräsentatives supramolekulares Strukturmodell von (R,R) -7, sowie die in rot eingezeichnete Elementarzelle mit den Einheitsvektoren $w = a = (5.0 \pm 0.1) \text{ nm}$ und $b = (0.45 \pm 0.1) \text{ nm}$ mit $\gamma_{a,b} = (90 \pm 1)^\circ$.

Ein repräsentatives Strukturmodell ist in Abbildung 6.11 (c) dargestellt. Eine dichte Packung der Moleküle wird dadurch ermöglicht, dass sich die seitlich verkippten Rückgrate ineinander „einrasten“. Folglich adsorbiert pro Molekülhälfte (hier: von der *N,N*-Acetalbrücke aus gesehen linke und rechte Hälfte) nur eine von zwei Alkoxyketten auf der HOPG-Oberfläche, während die restlichen zwei C_{16} -Ketten pro Molekül in die Lösung hineinragen. Daraus ergibt sich eine von den Einheitsvektoren a und b aufgespannte und in rot gezeichnete Einheitszelle (Abb.: 6.11 (c)) mit dem aufgespannten Winkel $\gamma_{a,b} = (90 \pm 1)^\circ$.

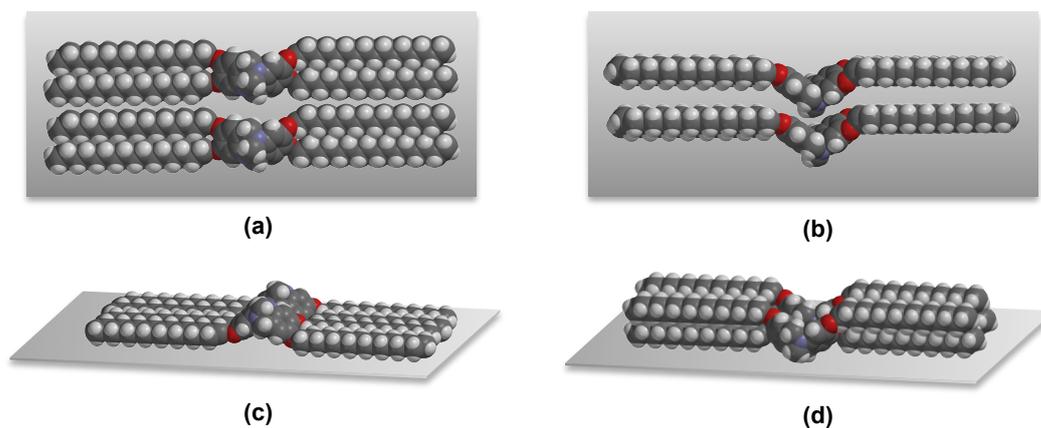


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung zweier möglicher Adsorptionslagen von (R,R) -7 auf der HOPG-Oberfläche: (a) Aufsicht und (c) seitliche Ansicht der „flachen“ Adsorption, bei der alle vier Alkoxyketten auf dem Substrat aufliegen; (b) Aufsicht und (d) seitliche Ansicht der „seitlichen“ Adsorption, bei der insgesamt nur zwei der vier Alkoxyketten auf dem Substrat aufliegen.

Das Phänomen, dass für hochkonzentrierte STM-Lösungen dichtere Packungsmuster erhalten werden, bei denen eine bestimmte Anzahl an Alkoxyketten in die Lösung zeigen, wurde zuvor schon öfters beobachtet.^[55, 57] Oft gibt es aber auch weitere, weniger dichte Polymorphe der jeweiligen Verbindungen, bei denen alle Alkoxyketten auf dem Substrat adsorbiert sind. Erst bei höheren Konzentrationen wird ein Teil der Alkoxyketten von der Oberfläche verdrängt und die Moleküle packen entsprechend dichter. In den Experimenten zu (R,R) -7 wurden jedoch bei niedrigeren Konzentrationen keine weniger dicht gepackten Polymorphe beobachtet.

Nachdem erfolgreich gezeigt werden konnte, dass (R,R) -7 in seitlich liegender Lage selbstassemblierte Monolagen auf der HOPG-Oberfläche ausbildet, stellte sich die Frage, ob und wie das Packungsmuster verändert werden kann, um eventuell die *Tröger'sche* Base in eine „aufrechte“ Position zu bringen. Offensichtlich ist die Triebkraft zur seitlichen Ablagerung die, dass die Moleküle in der Lage sind dicht zu packen. Unter anderem können die Rückgrate aufgrund ihrer V-förmigen Struktur perfekt ineinander einrasten, so wie es in dem supramolekularen Modell in Abbildung 6.11 (c) gezeigt wird. Folglich wäre eine derartige Packung nicht mehr möglich, wenn sterisch anspruchsvolle Substituenten an der *N,N*-Acetalbrücke eingeführt werden. Besonders gut geeignet erschien ein halogensubstituierter Phenylrest, da dieser sterisch anspruchsvoll ist und die Möglichkeit offenhält das Molekül über Pd-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen weitergehend zu derivatisieren. Schon 2012 berichteten *Reddy* und *Periasamy* über die Möglichkeit verschiedene Substituenten, unter anderem aromatische Verbindungen, mittels Phosphorylchlorid oder

Titantetrachlorid am Brückenkopfatom der *Tröger'schen* Base einzuführen.^[83, 84] Aufgrund der starken Abhängigkeit der Ausbeute gegenüber unterschiedlicher Reaktionsführungen (Lösungsmittel, Temperatur, Reagenz etc.) wurde die Reaktion nicht sofort mit dem Baustein **7** durchgeführt, sondern es galt zuerst die optimalen Reaktionsbedingungen an einem ausgewählten Testsystem zu finden.

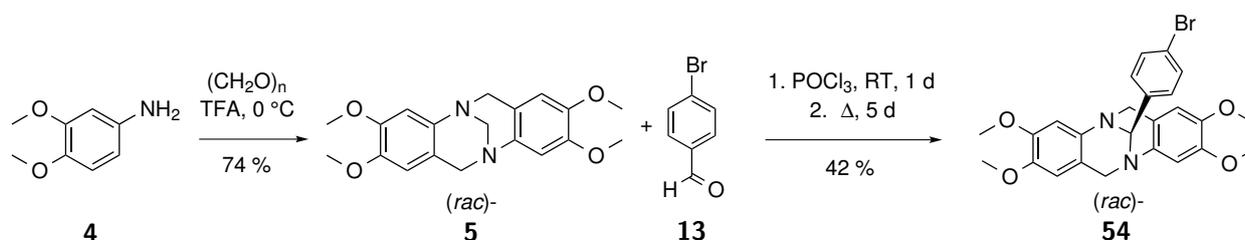


Abbildung 6.13: Darstellung von **54** über die Zwischenstufe des Testmoleküls **5**.

Aus zwei wichtigen Gründen wurde der Baustein (rac)-**5** als Testmolekül gewählt (Abb.: 6.13): Erstens ist die Verbindung (rac)-**5** literaturbekannt^[114] und kann im größeren Maßstab in nur einem Syntheseschritt hergestellt werden. Zweitens ist das Rückgrat von **5** mit dem von **7** identisch, so dass die elektronischen und sterischen Gegebenheiten vergleichbar sein sollten. Die Synthese von (rac)-**5** erfolgte nach einer abgewandelten Literaturvorschrift von *Bu*, indem 3,4-Dimethoxyanilin **4** in einer sauren Kondensationsreaktion umgesetzt wird.^[114] Die nachfolgende Reaktion mit 4-Brombenzaldehyd **13** wurde aus den Literaturvorgaben von *Reddy* und *Periasamy* adaptiert und modifiziert.^[83, 84] Es stellte sich heraus, dass die in der Literatur angegebenen Reaktionszeiten (2 bis 14 Stunden) sowie Temperaturangaben (0 °C bis Raumtemperatur oder Rückfluss) für unser System zu keinem Umsatz führten. Erst nachdem die Reaktionslösung für mehrere Tage unter Rückfluss gerührt und ein weiteres Äquivalent Phosphorylchlorid hinzugegeben wurde, konnte bei der dünnschichtchromatographischen Kontrolle ein neuer Spot identifiziert werden. Da einen Tag später kein weiterer Umsatz zu erkennen war, wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionslösung aufgearbeitet. (rac)-**5** konnte mit einer soliden Ausbeute von 42 % isoliert werden.

Nachdem für das System der Tetramethoxy-*Tröger'schen* Base (rac)-**5** die optimalen Reaktionsbedingungen gefunden wurden, sollten diese anschließend auf die Reaktion mit (rac)-**7** übertragen werden. Dass die Reaktionsbedingungen prinzipiell funktionieren, zeigte die erfolgreiche Isolierung von Zielmolekül (rac)-**12**. Lediglich die Ausbeute von 20 % ist verbesserungsbedürftig. Aus

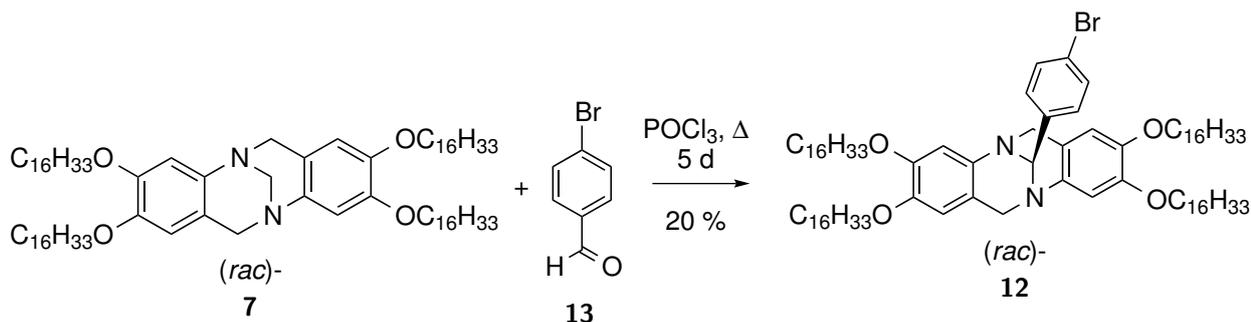


Abbildung 6.14: Darstellung von (rac)-12.

den NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Rohproduktes ging hervor, dass neben dem gewünschten Produkt ein weiterer 1,4-disubstituierter Aromat (Addukt oder Zwischenstufe, gebildet aus **7** und **13**) gebildet wurde, der erst nach zweimaliger säulenchromatographischer Reinigung abgetrennt werden konnte. Nach der gelungenen Synthese von (rac)-**12** wurde der Baustein von *Schneider* an der CSP CHIRALPAK[®] IA in seine Enantiomere getrennt (s. Kap. 3.3). Die folgenden STM-Untersuchungen wurden bewusst nur mit der enantiomerenreinen Verbindung durchgeführt, weil damit die Wahrscheinlichkeit zur Bildung 2D-kristalliner SAMs aufgrund einer einheitlicheren Packung höher ist. Die Probenpräparation wurde wie bei (rac)-**7** durchgeführt.

Die in Abbildung 6.15 gezeigten STM-Aufnahmen belegen die Bildung einer selbstassemblierten Monolage des Moleküls (*R,R*)-**12**. Die Übersichtsaufnahme (a) zeigt die Bildung großflächiger Domänen, die idealerweise mit einem Winkelversatz von 60° zueinander liegen (roter Stern repräsentiert die lineare Anordnung der Rückgrate an dem Punkt, wo drei Domänengrenzen aneinander treffen). Weiterhin ist eine Phasenseparation zwischen den Alkoxyketten (dunkle Bereiche) und den Rückgraten der *Tröger'schen* Base (helle Bereiche) erkennbar. Im Zuge weiterer Messungen gelang *Jester* eine Detailaufnahme (b), welche die Bildung einer 2D-kristallinen Monolage bestätigt. Eine Bildanalyse ergibt, dass die in rot eingezeichnete Einheitszelle mit einem Winkel von $\gamma(a,b) = 81^\circ$ von den entsprechenden Einheitszellenvektoren *a* und *b* aufgespannt wird. Aus der Berechnung der Gitterkonstanten ($a = 3.5$ nm und $b = 1.4$ nm) ist ersichtlich, dass diese Einheitszelle im Vergleich zu der in Abbildung 6.11 eingezeichneten Zelle in der Länge (Vektor *a*) kürzer, dafür in der Breite (Vektor *b*) größer geworden ist. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass eine intermolekulare Interdigitation der Alkoxyketten stattfindet und in einer Einheitszelle drei Alkoxyketten vorhanden sind. Die Alkoxyketten adsorbieren entlang einer der drei Hauptachsen des HOPG (in Abbildung 6.15 (c) als *d* eingezeichnet). Der von

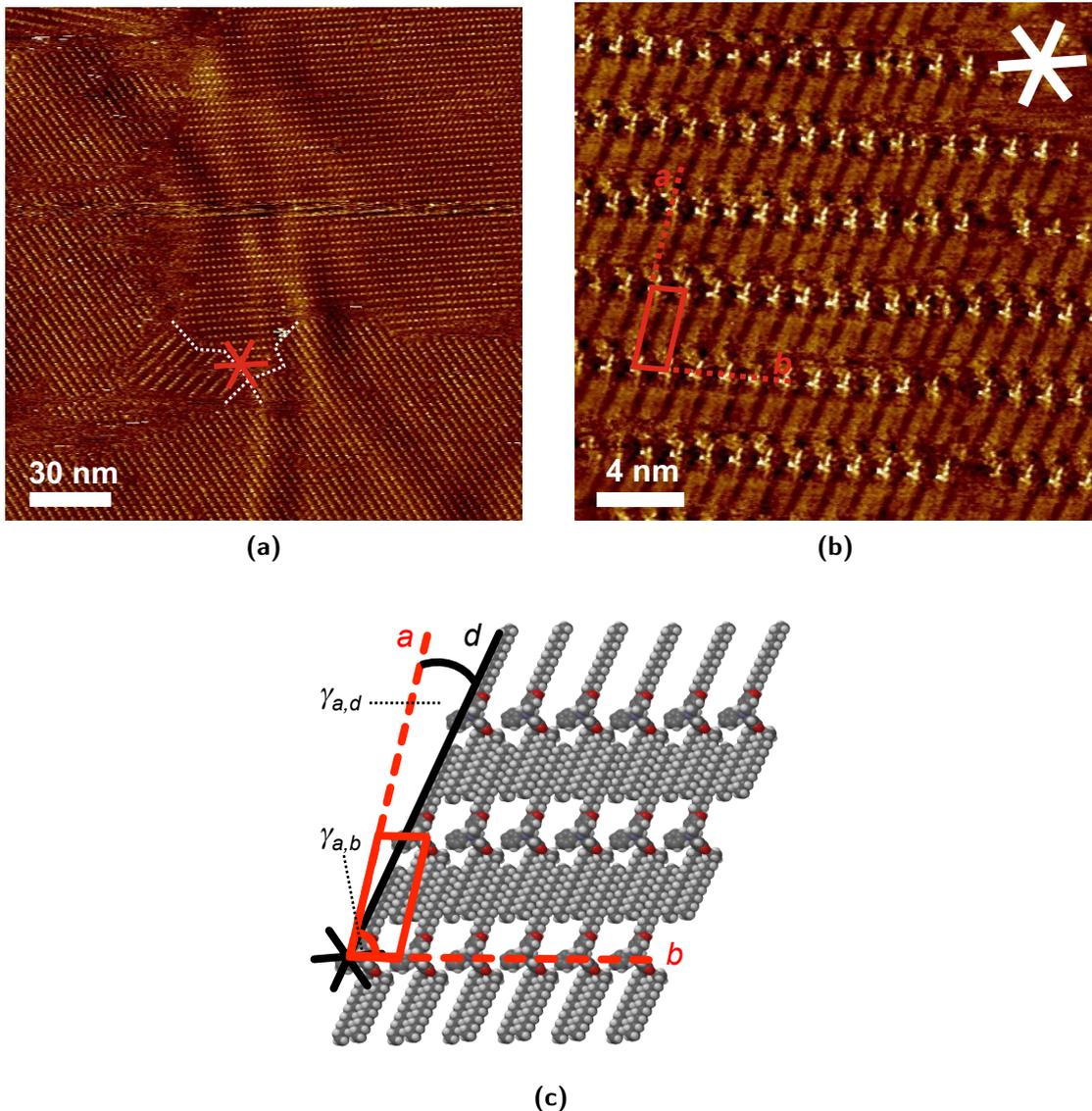


Abbildung 6.15: STM-Aufnahmen einer SAM von (R,R) -12 an der HOPG/PhO-Grenzfläche, 20 s getempert bei 80 °C: (a) $c = 10^{-3}$ M, $V_s = -0.9$ V, $I_t = 7$ pA, Bildgröße $(190 \text{ nm})^2$, interne Scanner-Kalibrierung; (b) $c = 10^{-3}$ M, $V_s = -1.0$ V, $I_t = 8$ pA, Bildgröße $(23.8 \text{ nm})^2$; (c) repräsentatives supramolekulares Strukturmodell von (R,R) -12; die zugeordnete Elementarzelle mit $a = 3.5$ nm, $b = 1.4$ nm und $\gamma_{a,b} = 81^\circ$ ist in (b) und (c) rot eingezeichnet.

dem Einheitsvektor a und der HOPG-Hauptachse d aufgespannte Winkel $\gamma(a,d)$ beträgt 13° . Leider konnte eine eindeutige Orientierung der Rückgrate aus dem STM-Bild nicht bestimmt werden. Dennoch wurde ein supramolekulares Modell erstellt, welches das Aggregationsverhalten von (R,R) -12 auf der HOPG-Oberfläche am besten beschreibt (Abbildung 6.15 (c)). In diesem Fall würde das Molekül weiterhin in seitlicher Lage adsorbieren, jedoch wird der Abstand zwischen den Träger'schen Basen-Rückgrate durch den Bromphenylrest aufgeweitet.

Zusammenfassend wurden in dem Teilkapitel 6.2 zwei mögliche Struktur motive alkoxytragender *Tröger'scher* Basen vorgestellt, die befähigt sein sollten selbstassemblierte Monolagen auf der HOPG-Oberfläche zu bilden. Während der Arbeiten wurde festgestellt, dass die Einführung des ersten Struktur motives, ein Tris(alkoxy)benzylrest, an das Grundgerüst der *Tröger'sche* Basen nicht trivial ist. Leider konnte keine erfolgreiche Syntheseroute vorgestellt werden. Alternativ wurde ein zweites Struktur motiv verwendet, bei dem die Alkoxyketten direkt am Grundgerüst der *Tröger'schen* Base angebracht werden. Die nachfolgenden STM-Experimente deuteten auf die Bildung einer amorphen Monolage hin, deren Packungsmuster maßgeblich über die Alkoxyketten gesteuert wird (Abb.: 6.10). Um genauere Aussagen über das Assemblierungsverhalten machen zu können, wurde auch der enantiomerenreine Baustein **7** rastertunnelmikroskopisch untersucht (Abb.: 6.11). Eine hoch aufgelöste Detailaufnahme zeigte, dass (*R,R*)-**7** in seitlicher Lage auf der HOPG-Oberfläche adsorbiert und durch das nahtlose Einrasten der Rückgrate eine dichte Packung mit sehr kleinen 2D-kristallinen Domänen erhalten wird. Im Anschluss stellte sich die Frage, ob eine Möglichkeit besteht das dichte Packungsmuster aufzubrechen. Es erschien sinnvoll einen Phenylrest an die *N,N*-Acetalbrücke der *Tröger'schen* Base einzuführen. Das phenylsubstituierte Zielmolekül (*R,R*)-**12** konnte erfolgreich isoliert werden. In der Tat belegten die darauffolgenden STM-Messungen eine Änderung des Packungsmuster der selbstassemblierten Monolage (Abb.: 6.15): Durch das Einführen des Phenylrestes wurde eine dichte Packung der *Tröger'schen* Basen Rückgrate verhindert und eine 2D-monokristalline Schicht von (*R,R*)-**12** erhalten. Leider konnte keine definierte Aussage über die Lage der Rückgrate auf der HOPG-Oberfläche gemacht werden. Dennoch wurde ein supramolekulares Modell entwickelt, in welchem das Assemblierungsverhalten von (*R,R*)-**12** am besten beschrieben wird, indem die Rückgrate seitlich adsorbieren. Somit konnte erstmals gezeigt werden, dass wir in der Lage sind 2D-kristalline SAMs basierend auf dem Grundgerüst der *Tröger'schen* Base herzustellen, um somit chiral modifizierte Oberflächen zu erhalten.

6.3 Synthese alkoxysubstituierter metallosupramolekularer Rauten

Im vorausgehenden Teilkapitel 6.2.1 wurde die erfolgreiche Oberflächenparkettierung des enantiomerenreinen Moleküls (*R,R*)-**12** auf *HOPG* dargestellt. Der nächste Schritt bestand darin, *SAMs* nicht nur aus gleichartigen und chiralen Molekülen, sondern aus metallosupramolekularen Aggregaten zu generieren. Höger und Stang konnten in einer Kooperationsarbeit zeigen, dass metallosupramolekulare Rechtecke oder Quadrate auf einer Monolage formtreuer Makrozyklen abgelegt werden können (Abb.: 6.16).^[106] Dabei fungiert die Monolage der Makrozyklen als Template. Jedoch ist die Komplementarität der Größe und die elektronische Affinität eines solchen Zweikomponentensystems nicht immer gegeben, so dass eine Vorhersagbarkeit einer erfolgreichen Kodeposition unmöglich ist. Somit war der nächste sinnvolle Schritt, eine Möglichkeit zu schaffen, metallosupramolekulare Aggregate unmittelbar auf der *HOPG*-Oberfläche abscheiden zu können.

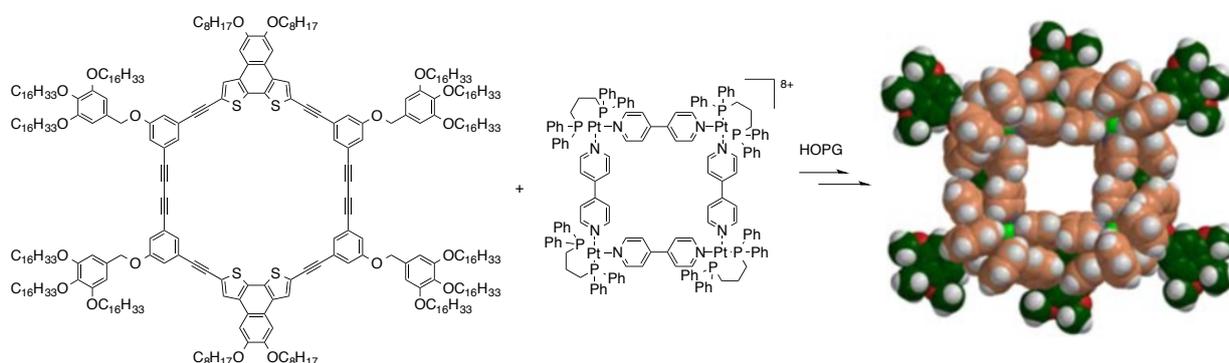


Abbildung 6.16: Molekülstrukturen des formtreuen Makrozyklus (links) und des metallosupramolekularen Aggregates (mittig). Mögliche geometrische Struktur des Dimers, nach Kraftfeldoptimierung der jeweiligen einzelnen Moleküle (rechts).^[106]

6.3.1 Auf *Binol* basierende metallosupramolekulare Rauten

Als Testsystem eigneten sich hervorragend die metallosupramolekularen Rauten des 6,6'-Bis-(4-pyridyl)-*Binols*, dessen Aggregationsverhalten von Gütz genauestens studiert wurde.^[17] Dieses System bietet zwei weitere, wichtige Vorteile: Erstens liegt das dibromierte Vorläufermolekül **55** in enantiomerenreiner Form vor und zweitens ist das Molekül über die beiden freien Hydroxy-

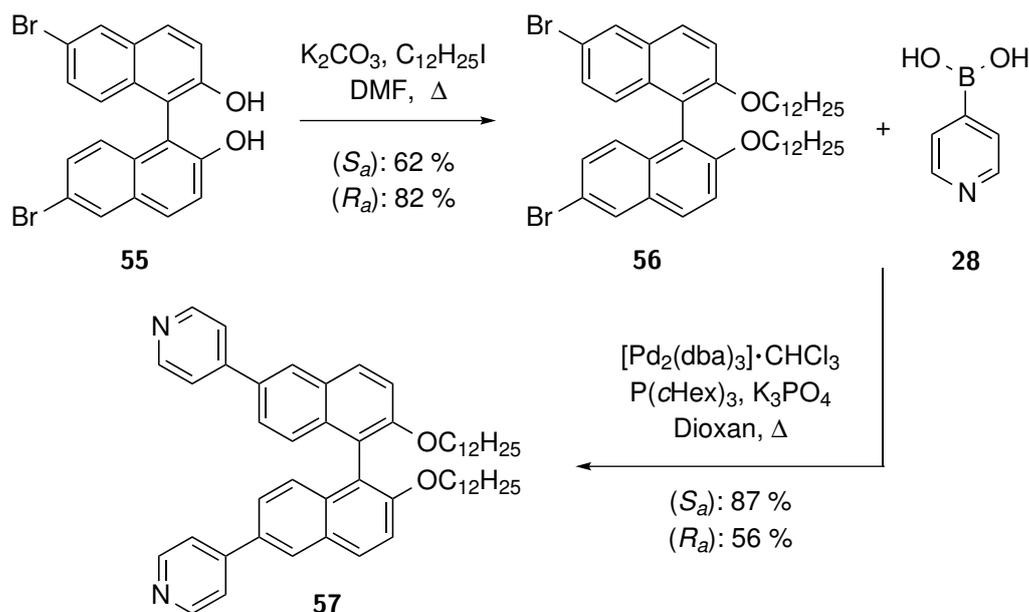


Abbildung 6.17: Darstellung der enantiomerenreinen Liganden (R_a)- und (S_a)-**57**.

gruppen, z.B. über eine *Williamson'sche*-Ethersynthese, leicht modifizierbar. Der erste, über C_{12} -Ketten abgewandelte, Ligand **57** konnte über zwei Stufen in einer nukleophilen Substitution und anschließender *Suzuki*-Kupplung mit 4-Pyridinboronsäure **28** in guten Ausbeuten erhalten werden (Abb.: 6.17). Die optische Reinheit von **57** wurde anhand der spezifischen Drehwerte ermittelt:

$$\begin{aligned}
 (R_a)\text{-57: } [\alpha_D^{20.0}] &= -41.5 \quad (c = 0.60 \text{ g/100 mL in } \text{CH}_2\text{Cl}_2) \\
 (S_a)\text{-57: } [\alpha_D^{20.0}] &= +38.4 \quad (c = 0.25 \text{ g/100 mL in } \text{CH}_2\text{Cl}_2)
 \end{aligned}$$

Nachdem die Synthese und Charakterisierung des Liganden **57** abgeschlossen war, wurden erste Komplexierungsversuche unternommen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von *Gütz* sollte das entsprechende metallosupramolekulare 2:2-Aggregate hergestellt werden (Abb.: 6.18). Dafür wurde der enantiomerenreine Ligand und die Palladiumecke in äquimolaren Mengen eingewogen und in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Acetonitril (3:1) gelöst. Direkt im Anschluss wurde die Probe mittels chiroptischer Methoden vermessen.

$$\begin{aligned}
 [(R_a)\text{-}(\mathbf{57})_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4: [\alpha_D^{20.0}] &= -74.8 \quad (c = 0.513 \text{ g/100 mL in } \text{CH}_2\text{Cl}_2) \\
 [(S_a)\text{-}(\mathbf{57})_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4: [\alpha_D^{20.0}] &= +74.5 \quad (c = 0.513 \text{ g/100 mL in } \text{CH}_2\text{Cl}_2)
 \end{aligned}$$

Vor allem das deutlich veränderte CD-Spektrum der Komplexlösung (Abb.: 6.19, rechts) im Vergleich zu dem der freien Liganden (Abb.: 6.19, links) und das Auftauchen einer neuen CD-Bande um 370 nm sind Indizien dafür, dass sich möglicherweise metallosupramolekulare Aggregate in Lösung gebildet haben.

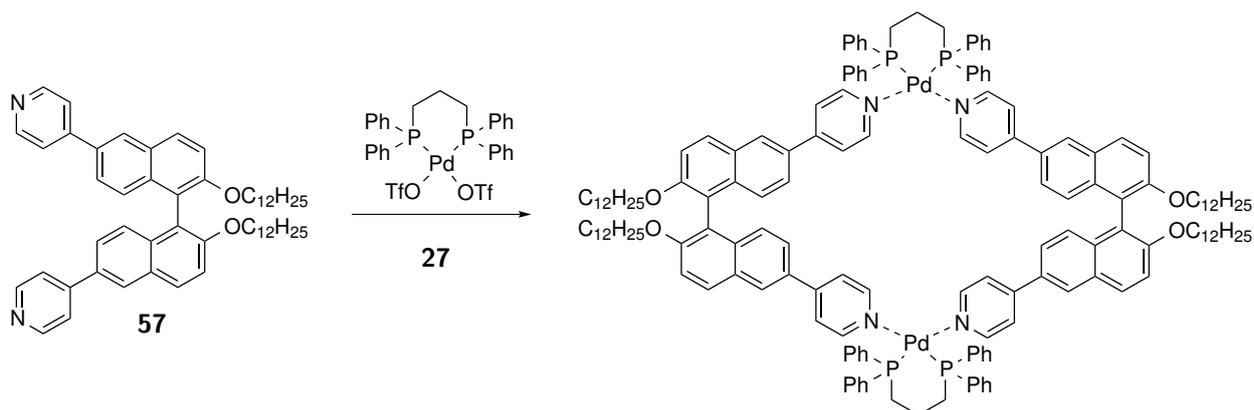


Abbildung 6.18: Darstellung des metallosupramolekularen 2:2-Aggregates aus dem enantiomerenreinen Zielliganden (R_a)- und (S_a)-**57** und der Palladiumecke **27**.

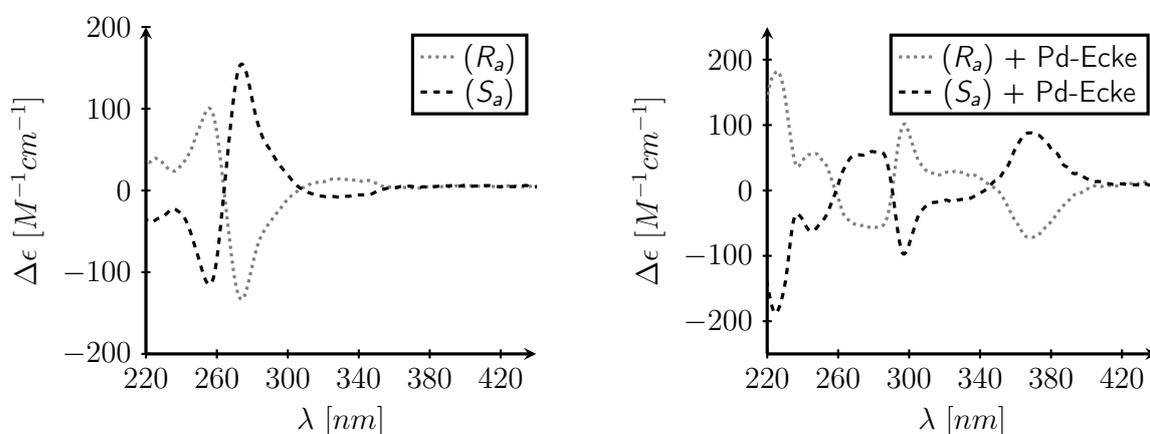


Abbildung 6.19: links: CD-Spektren beider Enantiomere (R_a)-**57** in grau und (S_a)-**57** in schwarz ($c = 3.2 \cdot 10^{-5}$ M) in Dichlormethan; rechts: $[(R_a)\text{-(57)}_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ in grau und $[(S_a)\text{-(57)}_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ in schwarz ($c = 1.6 \cdot 10^{-5}$ M) in Dichlormethan.

Anschließend wurden NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Abbildung 6.20 zeigt eine Übersicht der aromatischen Bereiche der gemessenen Spektren. Der Vergleich von freiem Ligand (a) und der Komplexlösung (b) zeigt eindeutig die selektive Bildung metallosupramolekularer Aggregate. Der definierte Signalsatz der Komplexlösung weist eine markante Tieffeldverschiebung für die *ortho*-ständigen Protonen im Pyridylrest auf sowie drastische Hochfeldverschiebungen aller anderen Signale. Für die Verschiebungen von b, f und g sind Aufspaltungen erkennbar. Dass es sich hierbei um Rotamere des metallosupramolekularen Aggregates handelt, kann durch ein Hochtemperatur-NMR in deuteriertem Dimethylsufoxid bestätigt werden (c). Alle drei zuvor aufgespaltenen Signale verschmelzen bei höheren Temperaturen in einem gemittelten Signal.

Nachdem alle zuvor ausgeführten Untersuchungen eindeutig auf die Bildung metallosupramolekularer Aggregate hinweisen, sollte folgend die Stöchiometrie der Komplexe massenspektrometrisch

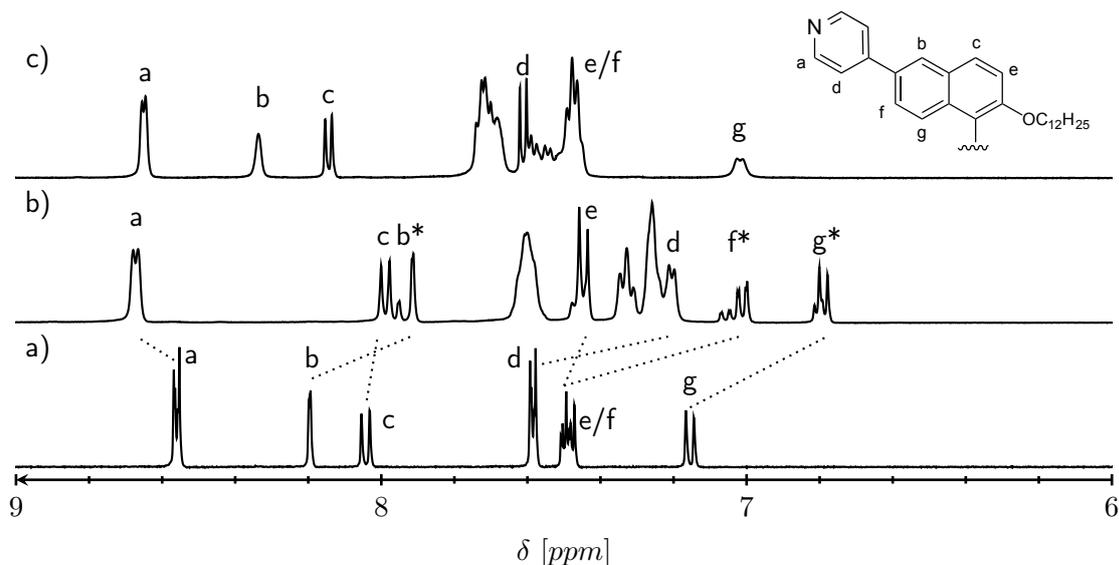


Abbildung 6.20: Ausschnitt des aromatischen Bereiches der NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) von: a) freier Ligand (S_a)-**57** in $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1), b) 1:1-Mischung von (S_a)-**57** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CD}_3\text{CN}$ (3:1) und c) 1:1-Mischung von (S_a)-**57** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ in $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ bei 360 K. Die in Spektrum b) aufgespaltenen Signale sind durch * gekennzeichnet.

ermittelt werden. Exemplarisch wird nur das ESI-Massenspektrum (positiv Modus) von (S_a)-**57** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ gezeigt, da die Spektren für beide Komplexlösungen identisch sind (Abb.: 6.21). Die Messung bestätigt die Bildung der 2:2-Komplexe. Es werden mehrere Signale mit unterschiedlicher Anionenanzahl dieser Zusammensetzung beobachtet. Wie in den zuvor besprochenen massenspektrometrischen Untersuchungen in den vorausgehenden Kapiteln werden auch hier unspezifische Aggregate im Massenspektrum, d.h. Assemblate mehrerer zweikerniger Komplexe zu höherkernigen Aggregaten, detektiert. Da das 2D-DOSY-NMR (nicht gezeigt) und der daraus errechnete hydrodynamische Radius lediglich die Bildung eines Aggregates zeigt, werden die höherkernigen *Sandwich*-Komplexe als unspezifisch betrachtet.

Im Anschluss an die erfolgreiche Charakterisierung von **57** und dessen Umsetzung mit der Palladiumecke zu dem entsprechenden 2:2-Aggregat sollten rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von *Jester* durchgeführt werden. Auch nach einer Vielzahl von Versuchen unter variierenden Präparationsmethoden konnte die Bildung von *SAMs* nicht beobachtet werden. Dass nicht einmal der reine Ligand eine amorphe Monolage auf der *HOPG*-Oberfläche bildet, kann ein Hinweis darauf sein, dass die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat zu gering ist. Deshalb sollten folgend die beiden C_{12} -Ketten durch den tris(alkoxy)substituierten Baustein **41** ersetzt werden.

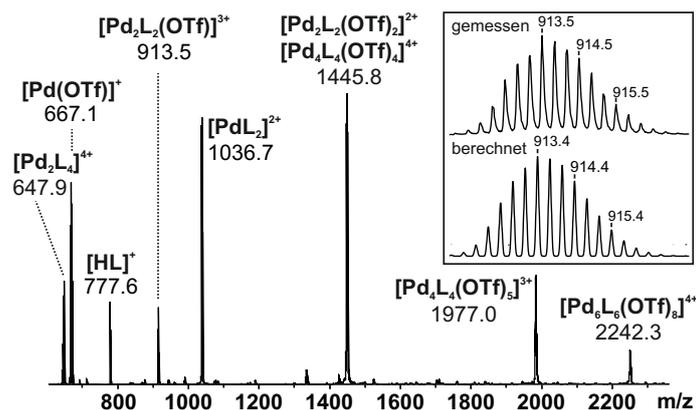


Abbildung 6.21: ESI-Massenspektrum (positiv) einer 1:1-Mischung von (*S_a*)-**57** + [Pd(dppp)](OTf)₂ in CH₂Cl₂:CH₃CN (3:1). Zur besseren Übersicht wurde der Ligand (*S_a*)-**57** mit L und die Palladiumecke [Pd(dppp)]²⁺ mit Pd abgekürzt; Detailausschnitt mit gemessenem und berechnetem Isotopenmuster von [L₂Pd₂(dppp)₂(OTf)₃]²⁺. Die Komplexlösung wurde aus Aceton gesprüht.

Die Synthesesequenz zum Zielmolekül **59** ist in Abbildung 6.22 gezeigt. Bis auf den Austausch des Elektrophils werden die Reaktionsbedingungen wie für die Synthese des Bausteins **57** beibehalten. Die Ausbeuten sind nicht so gut wie in der zuvor diskutierten Syntheseroute (Abb.: 6.17) und bedürfen weiterer Optimierungen. Die anschließende chiroptische Messung der enantiomerenreinen Zielliganden **60** zeigt jedoch deutlich, dass der Tris(alkoxy)substituent einen stark vermindernden Effekt auf den spezifischen Drehwert ausübt.

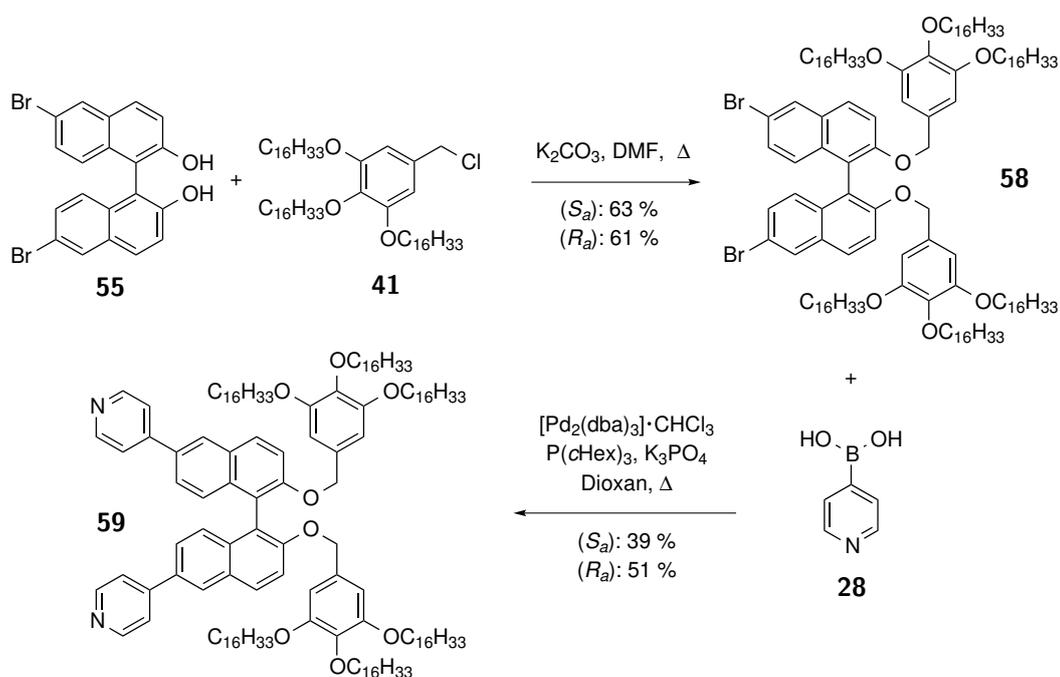


Abbildung 6.22: Darstellung der enantiomerenreinen Liganden (*R_a*)- und (*S_a*)-**59**.

$$(R_a)\text{-59: } [\alpha_D^{20.0}] = -9.2 \quad (c = 0.47 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)$$

$$(S_a)\text{-59: } [\alpha_D^{20.0}] = +1.1 \quad (c = 0.46 \text{ g/100 mL in CH}_2\text{Cl}_2)$$

Für den Zielliganden **57** wurden spezifische Drehwerte im Bereich von ± 40 gemessen, wohingegen die Werte von **59** im einstelligen Bereich liegen. Obwohl eine relativ große Abweichung der spezifischen Drehwerte beider Enantiomere vorliegt, verhalten sich die gemessenen CD-Spektren nahezu spiegelbildlich zueinander (Abb.: 6.23 links). Damit konnte der Ligand **59** erfolgreich in enantiomerenreiner Form synthetisiert werden, um anschließend für die Komplexierungsversuche mit der Palladiumecke eingesetzt zu werden. Wie zuvor beschrieben, wurden auch hier der Ligand und die Palladiumecke in äquimolaren Mengen eingewogen, in Dichlormethan gelöst und zusammengegeben. Lediglich für die Messung der CD-Spektren wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan:Acetonitril (1.2:1) verwendet, da in reinem Acetonitril oder Dichlormethan die Spektren aufgrund der schlechten Löslichkeit stark verrauscht waren. Der erste Hinweis, dass eine Komplexierung stattgefunden hat, sind die unterschiedlichen CD-Spektren (Abb.: 6.23). Für die Komplexlösung erscheint, wie zuvor bei der Umsetzung von **57** mit der Palladiumecke zu beobachten war, eine neue CD-Bande um 370 nm, die im Ligandenspektrum nicht zu sehen ist. Die spiegelbildliche Anordnung lässt auf eine vollständige Umsetzung der Liganden zu den metallosupramolekularen Aggregaten vermuten.

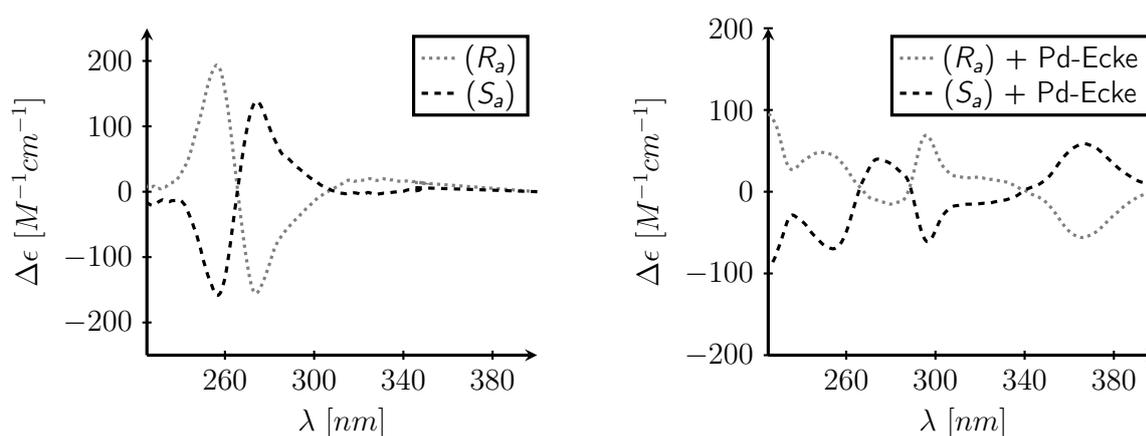


Abbildung 6.23: links: CD-Spektren beider Enantiomere (S_a)-**59** in schwarz und (R_a)-**59** in grau in Dichlormethan ($c = 2.2 \cdot 10^{-5}$ M); rechts: 1:1-Mischung von (R_a)-**59** + [Pd(dppp)](OTf)₂ in grau und 1:1-Mischung von (S_a)-**59** + [Pd(dppp)](OTf)₂ in schwarz ($c = 6.1 \cdot 10^{-5}$ M) in Dichlormethan:Acetonitril (1.2:1).

Im Folgenden wurde die Komplexlösung NMR-spektroskopisch untersucht. Wie zuvor bei Verwendung des Liganden **57** erhalten wir auch hier einen definierten Signalsatz für die 1:1-Umsetzung

von (S_a)-**59** + [Pd(dppp)](OTf)₂ (Abb.: 6.24 b)) mit den charakteristischen Verschiebungen und den Aufspaltungen einzelner Signale.

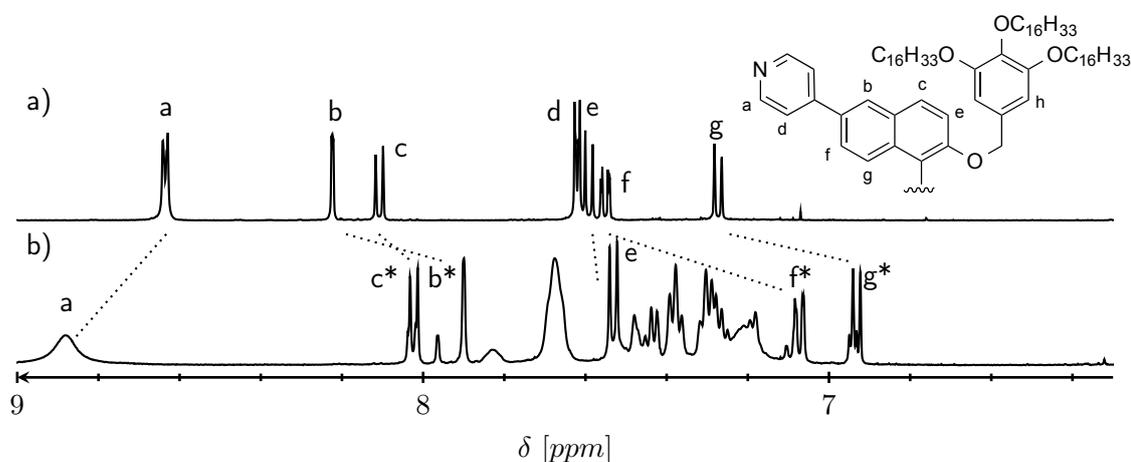


Abbildung 6.24: Ausschnitt des aromatischen Bereiches der NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in CD₂Cl₂ von: a) freier Ligand (S_a)-**59** und b) 1:1-Mischung von (S_a)-**59** + [Pd(dppp)](OTf)₂. Die in Spektrum b) aufgespaltenen Signale sind durch * gekennzeichnet.

Darüber hinaus bestätigen die massenspektrometrischen Untersuchungen die Bildung des gewünschten 2:2-Aggregates (Abb.: 6.25). Leider ist das Spektrum weitaus weniger aufgeräumt als erwartet. Einige intensive Signale können Fragmentmolekülen des Komplexes zugeordnet werden, jedoch werden viele weitere, weniger intensive Signale detektiert. Eine mögliche Erklärung gibt die Probenpräparation: Die Komplexlösung wurde vor dem Wochenende angesetzt, im Kühlschrank gelagert und erst 72 Stunden später vermessen. Der Komplex scheint nicht stabil zu sein und bildet folglich Fragmentstücke, wie der zweifach protonierte Ligand um $m/z = 1032.4$ oder aber die einfach geladene Palladiumecke mit einem Chloridanion um $m/z = 555.0$. Weiterhin kann auch in dieser Messung ein unspezifisches Aggregat mit der Zusammensetzung [(**59**)₄Pd₄(dppp)₄(OTf)₄]⁴⁺ bei $m/z = 2731.2$ detektiert werden.

Das 2D-DOSY-NMR zeigt jedoch wieder, dass in Lösung ausschließlich ein metallosupramolekulares Aggregat vorliegt und der höherkernige Komplex als unspezifisches Aggregat einzuordnen ist (Abb.: 6.26). Der gemessene Diffusionskoeffizient liegt bei $D = 3.466 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, was einem hydrodynamischen Radius von $R_H = 17.8 \text{ \AA}$ entspricht. Um die Größenordnung von R_H besser einteilen zu können, wurde eine computergestützte Modelrechnung auf PM6-Niveau für den 2:2-Komplex berechnet. Aufgrund der sehr hohen Atomzahl und den vielen Rotationsfreiheitsgraden der Alkoxyketten, wurden alle C₁₆-Ketten durch Methoxygruppen ersetzt und damit das

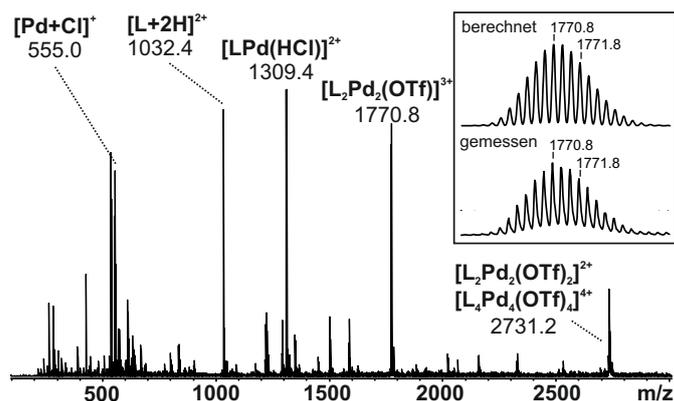


Abbildung 6.25: ESI-Massenspektrum (positiv) einer 1:1-Mischung von (S_a)-**59** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ in Dichlormethan. Zur besseren Übersicht wurde der Ligand (S_a)-**59** mit L und die Palladiumecke $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$ mit Pd abgekürzt; Detailausschnitt mit gemessenem und berechnetem Isotopenmuster von $[\text{L}_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{OTf})]^{3+}$. Die Komplexlösung wurde aus Aceton gesprüht ($c = 10^{-4}$ M).

zu berechnende System stark reduziert. Ein Vergleich der Abstände zwischen den relativ starren Rautenecken der gemodelten Struktur (Abb.: 6.26 (a)) mit dem experimentell bestimmten hydrodynamischen Durchmesser ($2 \times R_H = 2 \times 17.8 \text{ \AA} = 35.6 \text{ \AA}$) zeigt auf den ersten Blick keine gute Übereinstimmung. Wird jedoch angenommen, dass die insgesamt vier Tris(alkoxy)einheiten (der C_{12} -O-Abstand in der gestreckten „Zickzack“-Konformation beträgt 15.03 \AA) die Diffusion des Aggregates maßgeblich beeinflussen und zwar zu höheren Diffusionszeiten, so ist der experimentell bestimmte hydrodynamische Durchmesser von 35.6 \AA erklärbar.

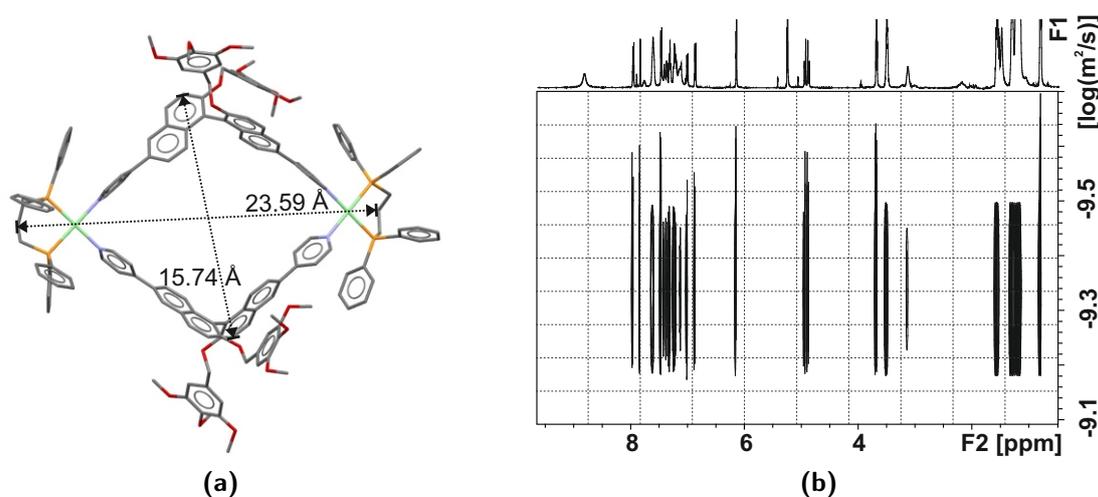
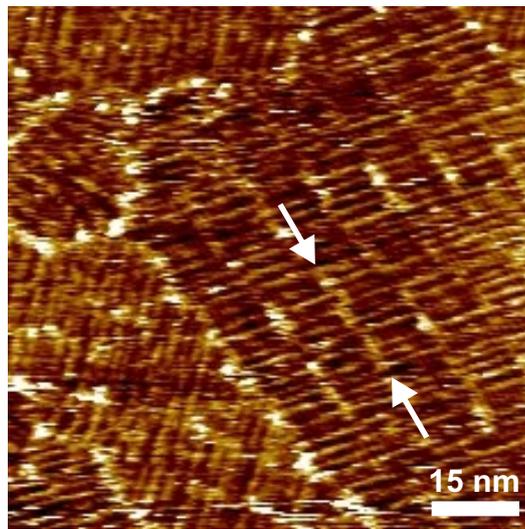


Abbildung 6.26: (a) Mit dem Programm *Spartan* auf *PM6*-Niveau berechnetes Modell von $[(S_a)-(59)_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2]^{4+}$ und (b) 2D-DOSY-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT) von einer 1:1-Mischung von (S_a)-**59** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$.

Die Probenvorbereitung für die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen von (S_a)-**59** erfolgte wie zuvor in Teilkapitel 6.2.1 beschrieben.

Abbildung 6.27 zeigt eindeutig eine Ablagerung von (S_a)-**59** auf der *HOPG*-Oberfläche. Jedoch wird keine 2D-kristalline Monolage beobachtet, sondern ein amorphes Streifenmuster mit Domänenbildung. Dennoch kann zwischen einer Phasentrennung der Alkoxyketten (eher dunkle, gestreifte Bereiche) und den aromatischen Rückgraten (helle Bereiche) unterschieden werden.



(a)

Abbildung 6.27: STM-Aufnahme einer selbstassemblierten Monolage von (S_a)-**59** an der *HOPG*/*PhO*-Grenzfläche, 20 s getempert bei 80 °C, $c = 10^{-5}$ M, $V_s = -1.0$ V, $I_t = 10$ pA, interne Scanner-Kalibrierung, Bildgröße (90.0 nm)².

Wie in Abbildung 6.27 mit den weißen Pfeilen angedeutet wird, sind die Rückgrate des *Binols* in den zwischen den Alkoxyketten befindlichen Bereichen angeordnet. Dass sich keine 2D-kristalline Monolage ausbildet, kann mehreren Faktoren zugeschrieben werden. Zum einen besitzt **59** eine Vielzahl an Alkoxyketten, bezogen auf das im Vergleich kleine Rückgrat des *Binols*. Zum anderen existiert eine hohe Anzahl an möglichen Konformationen der Alkoxyketten, so dass eine Vorzugsorientierung der Substituenten am aromatischen Rückgrat fehlt. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine amorphe Monolage gegenüber der 2D-geordneten *SAM* gebildet wird, ist dementsprechend höher. Ein weiterer Grund könnte die zu große Flexibilität des Rückgrats sein, um definierte Strukturen auf der Oberfläche bilden zu können.

6.3.2 Auf Tröger'sche Basen basierende metallosupramolekulare Rauten

Neben der Abscheidung *Binol*-basierter Aggregate sollte auch eine Möglichkeit geschaffen werden, die *HOPG*-Oberfläche mit metallosupramolekulare Rauten der 2,8-Bis(pyridyl)-*Tröger'schen* Base zu parkettieren. Die zuvor vergleichsweise einfache Einführung der Alkylketten bzw. des Tris(alkoxy)benzylrestes über eine nukleophile Substitutionsreaktion an den freien OH-Gruppe des *Binols* (Abb.: 6.17 und 6.22) bedarf für das *Tröger'sche* Basen-Gerüst einer anderen Synthese-strategie. Dabei wurde ein in unserem Arbeitskreis altbewährtes Konzept aufgegriffen: *Weilandt, Gütz, Jarzebski* und *Meyer-Eppler* studierten unter anderem den Einfluss der Ligandenlänge auf das Selbstorganisationsverhalten zu metallosupramolekularen Aggregaten unter Verwendung geeigneter Übergangsmetallionen.^[17, 19, 115, 116] Die Länge des jeweiligen Liganden wurde zum Beispiel über die Einführung einer Ethinylbrücke zwischen dem Molekülrückgrat und der koordinierenden Einheit realisiert. Soll nun dieses Konzept aufgegriffen und an unsere Anforderungen angepasst werden, erscheint es sinnvoll, neben den Ethinylbrücken auch alkoxy-substituierte Phenylringe zu verwenden.

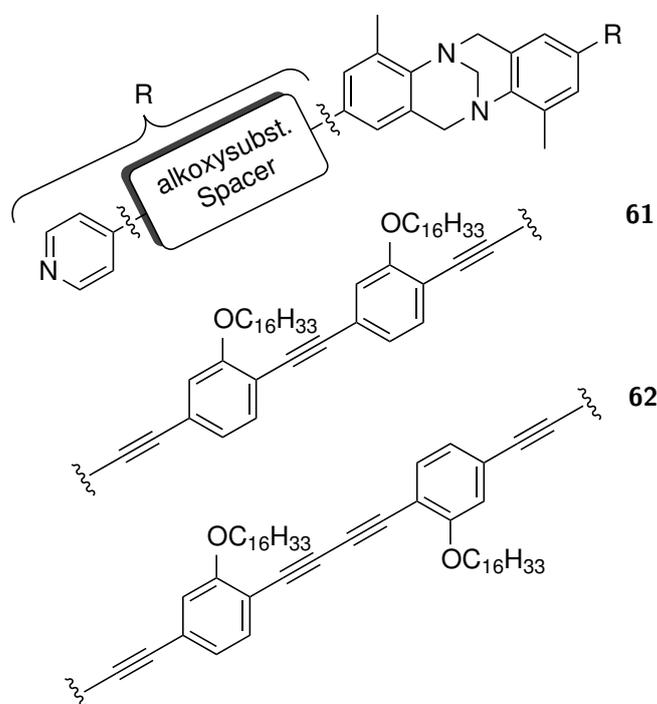


Abbildung 6.28: Zwei mögliche Zielliganden **61** (oben) und **62** (unten) mit unterschiedlich alkoxy-modifizierten Spacereinheiten.

Eine schematische Darstellung des Molekülaufbaus sowie die potentiellen Zielliganden **61** (oben) und **62** (unten) werden in Abbildung 6.28 gezeigt. Dabei stellt das Strukturmotiv des Spacers von Ligand **62** in der Gruppe von Höger und Jester ein fest etablierter Baustein dar. Der definierte Abstand der Sauerstoffatome der Alkoxyketten zwischen zwei Ethinyleinheiten (ca. 6.96 Å) kann bei einer Ablagerung des entsprechenden Moleküls auf der HOPG-Oberfläche zu einer Interdigitation der Alkoxyketten benachbarter Moleküle führen. Diese intermolekulare Wechselwirkungen sind für die Bildung hochgeordneter 2D-SAMs förderlich.^[57] Es sollte nun getestet werden, ob sich das Interdigitationsverhalten des leicht modifizierten Liganden **61** mit einem etwas geringeren Abstand zwischen den Sauerstoffatomen der Alkoxyketten (ca. 6.89 Å) ähnlich verhält.

Die Schlüsselkomponente zur Synthese beider Liganden ist der dihalogenierte Baustein **67**, welcher durch Entschützung und folgender nukleophiler Substitution aus 1-Brom-2-methoxy-4-iodbenzol **66** gewonnen wird (Abb.: 6.29).

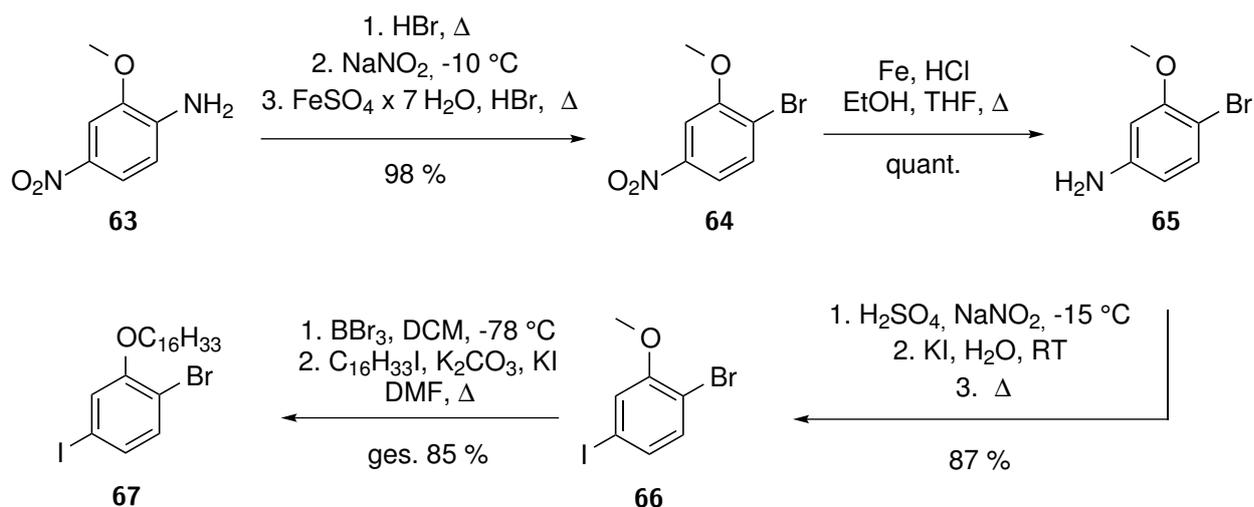


Abbildung 6.29: Darstellung der Zwischenstufe **66**. Die anschließende Entschützung und Einführung der C₁₆-Kette über eine nukleophile Substitution zu **67** wurde von *Pertermann* durchgeführt.^[117]

Letzteres kann z.B. zu einem Einkaufspreis von 63,80 € pro Gramm bei dem Hersteller *ABCR* erworben werden. Da die *STM*-Kooperationsarbeit auf lange Sicht in unserem Arbeitskreis etabliert werden soll, stellt der Einkaufspreis von **66** einen nicht zu unterschätzenden Kostenfaktor dar, der leicht umgangen werden kann, indem **66** aus kostengünstigeren Vorläufermolekülen selber hergestellt wird. Als Ausgangskomponente wurde das käuflich erwerbliche 2-Methoxy-4-nitroanilin **63** benutzt (*ABCR*, 1,37 €/g). Standardmäßig kann das freie Anilin in einer *Sandmeyer*-Reaktion in das entsprechende Bromid **64** überführt werden, jedoch erschien die Ausbeute in der Litera-

turvorschrift mit 80 % als ausbaufähig.^[118] Nach kurzer Recherche wurde eine vielversprechende allgemeingültige Patentvorschrift gefunden, in der *Sandmeyer*-analoge Bedingungen eingesetzt werden und das Kupfer(I)salz durch Eisen(II)sulfat ersetzt wird.^[119] Nach Anpassung der Patentvorschrift an unser System konnte die Zwischenstufe **64** mit einer sehr guten Ausbeute von 98 % erhalten werden. Die folgende Reduktion der Nitrogruppe mit Eisenspäne zum freien Amin konnte quantitativ durchgeführt werden. Eine weitere *Sandmeyer*-ähnliche Reaktion mit Kaliumiodid führt zu dem gewünschten Zielmolekül **66**. Die dreistufige Synthese kann somit in einer sehr guten Gesamtausbeute von 85 % im Gramm-Maßstab durchgeführt werden. Die weitere Umsetzung zu dem alkoxy-substituierten Baustein **67** wurde von *Pertermann* in einer zweistufigen Synthese, Entschützung von **66** mit anschließender nukleophiler Substitution, mit einer guten Gesamtausbeute von 85 % durchgeführt.

Zunächst soll der Versuch Molekül **75** zu synthetisieren erläutert werden (Abb.: 6.30). Ausgangssubstanz **67** wurde in einer *Sonogashira*-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen zu **69** umgesetzt und in einer anschließenden Entschützung die Zwischenstufe **70** isoliert. Die Ausbeute für die Entschützung liegt lediglich bei 61 % und ist für eine „einfache“ Entschützung ausbaufähig. Durch eine folgende *Sonogashira*-Kupplungs-Reaktion mit 4-Iodpyridin **71** wurde die für spätere Komplexierungsversuche benötigte Koordinationseinheit angefügt. Parallel dazu wurde der Baustein **74** unter Verwendung der literaturbekannten Vorschrift von *Schönfelder* hergestellt.^[120] Leider wurden nach Aufarbeitung der abschließenden *Sonogashira*-Reaktion die Edukte mit leichten Verunreinigungen reisoliert. Demnach kann geschlossen werden, dass die oxidative Addition der Halogenspezies **72** an den Katalysator nicht stattgefunden hat. Weitere Untersuchungen zur Synthese von Zielmolekül **75** wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt, da die Synthese von **78** vielversprechender erschien.

Folgend soll kurz die erfolgreiche Synthese des Bausteins **78** von *Pertermann* vorgestellt werden (Abb.: 6.31). Eine ausführlichere Darstellung kann der Bachelorarbeit von *Pertermann* entnommen werden.^[117] Ausgehend von **67** wurden in einer Eintopfreaktion zwei verschiedene Schutzgruppen unter Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktivität der Halogenen eingeführt, die nach dem Prinzip der abgestuften Labilität sukzessiv entfernt werden können. Die Entschützung der Trimethylsilylfunktion führte zur Zwischenstufe **76**. Die erfolgreiche *Glaserkupplung* nach der *Hay*-Variante führt mit der anschließenden statistischen Entschützung zu Molekül **77**. Um bei dieser Stufe

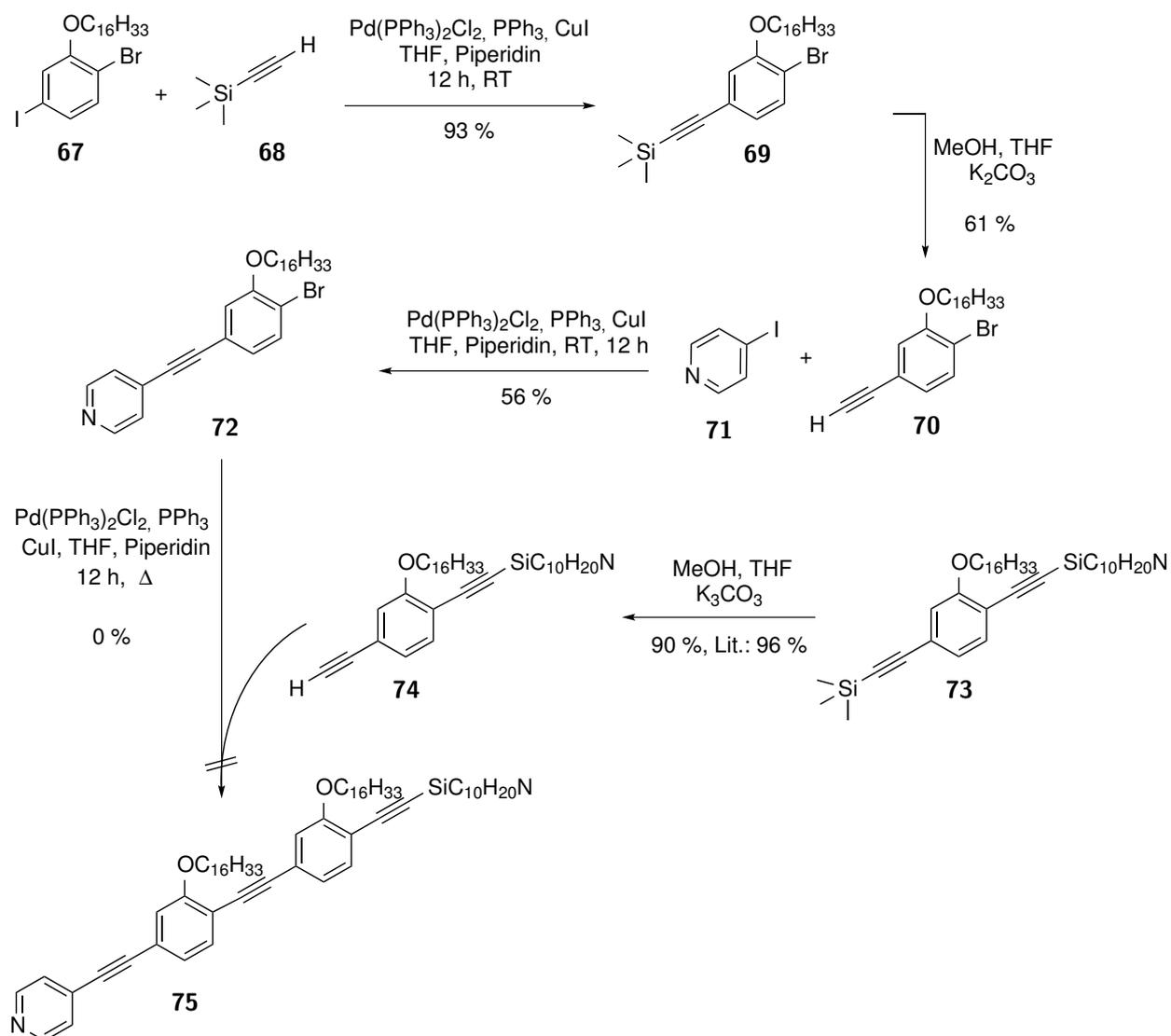


Abbildung 6.30: Versuch der Darstellung von **75**.^[120] Leider fand im letzten Schritt zu **75** keine Umsetzung statt; lediglich die eingesetzten Produkte wurden verunreinigt reisoliert.

das gewünschte monoentschützte Produkt besser von den Nebenprodukten (zweifach entschütztes oder nicht-entschütztes Molekül) abtrennen zu können, wurde von der Höger-Gruppe neben den gebräuchlichen Schutzgruppen (Trimethylsilyl (*TMS*) und Triisopropylsilyl (*TIPS*)) die ((3-Cyanopropyl)diisopropylsilyl)acetylen-Gruppe (*CPDIPS*) verwendet. Aufgrund der erhöhten Polarität der *CPDIPS*-Gruppe durch die Cyanofunktion, ist eine chromatographische Auftrennung der unterschiedlichen Produkte an Kieselgel mit einem geeigneten Laufmittel wesentlich einfacher.^[121] Zwischenstufe **77** wurde bereits in früheren Arbeiten von *Jester* und *Sigmund* als Baustein zur Herstellung unterschiedlicher Polygone verwendet und die bis hierhin erfolgten Syntheseschritte wurden gemäß der Literaturvorschrift adaptiert.^[57] Im nächsten Schritt konnte **77** in einer *Sono-*

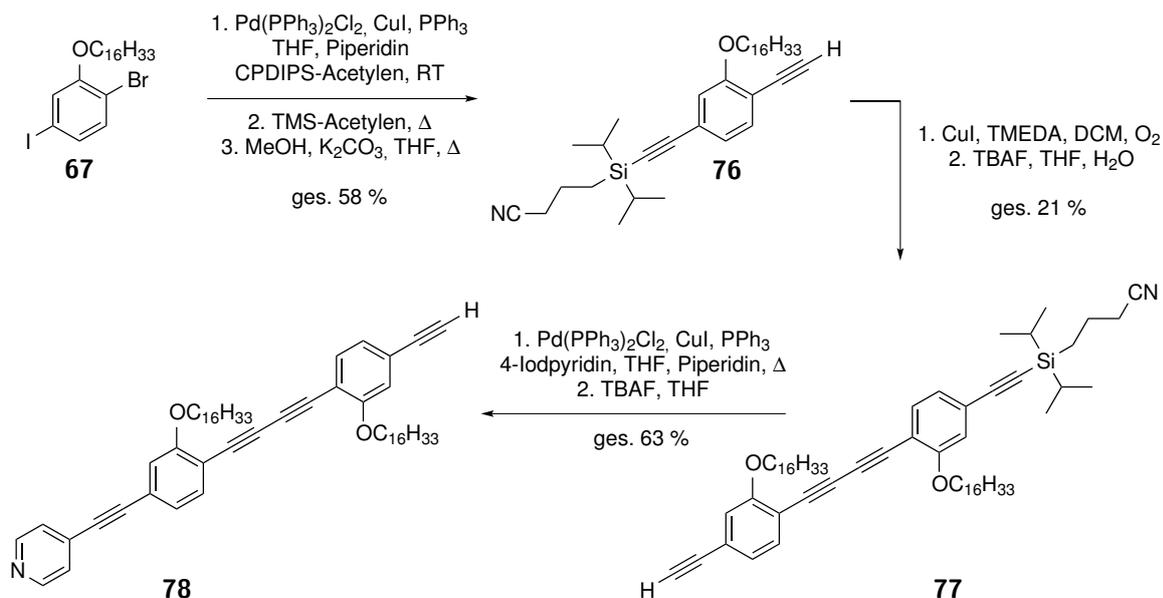


Abbildung 6.31: Die im Rahmen der Bachelorarbeit von *Pertermann* hergestellte Verbindung **79**.^[57, 117]

gashira-Reaktion mit 4-Iodpyridin umgesetzt und das Zielmolekül **78** nach der Entschützung mit Tetrabutylammoniumfluorid isoliert werden.

Nach der erfolgreichen Synthese von **78** konnte *Pertermann* den racemischen Zielliganden **81** in einer doppelten *Sonogashira*-Kupplung mit **80** in einer sehr guten Ausbeute von 91 % erhalten. Die Adaption der Reaktionsvorschrift zur Herstellung des enantiomerenreinen Liganden (*S,S*)-**81** konnte mit 83 % Ausbeute erfolgreich durchgeführt werden.

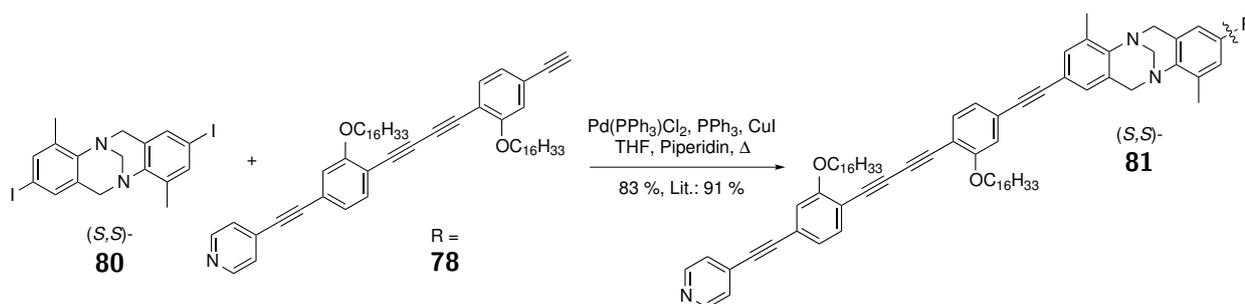


Abbildung 6.32: Darstellung des enantiomerenreinen Zielliganden (*S,S*)-**81**.^[117]

Im Anschluss an die synthetischen Arbeiten sollte überprüft werden, ob der Ligand **81** trotz der alkoxy-substituierten Spacereinheit im Stande ist, selektiv metallosupramolekulare Rauten bei der Umsetzung mit Palladiummecke zu bilden. Dazu wurden zunächst NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde von *Pertermann* festgestellt, dass der Ligand ausschließlich in Chloroform löslich ist.

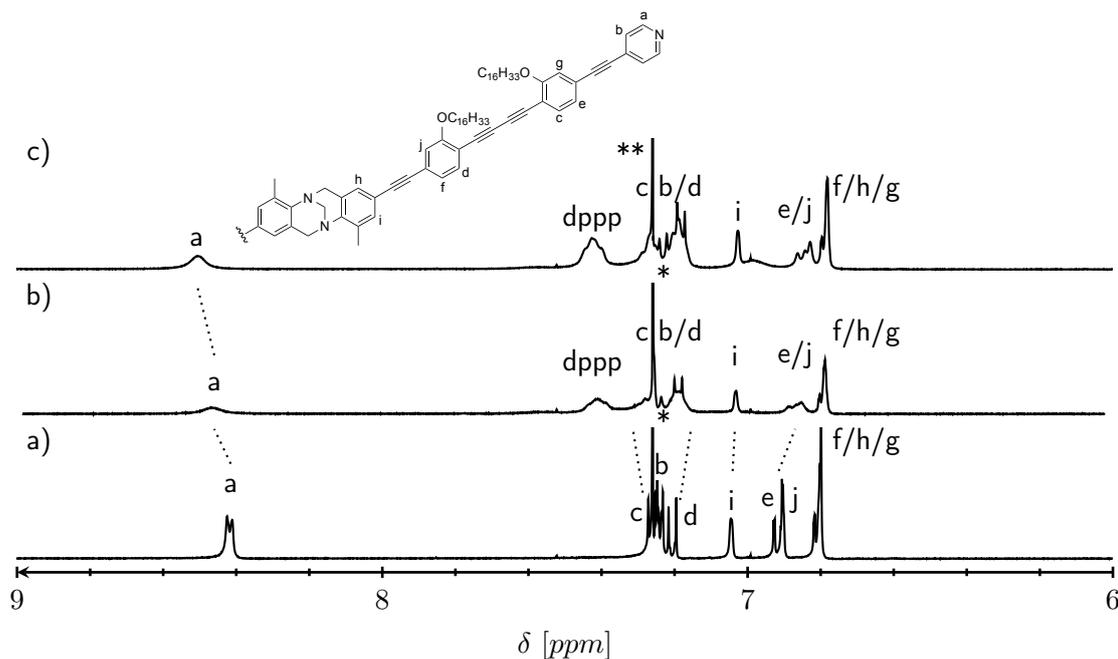


Abbildung 6.33: Ausschnitt des aromatischen Bereiches der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, 293 K) in $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$ (2:1) von: a) freier Ligand ((*S,S*)-**81**, b) 1:1-Mischung von (*rac*)-**81** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ und c) 1:1-Mischung von (*S,S*)-**81** + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$. Weiter Signale des (*dppp*)-Rückgrats sind durch *, sowie der Lösungsmittelpeak des deuterierten Chloroforms mit ** gekennzeichnet.

Somit wurden äquimolare Mengen des Liganden **81** in deuteriertem Chloroform und der Palladiummecke in deuteriertem Acetonitril gelöst und zusammengegeben. Die Lösung wurde im Anschluss direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die erhaltenen Spektren werden in Abbildung 6.33 gezeigt. Als Referenzspektrum dient der freie Ligand von **81** (Teilabbildung a)). Erfreulicherweise sehen wir für beide Ansätze in Teilabbildungen b) und c) die für eine erfolgreiche Komplexbildung typische Tieffeldverschiebung des *ortho*-ständigen H-Atoms im Pyridylrest sowie eine deutliche Signalverbreiterung. Des Weiteren erhalten wir lediglich einen definierten Signalsatz und somit auch nur eine Komplexspezies. Auffällig für die Komplexlösungen ist auch das Zusammenfallen der aromatischen Signale im Bereich 6.8 ppm und 7.0 ppm, die eine Bildung metallosupramolekularer Aggregate und die damit einhergehenden strukturellen Veränderungen untermauert. Weiter ist hervorzuheben, dass die beiden gezeigten ^1H -NMR-Spektren (Abb.: 6.33 b) und c)) eine starke Ähnlichkeit aufweisen. Unter Berücksichtigung, dass bei dem Umsatz des enantiomerenreinen Liganden **81** mit der Palladiummecke ausschließlich homochirale 2:2-Aggregate entstehen können, ist dies möglicherweise ein Indiz dafür, dass bei der Verwendung des entsprechenden racemischen Liganden auch dinukleare homochirale Komplexe entstehen. Eine definitive Aussage über einen

möglicherweise stattfindenden Selbstsortierungsprozess kann bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht gemacht werden.

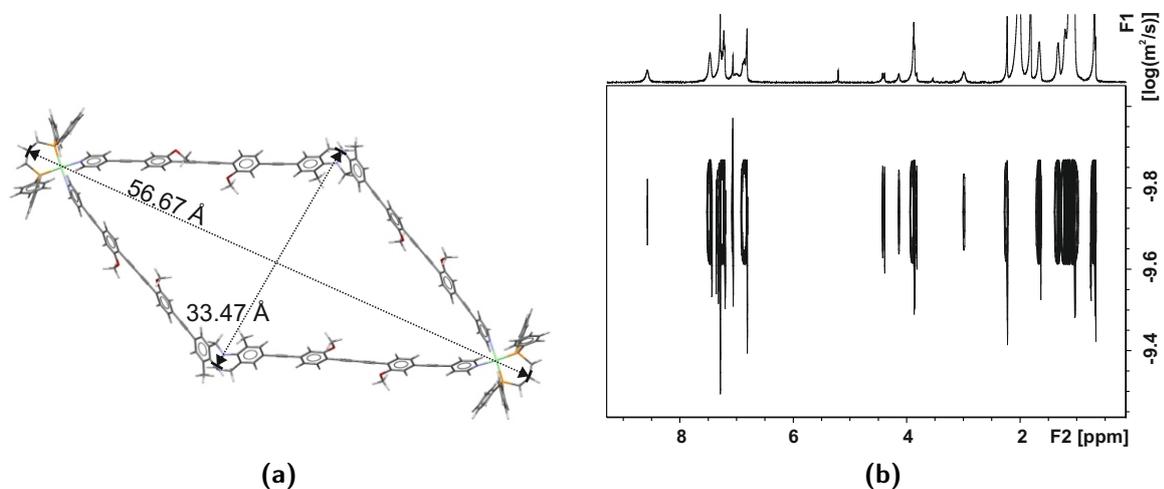


Abbildung 6.34: (a) Mit dem Programm *Spartan* auf *PM3*-Niveau berechnetes Modell von $[(rac)-(81)_2Pd_2(dppp)_2]^{4+}$ * und (b) 2D-DOSY-NMR (500 MHz, $CDCl_3:CD_3CN$ (2:1), RT) von einer 1:1-Mischung von *(rac)*-**81** + $[Pd(dppp)](OTf)_2$. *Aufgrund der hohen Atomanzahl des Aggregates wurden für die *Spartan*-Berechnung alle langen Alkoxyketten durch Methoxygruppen ersetzt.

Um eine Vorstellung von der Größe des gebildeten Komplexes zu erhalten, wurden DOSY-NMR Messungen von *(rac)*-**81** + $[Pd(dppp)](OTf)_2$ durchgeführt (Abb.: 6.34 (b)). Unter Verwendung des Korrekturterms für rautenförmige Moleküle in der *Stokes-Einstein*-Gleichung ergibt sich für den Komplex ein hydrodynamischer Radius von $R_H(\text{Komplex}) = 31.4 \text{ \AA}$.^[96] Wird der gleiche Korrekturterm für die Berechnung des hydrodynamischen Radius für den freien Liganden verwendet, so ergibt sich $R_H(\text{Ligand}) = 15.6 \text{ \AA}$. Das entspricht etwa der halben Größe für den Komplex und ist ein Weiteres Indiz für die Bildung der metallosupramolekularen 2:2-Raute. Unter Zuhilfenahme des Modellprogrammes *Spartan* wurden auf semiempirischem Niveau (*PM3*) Berechnungen für den zu erwartenden 2:2-Komplex durchgeführt. Da das Programm hinsichtlich der maximalen Anzahl an Atomen limitiert ist, sollte lediglich das Grundgerüst des Komplexes berechnet werden und somit wurden alle Alkoxyketten durch Methoxygruppen substituiert (Abb.: 6.34 (a)). Die Berechnungen ergeben somit einen Abstand zwischen den (*dppp*)-Rückgraten von 56.67 \AA und zwischen den Methylenbrücken der *Tröger'schen* Base von 33.47 \AA . Der Vergleich zwischen den quantenmechanisch berechneten Abständen mit den experimentell ermittelten hydrodynamischen Radien zeigt, dass die Größenordnungen gut übereinstimmen, gerade unter Berücksichtigung, dass die Hexadecyloxyketten auf Methoxygruppen reduziert wurden.

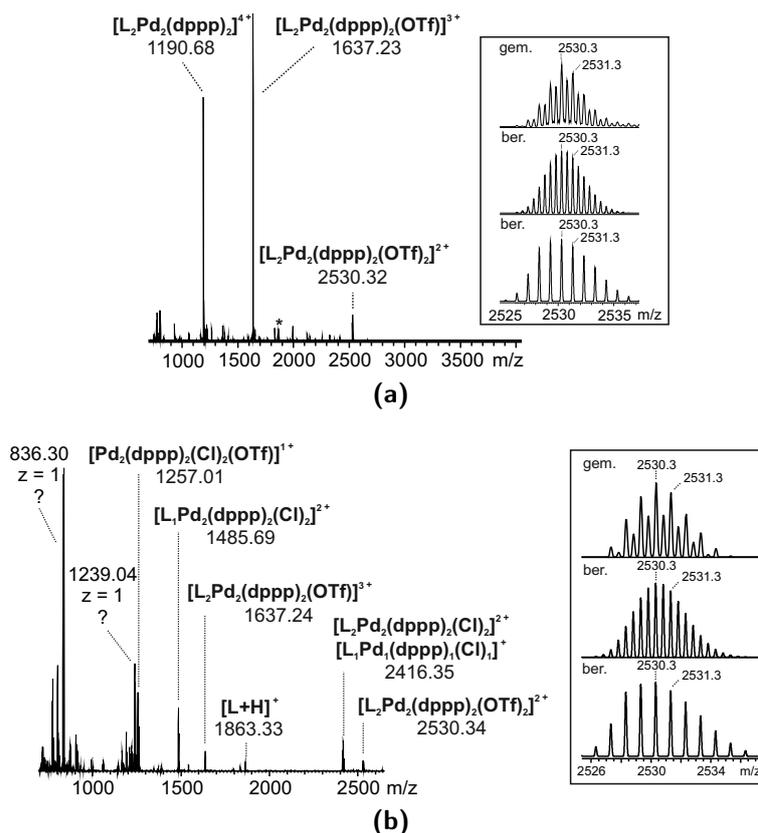


Abbildung 6.35: ESI-Massenspektrum (positiv) von (a) einer 1:1-Mischung von *(rac)*-**81** + [Pd(dppp)](OTf)₂ und (b) einer 1:1-Mischung von *(S,S)*-**81** + [Pd(dppp)](OTf)₂ in CHCl₃:CH₃CN (2:1). Zur besseren Übersicht wurde der Ligand **81** mit L und die Palladiumecke [Pd(dppp)]²⁺ mit Pd abgekürzt; Detailausschnitte mit gemessenen und berechneten Isotopenmustern von [L₂Pd₂(dppp)₂(OTf)₃]²⁺. Die Komplexlösungen wurden aus Aceton gesprüht.

Abschließend wurden MS-Messungen zur Bestimmung der Komplexzusammensetzung durchgeführt. Abbildung 6.35 zeigt oben das Komplexspektrum einer frisch angesetzten 1:1-Mischung von *(rac)*-**81** mit [Pd(dppp)](OTf)₂ sowie unten das Komplexspektrum einer älteren Probe der 1:1-Mischung von *(S,S)*-**81** mit [Pd(dppp)](OTf)₂. In Teilabbildung (a) sehen wir ausschließlich Signale mit unterschiedlicher Anzahl an Anionen, die die Bildung des 2:2-Komplexes bestätigen. Insgesamt ist das Massenspektrum sehr aufgeräumt und wir erhalten nur ein sehr kleines Signal für den protonierten freien Liganden bei $m/z = 1863$ (im Spektrum mit * gekennzeichnet). Die Bildung des dinuklearen Aggregates scheint sehr stabil unter den massenspektrometrischen Bedingungen. Das experimentell gemessene Isotopenmuster für den zweifach positiv geladenen 2:2-Komplex zeigt, dass zu geringen Anteilen auch das mononukleare Aggregat vorhanden ist. Trotz der recht sanften Ionisierungsmethode (ESI) können derartige Fragmentierungen der Messmethode geschuldet sein. Auch in Teilabbildung (b) können Signale des entsprechenden 2:2-

Aggregates ausgemacht werden, aber dennoch sind in diesem Fall deutlich die Zerfallsprodukte zu erkennen. Vorallem der Austausch von Triflat- (OTf) gegen Chloridanionen kann beobachtet werden. Darüber hinaus können die zwei intensivsten Signale des Spektrums $m/z = 836.3$ und $m/z = 1239.04$ keiner uns gängigen Strukturformel zugeordnet werden. Somit ist davon auszugehen, dass der Ligand (*S,S*)-**81** Verunreinigungen enthält, die zuvor im NMR-Spektrum nicht erkennbar waren.

Die Probenvorbereitungen für die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen von (*rac*)-**81** und (*S,S*)-**81** erfolgten wie zuvor in Teilkapitel 6.2.1 beschrieben, lediglich wurde diesmal Trichlorbenzol als Lösungsmittel verwendet.

Abbildung 6.36 (a) zeigt eine Übersicht der selbstassemblierten Monolage des enantiomerenreinen Bausteins (*S,S*)-**81** auf der HOPG-Oberfläche. Allgemein erscheinen die mit konjugierten Rückgraten und mit Alkyl- oder Alkoxyresten bedeckte Oberflächenbereiche hell und dunkel, resultierend aus unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeiten bei nominell gleicher Topographie. Es werden Domänen mit unterschiedlichen Parkettierungsmustern (Polymorph 1 und 2) erhalten, die alle voneinander separiert sind. Weitere Messungen ergaben zwei Detailaufnahmen der verschiedenen Polymorphe 1 und 2 (Abb.: 6.36 (b) und (c)). In Abbildung (b) scheinen sich die Rückgrate der *Tröger'schen* Base (helle Bereiche) linear anzuordnen, während in Abbildung (c) eine wabenartige Anordnung erkennbar ist. Leider konnte Polymorph 2 mittels STM nicht besser aufgelöst und folglich das Packungsmuster nicht aufgeklärt werden. In Abbildung (c) kann zusätzlich eine von *Jester* häufige gemachte Beobachtung untermauert werden: Die an der Domänengrenze (weiß gepunktete Linie) adsorbierten Moleküle werden teilweise nur als verschwommene und helle Bereiche dargestellt. Die Moleküle am Inselrand (roter Pfeil) nehmen nur mit einer Molekülhälfte an der Packung teil, während die andere Hälfte sich schneller als die Zeitskala der Messung bewegt und entsprechend nicht im Bild erkennbar ist. Die Fläche rechts von der Domänengrenze ist von Lösungsmittelmolekülen bedeckt.

Erfreulicherweise konnte aufgrund der sehr guten Auflösung des Detailbildes (c) ein supramolekulares Modell erstellt werden (Abb.: 6.36 (d)). Die Monolage kann als ABAB-Packung (*A* und *B* kennzeichnen die zueinander unterschiedlich orientierten Rückgrate) beschrieben werden, in der zwei gegenüberliegende Moleküle mit je vier Alkoxyketten miteinander verzahnen und ein Dimer

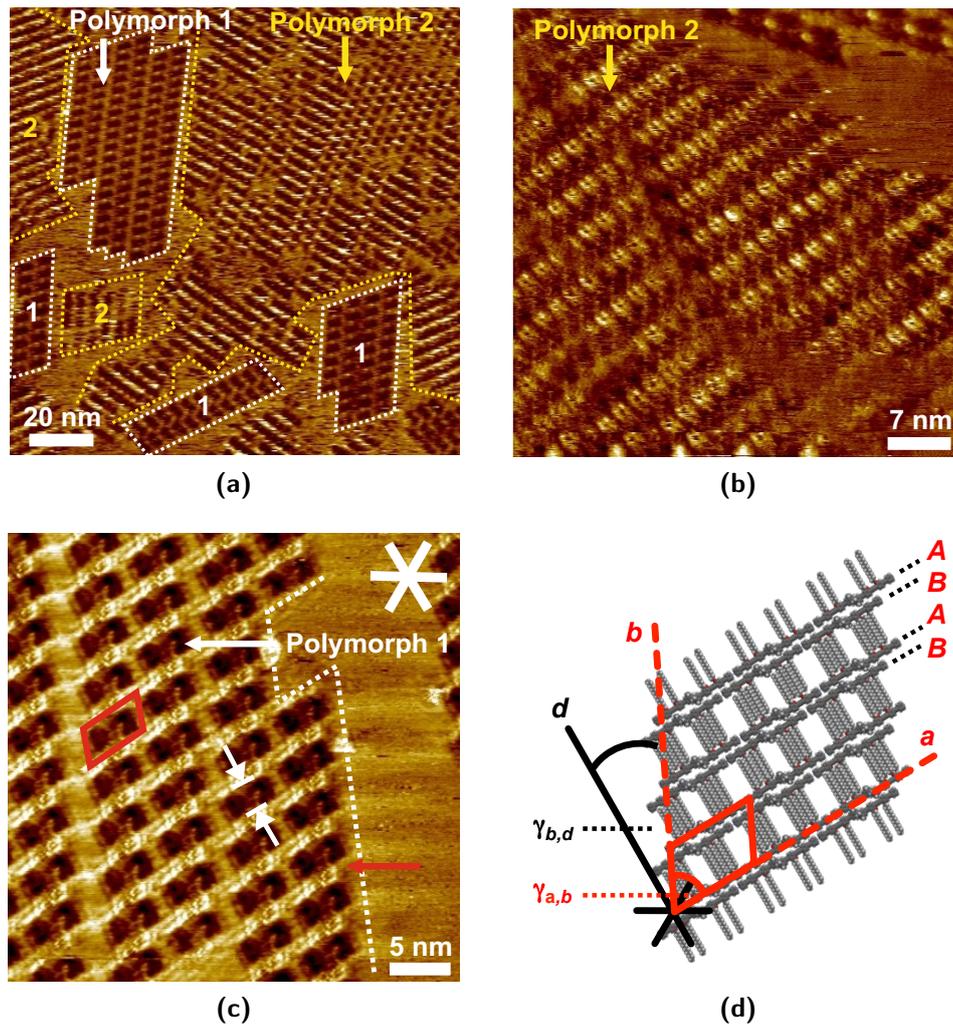


Abbildung 6.36: STM-Aufnahmen dreier unterschiedlicher selbstassemblierter Monolagen von *(S,S)*-**81** an der *HOPG*/TCB-Grenzfläche mit eingezeichneten *HOPG*-Hauptachsen (in (c) weißer bzw. in (d) als schwarzer Stern), 20 s getempert bei 80 °C: (a) Übersicht von Domänen der Polymorphe 1 (weiß) und 2 (gelb): $c = 10^{-5}$ M, $V_s = -0.6$ V, $I_t = 6$ pA, Bildgröße $(140 \text{ nm})^2$, interne Scanner-Kalibrierung; (b) Detailbild von Polymorph 2: $c = 10^{-5}$ M, $V_s = -0.6$ V, $I_t = 12$ pA, Bildgröße $(50 \text{ nm})^2$, interne Scanner-Kalibrierung; (c) Detailbild von Polymorph 1: $c = 10^{-5}$ M, $V_s = -0.4$ V, $I_t = 25$ pA, Bildgröße $(37 \text{ nm})^2$, Domänengrenze wird durch die gepunktete Linie verdeutlicht; (d) repräsentatives supramolekulares Modell von Polymorph 1 mit in rot zugeordneter Einheitszelle ($a = (5.8 \pm 0.2)$ nm, $b = (4.0 \pm 0.2)$ nm, $\gamma(a,b) = (63 \pm 1)^\circ$, $\gamma(b,d) = (25 \pm 1)^\circ$).

bilden. Die Dimere packen dicht unter Ausbildung 2D-kristalliner Domänen. Die Längen entlang der jeweiligen Einheitsvektoren a und b der Einheitszelle betragen $a = (5.8 \pm 0.2)$ nm und $b = (4.0 \pm 0.2)$ nm und der eingeschlossenen Winkel $\gamma(a,b)$ liegt bei $(63 \pm 1)^\circ$. Die Alkoxyketten adsorbieren entlang der *HOPG*-Hauptachse d mit einem Winkelversatz von $\gamma(b,d) = (25 \pm 1)^\circ$ im Bezug auf die Einheitszelle.

Nach der rastertunnelmikroskopischen Untersuchung des enantiomerenreinen Bausteins **81** sollte auch das racemische Gemisch mittels STM untersucht werden. Abbildung 6.37 (a) zeigt die selbstassemblierte Monolage von (*rac*)-**81**: Insgesamt erscheinen die Arylen-Alkinylen-Einheiten sowie die Rückgrate der *Tröger'schen* Base hell und lokalisiert, wohingegen die dunkleren Bereiche den langen Alkoxyketten zugeordnet werden können. Über mehrere Messungen hinweg wurden lediglich 1D-kristalline Monolagen beobachtet, aus denen zwei verschiedene Packungsmuster für (*rac*)-**81** hervorgehen (streifenförmige Packung entlang des roten Pfeils 2 und rautenförmige Packung entlang des gelben Pfeils 1 in Abb. 6.37 (a)).

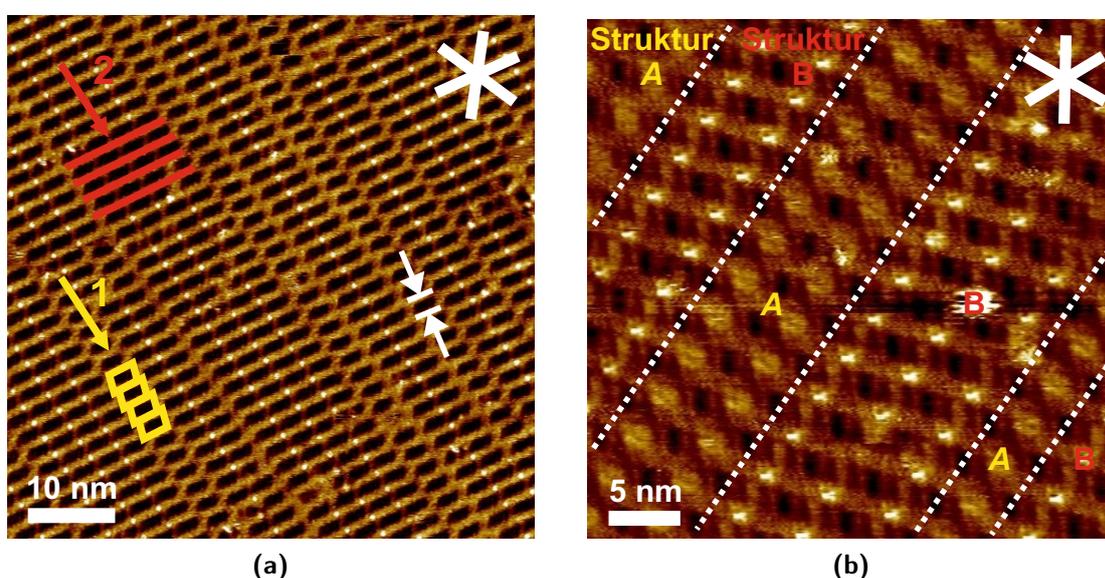


Abbildung 6.37: STM-Aufnahmen zweier unterschiedlicher selbstassemblierter Monolagen von (*rac*)-**81** an der HOPG/TCB-Grenzfläche mit in weiß eingezeichneten HOPG-Hauptachsen, 20 s getempert bei 80 °C: (a) Übersichtsbild: $c = 10^{-5}$ M, $V_s = -1.0$ V, $I_t = 10$ pA, Bildgröße (90 nm)²; (b) Detailbild: $c = 10^{-4}$ M, $V_s = -0.9$ V, $I_t = 25$ pA, Bildgröße (36.6 nm)²; die in weiß gepunkteten Linien zeigen die „fließenden“ Übergänge zwischen den Strukturmotiven A und B.

Interessanterweise wurden keine isolierten Domänen von A und B beobachtet (in Abb. 6.37 (b)), sondern eine Vermischung beider Struktur motive mit „fließenden“ Übergängen. Dabei erscheint die Anordnung der Moleküle eher zufällig und lässt kein direktes Wiederholungsmuster erkennen. Dennoch können wir aufgrund des berechneten Abstandes zwischen zwei Molekülrückgraten (weiße Pfeile in Abb.: 6.37 (a)) davon ausgehen, dass eine intermolekulare Interdigitation der Alkoxyketten zweier sich gegenüberliegenden Moleküle stattfindet und diese maßgeblich das Packungsmuster bestimmen. Leider konnten aufgrund der nicht ausreichenden Auflösung der STM-Messungen keine Strukturmodelle für die Motive A und B entwickelt werden. Dennoch fällt auf, dass das Packungsmotiv B aus Abbildung Abb. 6.37 (b) eine große strukturelle Ähnlichkeit mit

dem enantiomerenreinen Polymorph aus Abbildung 6.36 (c) besitzt. Trotzdem ist bis zum jetzigen Zeitpunkt keine Aussage über die Zusammensetzung und Orientierung der Strukturen *A* und *B* möglich.

Nachdem die selbstassemblierten Monolagen des racemischen und des enantiomerenreinen Moleküls **81** auf der *HOPG*-Oberfläche rastertunnelmikroskopisch untersucht wurden, sollte getestet werden, ob die entsprechenden metallosupramolekularen 2:2-Rauten befähigt sind, auf der Oberfläche zu adsorbieren. Dazu wurden Testversuche mit dem racemischen Baustein unternommen (Abb.: 6.38).

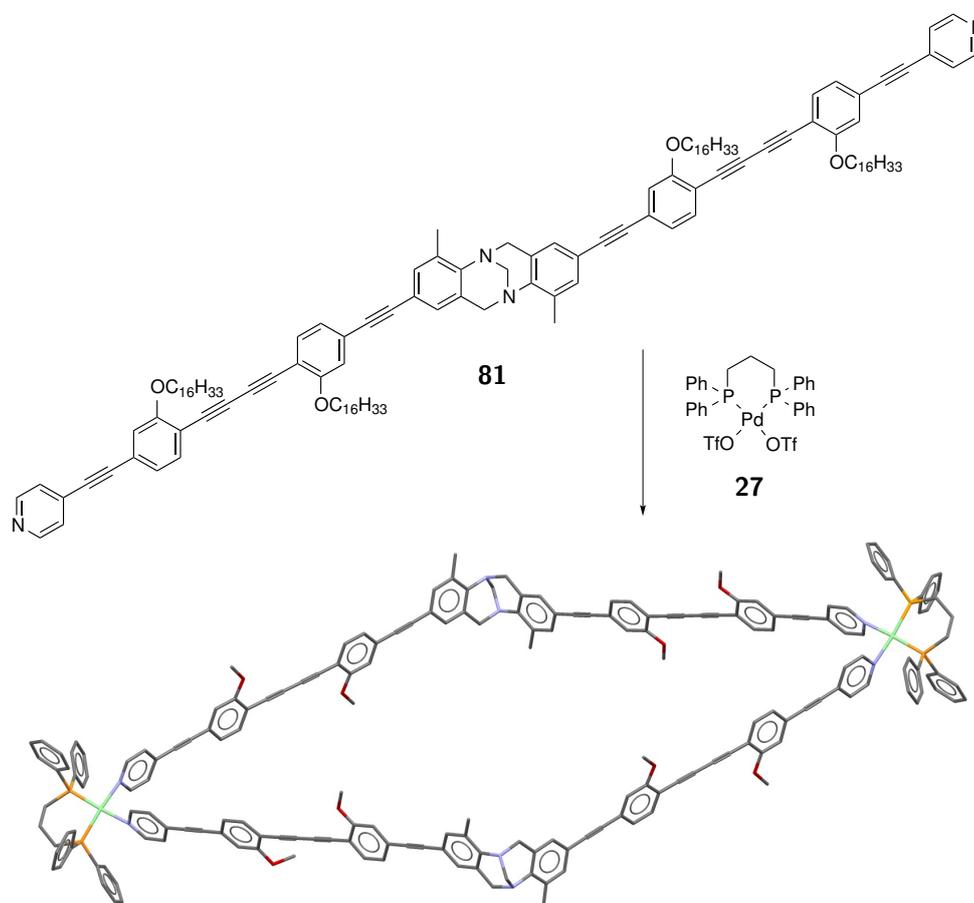


Abbildung 6.38: Darstellung des metallosupramolekularen 2:2-Aggregates aus dem racemischen Zielliganden **81** und der Palladiummecke **27**.^[117] Zur besseren Übersicht sind alle OC₁₆H₃₃-Ketten durch Methoxygruppen ersetzt worden.

Alle Versuche, den zweikernigen Komplex direkt aus den Komponenten in Phenylloctan zu erzeugen, schlugen fehl. Deshalb erfolgte die Präparation des Komplexes analog zu den oben erwähnten NMR-Versuchen. Dazu wurden äquimolare Mengen des racemischen Liganden **81** und der Palladiummecke **27** eingewogen. Der Ligand wurde in Chloroform und das Metallsalz in Acetonitril gelöst

und die Lösungen sofort zusammengegeben. Der Komplex konnte anschließend über das Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung ausgefällt werden. Eine NMR-spektroskopische Kontrolle des ausgefallten Feststoffes belegte die Bildung der gewünschten metallosupramolekularen Rauten. Die folgenden Versuche, den Komplex in Phenylloctan zu lösen, schlugen fehl. Deshalb wurde auf Trichlorbenzol umgestiegen. Dennoch konnten in den nachfolgenden STM-Messungen keine selbstassemblierten Monolagen des Komplexes oder, im Falle einer Dissoziation des Aggregates, die Ablagerung des reinen Liganden beobachtet werden. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der Energiegewinn für den Komplex in Lösung zu bleiben höher zu sein scheint, als der Energiegewinn bei der Ablagerung auf der HOPG-Oberfläche.

In diesem Teilkapitel wurden zwei alkoxytragende Ligandensysteme, basierend auf den Grundgerüsten des *Binols* und der *Tröger'schen* Base, vorgestellt. Neben der Synthese der Liganden konnte die erfolgreiche Bildung von zweikernigen supramolekularen Rauten in Lösung über die Umsetzung der Liganden mit der *Stang*-Ecke gezeigt und charakterisiert werden. Nachfolgende STM-Experimente zur Ablagerung der metallosupramolekularen Rauten auf der *HOPG*-Oberfläche blieben leider erfolglos. Ein Grund hierfür könnte sein, dass das (*dppp*)-Rückgrat der Palladiumecke nicht gut mit der *HOPG*-Oberfläche wechselwirken kann. Zusätzlich scheint im Falle der *Binol*-basierten Liganden die Flexibilität und damit die fehlende Vorzugsorientierung der Alkoxy-Substituenten die Bildung definierter 2D-kristalliner Strukturen auf der Oberfläche zu verhindern (s. Abb.: 6.27). Im Gegensatz dazu bildet der enantiomerenreine Ligand **81** auf der *HOPG*-Oberfläche 2D-kristalline Monolagen aus. Die Monolage kann als *ABAB*-Packung beschrieben werden, in der zwei gegenüberliegende Moleküle mit je vier Alkoxyketten miteinander verzahnen und ein Dimer bilden. Anschließend wurde auch der racemische Ligand **81** rastertunnelmikroskopisch untersucht. Interessanterweise wurden keine isolierten Domänen, sondern ein nicht-periodisches 1D-Packungsmuster mit zwei unterschiedlichen Strukturen erhalten. Eine genauere Analyse der Zusammensetzung und Orientierung der Strukturen steht noch aus.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt sehr eindrucksvoll wie vielseitig die Forschungsarbeiten im Bereich der Supramolekularen Chemie sind. Neben der Untersuchung des Selbstsortierungsverhaltens innerhalb metallosupramolekularer Komplexe via Massenlabeling war ein weiteres Ziel die Aufklärung und Charakterisierung käfigartig aufgebauter Komplexe der *Tröger'schen* Base. Darüber hinaus sollten in einer Kooperationsarbeit mit der *Jester*-Gruppe rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von der Ablagerung alkylkettentrager Derivate des *Binols* und der *Tröger'schen* Base auf *HOPG*-Oberflächen durchgeführt werden. Obwohl die zuvor genannten Projekte unterschiedliche Teilbereiche der Supramolekularen Chemie erforschen, so haben doch alle gemeinsam, dass eine vollständige Untersuchung und Interpretation der Ergebnisse nur unter Verwendung der racemischen und auch enantiomerenreinen Bausteinen erfolgen kann. Somit war ein weiteres Ziel dieser Arbeit Racematspaltungen mittels HPLC an chiralen stationären Phasen durchzuführen und zu optimieren. Zur besseren Übersicht werden die erzielten Ergebnisse in vier Unterkapitel aufgeteilt:

Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten eine Vielzahl an racemischen Bausteinen erstmals (Verbindung **23** ausgenommen) mittels analytischer und (semi-)präparativer HPLC an chiralen stationären Phasen in ihre Enantiomere getrennt werden (Abb.: 7.1). Das bei den Trennungen der für die eigenen Arbeiten benötigten enantiomerenreinen Verbindungen (**3,15,7** und **12**) erworbene Know-how, konnte dann dafür genutzt werden, um erfolgreich Racematspaltungen für die Kooperationspartner *Strand* (**18** und **19**), *Waldvogel* (**25**) und *de Mendoza* (**23**) durchzuführen.

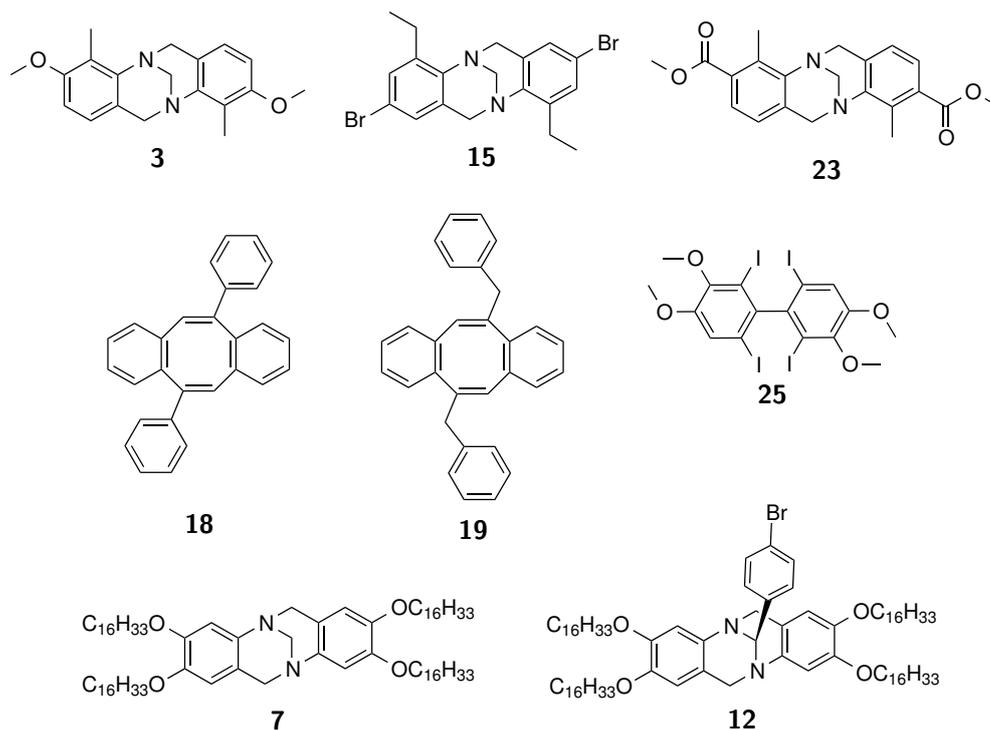


Abbildung 7.1: Strukturformeln der Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit mittels HPLC an chiralen stationären Phasen in ihre Enantiomere getrennt wurden. Die (semi-)präparative Trennungen der Verbindungen **15**, **18**, **19**, **7** und **12** wurden freundlicherweise von Herrn *Schneider* übernommen.

Zusätzlich zu den eigentlichen Trennungen sollte während dieser Arbeiten auch ein besonderes Augenmerk auf die Optimierung der Probenvorbereitung und -injektion sowie den Messparametern wie Flussrate oder Polarität des Laufmittels gelegt werden. Dass diese Parameter über den Erfolg bzw. Fehlschlag einer Trennung entscheidend sein können, wurde beispielhaft an der Trennung des Biphenyls **25** gezeigt. In mühevoller Kleinarbeit wurden Trennparameter für die analytische Racematspaltung bestimmt und deren starke Abhängigkeit von dem zur Injektion verwendeten Lösungsmittel identifiziert. Auf der Basis dieser Erkenntnis konnte dann das *Upscaling* mittels Recycling-HPLC auf den semi-präparativen Maßstab mit Erfolg durchgeführt werden.

Für die Bestimmung der absoluten Konfiguration wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Einerseits konnte die Konfiguration durch Röntgenkristallstrukturanalyse von geeigneten Einkristallen von den Verbindungen **3**, **15**, **7**, **19** und **25** ermittelt werden. Dabei stellt die Aufklärung der absoluten Konfiguration des reinen Kohlenwasserstoffes **19** sicher ein besonders spektakuläres Resultat dar. Andererseits wurde die Aufklärung durch den Vergleich der gemessenen CD-Spektren der Verbindungen **3**, **15**, **18**, **19**, **7** und **12**) mit denen in der Arbeitsgruppe *Grimme* theoretisch berechneten Spektren vorgenommen.

Im Zuge dieser Arbeiten konnte so die HPLC-Expertise des Arbeitskreises stark ausgebaut werden. Neben den neu zugänglichen *Tröger'schen* Basen-Derivaten in enantiomerenreiner Form, wurden Racematspaltungen eines tetraiodierten Biphenyls und aus reinen Kohlenwasserstoffen bestehenden Bausteinen erfolgreich durchgeführt.

Selbstsortierungsverhalten metallosupramolekularer Komplexe

Ziel dieser Arbeit war es, die bislang in der Supramolekularen Chemie kaum verwendete Methode des Massenlabelings zur Untersuchung von chiralen Selbstsortierungseffekten bei Selbstorganisationsprozessen von metallosupramolekularen Aggregaten zu erproben. Dabei galt es zu überprüfen, ob eine Übertragung des Verfahrens von sehr robusten Systemen (z.B. Paracyclophan- oder Spirobifluorengerüst) auf die *Tröger'schen* Base, von der bekannt ist, dass diese sehr empfindlich auf vermeintlich subtile Änderungen (z.B. Substitutionsmuster) reagiert, möglich ist. Folgend wurden zwei neue Testsysteme eingeführt (Abb.: 7.2):

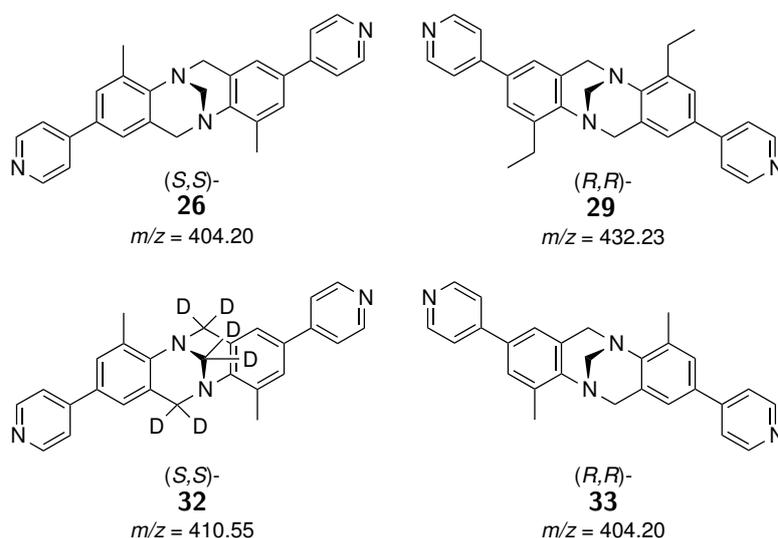


Abbildung 7.2: Strukturformeln des ersten Testsystems: „pseudo“-Enantiomere **26** und **29**. Als Label dient anstelle der Methyl- eine Ethylgruppe. Für das zweite Testsystem wurde der Baustein **32** isoto- penmarkiert.

Für das „pseudo“-Enantiomerenpaar **26** und **29** wurden im Rahmen der Arbeiten erstmalig Derivate der Ethylsubstituierten *Tröger'schen* Base synthetisiert und vollständig charakterisiert.

Anschließend wurde überprüft, ob der mit dem Ethylrest markierte Ligand **29** ein ähnliches Komplexierungsverhalten bei der Umsetzung mit quadratisch-planar koordinierenden und (*cis*)-geschützten Palladium(II)kationen wie der bereits früher von *Kiehne* synthetisierte Ligand **26** aufweist. Dabei wurde festgestellt, dass der chirale Selbstsortierungsprozess für (*rac*)-**29** deutlich empfindlicher von den Bedingungen abhängig zu sein scheint: So werden in Lösung über ein *social self-sorting* ausschließlich die heterochiralen, im Festkörper über ein *narcissistic self-sorting* aber die homochiralen Rauten gebildet.

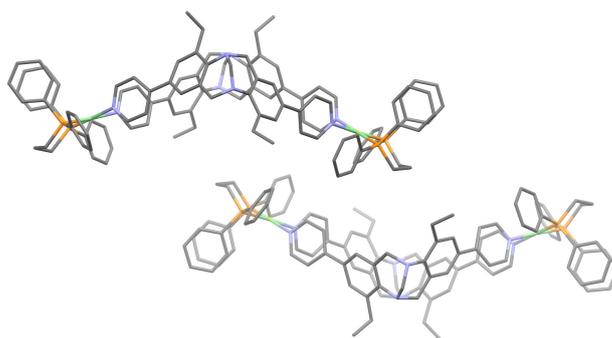


Abbildung 7.3: Seitenansicht der Kristallstruktur $[(rac)-(29)_2Pd_2(dppp)_2]^{4+}$; es werden jeweils die homochiralen Rauten gebildet: (*S,S*)-konfigurierte Raute (oben) und (*R,R*)-konfigurierte Raute (unten) spiegeln sich an der Horizontalen. Zur besseren Darstellung sind Gegenionen, Wasserstoffatome und Solvensmoleküle nicht gezeigt; grau: C-Atom, lila: N-Atom, orange: P-Atom, grün: Pd-Atom.

Im nächsten Schritt folgten die eigentlichen massenspektrometrischen Untersuchungen mit den markierten und unmarkierten Substanzen. Nach der Umsetzung der „pseudo“-racemischen Liganden und der Palladiumecke zu den dinuklearen Rauten konnten im Anschluss NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt werden, die folgendes gezeigt haben: Die Einführung des Ethyl- anstelle des Methylsubstituenten hat einen Einfluss auf die geometrische Rückgratstruktur der *Tröger'schen* Base. Folglich unterscheiden sich die „pseudo“-racemischen Liganden **26** und **29** in ihren Diederwinkeln und somit wird ein verändertes Sortierungsverhalten im Selbstorganisationsprozess zu den metallosupramolekularen Rauten beobachtet. Auch die weiteren Komplexierungsversuche mit den „pseudo“-gleichkonfigurierten Liganden **26** und **29** bestätigten diese Beobachtungen werden. Die Ergebnisse zeigen nochmals sehr ausdrücklich, wie empfindlich das System der *Tröger'schen* Base auf vermeintlich subtile Änderungen reagiert und welche drastischen Auswirkungen diese Änderungen auf das Selbstorganisationsverhalten haben. Zusätzlich wird die Wichtigkeit, Kriterium drei („Das Label darf den Selbstorganisationsprozess nicht verändern“) zu erfüllen, deutlich hervorgehoben. Jedoch eröffnen uns die gewonnenen Erkenntnisse ganz neue Möglichkeiten, den Selbstsortierungsprozess zu beein-

flussen: Bisher wurde der Diederwinkel der Liganden über die verschiedenen Substitutionsmuster der *Tröger'schen* Base eingestellt und somit die Winkelabhängigkeit des Selbstsortierungsprozesses untersucht.^[19, 115] Neben dieser offensichtlich geometrischen Einstellung können wir nun auch den Diederwinkel über den sterischen Einfluss der Ethylgruppe verändern.

Um solche geometrischen und/oder sterischen Einflüsse zu umgehen, fiel die Wahl für das zweite Testsystem auf eine Isotopenmarkierung. Im Zuge der Arbeiten konnte erstmalig deuterierte Derivate der *Tröger'schen* Base hergestellt und vollständig charakterisiert werden. Es wurde gezeigt, dass die Isotopenmarkierung für die *Tröger'sche* Base leicht einzuführen und synthetisch einfach zu handhaben ist. Die Racematspaltung des dibromierten Vorläufermoleküls **31** wurde mittels HPLC an chiralen stationären Phasen erfolgreich von Herrn *Schneider* durchgeführt und auch die absoluten Konfiguration konnte bestimmt werden. Die folgenden Komplezierungsversuche und deren Analyse anhand von NMR-Techniken belegten, dass unter Verwendung der racemisch eingesetzten Liganden ein *self-sorting* stattfindet, bei dem in einem Selbstdiskriminierungsprozess ausschließlich die heterochiralen dinuklearen Rauten entstehen. Damit können alle zuvor publizierten Aussagen von *Kiehne* bestätigt werden.^[19] Leider gelang es dann aber nicht, diese Ergebnisse mittels massenspektrometrischen Untersuchungen zu reproduzieren, da der Komplex trotz der sanft eingestellten Messparameter stark fragmentierte. Da eine Umsortierung während des Fragmentierungs-/Reorganisationsprozesses nicht auszuschließen ist, sind quantitative Aussagen über das Massespektrum unmöglich.

In zukünftigen Arbeiten sollen massenspektrometrische Komplezierungsversuche mit anderen (*cis*)-geschützten Übergangsmetallkationen, z.B. Pt^{2+} , durchgeführt werden. Die daraus resultierenden, kinetisch stabileren Aggregate könnten besser für die Untersuchung der chiralen Selbstsortierungseffekte mit Liganden auf Basis der *Tröger'schen* Base geeignet sein.

Mehrkernige metallosupramolekulare Komplexe

Im Rahmen der Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die im Arbeitskreis schon bekannte HPLC-Trennung der 3,9-dibromierten *Tröger'schen* Base **34** an chiralen stationären Phasen problemlos auf den präparativen Maßstab übertragen werden konnte. Die anschließenden *Suzuki*-Kupplungen

zu den enantiomerenreinen Bispyridin-Liganden **35** wurden in guten Ausbeuten erzielt. Bei den Komplexierungsversuchen von Ligand **35** mit tetravalenten Palladium(II)kationen in Acetonitril konnten zwei unterschiedliche Selbstorganisationsprozesse beobachtet werden (Abb.: 7.4): Überraschenderweise werden bei Verwendung des enantiomerenreinen Liganden **35** selektiv Pd_2L_4 -Aggregate gebildet, während der Einsatz des racemischen Liganden ausschließlich Pd_3L_6 -Aggregate hervorbringt. Bei Letzterem handelt es sich um einen sozialen Selbstsortierungsprozess, bei dem heterochirale Komplexe entstehen.

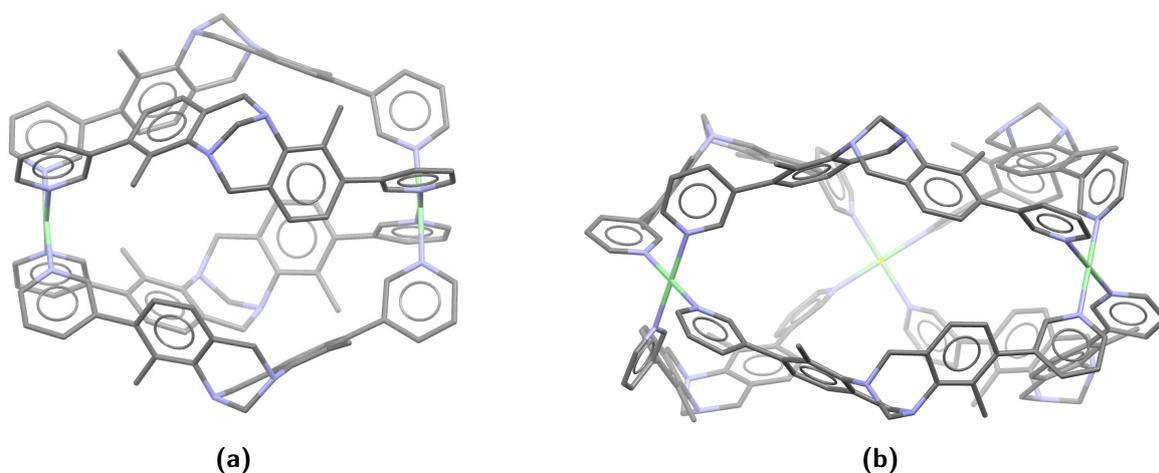


Abbildung 7.4: Mittels *Spartan PM6*-minimierte Struktur des (a) homochiralen, dinuklearen Aggregates $[(S,S)-(35)_4\text{Pd}_2]^{4+}$ und (b) des heterochiralen, trinuklearen Aggregates $[(rac)-(35)_6\text{Pd}_3]^{6+}$ in seitlicher Ansicht. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht gezeigt; grau: C-Atom, lila: N-Atom, grün: Pd-Atom.

Das Resultat der Selbstorganisation ist jedoch zusätzlich vom Lösungsmittel abhängig: Wird anstelle des Acetonitrils Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel verwendet, so werden für beide Fälle (racemischer und enantiomerenreiner Ligand) ausschließlich die Pd_2L_4 -Aggregate gebildet. Im Gegensatz zu dem zuvor erwähnten Beispiel findet jetzt unter Einsatz des racemischen Liganden eine narzisstische Selbstsortierung statt, bei der homochirale Komplexe gebildet werden. Wir haben somit erstmals ein metallosupramolekulares System aus chiralen Liganden erzeugt, deren Zusammensetzung einerseits über die Stereoinformation des eingesetzten Liganden und andererseits über das verwendete Lösungsmittel kontrolliert und selektiv gesteuert werden kann.

In weiteren Arbeiten sollen Einkristallstrukturen der jeweiligen Komplexe gezüchtet werden, um die Charakterisierung zu vervollständigen. Darüber hinaus bedarf es neben den schon durchgeführten Testversuchen weiterführende Studien zur Lösungsmittelabhängigkeit und -reversibilität des Systems.

Parkettierung von HOPG-Oberflächen

Ein weiteres Ziel war die Synthese alkoxysubstituierter *Tröger'scher* Basen und deren Fähigkeit zur Ausbildung geordneter 2D-Strukturen auf *HOPG*-Oberflächen zu erproben. Dazu wurden zwei Synthesestrategien verfolgt: Einerseits sollte der durch Höger bekannte und auch oft eingesetzte Tris(alkoxy)benzylbaustein^[105, 106] an die *Tröger'sche* Base gekuppelt werden (Abb.: 7.5 oben) und andererseits sollten lange Alkylketten direkt am Rückgrat eingeführt werden (Abb.: 7.5 unten).

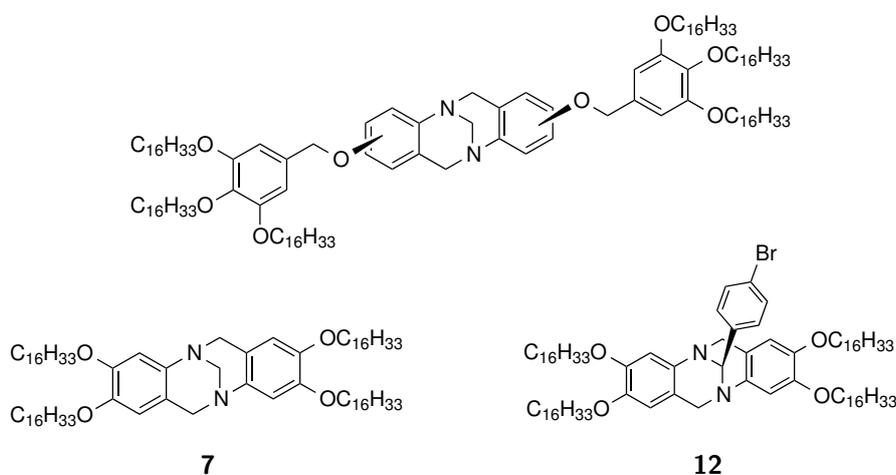


Abbildung 7.5: Strukturformeln von Zielmolekülen basierend auf dem *Tröger'schen* Basen Grundgerüst, welche über unterschiedliche Struktur motive (Tris(alkoxy)benzyleinheit (oben) und aliphatische Alkoxyketten (unten)) verfügen.

Leider gelang es trotz vieler Versuche nicht die Tris(alkoxy)benzyleinheiten an das Gerüst der *Tröger'schen* Base anzubringen. Umso erfreulicher war die erfolgreiche Synthese der zuvor noch unbekannt Bausteine **7** und **12**. Neben der vollständigen analytischen Charakterisierung konnten beide Moleküle mittels HPLC an chiralen stationären Phasen auch enantiomerenrein gewonnen werden.

Die nachfolgenden rastertunnelmikroskopischen Experimente zur Charakterisierung der Adsorbatlagen der Verbindungen auf *HOPG* zeigten erstaunliche Ergebnisse: Die enantiomerenreine Verbindung **7** bildete eine selbstassemblierte Monolage aus, in der die *Tröger'schen* Basen seitlich liegend und in einer lamellaren Anordnung auf der *HOPG*-Oberfläche adsorbierten. Eine dichte Packung der Moleküle wurde dabei dadurch ermöglicht, dass sich die seitlich verkippten Rückgrate nahtlos ineinander fügten.

Für Molekül **12** konnte gezeigt werden, dass durch die Einführung des Bromphenyl-Substituenten eine Aufweitung des Packungsmusters und eine intermolekulare Interdigitation von Alkylketten stattfindet. Erfreulicherweise handelt es sich bei der selbstassemblierten Monolage um eine 2D-kristalline Schicht (Abb.: 7.6). Obwohl es gelungen ist eine Detailaufnahme der Monolage aufzunehmen, kann keine definitive Aussage über die Lage der assemblierten Moleküle gemacht werden. Es wird jedoch vermutet, dass auch hier die Moleküle in seitlicher Lage adsorbieren. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass wir erfolgreich 2D-kristalline Monolagen selbstassemblierter *Tröger'scher* Basen-Moleküle auf einer *HOPG* erzeugen können und damit eine chiral modifizierte Oberfläche generieren.

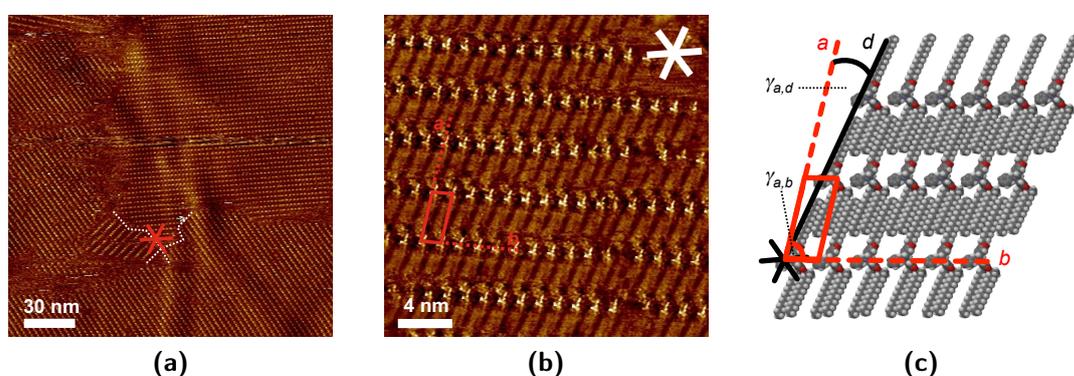


Abbildung 7.6: STM-Aufnahmen einer SAM von (*R,R*)-**12** an der *HOPG*/PhO-Grenzfläche, 20 s getempert bei 80 °C: (a) $c = 10^{-3}$ M, $V_s = -0.9$ V, $I_t = 7$ pA, Bildgröße (190 nm)², nicht kalibriert; (b) $c = 10^{-3}$ M, $V_s = -1.0$ V, $I_t = 8$ pA, Bildgröße (23.8 nm)²; (c) representativesupramolekulares Strukturmodell von (*R,R*)-**12**; die Elementarzelle ist in (b) und (c) in rot eingezeichnet.

Weiterführende Arbeiten sollten darauf abzielen, das Selbstassemblierungsverhalten der *Tröger'schen* Base so zu ändern, dass diese nicht mehr seitlich auf der *HOPG*-Oberfläche adsorbieren. Dazu könnten noch größere und sterisch anspruchsvollere Reste als der des Bromphenylsubstituenten verwendet werden. So sollte es möglich sein, die *Tröger'sche* Base in eine aufrechte Position zu bringen. Der an der *N,N*-Acetalbrücke befindliche Rest würde dann von der *HOPG*-Oberfläche weg in die Lösung zeigen und eine Funktionalisierung in die dritte Dimension ermöglicht werden.

Im nächsten Schritt wurden drei neuartige und enantiomerenreine Liganden **57**, **59** und **81** synthetisiert (Abb.: 7.7). Es konnte gezeigt werden, dass alle drei Liganden nach dem Prinzip des *molecular-library*-Ansatzes bei der Umsetzung mit quadratisch-planar koordinierenden und (*cis*)-geschützten Palladium(II)-kationen dinukleare metallosupramolekulare Rauten bilden.

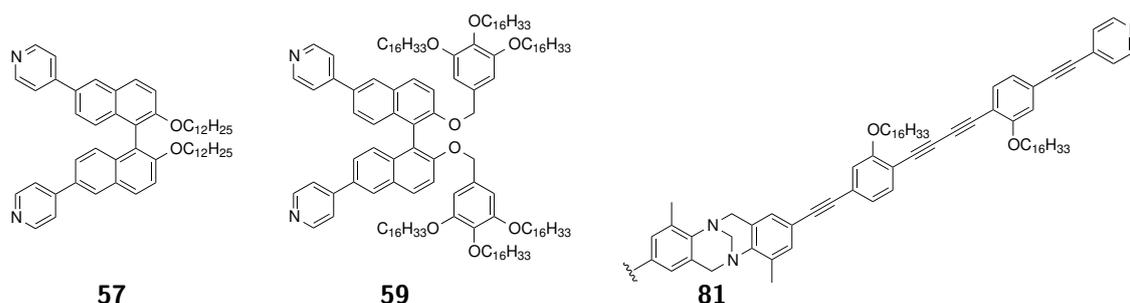


Abbildung 7.7: Strukturformeln der hergestellten Zielliganden basierend auf dem *Binol* oder *Tröger'schen* Basen-Grundgerüst.

Leider blieben jedoch alle Versuche, diese Komplexe intakt auf der *HOPG*-Oberfläche abzulegen, erfolglos. Deshalb wurde folgend das Assemblierungsverhalten der reinen Liganden **59** und **81** untersucht. Während für die enantiomerenreine *Binol*-basierte Verbindung **59** lediglich ein amorphes Streifenmuster mit Domänenbildung beobachtet wurde, lieferten die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen für den enantiomerenreinen Baustein **81** weitaus interessantere Ergebnisse (Abb.: 7.8).

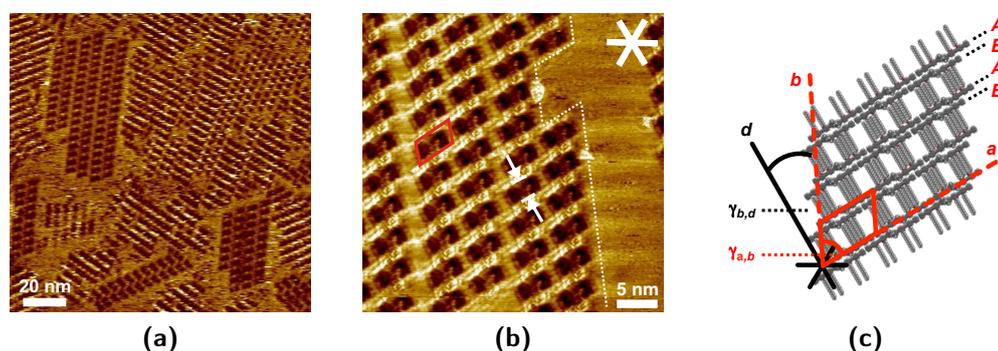


Abbildung 7.8: STM-Aufnahmen zweier unterschiedlicher selbstassemblierter Monolagen von *(S,S)*-**81** an der *HOPG*/*TCB*-Grenzfläche, 20 s getempert bei 80 °C: (a) $c = 10^{-5}$ M, $V_s = -0.6$ V, $I_t = 6$ pA, Bildgröße $(140.0 \text{ nm})^2$, interne Scanner-Kalibrierung; (b) $c = 10^{-5}$ M, $V_s = -0.4$ V, $I_t = 25$ pA, Bildgröße $(37.0 \text{ nm})^2$, Domänengrenze wird durch die gepunktete Linie verdeutlicht; (c) supra-molekulares Modell mit rot eingezeichneter Einheitszelle.

Für die selbstassemblierte Monolage von **81** konnten mehrere Domänen mit unterschiedlichen Parkettierungsmustern beobachtet werden. Neben einer lamellaren wurde auch eine wabenartige Anordnung erhalten, von der erfreulicherweise ein Detailbild gemacht werden konnte. Die Monolage kann als *ABAB*-Packung beschrieben werden, in der zwei gegenüberliegende Moleküle über ihre Alkylketten miteinander verzahnen und Dimere bilden. Die Dimere packen dicht unter Ausbildung einer 2D-kristallinen Domäne.

Sicherlich besteht eine weiterführende Aufgabe in der Klärung, warum es uns bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich war, die metallosupramolekularen Rauten auf einer *HOPG*-Oberfläche abzulegen. Dabei sollten strukturelle Änderungen des Liganden und der Palladiumecke zu intensiveren Wechselwirkungen mit der *HOPG*-Oberfläche führen. Ein weiterer Strukturvorschlag für einen neuartigen Ligand ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Anstelle der einer Alkoxyketten pro Phenyleinheit könnten zwei Alkoxyketten eingeführt werden. Dabei würde die Anzahl der Alkoxyketten pro Molekül von vier auf acht erhöht werden.

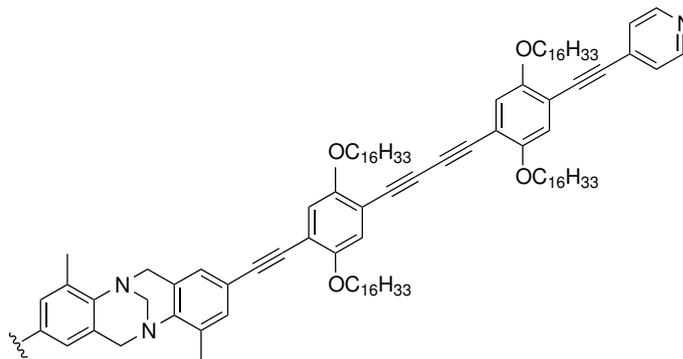


Abbildung 7.9: Strukturformel eines neuen Zielliganden für die Selbstassemblierung auf *HOPG*-Oberflächen.

Erste Arbeiten zur Synthese neuartiger (*cis*)-geschützter Palladium(II)-kationen sind erfolgreich von *Püschner* ausgeführt worden.^[122] In Abbildung 7.10 ist die Strukturformel der auf einem Bipyridin basierenden Palladiumecke dargestellt. Zur besseren Ablagerung auf der *HOPG*-Oberfläche wurden auch hier die Tris(alkoxy)benzyl-Einheiten eingeführt. In folgenden Experimenten soll festgestellt werden, ob die modifizierte Palladiumecke imstande ist metallosupramolekulare Aggregate aufzubauen und wenn ja, ob diese auf der *HOPG*-Oberfläche 2D-kristalline Monolagen ausbilden.

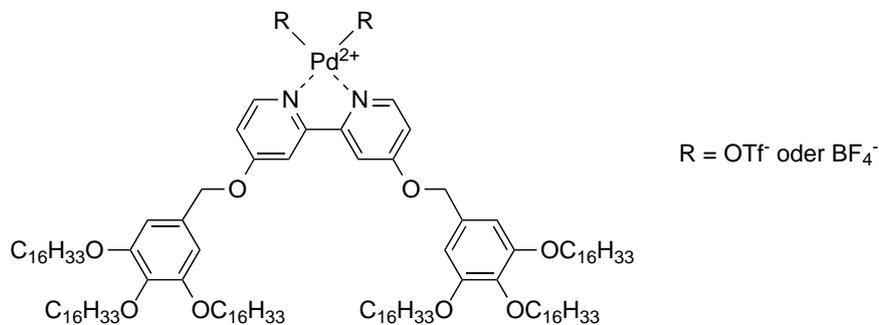


Abbildung 7.10: Strukturformeln der von *Püschner* hergestellten und modifizierten Palladiumecke.^[122]

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Angaben und Arbeitstechniken

Chemikalien

Alle Reagenzien wurden kommerziell von *ABCR, Acros, Alfa Aesar, BASF, Deutero, Fluka, Flurochem, Merck, Roth, Sigma-Aldrich, TCI oder VWR* bezogen und ohne weitere Aufreinigung benutzt.

Lösungsmittel

Alle genutzten Lösungs- und Laufmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und gegebenenfalls getrocknet und unter Argon gelagert.

Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre wurden in zuvor unter Vakuum ausgeheizten Glasgeräten unter getrocknetem Argon nach Schlenktechniken durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie

Reaktionsverläufe und säulenchromatographische Trennungen wurden anhand von Dünnschichtchromatogrammen verfolgt. Als stationäre Phase wurden DC-Folien der Firma *Merck* benutzt. Die Detektion der Substanzen erfolgte in einer UV-Kammer bei den Wellenlängen $\lambda = 254$ nm und $\lambda = 366$ nm.

Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Aufreinigung der Rohprodukte erfolgte, wenn nicht anders angegeben, an Kieselgel (40-63 nm oder 61-200 nm) der Firma *Macherey-Nagel*.

NMR-Spektroskopie

NMR-Messungen wurden an den Spektrometern *Avance 300*, *400*, *500* oder *Avance 700* der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software *iNMR 4.2.0* oder *TopSpin 3.0*. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Umständen mit Hilfe von 2D-NMR-Messungen. Mittels DOSY-NMR wurden Diffusionskonstanten ermittelt und zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien der dinuklearen Rauten ein Korrekturfaktor verwendet.

Massenspektrometrie

APCI-, EI- oder ESI-Messungen erfolgten entweder an einem *MAT 95 XL* Sektorfeldgerät der Firma *Thermo Finnigan*, einem *micrOTOF-Q* Flugzeitspektrometer der Firma *Bruker Daltonik* oder an einem *Orbitrap XL* Massenspektrometer der Firma *Thermo Fisher Scientific*. Die Komplexie- rungsexperimente wurden an einem *FT-ICR APEX IV* Massenspektrometer der Firma *Bruker* oder an dem bereits erwähnten *Orbitrap XL* Massenspektrometer der Firma *Thermo Fisher Scientific* durchgeführt.

Zirkulardichroismus-Spektroskopie

Messungen von CD-Spektren wurden an einem *J-810* Spektrometer der Firma *Jasco* durchgeführt. Die Schichtdicke der verwendete Küvette der Firma *Hellma* betrug 1 mm.

Polarimetrie

Die Bestimmung spezifischer Drehwerte optisch aktiver Substanzen wurde an einem *P-1020* Polarimeter der Firma *Jasco* durchgeführt. Die Schichtdicke der verwendete Küvette betrug 10 cm.

UV/Vis-Spektroskopie

Messungen von UV/Vis-Spektren wurden an einem *Specord 200* der Firma *Analytik Jena* durchgeführt. Die Schichtdicke der verwendeten Küvetten der Firma *Hellma* betrug 1 cm. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der vom Hersteller mitgelieferte Software *WinASPECT 1.7.2.0*.

Computergestützte Rechnungen

Die Geometrioptimierungen der Molekülstrukturen wurden unter Verwendung des Basissatzes *def2-TZVP* und des dispersionskorrigierten Dichtefunktional *TPSS-D3* durchgeführt. Anschließend Drehwertberechnungen erfolgten mit dem gleichen Basissatz, jedoch wurden die Dichtefunktionale *PBE0* und *BHLYP* verwendet. CD- und UV-Spektren erfolgten mit der *single-time-*

dependent-DFT-Rechnung und dem *COSMO*-Lösungsmittelmodell. Als Basissatz wurde *def2-TZVP* und als Dichtefunktional *CAM-B3LYP* verwendet.

Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die STM-Untersuchungen wurden an einer *5500 Scanning Probe Microscope* Anlage der Firma *Agilent* unter Standardbedingungen durchgeführt. Als Oberflächenmaterial diente frisch gespaltenes, hochorientiertes pyrolytisches Graphit (*HOPG*) in *ZYB*-Qualität von der Firma *MikroMasch*. Die Spitzen wurden durch mechanisches Schneiden eines Pt-/Ir-Drahtes (80:20) erhalten und *in situ* durch kurze Spannungsimpulse modifiziert. Zur Kalibrierung der STM-Aufnahmen wurde bei einer *Bias*-Spannung zwischen -0.01 V und -0.02 V und einem Strom-Sollwert zwischen 5 pA und 30 pA das Atomgitter der *HOPG*-Oberfläche aufgezeichnet und als Kalibrierungsgitter genutzt. Die digitale Datenverarbeitung erfolgte über die vom Hersteller mitgelieferte Software *SPIP 5, Image Metrology*.

Mittelleistungsflüssigkeitschromatographie (MPLC)

Die MPLC-Trennungen wurden an der *puriFlash[®] Minibox* der Firma *Interchim* durchgeführt. Als Säulenmaterial wurden die kommerziell erhältlichen und fertig gepackten Säulen (entweder 25 g (Korngröße: 30 μm) oder 12 g (Korngröße: 50 μm)) der Firma *Interchim* verwendet.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

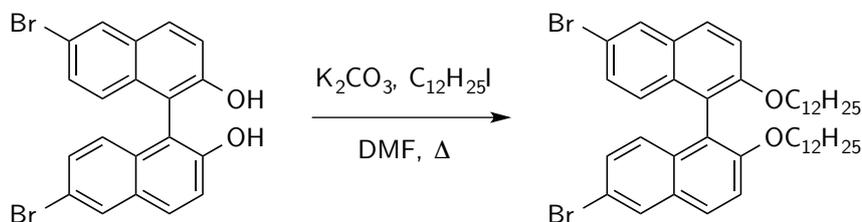
Die HPLC-Messungen wurden an einer *Prominence LC-20* und *LC-8A* Anlage der Firma *Shimadzu* durchgeführt. Die *Prominence LC-20* Anlage bestand aus drei Pumpen (zwei des Typs *LC20-AT* und einer für Arbeiten im Recycling Modus *LC20-AD*), einem Lösungsmittelentgaser *DGU-20A3*, einem Diodenarray-Detektor *SPD-M20A*, einem Fraktionssammler *FRC-10A* und einem programmierbaren Schaltventil *FCV-20AH2*. Die *Prominence LC-8a* Anlage bestand aus zwei Pumpen des Typs *LC-8A*, einem *SPD-20A-UV-VIS*-Detektor, einem Fraktionssammler *FRC-10A* und einem programmierbaren Schaltventil *FCV-20AH2*. Als stationäre Phasen wurde das chirale Säulenmaterial (*S,S*)- und (*R,R*)-*Whelk-O1* der Firmen *NORDANTEC*, bzw. *GAT*, sowie die chiralen Säulenmaterialien *CHIRALPAK[®] IA* und *IB* der Firma *Daicel* verwendet. Als mobile Phase wurden Lösungsmittel mit HPLC-Qualität, bzw. frisch destilliertes Dichlormethan verwendet, welche gegebenenfalls zuvor entgast wurden.

Folgende Chemikalien wurden gemäß der Literaturvorschriften hergestellt:

- (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan)palladium(II)chlorid^[123] (82)
 (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan)palladium(II)trifluormethansulfonat^[124] (27)
 2,8-Dibrom-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin^[125] (83)
 2,8-Diiod-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin^[125] (80)
 2,8-Bis(4-pyridyl)-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin^[19] (26)
 3,9-Dibrom-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin^[126] (34)
 3,9-Diiod-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin^[126] (20)
 3,9-Dicarboxymethyl-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin^[67] (23)
 3,4,5-Tris(*n*-hexadecyloxy)methylbenzoate^[81] (39)
 3,4,5-Tris(*n*-hexadecyloxy)benzylol^[81] (40)
 3,4,5-Tris(*n*-hexadecyloxy)benzylchlorid^[81] (41)

8.2 *Binol* basierte Liganden

(*R_a*)- und (*S_a*)-6,6'-Dibrom-2,2'-di(dodecyloxy)-1,1'-binaphthyl^[127] (56)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 1.17 mL (4.70 mmol) 1-Ioddodecan und 1.87 g (13.5 mmol) Kaliumcarbonat zu 1.00 g (2.25 mmol) (*R_a*)- bzw. (*S_a*)-6,6'-Dibrom-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl in je 10.0 mL trockenem Dimethylformamid und Tetrahydrofuran gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 Stunden bei 80 °C erhitzt. Nach vollständiger Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wurde der Feststoff abfiltriert, Wasser zu der Lösung hinzugegeben und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan) als gelbes Öl erhalten werden.

Ausbeute: (R_a): 1.44 g (1.84 mmol), 82 %

(S_a): 1.09 g (1.39 mmol), 62 %

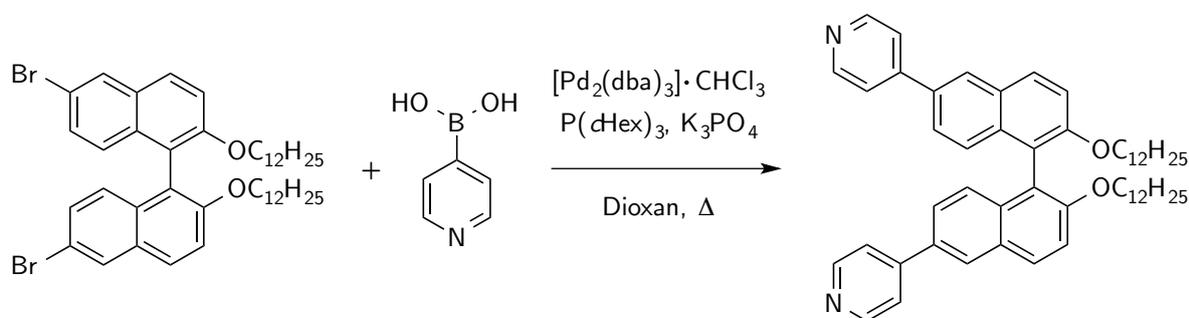
Summenformel: $C_{44}H_{60}Br_2O_2$

Molekulargewicht: 780.77 g/mol

R_F-Wert: 0.1

Die analytischen Daten von (R_a)- und (S_a)-**56** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[127]

(R_a)- und (S_a)-6,6'-Di(4-pyridyl)-2,2'-di(dodecyloxy)-1,1'-binaphthyl (57**)**



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 300 mg (0.38 mmol) (R_a)- bzw. (S_a)-**56**, 109 mg (0.88 mmol) 4-Pyridinboronsäure, 489 mg (2.31 mmol) Kaliumcarbonat, 5.00 mg (0.02 mmol) Tricyclohexylphosphin und 16.0 mg (0.02 mmol, 4 mol-%) $[Pd_2(dba)_3] \cdot CHCl_3$ in 6.0 mL 1,4-Dioxan und 1.5 mL Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wurde entgast und für 60 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach vollständiger Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wurde Dichlormethan zur Lösung hinzugegeben und mit gesättigter EDTA-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Ethylacetat + 5 % Triethylamin) als gelbes Öl erhalten werden.

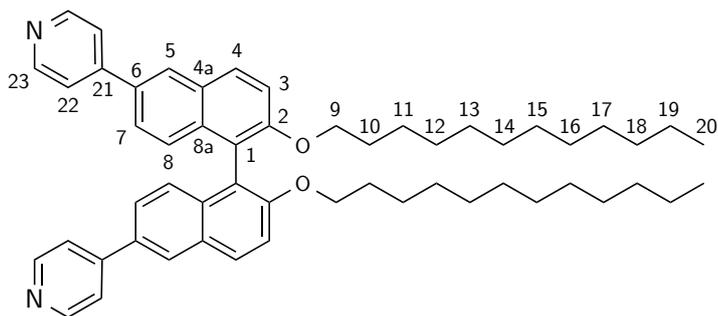
Ausbeute: (R_a): 166 mg (0.21 mmol), 56 %

(S_a): 260 mg (0.33 mmol), 87 %

Summenformel: $C_{54}H_{68}N_2O_2$

Molekulargewicht: 777.15 g/mol

R_F-Wert: 0.1

 **$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT) δ [ppm]:**

8.67-8.65 (m, 4H, H-23), 8.17 (d, 2H, H-5, $^4J_{5,7} = 1.8$ Hz), 8.04 (d, 2H, H-4, $^3J_{3,4} = 9.0$ Hz), 7.63-7.61 (m, 4H, H-22), 7.50 (dd, 2H, H-7, $^3J_{7,8} = 8.8$ Hz, $^4J_{5,7} = 1.8$ Hz), 7.49 (d, 2H, H-3, $^3J_{3,4} = 9.0$ Hz), 7.28 (d, 2H, H-8, $^3J_{7,8} = 8.8$ Hz), 4.05-3.94 (m, 4H, H-9), 1.49-1.38 (m, 4H, H-10), 1.31-0.92 (m, 32H, H-11 bis H-19), 0.88 (t, 6H, H-20, $^3J_{19,20} = 7.0$ Hz).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT) δ [ppm]:

155.6 (C-2), 149.7 (C-23), 149.1 (C-15), 134.5 (C-8a), 132.7 (C-6), 130.1 (C-5), 129.3 (C-4a), 126.8 (C-8), 126.6 (C-4), 124.8 (C-7), 121.8 (C-12), 120.1 (C-1), 116.4 (C-3), 124.8 (C-7), 69.7 (C-9), 32.1 (C-18), 29.8-29.3 (C-12 bis C-17), 29.3 (C-10), 25.8 (C-11), 22.8 (C-19), 14.3 (C-20).

MS (ESI positiv) m/z :

389.3 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, 777.5 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HR-MS (ESI positiv) m/z für ($\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}^+$):

berechnet: 777.5354.

gefunden: 777.5356.

Elementaranalyse ($4 \text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$):

berechnet: C 82.96 %, H 8.54 %, N 3.72 %.

gefunden: C 82.79 %, H 8.95 %, N 3.52 %.

Spez. Drehwert:

(R_a): $[\alpha_D^{20.0}] = -41.5$ ($c = 0.60$ g/100 mL in CH_2Cl_2).

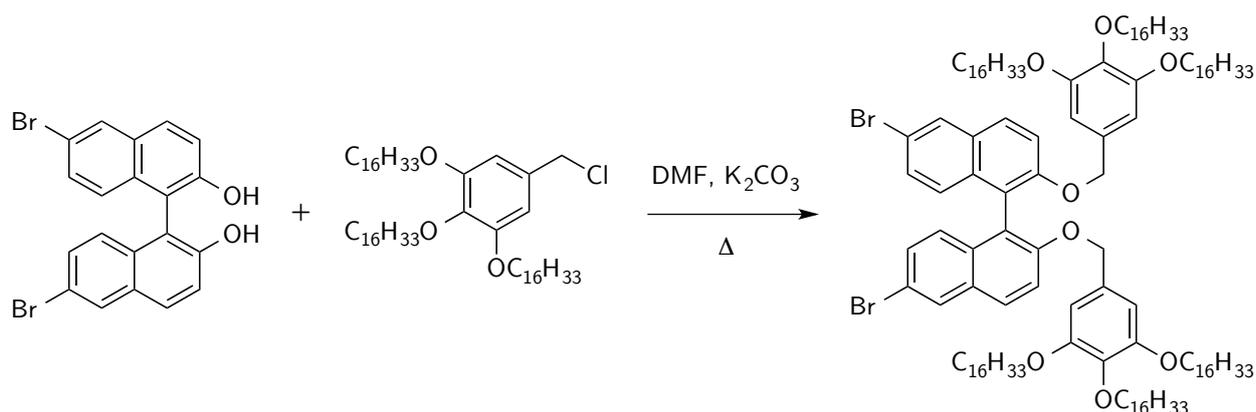
(S_a): $[\alpha_D^{20.0}] = +38.4$ ($c = 0.25$ g/100 mL in CH_2Cl_2).

ECD (CH_2Cl_2) λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1}\text{cm}^{-1}$]):

(R_a): 236 (+25), 256 (+104), 274 (-138).

(S_a): 235 (-22), 256 (-115), 274 (+155).

(R_a)- und (S_a)-6,6'-Dibrom-2,2'-bis((3,4,5-tris(hexadecyloxy)benzyl)oxy)-1,1'-binaphthyl (58)



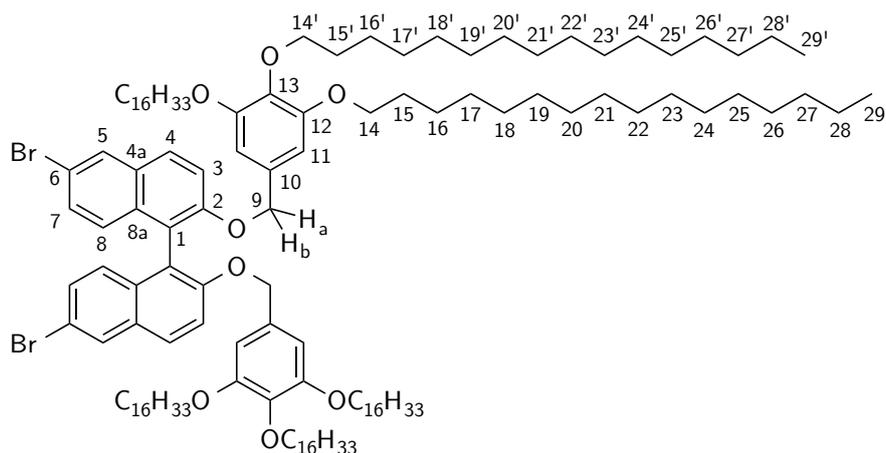
Unter Schutzgasatmosphäre wurden 134 mg (0.97 mmol) Kaliumcarbonat in 1.8 mL trockenem Dimethylformamid suspendiert. Anschließend wurden 72.0 mg (0.16 mmol) (R_a)- bzw. (S_a)-6,6'-Dibrom-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl hinzugegeben und die Suspension auf 65 °C erwärmt. Zuvor wurden 275 mg (0.32 mmol) 5-(Chlormethyl)-1,2,3-tris(hexadecyloxy)benzol in 6.0 mL trockenem Dimethylformamid gelöst und anschließend schnell zu der Reaktionslösung getropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 72 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser überführt und der Rückstand abfiltriert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Cyclohexan/Tetrahydrofuran (19/1)) konnte das Produkt als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: (R_a): 205 mg (99 μmol), 61 %
 (S_a): 212 mg (102 μmol), 63 %

Summenformel: $\text{C}_{130}\text{H}_{216}\text{Br}_2\text{O}_8$

Molekulargewicht: 2066.96 g/mol

R_F -Wert: 0.7

 **$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT) δ [ppm]:**

8.01 (d, 2H, H-5, $^4J_{5,7} = 2.0$ Hz), 7.85 (d, 2H, H-4, $^3J_{3,4} = 9.1$ Hz), 7.46 (d, 2H, H-3, $^3J_{3,4} = 9.1$ Hz), 7.30 (dd, 2H, H-7, $^3J_{7,8} = 9.1$ Hz, $^4J_{5,7} = 2.0$ Hz), 7.04 (d, 2H, H-8, $^3J_{7,8} = 9.1$ Hz), 6.07 (s, 4H, H-11), 4.93 (d, 2H, H-9a, $^2J_{9a,9b} = -11.9$ Hz), 4.89 (d, 2H, H-9b, $^2J_{9a,9b} = -11.9$ Hz), 3.84 (t, 4H, H-14', $^3J_{14',15'} = 6.2$ Hz), 3.56 (t, 8H, H-14, $^3J_{14,15} = 6.2$ Hz), 1.74-1.66 (m, 12H, H-15 und H-15'), 1.49-1.12 (m, 156H, H-16 bis H-28 und H-16' bis H-28'), 0.89 (t, 18H, H-29, H-29', $^3J_{28,29} = ^3J_{28',29'} = 6.8$ Hz).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT) δ [ppm]:

154.5 (C-2), 153.1 (C-12), 137.4 (C-13), 132.7 (C-8a), 132.0 (C-10), 130.5 (C-4a), 130.0 (C-7), 129.9 (C-5), 128.7 (C-4), 127.2 (C-8), 120.4 (C-1), 117.8 (C-6), 116.8 (C-3), 104.7 (C-11), 73.5 (C-14'), 71.4 (C-9), 68.8 (C-14), 32.1 (C-27, C-27'), 30.5 (C-15, C-15'), 29.9-29.5 (C-17 bis C-26 und C-17' bis C-26'), 26.4 (C-16'), 26.3 (C-16), 22.9 (C-28, C-28'), 14.3 (C-29, C-29').

MS (APCI positiv) m/z :

2067.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HR-MS (APCI positiv) m/z für ($\text{C}_{130}\text{H}_{216}\text{Br}_2\text{O}_8 + \text{H}^+$):

berechnet: 2067.4962.

gefunden: 2067.4931.

Elementaranalyse ($\text{C}_{130}\text{H}_{216}\text{Br}_2\text{O}_8$):

berechnet: C 75.54 %, H 10.53 %.

gefunden: C 75.53 %, H 10.17 %.

Spez. Drehwert:

(R_a): $[\alpha_D^{20.0}] = +15.5$ ($c = 0.39$ g/100 mL in CH_2Cl_2).

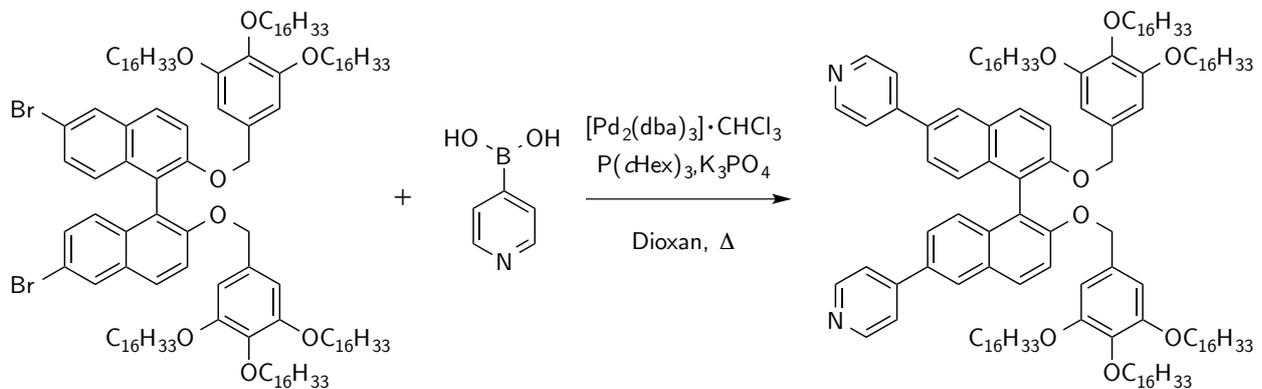
(S_a): $[\alpha_D^{20.0}] = -9.9$ ($c = 0.39$ g/100 mL in CH_2Cl_2).

ECD (CH_2Cl_2) λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1}\text{cm}^{-1}$]):

(R_a): 235 (+242), 247 (-234).

(S_a): 235 (-184), 247 (+164).

(R_a)- und (S_a)-6,6'-Di(4-pyridyl)-2,2'-bis((3,4,5-tris(hexadecyloxy)benzyl)oxy)-1,1'-binaphthyl (59)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 1.60 mg (2.00 μmol , 4 mol-%) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$, 80.0 mg (0.04 mmol) (R_a)- bzw. (S_a)-**58**, 10.9 mg (0.09 mmol) 4-Pyridinboronsäure, 0.54 mg Tricyclohexylphosphin (2.00 μmol) und 49.3 mg (0.23 mmol) Kaliumphosphat in 1.0 mL 1,4-Dioxan und 0.2 mL Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wurde mehrmals entgast und für 60 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach vollständiger Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wurde Dichlormethan zu der Lösung hinzugegeben und mit gesättigter EDTA-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat (4/1)) als gelbe zähflüssige Substanz erhalten werden, welche im Kühlschrank fest wurde.

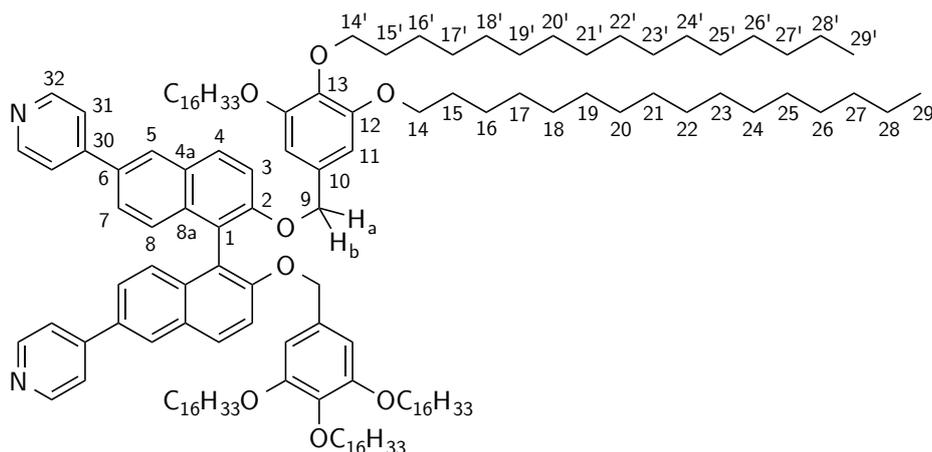
Ausbeute: (*R_a*): 40 mg (19 μmol), 51 %

(*S_a*): 31 mg (15 μmol), 39 %

Summenformel: C₁₄₀H₂₂₄N₂O₈

Molekulargewicht: 2063.34 g/mol

R_F-Wert: 0.1



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

8.68-8.66 (m, 4H, H-32), 8.17 (d, 2H, H-5, ⁴J_{5,7} = 1.5 Hz), 8.06 (d, 2H, H-4, ³J_{3,4} = 9.1 Hz), 7.61-7.60 (m, 4H, H-31), 7.54 (d, 2H, H-3, ³J_{3,4} = 9.1 Hz), 7.51 (dd, 2H, H-7, ³J_{7,8} = 8.9 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.5 Hz), 7.28 (d, 2H, H-8, ³J_{7,8} = 8.9 Hz), 6.12 (s, 4H, H-11), 5.01 (d, 2H, H-9a, ²J_{9a,9b} = -12.1 Hz), 4.97 (d, 2H, H-9b, ²J_{9a,9b} = -12.1 Hz), 3.81 (t, 4H, H-14', ³J_{14',15'} = 6.5 Hz), 3.60-3.50 (m, 8H, H-14), 1.70-1.59 (m, 12H, H-15 und H-15'), 1.43-1.21 (m, 156H, H-16 bis H-28 und H-16' bis H-28'), 0.88 (t, 18H, H-29, H-29', ³J_{28,29} = ³J_{28',29'} = 6.8 Hz).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

155.1 (C-2), 153.1 (C-12), 150.3 (C-32), 148.3 (C-30), 137.4 (C-13), 134.4 (C-8a), 133.3 (C-6), 132.1 (C-10), 130.3 (C-4), 129.5 (C-4a), 126.7 (C-5), 126.6 (C-8), 125.2 (C-7), 121.6 (C-31), 120.5 (C-1), 116.7 (C-3), 104.8 (C-11), 73.5 (C-14'), 71.4 (C-9), 68.8 (C-14), 32.1 (C-27, C-27'), 30.5 (C-15, C-15'), 29.9-29.5 (C-17 bis C-26 und C-17' bis C-26'), 26.3 (C-16, C-16), 22.8 (C-28, C-28'), 14.3 (C-29, C-29').

MS (ESI positiv) *m/z*:

1032.4 [M+2H]²⁺, 2063.7 [M+H]⁺, 2085.7 [M+Na]⁺.

HR-MS (ESI positiv) m/z für ($C_{140}H_{224}N_2O_8 + 2 H^+$):

berechnet: 1032.3681.

gefunden: 1032.3684.

Elementaranalyse ($C_{140}H_{224}N_2O_8$):

berechnet: C 81.50 %, H 10.94 %, N 1.36 %.

gefunden: C 81.21 %, H 10.94 %, N 1.36 %.

Spez. Drehwert:

(R_a): $[\alpha_D^{20.0}] = -9.2$ ($c = 0.47$ g/100 mL in CH_2Cl_2).

(S_a): $[\alpha_D^{20.0}] = +1.1$ ($c = 0.46$ g/100 mL in CH_2Cl_2).

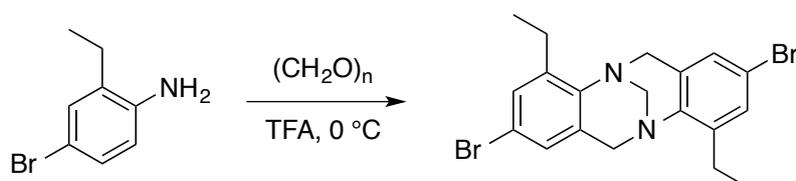
ECD (CH_2Cl_2) λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1}cm^{-1}$]):

(R_a): 256 (+194), 274 (-155).

(S_a): 257 (-158), 274 (+138).

8.3 Tröger'sche Basen basierte Liganden

(rac)-2,8-Dibrom-4,10-diethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin (15)

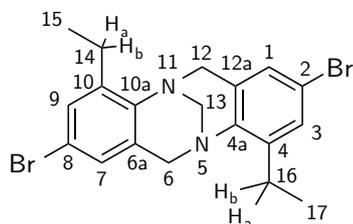


0.33 g (11.0 mmol) Paraformaldehyd und 0.71 mL (5.00 mmol) 4-Bromethylanilin wurden unter Lichtausschluss und Eiskühlung in einen 100 mL Einhalsrundkolben eingewogen. Zu dieser Mischung wurden 17.0 mL Trifluoressigsäure pipettiert und es wurde für fünf Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung tropfenweise in Wasser gegeben und die entstandene Suspension mit 6 N Natriumhydroxidlösung alkalisiert. Das ausgefallene braune Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert, abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Das Produkt konnte nach Trocknen im Hochvakuum als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 586 mg (1.34 mmol), 54 %

Summenformel: C₁₉H₂₀Br₂N₂

Molekulargewicht: 436.19 g/mol



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

7.22 (d, 2H, H-3, H-9, ⁴J_{1,3} = ⁴J_{7,9} = 2.2 Hz), 6.90 (d, 2H, H-1, H-7, ⁴J_{1,3} = ⁴J_{7,9} = 2.2 Hz), 4.75 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{6_{exo},6_{endo}} = ²J_{12_{exo},12_{endo}} = -16.9 Hz), 4.26 (s, 2H, H-13), 3.90 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{6_{exo},6_{endo}} = ²J_{12_{exo},12_{endo}} = -16.9 Hz), 2.96 (dq, 2H, H-14_a, H-16_a, ²J_{14_a,14_b} = ²J_{16_a,16_b} = -15.0 Hz, ³J_{14_a,15} = ³J_{16_a,17} = 7.5 Hz), 2.60 (dq, 2H, H-14_b, H-16_b, ²J_{14_a,14_b} = ²J_{16_a,16_b} = -15.0 Hz, ³J_{14_b,15} = ³J_{16_b,17} = 7.5 Hz), 1.29 (dd, 6H, H-15, H-17, ³J_{14_a,15} = ³J_{16_a,17} = 7.5 Hz, ³J_{14_b,15} = ³J_{16_b,17} = 7.5 Hz).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

141.6 (C-4a, C-10a), 130.1 (C-3, C-9), 130.0 (C-4, C-10), 127.2 (C-1, C-7), 117.7 (C-6a, C-12a), 77.4 (C-2, C-8), 67.3 (C-13), 55.8 (C-6, C-12), 22.5 (C-14, C-16), 14.5 (C-15, C-17).

MS (EI) *m/z* (%):

436.0 [M]⁺ (100).

HR-MS (EI) *m/z* für (C₁₉H₂₀Br₂N₂⁺):

berechnet: 433.9993.

gefunden: 433.9995.

Elementaranalyse (C₁₉H₂₀Br₂N₂):

berechnet: C 52.32 %, H 4.62 %, N 6.42 %.

gefunden: C 52.49 %, H 5.05 %, N 6.43 %.

HPLC (analytisch, *Chiralpak*[®] IA, 100 % MeOH, $f = 1$ mL/min):

(E1) \equiv (S,S): $t_R = 5.24$ min, > 99 % ee.

(E2) \equiv (R,R): $t_R = 5.93$ min. ca. 97 % ee.

Spez. Drehwert:

(R,R): $[\alpha_D^{20.0}] = -108.5$ ($c = 0.200$ g/100 mL in CH_2Cl_2).

(S,S): $[\alpha_D^{20.0}] = +122.3$ ($c = 0.206$ g/100 mL in CH_2Cl_2).

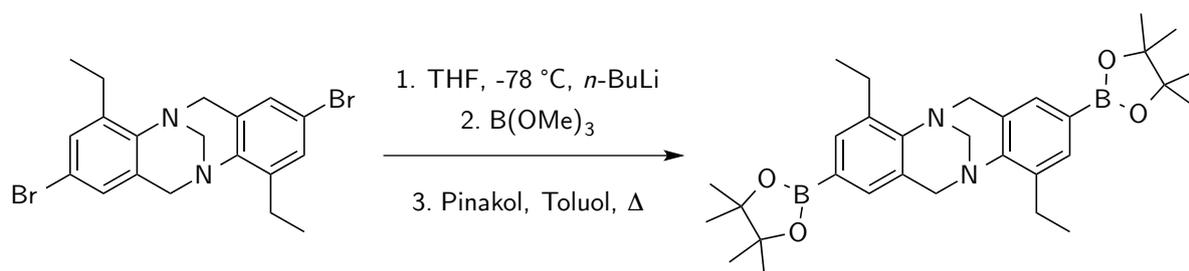
ECD (CH_3CN) λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1}\text{cm}^{-1}$]):

(R,R): 200 (+96), 215 (-60).

(S,S): 198 (-124), 215 (+70).

Im Anhang befinden sich die kristallographischen Daten von (*rac*)-**15** und (R,R)-**15**.

(rac)-2,8-Bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl))-4,10-diethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]-diazocin (84)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 250 mg (0.58 mmol) *rac*-**15** mit 2.5 mL trockenem Tetrahydrofuran versetzt und die Reaktionslösung wurde auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurden 0.58 mL (1.38 mmol) einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan innerhalb von fünf Minuten zu der Reaktionslösung hinzugegeben und die Lösung wurde für weitere fünf Minuten gerührt. Als nächstes wurden 0.20 mL (1.72 mmol) Trimethylborat hinzugegeben, das Kältebad wurde entfernt, auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 30 Minuten gerührt. Die Mischung wurde bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 271 mg (2.30 mmol) Pinakol und 7.5 mL Toluol versetzt und für 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wurde Wasser zu der Reaktionslösung hinzugege-

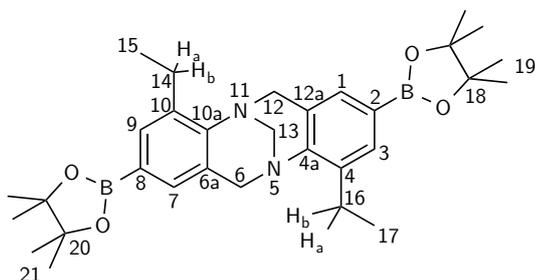
ben, dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat (9/1)) konnte das Produkt als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 166 mg (0.31 mmol), 54 %

Summenformel: $C_{31}H_{44}N_2O_4B_2$

Molekulargewicht: 530.3230 g/mol

R_F-Wert: 0.2



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

7.53 (s, 2H, H-3, H-9), 7.23 (s, 2H, H-1, H-7), 4.64 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{6exo,6endo} = ²J_{12exo,12endo} = -16.6 Hz), 4.33 (s, 2H, H-13), 4.04 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{6exo,6endo} = ²J_{12exo,12endo} = -16.6 Hz), 2.95 (dq, 2H, H-14_a, H-16_a, ²J_{14a,14b} = ²J_{16a,16b} = -14.6 Hz, ³J_{14a,15} = ³J_{16a,17} = 7.3 Hz), 2.65 (dq, 2H, H-14_b, H-16_b, ²J_{14a,14b} = ²J_{16a,16b} = -14.6 Hz, ³J_{14b,15} = ³J_{16b,17} = 7.3 Hz), 1.35-1.27 (m, 30H, H-15, H-17, H-19, H-21).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

138.9 (C-4a, C-10a), 138.1 (C-3, C-9), 133.6 (C-4, C-10), 131.4 (C-1, C-7), 124.5 (C-6a, C-12a), 83.7 (C-18, C-20), 67.5 (C-13), 56.2 (C-6, C-12), 25.0 (C-19, C-21), 22.7 (C-14, C-16), 15.0 (C-15, C-17).

Das Signal für C-2 und C-8 ist aufgrund der hohen Multiplizität der ¹³C- und ¹¹B-Kopplung zu schwach, um detektiert werden zu können.

MS (EI) m/z (%):

530.3 [M]⁺ (100), 404.2 [M-(BO₂C₆H₁₂)]⁺ (90).

HR-MS (EI) m/z für ($C_{31}H_{44}N_2O_4B_2^+$):

berechnet: 530.3496.

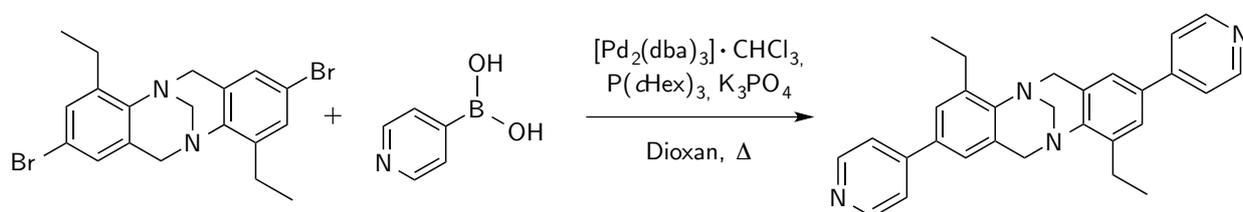
gefunden: 530.3487.

Elementaranalyse ($2 C_{31}H_{44}N_2O_4B_2 + C_4H_8O_2$):

berechnet: C 69.01 %, H 8.42 %, N 4.88 %.

gefunden: C 68.62 %, H 8.02 %, N 5.22 %.

(rac)-2,8-Bis(4-pyridyl)-4,10-diethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin (29)



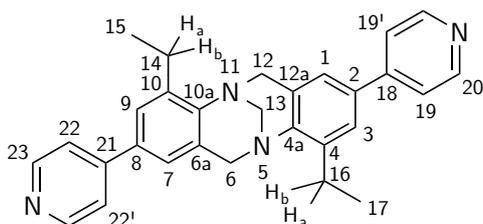
Unter Schutzgasatmosphäre wurden 100 mg (0.23 mmol) (*rac*)-2,8-Dibrom-4,10-diethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin **15**, 4.75 mg (5.00 μ mol, 2 mol-%) $[Pd_2(dba)_3] \cdot CHCl_3$, 62.0 mg (0.50 mmol) 4-Pyridinboronsäure, 2.96 mg (0.01 mmol) Tricyclohexylphosphin und 292 mg (1.38 mmol) Kaliumphosphat mit 5.0 ml 1,4-Dioxan und 1.2 mL Wasser versetzt. Die Reaktionslösung wurde entgast und für 60 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde Dichlormethan zur Reaktionslösung gegeben und danach zweimal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Toluol/Tetrahydrofuran (20/1) + 5 % Triethylamin) an der *Flash*-Säule als gelbliche Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: (rac): 70 mg (0.16 mmol), 71 %
 (S,S): 61 % (Ansatzgröße: 0.11 mmol (S,S)-15)
 (R,R): 60 % (Ansatzgröße: 0.13 mmol (R,R)-15)

Summenformel: C₂₉H₂₈N₄

Molekulargewicht: 432.57 g/mol

R_F-Wert: 0.1



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

8.59 (m, 4H, H-20, H-23), 7.41 (dd, 4H, H-19, H-22, ³J_{19,20} = ³J_{22,23} = 4.5 Hz, ⁴J_{19,19'} = ⁴J_{22,22'} = 1.6 Hz), 7.39 (d, 2H, H-3, H-9, ⁴J_{1,3} = ⁴J_{7,9} = 2.1 Hz), 7.06 (d, 2H, H-1, H-7, ⁴J_{1,3} = ⁴J_{7,9} = 2.1 Hz), 4.75 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{6exo,6endo} = ²J_{12exo,12endo} = -16.9 Hz), 4.37 (s, 2H, H-13), 4.12 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{6exo,6endo} = ²J_{12exo,12endo} = -16.9 Hz), 3.08 (dq, 2H, H-14_a, H-16_a, ²J_{14a,14b} = ²J_{16a,16b} = -14.8 Hz, ³J_{14a,15} = ³J_{16a,17} = 7.5 Hz), 2.60 (dq, 2H, H-14_b, H-16_b, ²J_{14a,14b} = ²J_{16a,16b} = -14.8 Hz, ³J_{14b,15} = ³J_{16b,17} = 7.5 Hz), 1.38 (dd, 6H, H-15, H-17, ³J_{14a,15} = ³J_{16a,17} = 7.5 Hz, ³J_{14b,15} = ³J_{16b,17} = 7.5 Hz).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

150.3 (C-20, C-23), 148.2 (C-18, C-21), 146.9 (C-4a, C-10a), 139.9 (C-4, C-10), 134.0 (C-2, C-8), 128.8 (C-6a, C-12a), 125.8 (C-3, C-9), 123.1 (C-1, C-7), 121.4 (C-19, C-22), 67.5 (C-13), 56.4 (C-6, C-12), 22.5 (C-14, C-16), 14.5 (C-15, C-17).

MS (ESI positiv) m/z:

433.2 [M+H]⁺, 217.1 [M+2H]²⁺.

HR-MS (ESI positiv) m/z für (C₂₉H₂₈N₄ + H⁺):

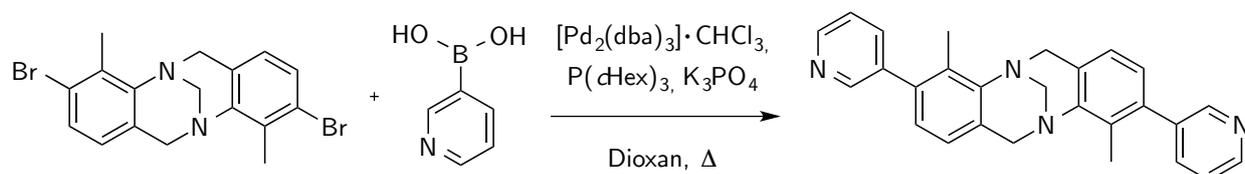
berechnet: 433.2387.

gefunden: 433.2372.

Elementaranalyse (C₂₉H₂₈N₄):

berechnet: C 80.52 %, H 6.52 %, N 12.95 %.

gefunden: C 79.76 %, H 6.97 %, N 12.69 %.

Spez. Drehwert:*(R,R)*: $[\alpha_D^{20.0}] = -183.5$ (c = 0.5 g/100 mL in CH₂Cl₂).*(S,S)*: $[\alpha_D^{20.0}] = +167.6$ (c = 0.5 g/100 mL in CH₂Cl₂).**ECD (CH₃CN) λ [nm] (Δε [M⁻¹cm⁻¹]):***(R,R)*: 198 (+116), 219 (-42), 234 (+48), 252 (-20), 271 (+10), 306 (-39).*(S,S)*: 198 (-104), 218 (+37), 234 (-42), 253 (+17), 271 (-8), 306 (+42).Im Anhang befinden sich die kristallographischen Daten von (*rac*)-**29**.**3,9-Bis(3-pyridyl)-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin^[53]****(35)**

Verbindung (*rac*)-**35** wurde entsprechend der Vorschrift von *Bogner* hergestellt.^[53] Anstelle der von *Bogner* eingesetzten 3,9-Diod-*Tröger'schen* Base wurde das difunktionalisierte Brom-Derivat verwendet. Unter Schutzgasatmosphäre wurden 300 mg (0.74 mmol) 3,9-Dibrom-4,10-methyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin, 9.50 mg (0.03 mmol) Tricyclohexylphosphin, 30.4 mg (0.03 mmol, 4 mol-%) [Pd₂(dba)₃] \cdot CHCl₃, 199 mg (1.62 mmol) 3-Pyridinboronsäure und 936 mg (4.41 mmol) Kaliumphosphat in einen Schlenkkolben eingewogen und mit 6.3 ml 1,4-Dioxan und 1.8 mL Wasser versetzt. Die Reaktionslösung wurde nochmals entgast und für 60 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde Dichlormethan zur Reaktionslösung gegeben und mit gesättigter EDTA-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Toluol/Tetrahydrofuran (9/1) + 5 % Triethylamin) als weißes Öl erhalten werden, welches im Kühlschrank auskristallisierte.

Ausbeute: 240 mg (0.59 mmol), 81 % (*rac*) (Lit.: 29 %)^[53]
 (*S,S*) 91 % (Ansatzgröße: 0.40 mmol (*S,S*)-**34**)
 (*R,R*) 73 % (Ansatzgröße: 0.40 mmol (*R,R*)-**34**)
Summenformel: C₂₇H₂₄N₄
Molekulargewicht: 404.52 g/mol
R_F-Wert: 0.2

Spez. Drehwert:

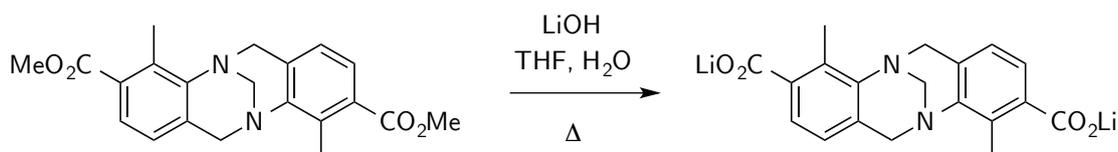
(*R,R*): $[\alpha_D^{20.0}] = +299.6$ (c = 0.3 g/100 mL in CH₂Cl₂).
 (*S,S*): $[\alpha_D^{20.0}] = -285.7$ (c = 0.3 g/100 mL in CH₂Cl₂).

ECD (CH₃CN) λ [nm] (Δε [M⁻¹cm⁻¹]):

(*R,R*): 198 (+87), 223 (-4), 245 (+35), 279 (-4), 297 (+6).
 (*S,S*): 198 (-88), 218 (+4), 245 (-35), 279 (+4), 297 (-6).

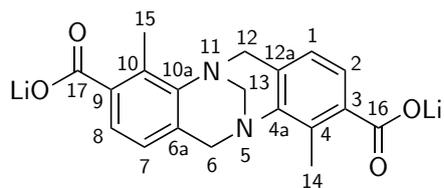
Die übrigen analytischen Daten von (*rac*)-**35** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[53]

**(*rac*)-3,9-Dicarboxylithium-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-
 diazocin (**24**) via Verseifung**



50.0 mg (0.14 mmol) **23** wurden mit 6.54 mg (0.27 mmol) Lithiumhydroxid in 10.0 mL eines 1:1-Gemisches aus Tetrahydrofuran und Wasser für 10 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde unter vermindertem Druck eingedunstet. Das Produkt konnte nach Trocknen im Hochvakuum als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 47.8 mg (0.14 mmol), quantitativ (für (*S,S*)-**24** und (*R,R*)-**24**)
Summenformel: C₁₉H₁₆N₂O₄Li₂
Molekulargewicht: 350.23 g/mol

 **$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3OD , RT) δ [ppm]:**

7.05 (d, 2H, H-2, H-8, $^3J_{1,2} = ^3J_{7,8} = 7.8$ Hz), 6.75 (d, 2H, H-1, H-7, $^3J_{1,2} = ^3J_{7,8} = 7.8$ Hz), 4.54 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{6\text{exo},6\text{endo}} = ^2J_{12\text{exo},12\text{endo}} = -16.9$ Hz), 4.32 (s, 2H, H-13), 4.01 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{6\text{exo},6\text{endo}} = ^2J_{12\text{exo},12\text{endo}} = -16.9$ Hz), 2.49 (s, 6H, H-14, H-15).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_3OD , RT) δ [ppm]:

179.1 (C-16, C-17), 147.0 (C-4a, C-10a), 142.6 (C-3, C-9), 130.1 (C-4, C-10), 128.8 (C-6a, C-12a), 124.7 (C-2, C-8), 123.3 (C-1, C-7), 68.9 (C-13), 56.4 (C-6, C-12), 14.8 (C-14, C-15).

MS (ESI negativ) m/z :

337.1 $[\text{M}-2\text{Li}+\text{H}]^-$, 675.3 $[2\text{M}-2\text{Li}+3\text{H}]^-$, 697.3 $[2\text{M}-2\text{Li}+2\text{H}+\text{Na}]^-$.

HR-MS (ESI negativ) m/z für $(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_4)^-$:

berechnet: 337.1183.

gefunden: 337.1174.

Elementaranalyse $(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_4 + 7 \text{H}_2\text{O})$:

berechnet: C 47.91 %, H 6.35 %, N 5.88 %.

gefunden: C 47.58 %, H 5.69 %, N 5.26 %.

Spez. Drehwert:

(*R,R*): $[\alpha_D^{20.0}] = +69.8$ ($c = 0.2$ g/100 mL in CH_3OH).

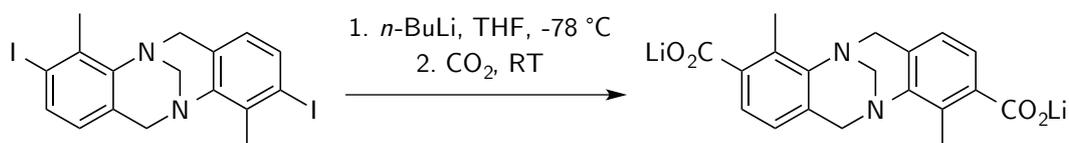
(*S,S*): $[\alpha_D^{20.0}] = -69.9$ ($c = 0.2$ g/100 mL in CH_3OH).

ECD (CH_3OH) λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1}\text{cm}^{-1}$]):

(*R,R*): 197 (+25), 220 (-7), 290 (+1).

(*S,S*): 198 (-22), 220 (+6), 290 (-1).

(rac)-3,9-Dicarboxylithium-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]-diazocin (24) via Iod-Lithium-Austausch



Unter Schutzgasatmosphäre wurden zu einer Lösung von 100 mg (0.20 mmol) **20** in 10.0 mL trockenem Diethylether bei -78 °C tropfenweise 0.18 mL (0.44 mmol) einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan gegeben. Die Mischung wurde für eine Stunde bei -78 °C gerührt und anschließend wurden 2.50 g Trockeneis vorsichtig hinzugefügt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und solange mit Wasser gewaschen bis die organische Phase klar wurde. Die vereinten wässrigen Phasen wurden unter vermindertem Druck eingedunstet. Das Rohprodukt konnte als beiger Feststoff erhalten werden. Nach der säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (Eluent: Gradient von Methanol/Toluol (1/9)* zu Methanol 100 %) konnte das Produkt als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 15.0 mg (0.04 mmol), 22 %

Summenformel: $C_{19}H_{16}N_2O_4Li_2$

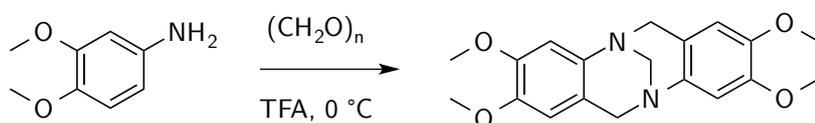
Molekulargewicht: 350.23 g/mol

R_F-Wert*: 0.3

Die analytischen Daten stimmen mit denen der vorherigen Reaktion (Synthese von (rac)-**24** via *Verseifung*) überein.

8.4 Bausteine der *Tröger'schen* Base für STM-Untersuchungen

(rac)-2,3,8,9-Tetramethoxy-6H,12H-5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]-diazocin^[114] (5)



0.43 g (14.3 mmol) Paraformaldehyd und 1.00 g (6.5 mmol) 2,3-Dimethoxyanilin **4** wurden unter Lichtausschluss und Eiskühlung in einen 100 mL Einhalsrundkolben eingewogen. Zu dieser Mischung wurden 23.0 mL Trifluoressigsäure pipettiert und es wurde für fünf Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung tropfenweise in Wasser gegeben und die entstandene Suspension mit 6 N Natriumhydroxidlösung alkalisiert. Das ausgefallene Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert, abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Das Produkt konnte nach Trocknen im Hochvakuum als weißer Feststoff erhalten werden.

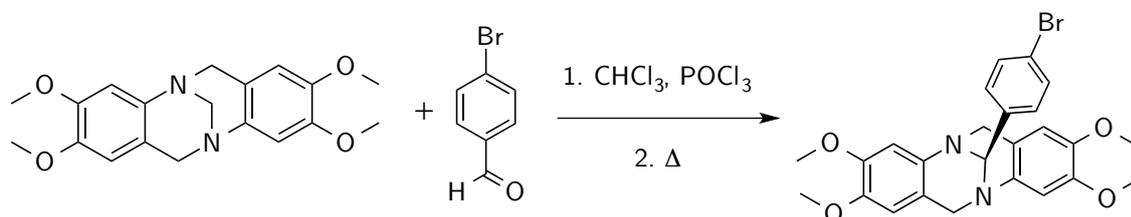
Ausbeute: 825 mg (2.4 mmol), 74 %

Summenformel: C₁₉H₂₂N₂O₄

Molekulargewicht: 342.4 g/mol

Die analytischen Daten von (*rac*)-**5** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[114]

(rac)-2,3,8,9-Tetramethoxy-13-(4-bromphenyl)-6H,12H-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin (54)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 100 mg (0.29 mmol) **5** und 59.4 mg (0.32 mmol) 4-Brombenzaldehyd in 1.0 mL trockenem Chloroform vorgelegt. Anschließend wurden 47 μ L (0.51 mmol) Phosphorylchlorid zu der Reaktionslösung gegeben und es wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle wurden weitere 5.0 ml trockenes Chloroform zu der Reaktionslösung gegeben und es wurde für weitere zwei Tage unter Rückfluss gerührt. Eine zweite dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigte noch vorhandenes Edukt, woraufhin weitere 47 μ L Phosphorylchlorid zu der Reaktionslösung gegeben und für drei Tage unter Rückfluss gerührt wurde. Anschließend wurde Dichlormethan zur Reaktionslösung gegeben und diese mit gesättigter Natriumcarbonatlösung alkalisiert. Nach Extraktion mit Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung

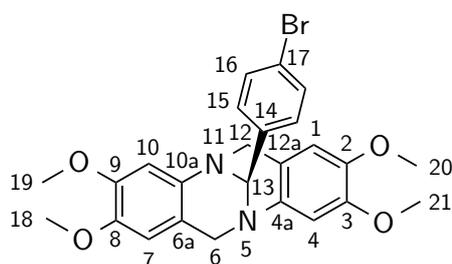
gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat (1/1)) als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 61 mg (0.12 mmol), 42 %

Summenformel: $C_{25}H_{25}N_2O_4Br$

Molekulargewicht: 497.39 g/mol

R_F-Wert: 0.4



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

7.48-7.46 (m, 2H, H-15), 7.42- 7.40 (m, 2H, H-16), 6.80 (s, 1H, H-4), 6.78 (br.s, 1H, H-10), 6.45 (s, 1H, H-7), 6.14 (s, 1H, H-1), 5.24 (s, 1H, H-13), 4.75 (d, 1H, H-6_{exo}, ²J_{6exo,6endo} = -16.3 Hz), 4.28 (d, 1H, H-6_{endo}, ²J_{6exo,6endo} = -16.3 Hz), 4.02 (d, 1H, H-12_{exo}, ²J_{12exo,12endo} = -16.8 Hz), 3.90 (s, 3H, H-21), 3.89-3.84 (m, 6H, H-19 und H-12_{endo}), 3.80 (s, 3H, H-18), 3.69 (s, 3H, H-20).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

148.7 (C-3), 148.5 (C-9), 146.5 (C-8), 146.2 (C-2), 142.2 (C-10a), 138.1 (C-4a), 137.6 (C-14), 131.4 (C-16), 129.5 (C-15), 121.5 (C-17), 119.4 (C-6a), 118.8 (C-12a), 108.8 (C-7), 108.6 (C-1), 108.4 (C-4), 108.3 (C-10), 74.4 (C-13), 59.9 (C-6), 56.1 (C-18, C-19, C-21), 55.8 (C-20), 52.0 (C-12).

MS (ESI positiv) m/z:

497.1 [M+H]⁺, 519.1 [M+Na]⁺, 1017.2 [2M+Na]⁺.

HR-MS (ESI positiv) m/z für (C₂₅H₂₅N₂O₄Br + Na⁺):

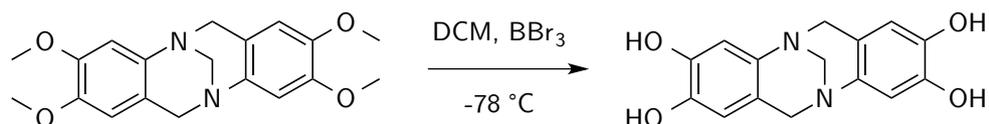
berechnet: 519.0890.

gefunden: 519.0890.

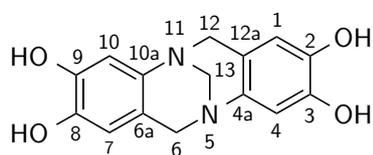
Elementaranalyse (C₂₅H₂₅N₂O₄Br):

berechnet: C 60.37 %, H 5.07 %, N 5.63 %.

gefunden: C 59.97 %, H 5.37 %, N 5.15 %.

(rac)-2,3,8,9-Tetrahydroxy-6H,12H-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin (6)

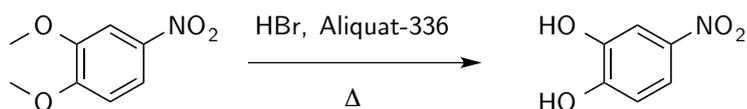
Unter Schutzgasatmosphäre wurden 500 mg (1.46 mmol) **5** in 21.0 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt, entgast und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurden 12.0 mL (12.0 mmol) einer 1 M Bortribromid-Lösung in Dichlormethan zu der Reaktionslösung gegeben und es wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Wasser hinzugegeben, mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert, für 30 Minuten gerührt und die wässrige Phase mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Da das Produkt nicht aus der organischen Phase isoliert werden konnte, wurde im Anschluss die wässrige Phase unter vermindertem Druck eingengt. Das Produkt konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ nachgewiesen werden, jedoch blieben weitere Aufreinigungsversuche erfolglos.

Ausbeute: konnte aufgrund der Verunreinigung nicht bestimmt werden**Summenformel:** C₁₅H₁₄N₂O₄**Molekulargewicht:** 286.29 g/mol **$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD₃OD, RT) δ [ppm]:**

6.37 (s, 2H, H-1, H-7), 6.12 (s, 2H, H-4, H-10), 4.45 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{6\text{exo},6\text{endo}} =$
 $^2J_{12\text{exo},12\text{endo}} = -16.2\text{ Hz}$), 4.20 (s, 2H, H-13), 3.92 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{6\text{exo},6\text{endo}} =$
 $^2J_{12\text{exo},12\text{endo}} = -16.2\text{ Hz}$).

Aufgrund des schnellen intermolekularen Protonenaustausches sind im Spektrum des $^1\text{H-NMRs}$ keine Signale für die Hydroxygruppen erkennbar. Es wurde keine weitere Analytik von **6** gemacht, da das Zielmolekül **7** über einen anderen Syntheseweg hergestellt werden konnte.

2-Hydroxy-4-nitrophenol^[128] (**9**)



Zu einer Lösung aus 100 mg (0.55 mmol) 1,2-Dimethoxy-4-nitrobenzen **8** und 5.0 mL einer 47%igen Bromwasserstofflösung wurden 11 μL (0.02 mmol) Aliquat-336 zugegeben und es wurde für 12 Stunden bei 105 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wurde zu der Reaktionslösung Wasser gegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde nach einer Filtrationssäule an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat (1/1)) als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 79 mg (0.51 mmol), 93 %

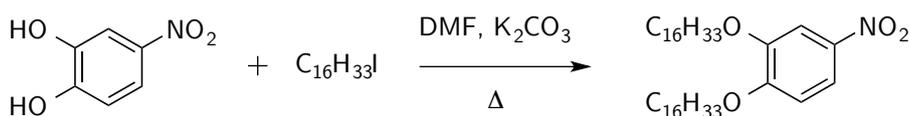
Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_4$

Molekulargewicht: 155.11 g/mol

R_F-Wert: 0.5

Die analytischen Daten von **9** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[128]

1,2-Bis(hexadecyloxy)-4-nitrobenzen^[82] (**10**)



2.40 g (17.4 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 10.0 mL trockenem Dimethylformamid suspendiert und für eine Stunde mit Argon gespült. Anschließend wurden 0.45 g (2.90 mmol) 1,2-Dimethoxy-4-nitrobenzol zu der Suspension gegeben und es wurde auf 65 °C erwärmt. 1.83 mL (5.80 mmol)

des Iodhexadecans wurden schnell dazu getropft und es wurde für weitere 18 Stunden bei 65°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser überführt und der Rückstand abfiltriert. Das Produkt konnte durch Umkristallisation aus Ethanol als hellbeiger Feststoff erhalten werden.

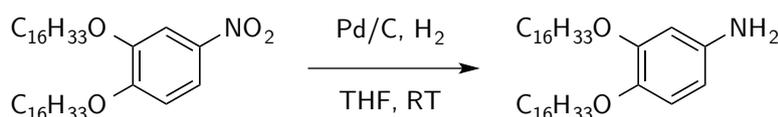
Ausbeute: 1.1 g (1.86 mmol), 72 %

Summenformel: C₃₈H₆₉NO₄

Molekulargewicht: 603.97 g/mol

Die analytischen Daten von **10** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[82]

3,4-Bis(hexadecyloxy)anilin^[82] (11)



1.06 g (1.76 mmol) **10** wurden gemäß der von *Yelamaggad* publizierten Vorschrift zu der Verbindung **11** umgesetzt.^[82] Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel erfolgte unter Verwendung eines Cyclohexan-Ethylester-Gemisches (9/1) als Eluent.

Ausbeute: 949 mg (1.65 mmol), 94 % (Lit.: 94 %)^[82]

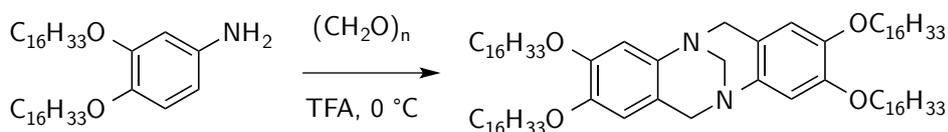
Summenformel: C₃₈H₇₁NO₂

Molekulargewicht: 573.99 g/mol

R_F-Wert 0.2

Die analytischen Daten von **11** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[82]

(rac)-2,3,8,9-Tetra(hexadecyloxy)-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin (7)



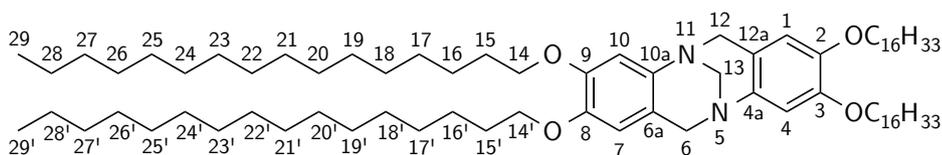
86.3 mg (2.87 mmol) Paraformaldehyd und 750 mg (1.31 mmol) **11** wurden unter Lichtausschluss und Eiskühlung in einen 100 mL Einhalsrundkolben eingewogen. Zu dieser Mischung wurden 4.5 mL Trifluoressigsäure pipettiert und es wurde für 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung tropfenweise in Wasser gegeben und die entstandene Suspension mit 6 N Natriumhydroxidlösung alkalisiert. Das ausgefallene gelbliche Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat (4/1)) gereinigt. Das Produkt konnte nach Trocknen im Hochvakuum als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 664 mg (0.56 mmol), 86 %

Summenformel: C₇₉H₁₄₂N₂O₄

Molekulargewicht: 1184.02 g/mol

R_F-Wert: 0.1



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

6.69 (s, 2H, H-4, H-10), 6.39 (s, 2H, H-1, H-7), 4.61 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{6_{exo},6_{endo}} = ²J_{12_{exo},12_{endo}} = -16.4 Hz), 4.31 (s, 2H, H-13), 4.04 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{6_{exo},6_{endo}} = ²J_{12_{exo},12_{endo}} = -16.4 Hz), 3.99-3.90 (m, 4H, H-14), 3.89-3.82 (m, 4H, H-14'), 1.83-1.71 (m, 8H, H-15, H-15'), 1.46-1.26 (m, 104H, H-16 bis H-28, H-16' bis H-28'), 0.88 (t, 12H, H-29, H-29', ³J_{28,29} = ³J_{28',29'} = 6.8 Hz).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

148.8 (C-3, C-9), 146.7 (C-2, C-8), 140.5 (C-4a, C-10a), 119.2 (C-6a, C-12a), 111.8 (C-1, C-7), 110.5 (C-4, C-10), 69.8 (C-14'), 69.5 (C-14), 67.2 (C-13), 58.0 (C-6, C-12), 32.1 (C-27, C-27'), 29.9-29.5 (C-17 bis C-26, C-17' bis C-26'), 29.5 (C-15)*, 29.4 (C-15')*, 26.2 (C-16, C-16'), 22.8 (C-28, C-28'), 14.3 (C-29, C-29').

* Unter Umständen vertauschbar.

MS (ESI positiv) m/z:

1184.1 [M+H]⁺, 1206.0 [M+Na]⁺.

HR-MS (ESI positiv) m/z für ($C_{79}H_{142}N_2O_4 + H^+$):

berechnet: 1184.1042.

gefunden: 1184.1017.

Elementaranalyse ($C_{19}H_{20}Br_2N_2$):

berechnet: C 80.14 %, H 12.09 %, N 2.37 %.

gefunden: C 80.01 %, H 11.94 %, N 2.13 %.

HPLC (analytisch, (*S,S*)-*Whelk-O1*, *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (60/40), $f = 2$ mL/min):

(E1) \equiv (*R,R*): $t_R = 0.91$ min. > 99 % ee.

(E2) \equiv (*S,S*): $t_R = 3.24$ min. > 99 % ee.

Spez. Drehwert:

(*R,R*): $[\alpha_D^{20.0}] = -2.5$ ($c = 0.534$ g/100 mL in CH_2Cl_2).

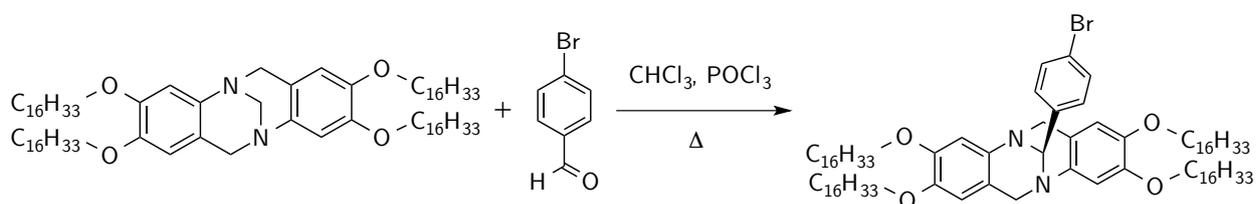
(*S,S*): $[\alpha_D^{20.0}] = +2.1$ ($c = 0.506$ g/100 mL in CH_2Cl_2).

ECD (CH_2Cl_2) λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1}cm^{-1}$]):

(*R,R*): 229 (−80), 258 (+10), 285 (−9), 305 (+16).

(*S,S*): 229 (+85), 258 (−10), 285 (+10), 305 (−17).

(rac)-2,3,8,9-Tetra(hexadecyloxy)-13-(4-bromphenyl)-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo-
[*b,f*][1,5]-diazocin (85)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 200 mg (0.17 mmol) **7** und 34.4 mg (0.19 mmol) 4-Brombenzaldehyd in 2.0 mL trockenem Chloroform vorgelegt. Anschließend wurden 27.0 μ L Phosphorylchlorid (0.30 mmol) zu der Reaktionslösung gegeben. Die Lösung wurde entgast und für 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Eine dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigte noch vorhandenes Edukt an, woraufhin in einem Abstand von jeweils 24 Stunden weitere zwei mal

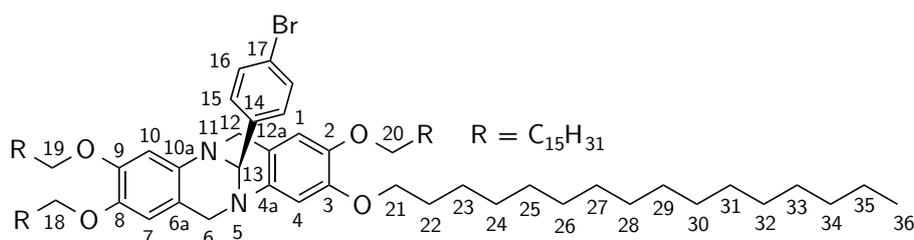
27.0 μL Phosphorylchlorid und gegebenenfalls trockenes Chloroform zu der Reaktionslösung gegeben wurde. Insgesamt wurde für weitere vier Tage unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde Dichlormethan zur Reaktionslösung gegeben und diese mit gesättigter Natriumcarbonatlösung alkalisiert. Nach Extraktion mit Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat (20/1)) als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 46 mg (0.03 mmol), 20 %

Summenformel: $\text{C}_{85}\text{H}_{145}\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}$

Molekulargewicht: 1339.01 g/mol

R_F-Wert: 0.3



¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

7.46-7.45 (m, 2H, H-15), 7.41- 7.39 (m, 2H, H-16), 6.79 (s, 1H, H-4), 6.75 (br.s, 1H, H-10), 6.45 (s, 1H, H-7), 6.14 (s, 1H, H-1), 5.20 (s, 1H, H-13), 4.71 (d, 1H, H-6_{exo}, ²J_{6exo,6endo} = -16.3 Hz), 4.23 (d, 1H, H-6_{endo}, ²J_{6exo,6endo} = -16.3 Hz), 4.05-3.76 (m, 10H, H-12_{exo}, H-12_{endo}, H-18 bis H-21), 1.85-1.68 (m, 8H, H-22), 1.51-1.25 (m, 104H, H-23 bis H-35), 0.89 (t, 12H, H-36, ³J_{35,36} = 6.7 Hz).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

148.8 (C-3), 148.7 (C-9), 146.5 (C-8), 146.4 (C-2), 131.3 (C-16), 129.5 (C-15), 121.4 (C-17), 119.6 (C-6a), 111.6 (C-7), 111.0 (C-1), 110.9 (C-4), 110.6 (C-10), 74.4 (C-13), 69.7 (C-18), 69.5 (C-19)*, 69.4 (C-21)*, 69.3 (C-20), 59.9 (C-6), 52.0 (C-12), 32.0 (C-34), 29.8-29.5 (C-24 bis C-33), 29.3 (C-22), 26.1-26.2 (C-23), 22.8 (C-35), 14.2 (C-36).

* Unter Umständen vertauschbar. Die quartären Kohlenstoffatome C-4a, C-10a, C-12a, C-14 sind im ¹³C-Spektrum nicht zu sehen.

MS (APCI positiv) m/z (%):1340.048 $[M+H]^+$ (100).**HR-MS (APCI positiv) m/z für $(C_{85}H_{145}N_2O_4Br + H^+)$:**

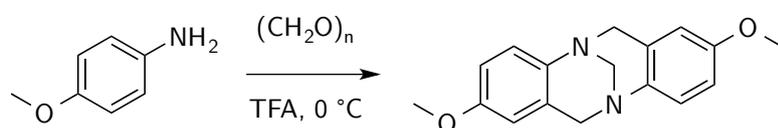
berechnet: 1340.0483.

gefunden: 1340.0468.

Elementaranalyse $(C_{85}H_{145}N_2O_4Br)$:

berechnet: C 76.25 %, H 10.92 %, N 2.09 %.

gefunden: C 76.13 %, H 10.72 %, N 1.97 %.

HPLC (analytisch, *Chiralpak IA*, *n*-Hexan/*i*-Propanol (95/5), $f = 1$ mL/min):(E1) \equiv (*R,R*): $t_R = 4.45$ min. > 99 % ee.(E2) \equiv (*S,S*): $t_R = 8.94$ min. > 99 % ee.**Spez. Drehwert:**(*R,R*): $[\alpha_D^{20.0}] = -83.7$ ($c = 0.2680$ g/100 mL in CH_2Cl_2).(*S,S*): $[\alpha_D^{20.0}] = +84.2$ ($c = 0.2727$ g/100 mL in CH_2Cl_2).**ECD (CH_3CN) λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1}cm^{-1}$]):**(*R,R*): 228 (-78), 256 (+11), 289 (-20), 307 (+14).(*S,S*): 228 (+93), 258 (-12), 289 (+24), 307 (-16).**(rac)-2,8-Dimethoxy-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin^[42] (37)**

616 mg (5.00 mmol) *p*-Anisidin und 300 mg (10.0 mmol) Paraformaldehyd wurden gemäß der von *Didier* publizierten Vorschrift zur Verbindung **37** umgesetzt.^[42] Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel erfolgte unter Verwendung eines Dichlormethan-Ethylester-Gemisches (1/1) als Eluent.

Ausbeute: 451 mg (1.60 mmol), 64 % (Lit.: 66 %)^[42]
Summenformel: C₁₇H₁₈N₂O₂
Molekulargewicht: 282.34 g/mol
R_F-Wert 0.3

Die analytischen Daten von **37** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[42]

(rac)-2,8-Dihydroxy-6H,12H-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin^[110] (**38**)

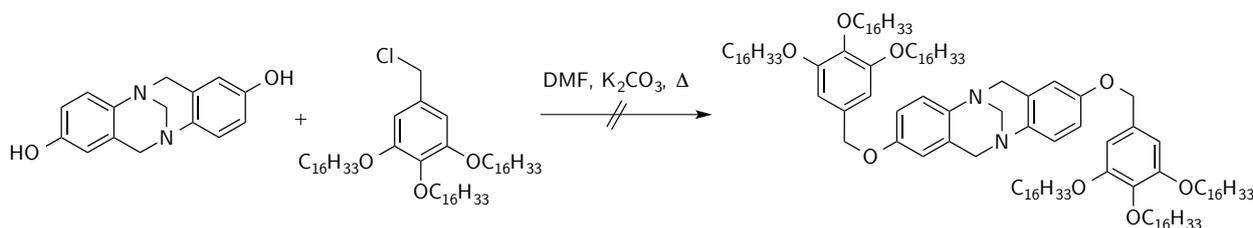


Die Verbindung **38** wurde nach einer leicht modifizierten Vorschrift von *Malik* hergestellt.^[110] Unter Schutzgasatmosphäre wurden 473 mg (1.68 mmol) **37** in 8.0 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt und auf -78 °C (in Lit.: 0 °C) abgekühlt. Anschließend wurden 6.70 mL (6.70 mmol) einer 1 M Bortribromid-Lösung (in Lit.: 10 Äq.) in Dichlormethan zu der Reaktionslösung gegeben und es wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während der Reaktion fiel ein hellbrauner Feststoff aus. Anschließend wurde Wasser hinzugefügt, mit gesättigter Natriumcarbonatlösung neutralisiert und für 15 Minuten gerührt. Der zwischen den Phasengrenzen befindliche Feststoff wurde abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte als hellbrauner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 320 mg (1.26 mmol), 75 % (Lit.: 97 %)^[110]
Summenformel: C₁₅H₁₄N₂O₂
Molekulargewicht: 254.29 g/mol

Die analytischen Daten von **38** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[110]

Versuch der Darstellung von (*rac*)-2,8-(3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzyloxy)-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*]-[1,5]-diazocin (42)



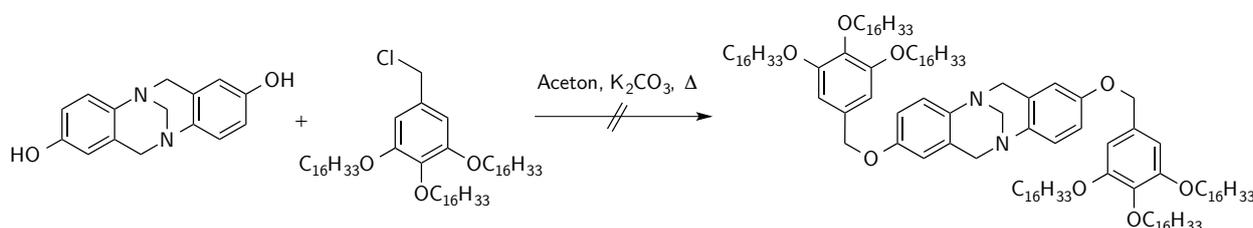
Unter Schutzgasatmosphäre wurden 100 mg (0.39 mmol) **38**, 734 mg (0.87 mmol) **41** und 326 mg (2.36 mmol) Kaliumcarbonat in 12.0 mL trockenem Dimethylformamid suspendiert. Die Reaktionslösung wurde für 21 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde Dichlormethan zu der Lösung gegeben, mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Die NMR-Messung zeigte, dass das gewünschte Produkt nicht gebildet wurde.

Ausbeute: 0 mg (0 mmol), 0 %

Summenformel: C₁₂₅H₂₁₈N₂O₈

Molekulargewicht: 1877.1250 g/mol

Versuch der Darstellung von (*rac*)-2,8-(3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzyloxy)-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*]-[1,5]-diazocin (42)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 10.0 mg (0.04 mmol) **38** und 100 mg (0.12 mmol) **41** in 2.5 mL trockenem Aceton gelöst und anschließend 32.6 mg (0.24 mmol) Kaliumcarbonat hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für fünf Tage bei 75 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlor-

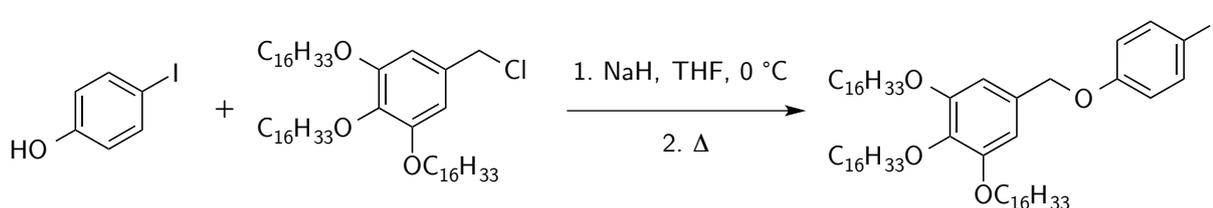
methan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die NMR-Messung zeigte, dass das gewünschte Produkt nicht gebildet wurde.

Ausbeute: 0 mg (0 mmol), 0 %

Summenformel: $C_{125}H_{218}N_2O_8$

Molekulargewicht: 1877.1250 g/mol

1,2,3-Tris(hexadecyloxy)-5-((4-iodphenoxy)methyl)benzen^[111] (51)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 50.0 mg (0.23 mmol) 4-Iodphenol in 1.5 mL trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 10.9 mg (0.27 mmol) Natriumhydrid (60%ige Suspension in Mineralöl) portionsweise zu der Lösung gegeben und es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 213 mg (0.25 mmol) 3,4,5-Tris(*n*-hexadecyloxy)benzylchlorid in 2.0 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und schnell zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Danach wurde für 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung durch Zugabe von 2.0 mL Wasser beendet. Es wurde mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan (1/1)) konnte das Produkt als gelbliches Öl isoliert werden, welches im Kühlschrank auskristallisierte.

Ausbeute: 158 mg (0.153 mmol), 67 %

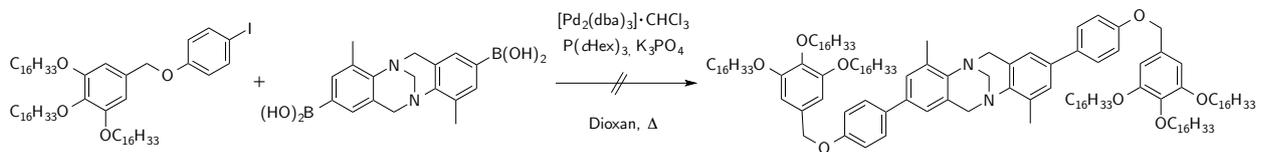
Summenformel: $C_{61}H_{107}IO_4$

Molekulargewicht: 1031.43 g/mol

R_F-Wert 0.7

Die analytischen Daten von **51** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[111]

Versuch der Darstellung von (*rac*)-2,8-(4-(3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzyloxy)phenyl)-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*]-[1,5]-diazocin (53)



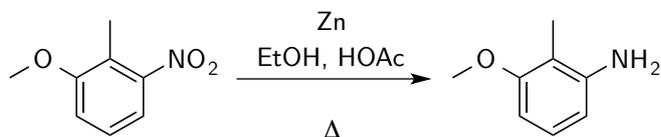
Unter Schutzgasatmosphäre wurden 50.0 mg (0.05 mmol) **41**, 37.7 mg (0.11 mmol) 2,8-(4,10-Dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*]-[1,5]-diazocinylen)-diborsäure, 61.7 mg Kaliumphosphat (0.29 mmol), 2.01 mg (2 μ mol, 2 mol-%) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$ und 0.68 mg (2 μ mol) Tricyclohexylphosphin in 3.0 ml 1,4-Dioxan und 0.2 mL Wasser überführt. Die Reaktionsmischung wurde mehrmals entgast und für drei Tage bei 105 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach vollständiger Reaktion wurde Dichlormethan zu der Lösung hinzugegeben und mit gesättigter EDTA-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zeigte, dass das gewünschte Produkt nicht gebildet wurde.

Ausbeute: 0 mg (0 mmol), 0 %

Summenformel: $\text{C}_{139}\text{H}_{230}\text{N}_2\text{O}_8$

Molekulargewicht: 2057.38 g/mol

2-Amino-6-methoxytoluol^[129] (**2**)



5.00 g (30.0 mmol) 2-Methoxy-6-nitrotoluen **1** und 26.4 g (400 mmol) Zinkpulver wurden in 250 mL Ethanol suspendiert. Unter Rühren wurden 24.0 mL Essigsäure zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wurde die Reaktionslösung in Wasser gegossen, das überschüssige Zink abfiltriert und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nach Waschen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung wurden die vereinigten organischen Pha-

sen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Toluol/Tetrahydrofuran (1/1) + 0.5 % Triethylamin) als dunkelrote Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 3.07 g (22 mmol), 75 %

Summenformel: C₈H₁₁NO

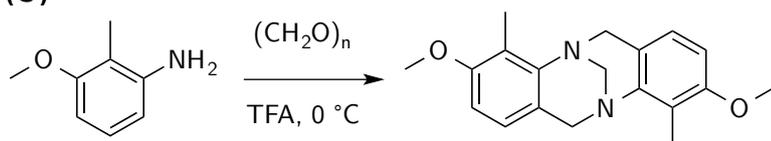
Molekulargewicht: 137.18 g/mol

R_F-Wert: 0.7

Die analytischen Daten von **2** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[129]

(rac)-3,9-Dimethoxy-4,10-methyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin

(3)



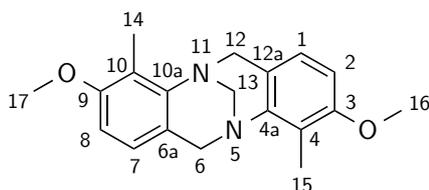
1.30 g (43.8 mmol) Paraformaldehyd und 3.00 g (21.9 mmol) 2-Amino-6-methoxytoluol **2** wurden unter Lichtausschluss und Eiskühlung in einen 250 mL Einhalsrundkolben eingewogen. Zu dieser Mischung wurden 74.2 mL Trifluoressigsäure hinzugefügt und es wurde für 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung tropfenweise in Wasser gegeben und die entstandene Suspension mit 6 N Natriumhydroxidlösung alkalisiert. Das ausgefallene gelbliche Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Das Produkt konnte nach Trocknen im Hochvakuum als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.76 g (5.67 mmol), 54 %

Summenformel: C₁₉H₂₂N₂O₂

Molekulargewicht: 310.39 g/mol

R_F-Wert: 0.3



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT) δ [ppm]:

6.82 (d, 2H, H-1, H-7, $^3J_{1,2} = ^3J_{7,8} = 8.5$ Hz), 6.72 (d, 2H, H-2, H-8, $^3J_{1,2} = ^3J_{7,8} = 8.5$ Hz), 4.88 (d, 2H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{6\text{exo},6\text{endo}} = ^2J_{12\text{exo},12\text{endo}} = -16.4$ Hz), 4.69 (s, 2H, H-13), 4.08 (d, 2H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{6\text{exo},6\text{endo}} = ^2J_{12\text{exo},12\text{endo}} = -16.4$ Hz), 3.80 (s, 6H, H-16, H-17), 2.32 (s, 6H, H-14, H-15).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , RT) δ [ppm]:

157.8 (C-3, C-9), 140.7 (C-4a, C-10a), 125.0 (C-1, C-7), 121.3 (C-6a, C-12a), 117.3 (C-4, C-10), 109.3 (C-2, C-8), 68.1 (C-13), 55.9 (C-16, C-17), 54.6 (C-6, C-12), 10.2 (C-14, C-15).

MS (APCI positiv) m/z (%):

311.176 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100).

HR-MS (APCI positiv) m/z für ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}^+$):

berechnet: 311.1754.

gefunden: 311.1757.

Elementaranalyse (3 $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$):

berechnet: C 72.32 %, H 7.33 %, N 8.72 %.

gefunden: C 72.38 %, H 7.10 %, N 8.72 %.

HPLC (analytisch, *Chiralpak*[®] IA, *n*-Hexan/*i*-Propanol (95/5), $f = 1$ mL/min):

(E1) \equiv (*S,S*): $t_R = 4.84$ min. > 99 % ee.

(E2) \equiv (*R,R*): $t_R = 5.62$ min. > 99 % ee.

Spez. Drehwert:

(*S,S*): $[\alpha_D^{20.0}] = -47.2$ ($c = 0.2$ g/100 mL in CH_2Cl_2).

(*R,R*): $[\alpha_D^{20.0}] = +47.5$ ($c = 0.2$ g/100 mL in CH_2Cl_2).

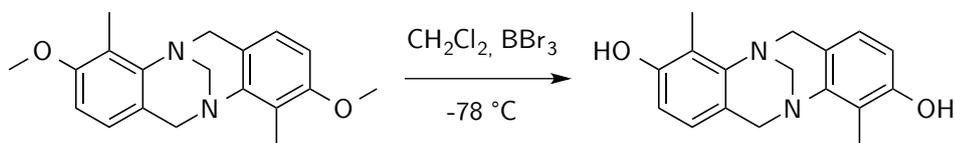
ECD (CH_3CN) λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1}\text{cm}^{-1}$]):

(*S,S*): 229 (−241), 217 (+106), 285 (−4).

(*R,R*): 197 (+206), 217 (−89), 290 (+6).

Im Anhang befinden sich die kristallographischen Daten von (*rac*)-3 und (*R,R*)-3.

(rac)-3,9-Dihydroxy-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin
(44)^[77]



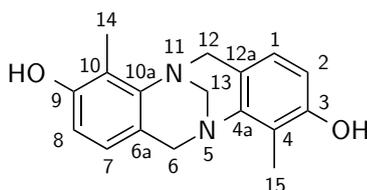
Unter Schutzgasatmosphäre wurden 200 mg (0.64 mmol) **3** in 17.0 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurden 2.6 mL (2.58 mmol) einer 1 M Bortribromid-Lösung in Dichlormethan zu der Reaktionslösung gegeben und es wurde bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde solange 2 N Natronlauge hinzugegeben bis das überschüssige Bortribromid abreagiert war und anschließend mit 6 N Salzsäure neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan/Methanol (95/5)) konnte das Produkt als hellgelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 100 mg (0.35 mmol), 55 %

Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$

Molekulargewicht: 282.34 g/mol

R_F-Wert 0.4



Die analytischen $^1\text{H-NMR}$ Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[77]

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, RT) δ [ppm]:

154.2 (C-3, C-9), 146.6 (C-4a, C-10a), 123.9 (C-1, C-7), 118.4 (C-6a, C-12a), 117.7 (C-4, C-10), 110.6 (C-2, C-8), 67.0 (C-13) 54.5 (C-6, C-12), 9.9 (C-14, C-15).

Die spektrometrischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[77]

HR-MS (ESI negativ) m/z für ($C_{17}H_{17}N_2O_2$):

berechnet: 281.1296.

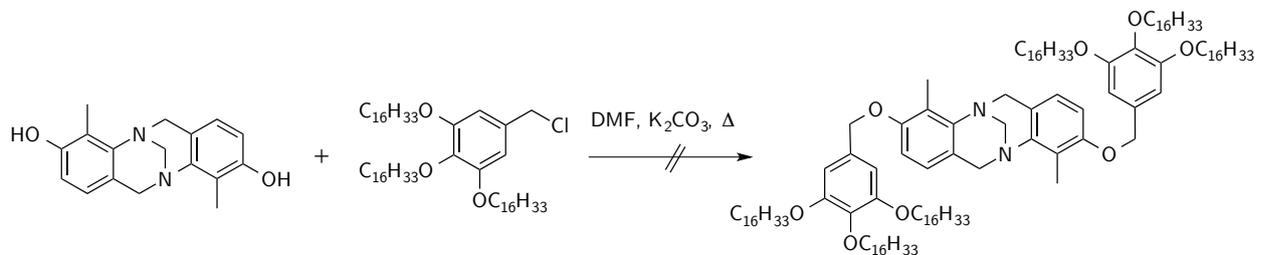
gefunden: 281.1297.

Elementaranalyse ($2 C_{17}H_{17}N_2O_2 + 3 CH_2Cl_2 + 2 NEt_3$):

berechnet: C 56.98 %, H 7.27 %, N 7.97 %.

gefunden: C 56.11 %, H 7.25 %, N 7.98 %.

Versuch der Darstellung von (*rac*)-3,9-(3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzyloxy)-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*]-[1,5]-diazocin (45)



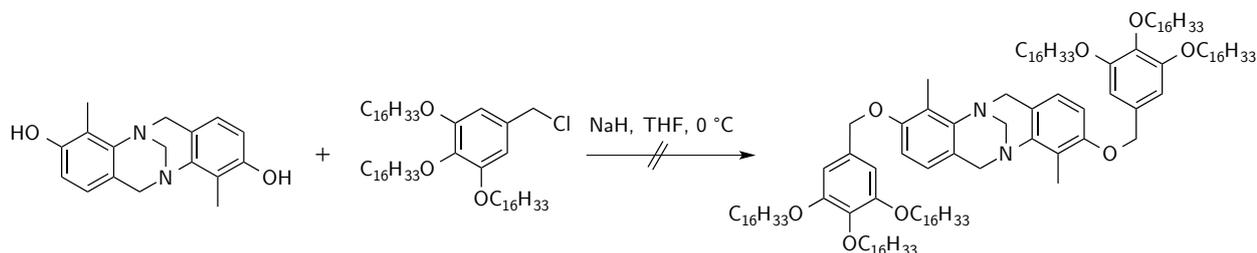
Unter Schutzgasatmosphäre wurden 60.0 mg (0.21 mmol) **44** und 176 mg (1.28 mmol) Kaliumcarbonat in 3.0 mL trockenem Dimethylformamid suspendiert und die Reaktionslösung wurde auf 80 °C erwärmt. 360 mg (0.42 mmol) **41** wurden in 8.0 mL trockenem Dimethylformamid gelöst und anschließend zügig zu der Reaktionslösung getropft. Die Reaktionslösung wurde für 72 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung in Eiswasser gegeben und der ausfallende hellbraune Feststoff abfiltriert. Die NMR-Messung zeigte, dass sich das gewünschte Produkt nicht gebildet hatte.

Ausbeute: 0 mg (0 mmol), 0 %

Summenformel: $C_{127}H_{222}N_2O_8$

Molekulargewicht: 1905.18 g/mol

Versuch der Darstellung von (*rac*)-3,9-(3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzyloxy)-4,10-dimethyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*]-[1,5]-diazocin (45)



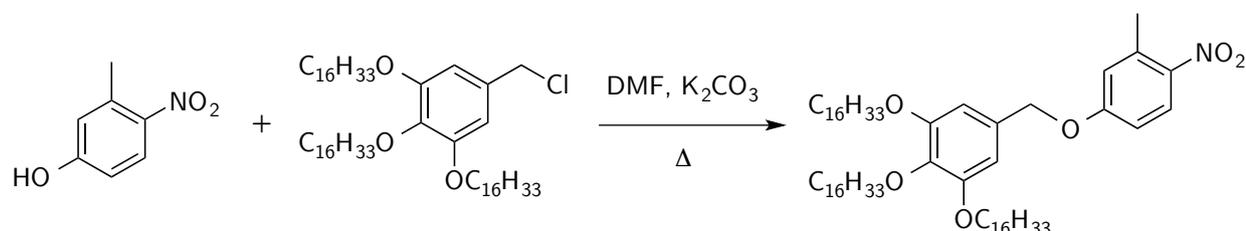
Unter Schutzgasatmosphäre wurden 50.0 mg (0.18 mmol) **44** in 3.5 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und die Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 14.9 mg (0.37 mmol) Natriumhydrid (60%ige Suspension in Mineralöl) portionsweise hinzugegeben und es wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Zuvor wurden 315 mg (0.37 mmol) **41** in 3.0 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und anschließend zügig zu der Reaktionslösung getropft. Die Reaktionslösung wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Da die dünnschichtchromatographische Kontrolle keine Umsetzung von **41** zeigte, wurde für weitere 24 Stunden bei 50 °C erwärmt. Anschließend wurde die Reaktionslösung in Eiswasser gegeben und der ausfallende hellbraune Feststoff abfiltriert. Die NMR-Messung zeigte, dass das gewünschte Produkt nicht gebildet wurde.

Ausbeute: 0 mg (0 mmol), 0 %

Summenformel: C₁₂₇H₂₂₂N₂O₈

Molekulargewicht: 1905.18 g/mol

1,2,3-Tris(hexadecyloxy)-5-((3-methyl-4-nitrophenoxy)methyl)benzen (46)



Unter Schutzgasatmosphäre wurde eine Suspension aus 181 mg (1.31 mmol) Kaliumcarbonat in 3.0 mL trockenem Dimethylformamid für eine Stunde mit Argon gespült. Danach wurden 67.0 mg

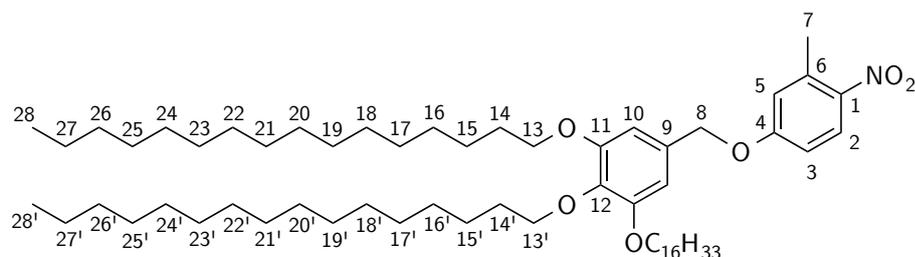
(0.44 mmol) 4-Nitro-*m*-Cresol zu der Suspension gegeben und es wurde auf 65 °C erwärmt. Anschließend wurden 371 mg (0.44 mmol) 3,4,5-Tris(*n*-hexadecyloxy)benzylchlorid **41** in 6.7 mL trockenem Dimethylformamid zügig zu der Reaktionslösung getropft. Es wurde 24 Stunden bei 65 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser überführt und der Rückstand abfiltriert. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat (19/1)) konnte das Produkt als hellgelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 324 mg (0.34 mmol), 77 %

Summenformel: C₆₂H₁₀₉NO₆

Molekulargewicht: 964.56 g/mol

R_F-Wert 0.5



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

8.08 (d, 1H, H-2, ³J_{2,3} = 9.8 Hz), 6.88-6.85 (m, 2H, H-3 und H-5), 6.59 (s, 2H, H-10), 5.01 (s, 2H, H-8), 3.99-3.96 (m, 6H, H-13 und H-13'), 2.63 (s, 3H, H-7), 1.81-1.72 (m, 6H, H-14 und H-14'), 1.48-1.43 (m, 6H, H-15 und H-15'), 1.39-1.26 (m, 72H, H-16 bis H-27 und H-16' bis H-27'), 0.88 (t, 9H, H-28, H-28', ³J_{27,28} = ³J_{27',28'} = 6.8 Hz).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

162.3 (C-4), 153.6 (C-11), 142.5 (C-1), 138.5 (C-9), 137.2 (C-12), 130.6 (C-6), 127.7 (C-2), 118.5 (C-5), 112.7 (C-3), 106.3 (C-10), 73.6 (C-13'), 71.0 (C-8), 69.4 (C-13), 32.1 (C-26, C-26'), 30.5 (C-14, C-14'), 29.9-29.5 (C-16-C-25, C-16'-C-25'), 26.3 (C-15, C-15'), 22.8 (C-27, C-27'), 21.8 (C-7), 14.3 (C-28, C-28').

MS (EI) *m/z* (%):

963.9 [M]⁺ (40), 811.8 [M-(C₇H₆NO₃)]⁺, 587.5 [M-(C₇H₆NO₃)-(C₁₆H₃₂)]⁺.

HR-MS (ESI positiv) m/z für ($C_{62}H_{109}NO_6 + Na^+$):

berechnet: 986.8147.

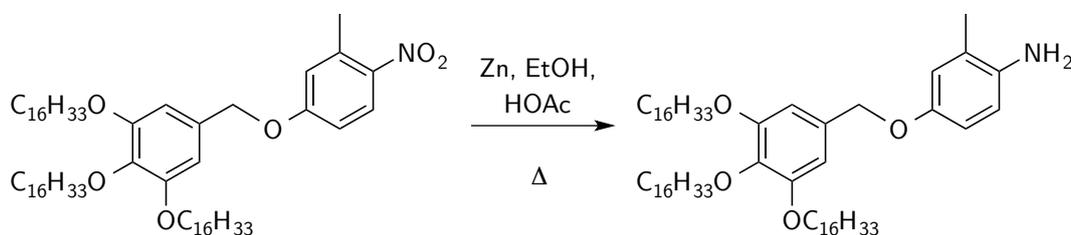
gefunden: 986.8135.

Elementaranalyse ($C_{62}H_{109}NO_6$):

berechnet: C 77.20 %, H 11.39 %, N 1.45 %.

gefunden: C 77.20 %, H 10.98 %, N 1.36 %.

2-Methyl-4-((3,4,5-tris(hexadecyloxy)benzyl)oxy)anilin (47)



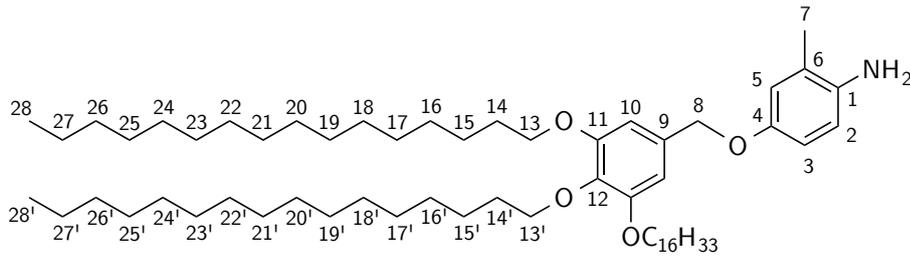
233 mg (0.24 mmol) 1,2,3-Tris(hexadecyloxy)-5-((3-methyl-4-nitrophenoxy)methyl)benzen **46** und 316 mg (4.83 mmol) Zinkpulver wurden in 8.0 mL Ethanol vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.4 mL Essigsäure zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 19 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung in Eiswasser überführt, das überschüssige Zink abfiltriert, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und die Reaktionslösung wurde eingeeengt. Das Produkt konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat (9/1)) als hellbrauner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 163 mg (0.17 mmol), 72 %

Summenformel: $C_{62}H_{111}NO_4$

Molekulargewicht: 934.57 g/mol

R_F-Wert 0.2

 **$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT) δ [ppm]:**

6.76 (d, 1H, H-5, $^4J_{3,5} = 2.3$ Hz), 6.71 (dd, 1H, H-3, $^3J_{2,3} = 8.5$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.3$ Hz), 6.67 (d, 1H, H-2, $^3J_{2,3} = 8.5$ Hz), 6.61 (s, 2H, H-10), 4.87 (s, 2H, H-8), 3.99-3.93 (m, 6H, H-13 und H-13'), 3.49 (br.s, 2H, H-NH₂), 2.18 (s, 3H, H-7), 1.83-1.71 (m, 6H, H-14 und H-14'), 1.53-1.27 (m, 78H, H-15 bis H-27 und H-15' bis H-27'), 0.89 (t, 9H, H-28, H-28', $^3J_{27,28} = ^3J_{27',28'} = 6.8$ Hz).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT) δ [ppm]:

153.4 (C-11), 152.3 (C-4), 138.3 (C-9), 138.0 (C-12), 132.7 (C-1), 124.3 (C-6), 117.8 (C-5), 116.2 (C-2), 113.5 (C-3), 106.3 (C-10), 73.5 (C-13'), 71.3 (C-8), 69.3 (C-13), 32.1 (C-26, C-26'), 30.5 (C-14, C-14'), 29.9-29.5 (C-16-C-25, C-16'-C-25'), 26.3 (C-15, C-15'), 22.8 (C-27, C-27'), 17.9 (C-7), 14.3 (C-28, C-28').

MS (ESI positiv) m/z :

934.9 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 956.8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1869.6 $[2\text{M}+\text{H}]^+$, 1891.6 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

HR-MS (ESI positiv) m/z für $(\text{C}_{62}\text{H}_{111}\text{NO}_4 + \text{H}^+)$:

berechnet: 934.8586.

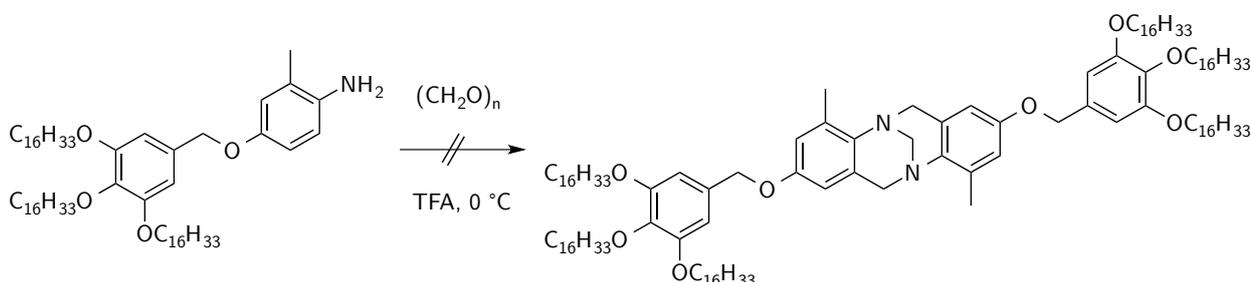
gefunden: 934.8580.

Elementaranalyse $(\text{C}_{62}\text{H}_{111}\text{NO}_4)$:

berechnet: C 79.68 %, H 11.97 %, N 1.50 %.

gefunden: C 79.64 %, H 12.01 %, N 1.49 %.

Versuch der Darstellung von (*rac*)-2,8-Di((3,4,5-tris(hexadecyloxy)phenyl)methyloxy)-4,10-methyl-6*H*,12*H*-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin (48)



2.70 mg (0.09 mmol) Paraformaldehyd und 38.0 mg (0.04 mmol) 2-Methyl-4-((3,4,5-tris(hexadecyloxy)benzyl)oxy)anilin **47** wurden unter Lichtausschluss und Eiskühlung in einen 25 mL Einhalssrundkolben eingewogen. Zu dieser Mischung wurden 0.5 mL Trifluoressigsäure hinzugefügt und es wurde für 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung tropfenweise in Wasser gegeben und die entstandene Suspension mit 6 N Natriumhydroxidlösung alkalisiert. Das ausgefallene rote zähflüssige Rohprodukt wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Roh-NMR zeigte, dass das gewünschte Produkt nicht gebildet wurde.

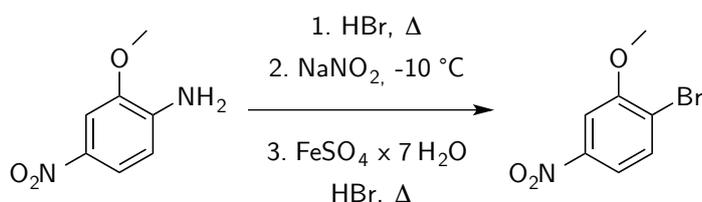
Ausbeute: 0 mg (0 mmol), 0 %

Summenformel: C₁₂₇H₂₂₂N₂O₈

Molekulargewicht: 1905.18 g/mol

8.5 Alkoxysubstituierte Spacer und Ligandensynthese

1-Brom-2-methoxy-4-nitrobenzen^[130] (**64**)



In 19.5 mL (0.36 mol) einer 48%igen Bromwasserstofflösung wurden portionsweise 5.00 g 2-Methoxy-4-nitroanilin (0.03 mol) suspendiert und 15 Minuten bei 80 °C gerührt. Danach wurde

die Suspension auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und innerhalb von 40 Minuten eine Lösung aus 2.46 g (0.04 mol) Natriumnitrit in 11.0 mL Wasser dazu getropft, so dass die Temperatur konstant unter $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ lag. Anschließend wurden 30.0 mg (0.30 mmol) Amidosulfonsäure zugesetzt. Die auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Suspension des Diazoniumsalzes wurde innerhalb von 25 Minuten in eine auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmte Lösung aus 9.09 g (3.00 mmol) Eisensulfatheptahydrat in 20.0 mL einer 62%igen Bromwasserstoff-Lösung portionsweise dazugegeben. Danach wurde noch eine weitere Stunde bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde mit 40.0 mL Wasser versetzt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

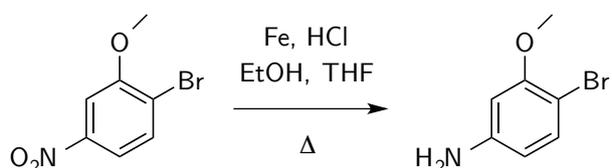
Ausbeute: 6.73 g (0.03 mol), 98 %

Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_6\text{BrNO}_3$

Molekulargewicht: 232.03 g/mol

Die analytischen Daten von **64** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[130]

4-Brom-3-methoxyanilin^[131] (**65**)



2.20 g (9.48 mmol) 1-Brom-2-methoxy-4-nitrobenzen **64** und 10.6 g (186 mmol) Eisenpulver wurden in 50 mL 1%iger Salzsäurelösung, 30 mL Ethanol und 5 mL Tetrahydrofuran in einem Einhalskolben vorgelegt. Die Suspension wurde für 19 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung in Wasser gegossen und das überschüssige Eisen abfiltriert. Die Reaktionslösung wurde mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte als braunes Öl, welches später auskristallisierte, erhalten werden.

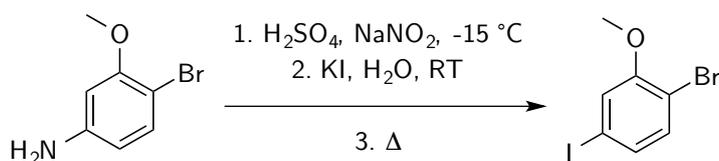
Ausbeute: 1.92 g (9.48 mmol), 100 %

Summenformel: C₇H₈BrNO

Molekulargewicht: 202.05 g/mol

Die analytischen Daten von **65** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[131]

1-Brom-4-iod-2-methoxybenzen^[132] (**66**)



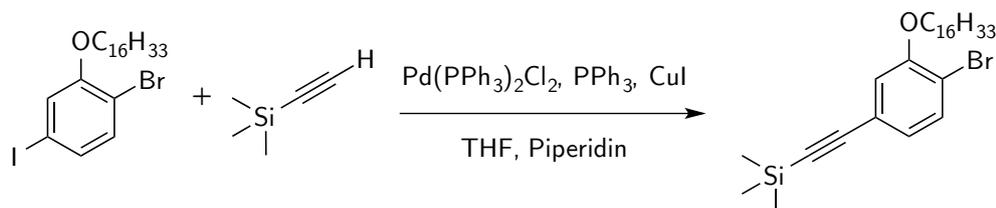
1.00 g (4.95 mmol) 4-Brom-3-methoxyanilin **65** wurden in 45 mL 2 N Schwefelsäure suspendiert und bei -15 °C gerührt. Anschließend wurden 0.88 g (12.9 mmol) Natriumnitrit in 10 mL Wasser zu der Reaktionslösung getropft und es wurde für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Danach wurden 22.2 g Kaliumiodid (134 mmol) in 15 mL Wasser gelöst und zu der Reaktionsmischung hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 45 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend für zwei Stunden bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 6 N Natronlauge neutralisiert und entstandenes Iod mit Natriumthiosulfatlösung entfernt. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt konnte als braunes Öl erhalten werden, welches über Nacht im Kühlschrank auskristallisierte.

Ausbeute: 1.34 g (4.28 mmol), 87 %

Summenformel: C₇H₆BrIO

Molekulargewicht: 312.93 g/mol

Die analytischen Daten von **66** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[132]

((4-Bromo-3-(hexadecyloxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilan (69)

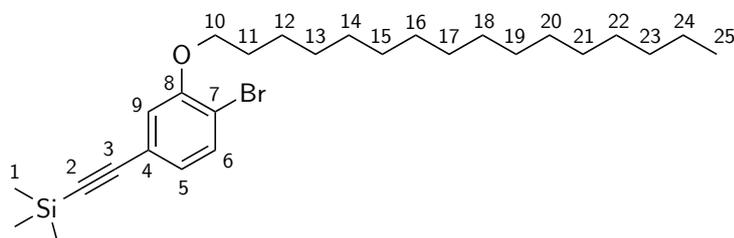
Unter Schutzgasatmosphäre wurden 50.0 mg (96.0 μmol) 1-Brom-2-hexadecyloxy-4-iodbenzen **67**, 2.51 mg (0.01 mmol) Triphenylphosphan, 3.35 mg (5.00 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 1.82 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)iodid mit 0.6 mL Piperidin überschichtet und durch Zugabe von 0.3 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurden 14.0 μL (0.105 mmol) Trimethylsilylacetylen zu der Reaktionslösung hinzugegeben und es wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wurde Dichlormethan zur Reaktionslösung gegeben und die organische Phase mit Wasser, 10%iger Schwefelsäure, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Cyclohexan/Dichlormethan (9/1)) wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 44 mg (0.09 mmol), 93 %

Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{BrOSi}$

Molekulargewicht: 493.64 g/mol

R_F-Wert 0.8



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT) δ [ppm]:

7.43 (d, 1H, H-6, $^3J_{5,6} = 8.1$ Hz), 6.93 (d, 1H, H-9, $^4J_{5,9} = 1.7$ Hz), 6.91 (dd, 1H, H-5, $^3J_{5,6} = 8.1$ Hz, $^4J_{5,9} = 1.7$ Hz), 4.00 (t, 2H, H-10, $^3J_{10,11} = 6.5$ Hz), 1.86-1.79 (m, 2H, H-11), 1.52-1.44 (m, 2H, H-12), 1.37-1.25 (m, 24H, H-13 bis C-24), 0.88 (t, 3H, H-25, $^3J_{24,25} = 6.9$ Hz), 0.24

(s, 9H, H-1).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , RT) δ [ppm]:

155.3 (C-8), 133.2 (C-6), 125.3 (C-5), 123.3 (C-4), 116.3 (C-9), 113.3 (C-7), 104.4 (C-3), 95.0 (C-2), 69.4 (C-10), 32.1 (C-23), 29.9-29.4 (C-13 bis C-22), 29.2 (C-11), 26.1 (C-12), 22.9 (C-24), 14.3 (C-25), 0.1 (C-1).

MS (EI) m/z (%):

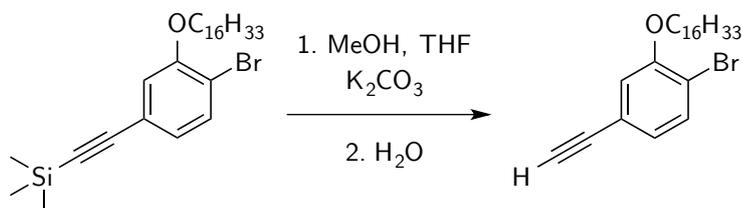
492.2 $[\text{M}]^+$ (30), 268.0 $[\text{M}-(\text{C}_{16}\text{H}_{32})]^+$ (60), 253.0 $[\text{M}-(\text{C}_{16}\text{H}_{32})-(\text{CH}_3)]^+$ (100).

HR-MS (EI) m/z für $(\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{BrOSi}^+)$:

berechnet: 492.2418.

gefunden: 492.2421.

1-Brom-4-ethinyl-2-(hexadecyloxy)benzen (70)

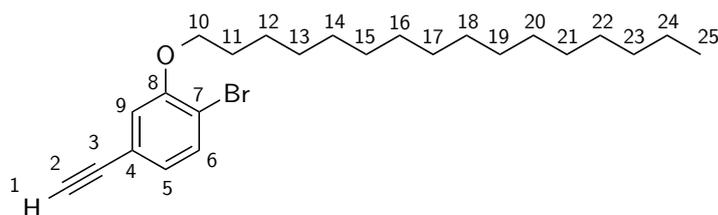


24.6 mg (0.18 mmol) Kaliumcarbonat und 0.44 mg (0.09 mmol) ((4-Bromo-3-(hexadecyloxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan **69** wurden in 1.0 mL einer 1:1-Mischung aus Tetrahydrofuran und Methanol suspendiert und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Reaktion soviel Wasser hinzugefügt, dass der Feststoff aufgelöst wurde. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 23 mg (0.055 mmol), 61 %

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BrO}$

Molekulargewicht: 421.45 g/mol



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT) δ [ppm]:

7.47 (d, 1H, H-6, $^3J_{5,6} = 8.0$ Hz), 6.97 (d, 1H, H-9, $^4J_{5,9} = 1.7$ Hz), 6.95 (dd, 1H, H-5, $^3J_{5,6} = 8.0$ Hz, $^4J_{5,9} = 1.7$ Hz), 4.01 (t, 2H, H-10, $^3J_{10,11} = 6.5$ Hz), 3.10 (s, 1H, H-1), 1.85-1.81 (m, 2H, H-11), 1.49-1.47 (m, 2H, H-12), 1.36-1.26 (m, 24H, H-13 bis C-24), 0.88 (t, 3H, H-25, $^3J_{24,25} = 6.8$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT) δ [ppm]:

155.4 (C-8), 133.3 (C-6), 125.4 (C-5), 122.3 (C-4), 116.4 (C-9), 113.7 (C-7), 83.1 (C-3), 77.8 (C-2), 69.4 (C-10), 32.1 (C-23), 29.9-29.4 (C-13 bis C-22), 29.1 (C-11), 26.1 (C-12), 22.9 (C-24), 14.3 (C-25).

MS (EI) m/z (%):

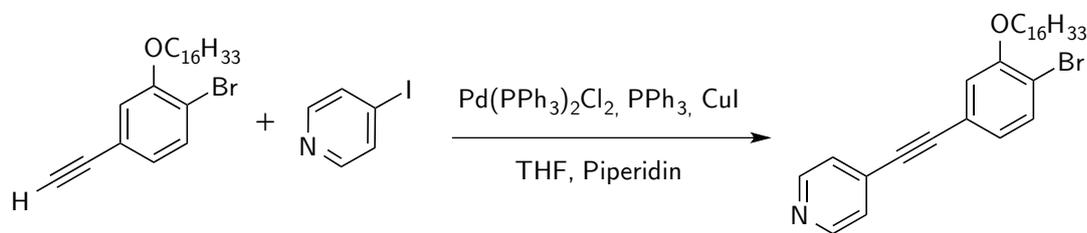
420.2 $[\text{M}]^+$ (10), 196.0 $[\text{M}-(\text{C}_{16}\text{H}_{32})]^+$ (100).

HR-MS (EI) m/z für $(\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BrO}^+)$:

berechnet: 420.2022.

gefunden: 420.2028.

4-((4-Bromo-3-(hexadecyloxy)phenyl)ethynyl)pyridin (72)



11.0 mg (54.0 μmol) 4-Iodpyridin, 1.88 mg (3.00 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 1.02 mg (5.00 μmol) Kupfer(I)iodid und 1.41 mg Triphenylphosphin (5.00 μmol) wurden mit 0.25 mL Piperidin überschichtet und durch Zugabe von 0.12 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurden 22.6 mg

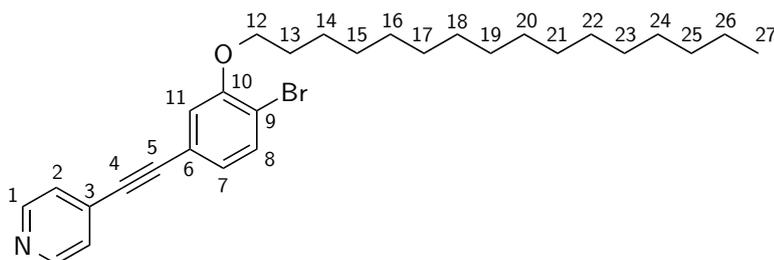
(0.05 mmol) 1-Brom-4-ethinyl-2-(hexadecyloxy)benzen **70** zu der Reaktionslösung hinzugefügt und es wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wurde Dichlormethan zur Reaktionslösung gegeben und die organische Phase mit Wasser, 10%iger Schwefelsäure, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene gelbe Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: Toluol/Tetrahydrofuran (9/1) + 5 % Triethylamin) gereinigt.

Ausbeute: 15 mg (0.03 mmol), 56 %

Summenformel: C₂₉H₄₀BrNO

Molekulargewicht: 498.54 g/mol

R_F-Wert: 0.7



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

8.62-8.61 (m, 2H, H-1), 7.53 (d, 1H, H-8, ³J_{7,8} = 8.0 Hz), 7.39-7.37 (m, 2H, H-2), 7.03 (d, 1H, H-11, ⁴J_{7,11} = 1.8 Hz), 7.01 (dd, 1H, H-7, ³J_{7,8} = 8.0 Hz, ⁴J_{7,11} = 1.8 Hz), 4.05 (t, 2H, H-12, ³J_{12,13} = 6.5 Hz), 1.89-1.82 (m, 2H, H-13), 1.55-1.47 (m, 2H, H-14), 1.36-1.26 (m, 24H, H-15 bis C-26), 0.88 (t, 3H, H-27, ³J_{26,27} = 6.9 Hz).

¹³C-NMR (176.1 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

155.6 (C-10), 149.0 (C-1), 133.6 (C-8), 132.5 (C-3), 125.9 (C-2), 125.3 (C-7), 122.0 (C-6), 116.0 (C-11), 114.5 (C-9), 94.5 (C-5), 87.0 (C-4), 69.5 (C-12), 32.1 (C-25), 30.4-29.4 (C-15 bis C-24), 29.1 (C-13), 26.1 (C-14), 22.8 (C-26), 14.3 (C-27).

MS (ESI positiv) m/z:

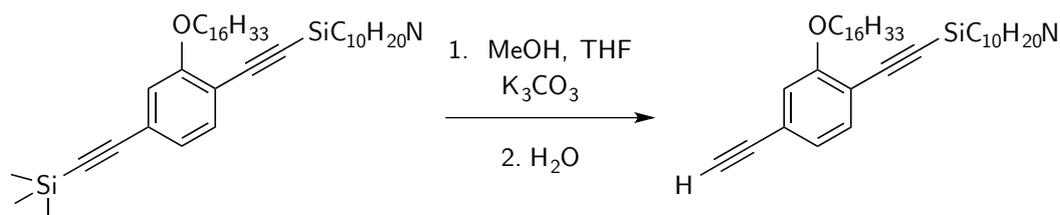
498.2 [M+H]⁺.

HR-MS (ESI positiv) m/z für ($C_{29}H_{40}BrNO + H^+$):

berechnet: 498.2366.

gefunden: 498.2388.

1-(2-(3-Cyanopropyldiisopropylsilyl)ethynyl)-4-ethynyl-2-hexadecyloxybenzen^[120] (74)



0.50 mg (0.08 mmol) 1-(2-(3-Cyanopropyldiisopropylsilyl)ethynyl)-2-hexadecyloxy-4-(2-trimethylsilyl)ethynyl)benzen wurden gemäß der von *Schönfelder* publizierte Vorschrift zur Verbindung **74** umgesetzt.^[120] Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel erfolgte unter Verwendung eines Cyclohexan-Dichlormethan-Gemisches (1/1) als Eluent.

Ausbeute: 40 mg (0.07 mmol), 90 % (Lit.: 96 %)^[120]

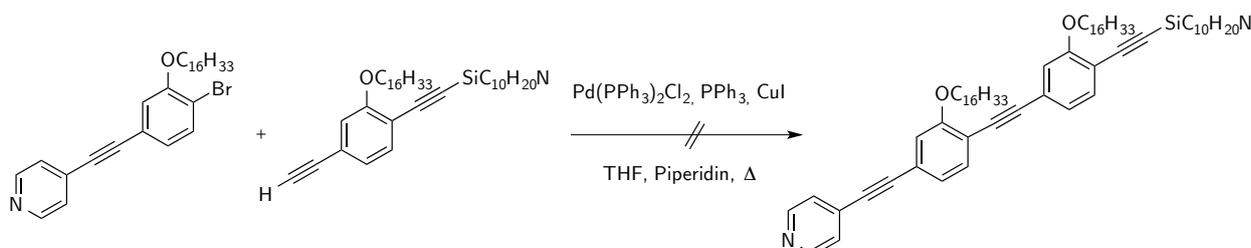
Summenformel: $C_{36}H_{57}NOSi$

Molekulargewicht: 547.93 g/mol

R_F-Wert: 0.3

Die analytischen Daten von **74** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[120]

Versuch der Darstellung von 4-((4-((4-(2-(3-cyanopropyldiisopropylsilyl)ethynyl)-3-(hexadecyloxy)phenyl)ethynyl)-3-(hexadecyloxy)phenyl)ethynyl)pyridin (75)



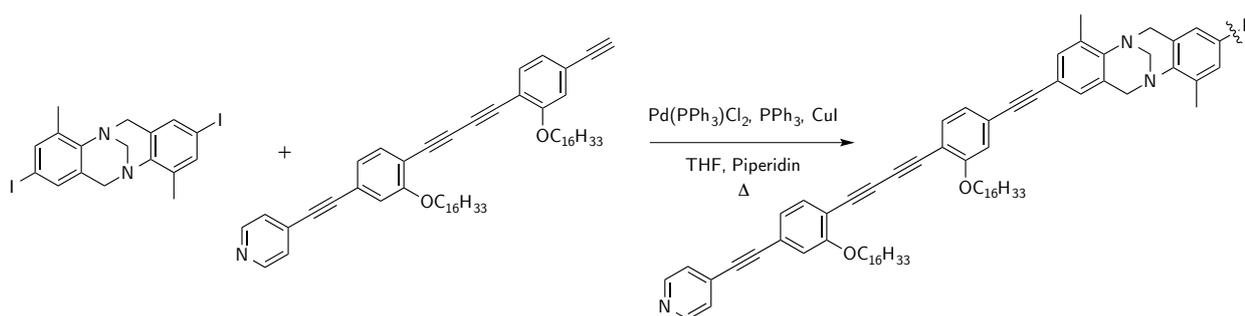
Unter Schutzgasatmosphäre wurden 15.0 mg (30.1 μmol) 4-((4-Bromo-3-(hexadecyloxy)phenyl)ethynyl)pyridin **72**, 1.06 mg (1.50 μmol , 5 mol-%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 0.57 mg (3.00 μmol) Kupfer(I)iodid und 0.79 mg (3.00 μmol) Triphenylphosphin mit 0.25 mL trockenem Piperidin überschichtet und durch Zugabe von 0.12 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurden 16.5 mg (30.1 μmol) 1-(2-(3-Cyanopropyl)diisopropylsilyl)ethynyl)-4-ethynyl-2-hexadecyloxybenzen **74** zu der Reaktionslösung hinzugefügt und es wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde Dichlormethan zur Reaktionslösung gegeben und die organische Phase mit Wasser, 10%iger Schwefelsäure, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Roh-NMR zeigte, dass das gewünschte Produkt nicht gebildet wurde. Die Edukte konnten nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan (9/1)) zurückgewonnen werden.

Ausbeute: 0 mg (0 mmol), 0 %

Summenformel: $\text{C}_{65}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$

Molekulargewicht: 965.56 g/mol

(S,S)-2,8-Bis(ethynyl(1-(4-(2-hexadecyloxy-4-((4-pyridyl)ethynyl)phenyl)-1,3-Butadiin-1-yl)-2-hexadecyloxyphenyl)-4-yl)-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo[b,f][1,5]-diazocin^[117] (81)



7.50 mg (15.0 μmol) 2,8-Diiod-4,10-dimethyl-6H,12H-5,11-methanodibenzo[*b,f*][1,5]-diazocin **80** und 26.6 mg (33.0 μmol) 4-((4-((4-Ethynyl-2-(hexadecyloxy)phenyl)-1,3-butadiinyl)-3-(hexadecyloxy)phenyl)ethynyl)pyridine wurden gemäß der von *Pertermann* publizierten Vorschrift zur Verbindung **81** umgesetzt.^[117]

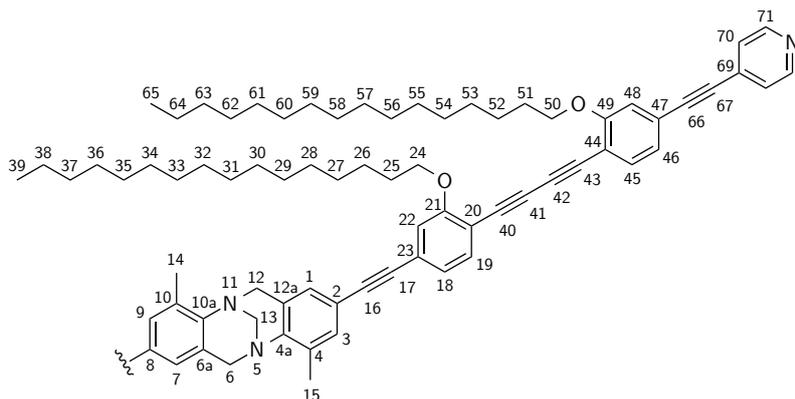
Ausbeute: 23 mg (12.3 μmol), 83 % (*S,S*) (Lit.: 91 %)^[117]

Summenformel: $\text{C}_{131}\text{H}_{168}\text{N}_4\text{O}_4$

Molekulargewicht: 1862.81 g/mol

R_F-Wert: 0.5

Die ¹H-NMR-Daten von (*S,S*)-**81** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[117]



¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm]:

160.8 (C-21)**, 160.8 (C-49)**, 149.6 (C-71), 146.8 (C-4a, C-10a), 134.4 (C-45), 134.2 (C-19), 133.3 (C-4, C-10), 132.4 (C-3, C-9), 131.5 (C-69), 128.3 (C-1, C-7), 128.0 (C-6a, C-12a), 125.5 (C-70), 124.2 (C-18, C-46), 123.8 (C-23), 123.7 (C-47), 118.2 (C-2, C-8), 115.1 (C-22), 114.8 (C-48), 113.4 (C-44), 111.8 (C-20), 94.1 (C-66), 91.7 (C-16), 88.6 (C-17), 88.5 (C-67), 80.3 (C-41)*, 79.7 (C-42)*, 79.4 (C-40), 78.9 (C-43), 69.3 (C-24, C-50), 69.1 (C-13), 55.0 (C-6, C-12), 32.1 (C-37, C-63), 29.8-29.5 (C-27 bis C-36, C-53 bis C-62), 29.1 (C-25)**, 29.1 (C-51)**, 26.1 (C-26)**, 26.1 (C-52)**, 22.9 (C-38, C-64), 17.1 (C-14, C-15), 14.3 (C-39, C-65).

* Unter Umständen vertauschbar.

** Die Verschiebungen unterscheiden sich in der zweiten Nachkommastelle.

Spez. Drehwert:

(*S,S*): $[\alpha_D^{20.0}] = +6.78$ ($c = 0.5$ g/100 mL in CHCl₃).

ECD:

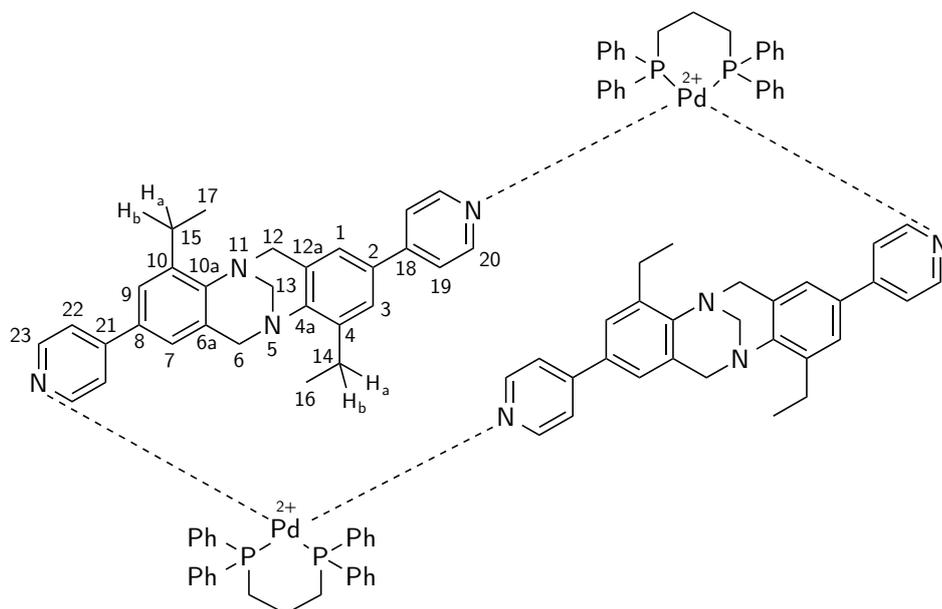
Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Acetonitril und Dichlormethan konnte in diesen Lösungsmitteln kein CD-Spektrum von **81** gemessen werden. Unter Verwendung von Chlorform war das Spektrum zu stark verrauscht.

8.6 Koordinationsverbindungen

8.6.1 (*rac*)-**29**, (*S,S*)-**29** bzw. (*R,R*)-**29** + [Pd(dppp)](OTf)₂

Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe:

9.44 mg (11.6 μmol) [Pd(dppp)](OTf)₂ und 5.00 mg (116 μmol) des jeweiligen Liganden **29** wurden je in 0.3 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst, zusammengegeben und für 60 Sekunden ins Ultraschallbad gestellt. Die Komplexlösung wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.



[(*rac*)-(29)₂Pd₂(dppp)₂](OTf)₄:

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm]:

8.75-8.74 (m, 8H, H-20, H-23), 7.86-7.60 (m, 16H, dppp-Ph_{meta})^{*}, 7.52-7.18 (m, 24H, dppp-Ph_{ortho/para}), 7.12-7.10 (m, 4H, H-3, H-9), 7.09-7.05 (m, 8H, H-19, H-22)^{*}, 6.82-6.76 (m, 4H, H-1, H-7)^{*}, 4.57-4.52 (m, 4H, H-6_{exo}, H-12_{exo})^{*}, 4.25 (s, 24H, H-13), 3.88-3.83 (m, 4H, H-6_{endo}, H-12_{endo})^{*}, 3.40-2.98 (m, 8H, dppp-CH₂-PPh₂)^{*}, 2.98-2.86 (m, 4H, H-14_a, H-15_a), 2.62-2.51 (m, 4H, H-14_b, H-15_b)^{*}, 2.33-2.13 (m, 4H, dppp-CH₂)^{*}, 1.26-1.21 (m, 64H, H-16 bis H-17)^{*}.

* Signale spalten infolge einer konzertierten intramolekularen Rotation um die Aryl-Heteroarylbindung auf.

$^1\text{H-DOSY-NMR}$ (500.1 MHz) für $[(rac)-(29)_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$:in CD_2Cl_2 und bei 25 °C: $D [m^2 \cdot s^{-1}] = 6.159 \cdot 10^{-10}$, $R_H [\text{Å}] = 10.02$.in $(\text{CD}_3)_2\text{NCOD}$ und bei 25 °C: $D [m^2 \cdot s^{-1}] = 4.136 \cdot 10^{-10}$, $R_H [\text{Å}] = 8.18$.in $(\text{CD}_3)_2\text{NCOD}$ und bei 90 °C: $D [m^2 \cdot s^{-1}] = 5.820 \cdot 10^{-10}$, $R_H [\text{Å}] = 7.12$. **$[(S,S)-(29)_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$:** **$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , RT) δ [ppm]:**

8.76-8.74 (m, 8H, H-20, H-23), 7.70-7.60 (m, 16H, dppp- Ph_{meta}), 7.38-7.28 (m, 24H, dppp- $\text{Ph}_{\text{ortho/para}}$), 7.11 (d, 4H, H-3, H-9, $^4J_{1,3} = ^4J_{7,9} = 1.8$ Hz), 7.06-7.05 (m, 8H, H-19, H-22), 6.11 (d, 4H, H-1, H-7, $^4J_{1,3} = ^4J_{7,9} = 1.8$ Hz), 4.56 (d, 4H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{6\text{exo},6\text{endo}} = ^2J_{12\text{exo},12\text{endo}} = -16.8$ Hz), 4.28 (s, 4H, H-13), 3.87 (d, 4H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{6\text{exo},6\text{endo}} = ^2J_{12\text{exo},12\text{endo}} = -16.8$ Hz), 3.22-3.11 (m, 8H, dppp- $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$), 2.91 (dq, 4H, H-14_a, H-15_a, $^2J_{14a,14b} = ^2J_{15a,15b} = -14.9$ Hz, $^3J_{14a,16} = ^3J_{15a,17} = 7.5$ Hz), 2.56 (dq, 2H, H-14_b, H-15_b, $^2J_{14a,14b} = ^2J_{15a,15b} = -14.9$ Hz, $^3J_{14b,16} = ^3J_{15b,17} = 7.5$ Hz), 2.33-2.13 (m, 4H, dppp- CH_2), 1.23 (dd, 6H, H-16, H-17, $^3J_{14a,16} = ^3J_{15a,17} = 7.5$ Hz, $^3J_{14b,16} = ^3J_{15b,17} = 7.5$ Hz).

 $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , RT) δ [ppm]:

7.18 (s, dppp-P).

 $^1\text{H-DOSY-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , RT): $[(S,S)-(29)_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$: $D [m^2 \cdot s^{-1}] = 7.449 \cdot 10^{-10}$, $R_H [\text{Å}] = 8.27$.**MS (ESI positiv, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) m/z :**666.96 $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})]^+$, 691.21 $[\text{Pd}(\text{dppp})(29)_2]^{2+}$, 1099.16 $[\text{Pd}(\text{dppp})(29)(\text{OTf})]^+$,1099.16 $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(29)_2(\text{OTf})_2]^{2+}$, 1516.86 $[\text{Pd}_4(\text{dppp})_4(29)_4(\text{OTf})_5]^{3+}$,1917.06 $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(29)(\text{OTf})_3]^+$, 2349.26 $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(29)_2(\text{OTf})_3]^+$,2349.26 $[\text{Pd}_4(\text{dppp})_4(29)_4(\text{OTf})_6]^{2+}$.

Die spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten stimmen mit denen von $[(R,R)-(29)_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$ überein.

ECD (CH_3CN) λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1}\text{cm}^{-1}$]):

(*R,R*): 198 (+310), 219 (−136), 237 (+64), 256 (+12), 269 (+19), 315 (−68).

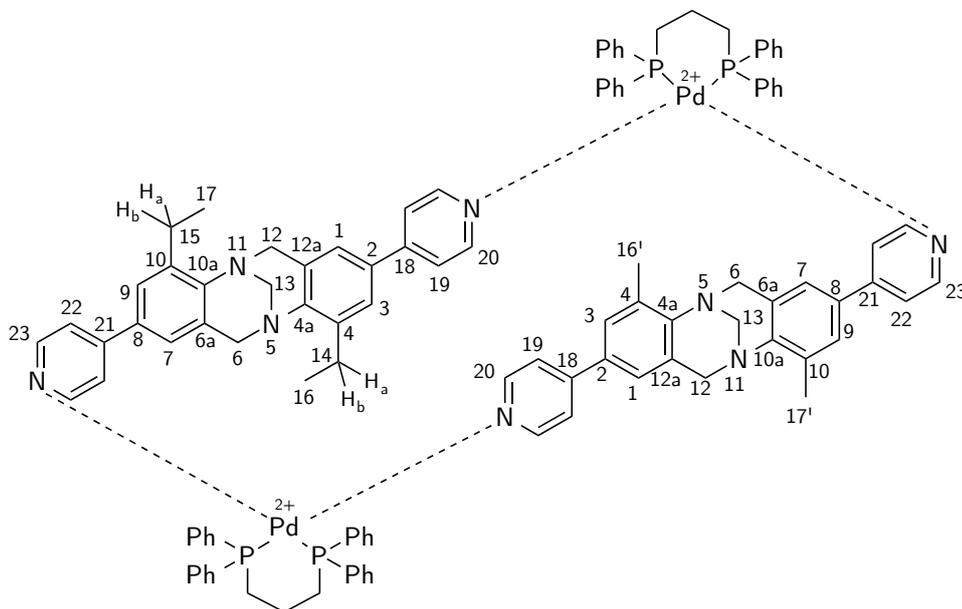
(*S,S*): 198 (−316), 217 (+122), 235 (−81), 256 (+10), 274 (−15), 311 (+92).

Im Anhang befinden sich die kristallographischen Daten von $[(S,S)-(29)_2\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$.

8.6.2 (*S,S*)-29 bzw. (*R,R*)-29 + (*S,S*)-26 + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$

Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe:

2.50 mg (12.4 μmol) des Liganden **26**, 2.67 mg (12.4 μmol) des Liganden (*S,S*)- bzw. (*R,R*)-**29** und 10.1 mg (12.4 μmol) $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ wurden je in 0.2 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst. Zuerst wurden beide Ligandenlösungen miteinander gemischt und danach in die Palladiumsalzsuspension pipettiert. Die Komplexlösung wurde für 60 Sekunden ins Ultraschallbad gestellt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.



$[(R,R)-(29)(S,S)-(26)\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$:

$^1\text{H-NMR}$ (700.4 MHz, CD_2Cl_2 , RT) δ [ppm]:

8.76-8.72 (m, 8H, H-20, H-23), 7.83-7.47 (m, 16H, $\text{dppp-Ph}_{\text{meta}}$), 7.41-7.23 (m, 24H, dppp-

Ph_{ortho/para}), 7.13-7.04 (m, 12H, H-3, H-9, H-19, H-22), 6.84-6.76 (m, 4H, H-1, H-7), 4.56-4.48 (m, 4H, H-6_{exo}, H-12_{exo}), 4.27-4.26 (m, 4H, H-13), 3.89-3.84 (m, 4H, H-6_{endo}, H-12_{endo}), 3.33-2.98 (m, 8H, dppp-CH₂-PPh₂), 2.96-2.89 (m, 2H, H-14_a, H-15_a), 2.60-2.54 (m, 2H, H-14_b, H-15_b), 2.50-2.67 (m, 4H, dppp-CH₂), 2.34-2.33 (m, 6H, H-16', H-17'), 1.26-1.22 (m, 6H, H-16, H-17).

Es sind insgesamt drei Signalsätze für die drei „pseudo“-stereoisomeren Komplexe identifizierbar.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm]:

7.19 (s, dppp-P), 7.17 (s, dppp-P), 7.14 (s, dppp-P).

¹H-DOSY-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, RT):

[(*R,R*)-(29)(*S,S*)-(26)Pd₂(dppp)₂](OTf)₄: $D [m^2 \cdot s^{-1}] = 7.438 \cdot 10^{-10}$, $R_H [\text{Å}] = 8.28$.

MS (ESI positiv, (CH₃)₂CO) *m/z*:

666.96 [Pd(dppp)(OTf)]⁺, 1071.13 [Pd(dppp)(26)(OTf)]⁺,
 1071.13 [Pd₂(dppp)₂(26)₂(OTf)₂]²⁺, 1086.15 [Pd₂(dppp)₂(26)(29)(OTf)₂]²⁺,
 1099.16 [Pd(dppp)(29)(OTf)]⁺, 1099.16 [Pd₂(dppp)₂29₂(OTf)₂]²⁺,
 2293.20 [Pd₂(dppp)₂(26)₂(OTf)₃]⁺, 2293.20 [Pd₄(dppp)₄(26)₄(OTf)₆]²⁺,
 2308.22 [Pd₄(dppp)₄(26)₃(29)(OTf)₆]²⁺, 2321.23 [Pd₂(dppp)₂(26)(29)(OTf)₃]⁺,
 2321.23 [Pd₄(dppp)₄(26)₂(29)₂(OTf)₆]²⁺, 2335.25 [Pd₄(dppp)₄(26)(29)₃(OTf)₆]²⁺,
 2349.26 [Pd₂(dppp)₂(29)₂(OTf)₃]⁺, 2349.26 [Pd₄(dppp)₄(29)₄(OTf)₆]²⁺.

[(*S,S*)-(29)(*S,S*)-(26)Pd₂(dppp)₂](OTf)₄:

¹H-NMR (700.4 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm]:

8.77-8.71 (m, 8H, H-20, H-23), 7.69-7.60 (m, 16H, dppp-Ph_{meta}), 7.38-7.28 (m, 24H, dppp-Ph_{ortho/para}), 7.10-7.08 (m, 12H, H-3, H-9, H-19, H-22), 6.78-6.77 (m, 4H, H-1, H-7), 4.56-4.49 (m, 4H, H-6_{exo}, H-12_{exo}), 4.27-4.26 (m, 4H, H-13), 3.88-3.85 (m, 4H, H-6_{endo}, H-12_{endo}), 3.21-3.11 (m, 8H, dppp-CH₂-PPh₂), 2.94-2.89 (m, 2H, H-14_a, H-15_a), 2.59-2.54 (m, 2H, H-14_b, H-15_b), 2.33 (s, 6H, H-6, H-16')17', 2.29-2.15 (m, 4H, dppp-CH₂), 1.24-1.22 (m, 6H, H-16, H-17).

Es sind insgesamt zwei Signalsätze für beide „pseudo“-homoleptischen Komplexe identifizierbar.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , RT) δ [ppm]:

7.18 (s, dppp-P).

^1H -DOSY-NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , RT):

$[(S,S)-(29)(S,S)-(26)\text{Pd}_2(\text{dppp})_2](\text{OTf})_4$: $D [m^2 \cdot s^{-1}] = 7.546 \cdot 10^{-10}$, $R_H [\text{Å}] = 8.16$.

MS (ESI positiv, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) m/z :

667.01 $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})]^+$, 1071.21 $[\text{Pd}(\text{dppp})(26)(\text{OTf})]^+$,

1071.21 $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(26)_2(\text{OTf})_2]^{2+}$, 1086.23 $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(26)(29)(\text{OTf})_2]^{2+}$,

1099.24 $[\text{Pd}(\text{dppp})(29)(\text{OTf})]^+$, 1099.24 $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(29)_2(\text{OTf})_2]^{2+}$,

2293.38 $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(26)_2(\text{OTf})_3]^+$, 2293.38 $[\text{Pd}_4(\text{dppp})_4(26)_4(\text{OTf})_6]^{2+}$,

2307.89 $[\text{Pd}_4(\text{dppp})_4(26)_3(29)(\text{OTf})_6]^{2+}$, 2321.41 $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(26)(29)(\text{OTf})_3]^+$,

2321.41 $[\text{Pd}_4(\text{dppp})_4(26)_2(29)_2(\text{OTf})_6]^{2+}$, 2336.42 $[\text{Pd}_4(\text{dppp})_4(26)(29)_3(\text{OTf})_6]^{2+}$,

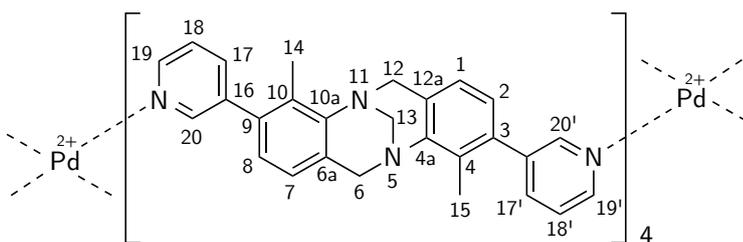
2349.44 $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(29)_2(\text{OTf})_3]^+$, 2349.44 $[\text{Pd}_4(\text{dppp})_4(29)_4(\text{OTf})_6]^{2+}$.

8.6.3 (S,S)-35 bzw. (R,R)-35 + $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$

Allgemeine Synthesevorschrift:

5.00 mg (12.4 μmol) des Liganden **35** und 2.75 mg (6.20 μmol) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ wurden in jeweils 0.3 mL deuteriertem Acetonitril oder Dimethylsulfoxid gelöst und zusammengegeben. Die Komplexlösung wurde für drei Stunden bei 60 °C erwärmt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

$[(S,S)-(35)_4\text{Pd}_2](\text{BF}_4)_8$:



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN , RT) δ [ppm]:

8.92 (dd, 8H, H-19, H-19', $^3J_{18,19} = ^3J_{18',19'} = 5.8$ Hz, $^4J_{17,19} = ^4J_{17',19'} = 1.4$ Hz), 8.40 (d, 8H, H-20, H-20', $^4J_{17,20} = ^4J_{17',20'} = 1.8$ Hz), 8.10 (dd, 8H, H-17, H-17', $^3J_{17,18} = ^3J_{17',18'} = 7.9$ Hz, $^4J_{17,20} = ^4J_{17',20'} = 1.8$ Hz, $^4J_{17,19} = ^4J_{17',19'} = 1.4$ Hz), 7.71 (dd, 8H, H-18, H-18', $^3J_{17,18} = ^3J_{17',18'} = 7.9$ Hz, $^3J_{18,19} = ^3J_{18',19'} = 5.8$ Hz), 6.76 (d, 8H, H-1, H-7, $^3J_{1,2} = ^3J_{7,8} = 7.8$ Hz), 6.67 (d, 8H, H-2, H-8, $^3J_{1,2} = ^3J_{7,8} = 7.8$ Hz), 4.72 (d, 8H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{6\text{exo},6\text{endo}} = ^2J_{12\text{exo},12\text{endo}} = -17.6$ Hz), 4.31 (s, 8H, H-13), 3.87 (d, 8H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{6\text{exo},6\text{endo}} = ^2J_{12\text{exo},12\text{endo}} = -17.6$ Hz), 1.87 (s, 24H, H-14, H-15).

 $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, RT) δ [ppm]:

9.07 (d, 8H, H-19, H-19', $^3J_{18,19} = ^3J_{18',19'} = 5.4$ Hz), 8.71 (br.s, 8H, H-20, H-20'), 8.24 (d, 8H, H-17, H-17', $^3J_{17,18} = ^3J_{17',18'} = 8.0$ Hz), 7.88 (dd, 8H, H-18, H-18', $^3J_{17,18} = ^3J_{17',18'} = 8.0$ Hz, $^3J_{18,19} = ^3J_{18',19'} = 5.4$ Hz), 6.90 (d, 8H, H-1, H-7, $^3J_{1,2} = ^3J_{7,8} = 7.8$ Hz), 6.68 (d, 8H, H-2, H-8, $^3J_{1,2} = ^3J_{7,8} = 7.8$ Hz), 4.84 (d, 8H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{6\text{exo},6\text{endo}} = ^2J_{12\text{exo},12\text{endo}} = -17.6$ Hz), 4.27 (s, 8H, H-13), 3.72 (d, 8H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, $^2J_{6\text{exo},6\text{endo}} = ^2J_{12\text{exo},12\text{endo}} = -17.6$ Hz), 1.85 (s, 24H, H-14, H-15).

Die jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Daten für $[(R,R)-(35)_4\text{Pd}_2](\text{BF}_4)_8$ sind mit den obigen identisch.

 $^1\text{H-DOSY-NMR}$ (500.1 MHz, RT) für $[(S,S)-(35)_4\text{Pd}_2](\text{BF}_4)_8$:

in CH_3CN : $D [m^2 \cdot s^{-1}] = 7.726 \cdot 10^{-10}$, $R_H [\text{Å}] = 7.24$.

in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: $D [m^2 \cdot s^{-1}] = 9.154 \cdot 10^{-10}$, $R_H [\text{Å}] = 10.05$.

MS (ESI positiv, CH_3CN) m/z :

405.3 $[(35) + \text{H}]^+$, 457.7 $[\text{Pd}_2(35)_4]^{4+}$, 639.3 $[\text{Pd}_2(35)_4(\text{BF}_4)]^{3+}$, 1002.5 $[\text{Pd}_2(35)_4(\text{BF}_4)_2]^{2+}$, 1365.3 $[\text{Pd}_4(35)_8(\text{BF}_4)_5]^{3+}$, 2092.9 $[\text{Pd}_2(35)_4(\text{BF}_4)_3]^+$, 2092.9 $[\text{Pd}_4(35)_8(\text{BF}_4)_6]^{2+}$.

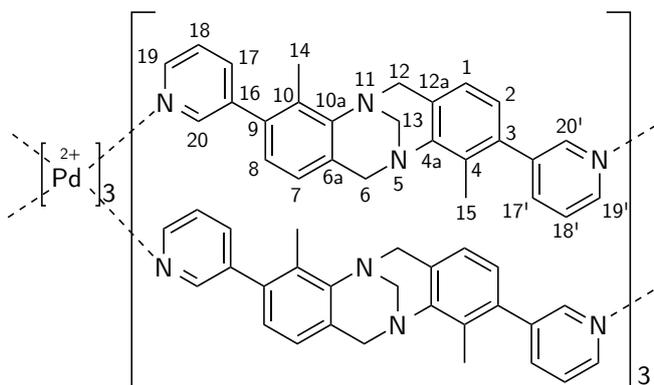
MS (ESI positiv, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) m/z :

457.7 $[\text{Pd}_2(35)_4]^{4+}$, 639.3 $[\text{Pd}_2(35)_4(\text{BF}_4)]^{3+}$, 1002.5 $[\text{Pd}_2(35)_4(\text{BF}_4)_2]^{2+}$.

ECD (CH_3CN) λ [nm] ($\Delta\epsilon [M^{-1}\text{cm}^{-1}]$):

$[(R,R)-(35)_4\text{Pd}_2](\text{BF}_4)_8$: 202 (+317), 228 (−67), 260 (−67).

$[(S,S)-(35)_4\text{Pd}_2](\text{BF}_4)_8$: 202 (−266), 228 (+48), 259 (+53).

$[(rac)-(35)_6Pd_3](BF_4)_{12}$: 1H -NMR (400.1 MHz, CD_3CN , RT) δ [ppm]:

9.28-8.96 (m, 18H, H-19, H-19', 20), 8.45 (br.s, 6H, H-20'), 8.06 (d, 6H, H-17, $^3J_{17,18} = 7.6$ Hz), 7.86-7.84 (m, 6H, H-17'), 7.67 (dd, 6H, H-18, $^3J_{17,18} = 7.6$ Hz, $^3J_{18,19} = 5.9$ Hz), 7.57 (br.s, 6H, H-18'), 7.48 (d, 6H, H-7 oder H-8, $^3J_{7,8} = 7.8$ Hz), 7.46 (d, 6H, H-7 oder H-8, $^3J_{7,8} = 7.8$ Hz), 6.78 (d, 6H, H-7' oder H-8', $^3J_{7',8'} = 7.9$ Hz), 6.74 (d, 6H, H-7' oder H-8', $^3J_{7',8'} = 7.9$ Hz), 4.49 (d, 6H, H-6_{exo}, $^2J_{6exo,6endo} = -17.2$ Hz), 4.49 (d, 6H, H-12_{exo}, $^2J_{6exo,6endo} = -17.2$ Hz), 4.25 (br.s, 12H, H-13), 4.08 (d, 6H, H-6_{endo}, $^2J_{6exo,6endo} = -17.3$ Hz), 4.08 (d, 6H, H-12_{endo}, $^2J_{6exo,6endo} = -17.3$ Hz), 1.47 (br.s, 16H, H-14), 1.27 (br.s, 16H, H-15).

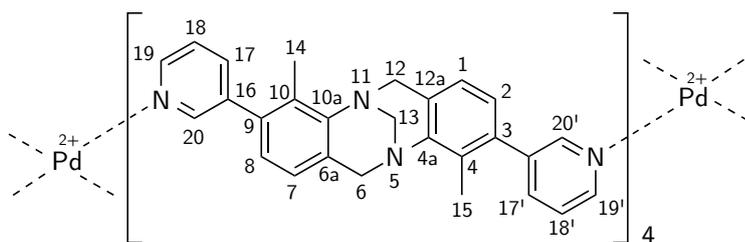
Pro Kern werden zwei Verschiebungen beobachtet.

 1H -DOSY-NMR (500.1 MHz, CD_3CN , RT):

$[(rac)-(35)_6Pd_3](BF_4)_{12}$: $D [m^2 \cdot s^{-1}] = 6.968 \cdot 10^{-10}$, $R_H [\text{\AA}] = 9.75$.

MS (ESI positiv, CH_3CN) m/z :

405.3 $[(35) + H]^+$, 730.1 $[Pd_3(35)_6(BF_4)_2]^{4+}$, 1002.5 $[Pd_3(35)_6(BF_4)_3]^{3+}$,
1547.2 $[Pd_3(35)_6(BF_4)_4]^{2+}$.

 $[(rac)-(35)_4Pd_2](BF_4)_8$:

¹H-NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂SO, RT) δ [ppm]:

9.07 (d, 8H, H-19, H-19', ³J_{18,19} = ³J_{18',19'} = 5.7 Hz), 8.70 (br.s, 8H, H-20, H-20'), 8.24 (d, 8H, H-17, H-17', ³J_{17,18} = ³J_{17',18'} = 8.0 Hz), 7.88 (dd, 8H, H-18, H-18', ³J_{17,18} = ³J_{17',18'} = 8.0 Hz, ³J_{18,19} = ³J_{18',19'} = 5.7 Hz), 6.90 (d, 8H, H-1, H-7, ³J_{1,2} = ³J_{7,8} = 7.7 Hz), 6.68 (d, 8H, H-2, H-8, ³J_{1,2} = ³J_{7,8} = 7.7 Hz), 4.84 (d, 8H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, ²J_{6exo,6endo} = ²J_{12exo,12endo} = -17.4 Hz), 4.27 (s, 8H, H-13), 3.72 (d, 8H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, ²J_{6exo,6endo} = ²J_{12exo,12endo} = -17.4 Hz), 1.85 (s, 24H, H-14, H-15).

¹H-DOSY-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂SO, RT):

[(*rac*)-(35)₄Pd₂](BF₄)₈: $D [m^2 \cdot s^{-1}] = 8.468 \cdot 10^{-11}$, $R_H [\text{Å}] = 13.06$.

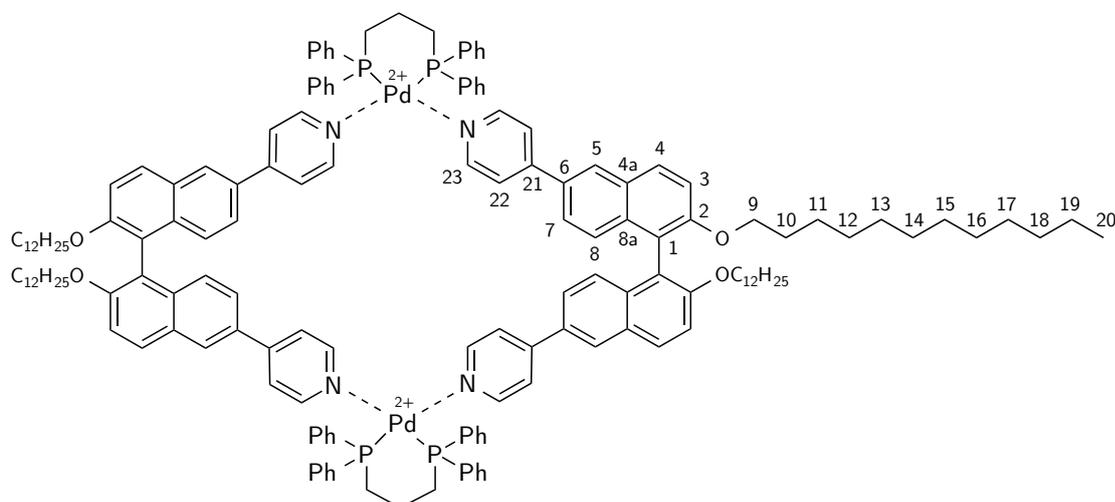
MS (ESI positiv, (CH₃)₂SO) *m/z*:

457.5 [Pd₂(35)₄]⁴⁺, 639.3 [Pd₂(35)₄(BF₄)]³⁺, 1002.5 [Pd₂(35)₄(BF₄)₂]²⁺.

8.6.4 (*R_a*)-57 bzw. (*S_a*)-57 + [Pd(dppp)](OTf)₂

Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe:

5.00 mg (6.4 μmol) des enantiomerenreinen Liganden **57** wurden in 0.6 mL deuteriertem Dichlormethan und 5.26 mg (6.4 μmol) [Pd(dppp)](OTf)₂ in 0.2 mL deuteriertem Acetonitril gelöst und zusammengegeben. Die Komplexlösung wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.



$[(S_a)-(57)_2Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$: 1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2/CD_3CN (3:1), RT) δ [ppm]:

8.68-8.67 (m, 8H, H-23), 7.99 (d, 4H, H-4, $^3J_{3,4} = 9.1$ Hz), 7.96-7.92 (m, 4H, H-5)*, 7.65-7.55 (m, 16H, dppp-Ph_{meta}), 7.45 (d, 4H, H-3, $^3J_{3,4} = 9.1$ Hz), 7.37-7.23 (m, 24H, dppp-Ph_{ortho/para}), 7.22-7.20 (m, 8H, H-22), 7.07-7.00 (m, 4H, H-7)*, 6.82-6.78 (m, 4H, H-8)*, 3.95 (t, 8H, H-9, $^3J_{9,10} = 6.5$ Hz), 3.20-3.10 (m, 8H, dppp-CH₂-PPh₂), 2.31-2.10 (m, 4H, dppp-CH₂), 1.45-1.35 (m, 8H, H-10), 1.24-0.96 (m, 64H, H-11 bis H-19), 0.80 (t, 12H, H-20, $^3J_{19,20} = 6.9$ Hz).

* Die Signale spalten auf.

Die jeweiligen 1H -NMR-Daten für $[(R_a)-(57)_2Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$ sind mit den obigen identisch. 1H -DOSY-NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , RT): $[(S_a)-(57)_2Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$: $D [m^2 \cdot s^{-1}] = 4.031 \cdot 10^{-10}$, $R_H [\text{\AA}] = 15.28$.MS (ESI positiv, $(CH_3)_2CO$) m/z :

389.3 $[(57)+2H]^{2+}$, 647.9 $[Pd_2(dppp)_2(57)_2]^{4+}$, 667.1 $[Pd(dppp)(OTf)]^+$, 777.6 $[(57)+H]^+$,
 913.5 $[Pd_2(dppp)_2(57)_2(OTf)]^{3+}$, 1036.7 $[Pd(dppp)(57)_2]^{2+}$, 1445.8 $[Pd_2(dppp)_2(57)_2(OTf)_2]^{2+}$,
 1445.8 $[Pd_4(dppp)_4(57)_4(OTf)_4]^{4+}$, 1977.0 $[Pd_4(dppp)_4(57)_4(OTf)_5]^{3+}$,
 2242.3 $[Pd_6(dppp)_6(57)_6(OTf)_8]^{4+}$, 3039.4 $[Pd_2(dppp)_2(57)_2(OTf)_3]^+$.

Alle Signale sind auch im Spektrum für (R_a) -57 + Pd-Ecke zu finden.

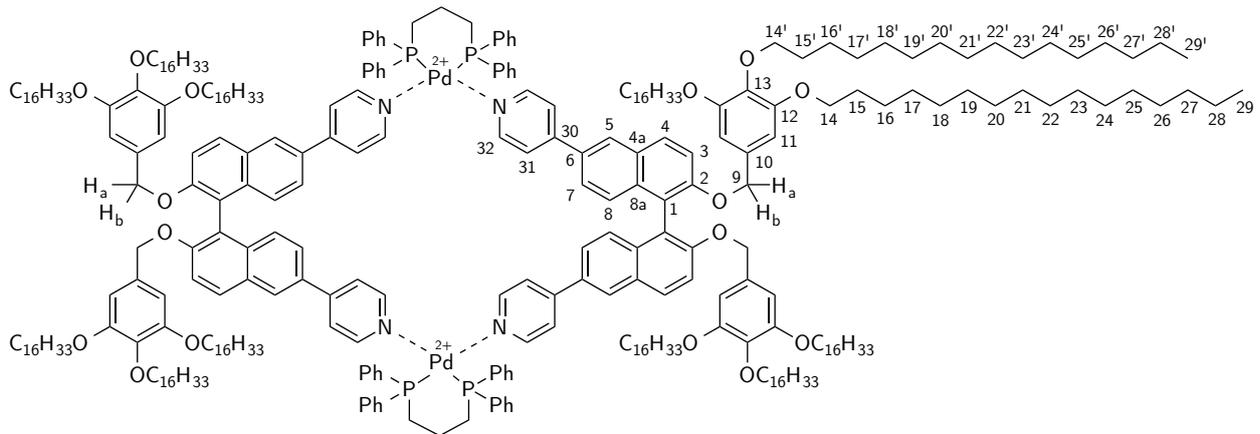
Spez. Drehwert:

 $[(R_a)-(57)_2Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$: $[\alpha_D^{20.0}] = -74.8$ ($c = 0.513$ g/100 mL in CH_2Cl_2). $[(S_a)-(57)_2Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$: $[\alpha_D^{20.0}] = +74.5$ ($c = 0.513$ g/100 mL in CH_2Cl_2).ECD (CH_2Cl_2) λ [nm] ($\Delta\epsilon [M^{-1}cm^{-1}]$): $[(R_a)-(57)_2Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$: 225 (+182), 237 (+36), 247 (+56), 280 (-57), 297 (+102),
368 (-71). $[(S_a)-(57)_2Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$: 225 (-188), 237 (-36), 245 (-62), 279 (+60), 297 (-97),
368 (+88).

8.6.5 (*R_a*)-59 bzw. (*S_a*)-59 + [Pd(dppp)](OTf)₂

Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe:

5.00 mg (2.40 μmol) des Liganden (*R_a*)- bzw. (*S_a*)-59 wurden in 0.3 mL deuteriertem Dichlormethan und 1.98 mg (2.40 μmol) [Pd(dppp)](OTf)₂ in 0.3 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst und zusammengegeben. Die Komplexlösung wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.



[(*S_a*)-(59)₂Pd₂(dppp)₂](OTf)₄:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm]:

8.88 (br.s, 8H, H-32), 8.04-8.01 (m, 4H, H-4)*, 7.97-7.90 (m, 4H, H-5)*, 7.86-7.64 (m, 16H, dppp-Ph_{meta})*, 7.53 (d, 4H, H-3, ³J_{3,4} = 9.3 Hz), 7.48-7.18 (m, 32H, dppp-Ph_{ortho/para}, H-31), 7.11-7.06 (m, 4H, H-7)*, 6.95-6.92 (m, 4H, H-8)*, 6.22-6.21 (m, 8H, H-11)*, 5.00 (d, 4H, H-9a, ²J_{9a,9b} = -12.0 Hz), 4.94 (d, 4H, H-9b, ²J_{9a,9b} = -12.0 Hz), 3.75 (t, 8H, H-14', ³J_{14',15'} = 6.6 Hz), 3.60-3.53 (m, 8H, H-14), 3.24-3.13 (m, 8H, dppp-CH₂-PPh₂), 2.33-2.16 (m, 4H, dppp-CH₂), 1.66-1.51 (m, 24H, H-10), 1.24-1.22 (m, 312H, H-11 bis H-19), 0.86 (t, 36H, H-29, H-29', ³J_{28,29} = ³J_{28',29'} = 6.8 Hz).

* Die Signale spalten auf.

Die jeweiligen ¹H-NMR-Daten für [(*R_a*)-(59)₂Pd₂(dppp)₂](OTf)₄ sind mit den obigen identisch.

¹H-DOSY-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, RT):

[Pd₂(dppp)₂(*S_a*)-(59)₂](OTf)₄: *D* [m²·s⁻¹] = 3.466·10⁻¹⁰, *R_H* [Å] = 17.78.

MS (ESI positiv, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) m/z :

555.0 $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{Cl})]^+$, 1032.4 $[\mathbf{59}+2\text{H}]^{2+}$, 1309.4 $[\text{Pd}(\text{dppp})(\mathbf{59})(\text{HCl})]^{2+}$,
 1585.9 $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\mathbf{59})(\text{Cl})_2]^{2+}$, 1770.8 $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\mathbf{59})_2(\text{OTf})]^{3+}$,
 2731.7 $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\mathbf{59})_2(\text{OTf})_2]^{2+}$, 2731.7 $[\text{Pd}_4(\text{dppp})_4(\mathbf{59})_4(\text{OTf})_4]^{4+}$.

Alle Signale sind auch im Spektrum für $(R_a)\text{-}\mathbf{59}$ + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ zu finden.

ECD (CH_2Cl_2) λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1}\text{cm}^{-1}$]):

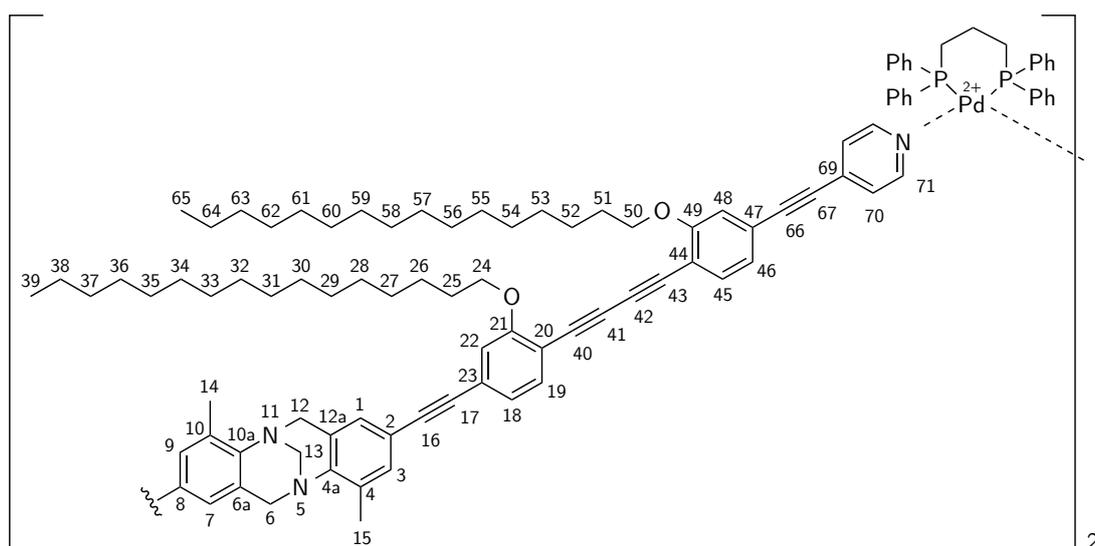
(R_a) : 222 (+105), 248 (+48), 278 (-15), 296 (+69), 366 (-56).

(S_a) : 219 (-108), 254 (-70), 274 (+40), 296 (-61), 366 (+59).

8.6.6 $(S,S)\text{-}\mathbf{81}$ bzw. $(rac)\text{-}\mathbf{81}$ + $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$

Allgemeine Synthesevorschrift für die Komplexe:

5.00 mg (2.7 μmol) des Liganden $(S,S)\text{-}$ bzw. $(rac)\text{-}\mathbf{81}$ wurden in 0.4 mL deuteriertem Chloroform und 2.19 mg (2.7 μmol) $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ in 0.2 mL deuteriertem Acetonitril gelöst und zusammengegeben. Die Komplexlösung wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.



$[(S,S)-(81)_2Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$: 1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3/CD_3CN$ (2:1), RT) δ [ppm]:

8.50 (br.s, 8H, H-71), 7.48-7.36 (m, 16H, dppp-Ph_{meta}), 7.30-7.15 (m, 32H, H-19, H-45, H-70, dppp-Ph_{ortho}), 7.07-6.92 (m, 8H, dppp-Ph_{para}), 7.03 (s, 4H, H-3, H-9), 6.86-6.78 (m, 20H, H-1, H-7, H-18, H-22, H-46, H-48), 4.37 (d, 4H, H-6_{exo}, H-12_{exo}, $^2J_{6exo,6endo} = ^2J_{12exo,12endo} = -17.1$ Hz), 4.10 (s, 4H, H-13), 3.86-3.78 (m, 20H, H-6_{endo}, H-12_{endo}, H-24, H-50), 3.04-2.83 (m, 8H, dppp-CH₂-PPh₂), 2.19 (s, 24H, H-14, H-15), 2.12-1.85 (m, 20H, H-25, H-51, dppp-CH₂), 1.66-1.57 (m, 16H, H-26, H-52), 1.34-1.00 (m, 192H, H-27 bis H-38, H-53 bis H-64), 0.65 (t, 24H, H-39, H-65, $^3J_{38,39} = ^3J_{64,65} = 6.7$ Hz).

MS (ESI positiv, $(CH_3)_2CO$) m/z :

836.30*, 1257.01 $[Pd_2(dppp)_2(Cl)_2(OTf)]^+$, 1485.69 $[Pd_2(dppp)_2(81)(Cl)_2]^{2+}$,
 1637.24 $[Pd_2(dppp)_2(81)_2(OTf)]^{3+}$, 1863.33 $[81+H]^+$, 2416.35 $[Pd(dppp)(81)(Cl)]^+$,
 2416.35 $[Pd_2(dppp)_2(81)_2(Cl)_2]^{2+}$, 2530.34 $[Pd_2(dppp)_2(81)_2(OTf)_2]^{2+}$.

* Signal kann nicht zugeordnet werden.

 $[(rac)-(81)_2Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$:Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von *Pertermann* überein.^[117]MS (ESI positiv, $(CH_3)_2CO$) m/z :

1190.68 $[Pd_2(dppp)_2(81)_2]^{4+}$, 1637.23 $[Pd_2(dppp)_2(81)_2(OTf)]^{3+}$,
 1831.27 $[Pd_3(dppp)_3(81)_4(OTf)]^{5+}$, 2326.08 $[Pd_3(dppp)_3(81)_4(OTf)_2]^{4+}$,
 2530.34 $[Pd(dppp)(81)(OTf)]^+$, 2530.34 $[Pd_2(dppp)_2(81)_2(OTf)_2]^{2+}$.

9 Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
COSMO	<i>conductor-like screening model</i>
CPDIPS	(3-Cyanopropyl)diisopropylsilyl
CSP	chirale stationäre Phase
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DOSY	diffusionsaufgelöste Spektroskopie (<i>diffusion-ordered spectroscopy</i>)
ECD	elektronischer Circular dichroismus
DCM	Dichlormethan
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
EtOH	Ethanol
Fe	Eisen
FeSO ₄	Eisensulfat
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HBr	Bromwasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff

HOAc	Essigsäure
HOPG	hoch orientierter pyrolytischer Graphit (<i>highly-ordered-pyrolytic graphite</i>)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>high-performance liquid chromatography</i>)
HR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie (<i>high resolution mass spectrometry</i>)
KI	Kaliumiodid
LiOH	Lithiumhydroxid
M	Molarität
MeOH	Methanol
MS	massenspektrometrisch
N	Normalität
NaH	Natriumhydrid
NaNO ₂	Natriumnitrit
NEt ₃	Triethylamin
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
Pd/C	Palladium auf Kohle
PhO	Phenyloctan
POCl ₃	Phosphorylchlorid
RNS	Ribonukleinsäure
RT	Raumtemperatur
SAM	selbstassemblierte Monolage
Spez. Drehwert	spezifischer Drehwert
sTD-DFT	<i>single time-dependent density functional theory</i>
STM	Rastertunnelmikroskopie (<i>scanning tunneling microscopy</i>)
TCB	Trichlorbenzol
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (<i>time-dependent density functional theory</i>)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
w-%	Gewichtsprozent

Literaturverzeichnis

- [1] P. A. Gale, J. W. Steed, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, Band 1: Concepts*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2012**.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89–112; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116.
- [3] „The Nobel Prize in Chemistry 1987“, Nobel Media AB 2014, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/ (besucht am 28.12.2016).
- [4] „The Nobel Prize in Chemistry 2016“, Nobel Media AB 2014, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/ (besucht am 29.12.2016).
- [5] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [6] B. C. Pressman, E. J. Harris, W. S. Jagger, J. H. Johnson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1967**, *58*, 1949–1956.
- [7] A. Klug, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 565–582; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 579–596.
- [8] A. King, E. Lefkowitz, M. Adams, E. B. Carstens, *Virus Taxonomy: Ninth Report of the International Committee on Taxonomy of Viruses*, 1. Auflage, Elsevier, London, **2011**.
- [9] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–907.
- [10] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649–1650.
- [11] M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Comm.* **1996**, 1535–1536.
- [12] S. Hiraoka, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10239–10240.
- [13] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918.
- [14] R. Hovorka, S. Hyttballe, T. Piehler, G. Meyer-Eppler, F. Topic, K. Rissanen, M. Engeser, A. Lützen, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 432–441.
- [15] R. Hovorka, G. Meyer-Eppler, T. Piehler, S. Hyttballe, M. Engeser, F. Topic, K. Rissanen, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13253–13258.
- [16] G. Meyer-Eppler, F. Topic, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2495–2501.
- [17] C. Gütz, R. Hovorka, C. Stobe, N. Struch, F. Topic, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 206–216.
- [18] T. Weilandt, U. Kiehne, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Commun.* **2009**, 2320–2322.
- [19] T. Weilandt, U. Kiehne, J. Bunzen, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2418–2426.
- [20] D. Fujita, K. Suzuki, S. Sato, M. Yagi-Utsumi, Y. Yamaguchi, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Takata, M. Noda, S. Uchiyama, K. Kato, M. Fujita, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1–7.

- [21] M. M. Safont-Sempere, G. Fernandez, F. Würthner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5784–5814.
- [22] R. F. Ludlow, S. Otto, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 101–108.
- [23] J. R. Nitschke, *Nature* **2009**, *462*, 736–738.
- [24] P. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8858; P. Corbett, J. Sanders, S. Otto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9014–9017.
- [25] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777.
- [26] A. Wu, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4831–4835.
- [27] M. Lal Saha, M. Schmittel, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4651–4684.
- [28] C. Addicott, N. Das, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5335–5338.
- [29] R. Kramer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1993**, *90*, 5394–5398.
- [30] P. Mukhopadhyay, A. Wu, L. Isaacs, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6157–6164.
- [31] W. Jiang, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13852–13853.
- [32] Z. He, W. Jiang, C. A. Schalley, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 779–789.
- [33] B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, K.-W. Chi, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554–1563.
- [34] A. Lützen in C. Schmuck, H. Wennemers, *Highlights in Bioorganic Chemistry: Methods and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**, Seiten 109–119.
- [35] T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2038–2050.
- [36] E. Krieg, H. Weissman, E. Shirman, E. Shimoni, B. Rybtchinski, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 141–146.
- [37] M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusakawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1347–1349; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1403–1405.
- [38] J. Tröger, *J. Prakt. Chem.* **1887**, *36*, 227–245.
- [39] E. C. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1296–1298.
- [40] M. A. Spielman, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 583–585.
- [41] S. B. Larson, C. S. Wilcox, *Acta Cryst. Sec. C* **1986**, *42*, 224–227.
- [42] D. Didier, B. Tylleman, N. Lambert, C. M. L. V. Velde, F. Blockhuys, A. Collas, S. Sergejev, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6252–6262.
- [43] C. A. M. Abella, M. Benassi, L. S. Santos, M. N. Eberlin, F. Coelho, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4048–4054.
- [44] K. Wärnmark, J. Jensen, *Synthesis* **2001**, 1873–1877.
- [45] U. Kiehne, A. Lützen, *Synthesis* **2004**, 1687–1695.
- [46] V. Prelog, P. Wieland, *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 1127–1134.
- [47] J. C. Adrian, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1398–1403.
- [48] S. Goswami, K. Ghosh, S. Dasgupta, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1907–1914.

- [49] M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5621–5625; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5739–5743.
- [50] K. Suzuki, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2819–2822; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2877–2880.
- [51] J. Bunzen, J. Iwasa, P. Bonakdarzadeh, E. Numata, K. Rissanen, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3161–3163; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3215–3217.
- [52] D. K. Chand, K. Biradha, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Chem. Asian. J.* **2006**, *1*, 82–90.
- [53] M. Bogner, *Darstellung und Charakterisierung von supramolekularen Käfigstrukturen aus chiralen Liganden*, Bachelorarbeit, Bonn, **2012**.
- [54] P. Wilhelm, J. Vogelsang, G. Poluektov, N. Schönfelder, T. J. Keller, S.-S. Jester, S. Höger, J. M. Lupton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1234–1238; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1254–1258.
- [55] J. Vollmeyer, F. Eberhagen, S. Höger, S.-S. Jester, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2774–2782.
- [56] R. May, S.-S. Jester, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16732–16735.
- [57] S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11062–11065.
- [58] S.-S. Jester, A. Idelson, D. Schmitz, F. Eberhagen, S. Höger, *Langmuir* **2011**, *27*, 8205–8215.
- [59] S.-S. Jester, E. Sigmund, L. M. Röck, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8555–8559; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8683–8687.
- [60] A. V. Aggarwal, S.-S. Jester, S. M. Taheri, S. Förster, S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4480–4495.
- [61] S. Furukawa, S. De Feyter, *Top. Curr. Chem.* **2009**, *287*, 87–133.
- [62] R. Lazzaroni, A. Calderone, J. L. Brédas, J. P. Rabe, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 99–105.
- [63] T. Yang, S. Berber, J.-F. Liu, G. P. Miller, D. Tománek, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*.
- [64] U. Kiehne, T. Bruhn, G. Schnakenburg, R. Fröhlich, G. Bringmann, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4246–4255.
- [65] C. Benkhäuser-Schunk, B. Wezislá, K. Urbahn, U. Kiehne, J. Daniels, G. Schnakenburg, F. Neese, A. Lützen, *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 396–403.
- [66] G. Meyer-Eppler, E. Vogelsang, C. Benkhäuser, A. Schneider, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4523–4532.
- [67] A. Jarzebski, C. Bannwarth, C. Tenten, C. Benkhäuser, G. Schnakenburg, S. Grimme, A. Lützen, *Synthesis* **2015**, *47*, 3118–3132.
- [68] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, Otto Salle Verlag GmbH und Co., Frankfurt am Main, **1992**.
- [69] S. Lindsay, *Einführung in die HPLC*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **1996**.
- [70] L. Rohrschneider, *Chromatographia* **1968**, *1*, 108–112.

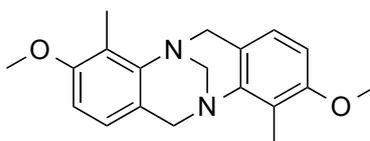
- [71] Y. Okamoto, T. Ikai, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2593–2608.
- [72] W. H. Pirkle, C. J. Welch, B. Lamm, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3854–3860.
- [73] C. F. Zhao, S. Diemert, N. M. Cann, *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 5968–5978.
- [74] A. Del Rio, J. M. Hayes, M. Stein, P. Piras, C. Roussel, *Chirality* **2004**, *16*, 1–11.
- [75] T. Ikai, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6077–6101.
- [76] R. B. Kasat, Y. Zvinevich, H. W. Hillhouse, K. T. Thomson, N.-H. L. Wang, E. I. Franses, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14114–14122.
- [77] C. Benkhäuser, *Synthese von homo- und heteroleptischen supramolekularen Aggregaten aus Liganden basierend auf Tröger's Base*, Dissertation, Bonn, **2014**.
- [78] C. Bannwarth, S. Grimme, *Comp. Theor. Chem.* **2014**, *1040-1041*, 45–53.
- [79] H. D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, *39*, 876–881.
- [80] S. Waghmode, G. Mahale, V. Patil, K. Renalson, D. Singh, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 3272–3280.
- [81] V. Percec, M. Peterca, Y. Tsuda, B. M. Rosen, S. Uchida, M. R. Imam, G. Ungar, P. A. Heiney, *Chemistry* **2009**, *15*, 8994–9004.
- [82] C. V. Yelamaggad, A. S. Achalkumar, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8308–8318.
- [83] M. B. Reddy, A. Manjula, B. V. Rao, B. Sridhar, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 312–319.
- [84] M. Periasamy, S. Suresh, S. Satishkumar, *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, *23*, 108–116.
- [85] K.-X. Wang, J.-S. Chen, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 531–540.
- [86] W. Chen, H.-M. Yuan, J.-Y. Wang, Z.-Y. Liu, J.-J. Xu, M. Yang, J.-S. Chen, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 9266–9267.
- [87] S. Pasquale, S. Sattin, E. C. Escudero-Adán, M. Martinez-Belmonte, J. de Mendoza, *Nat. Commun.* **2012**, *3*.
- [88] N. Vorontsova, V. Rozenberg, E. Sergeeva, E. Vorontsov, Z. Starikova, K. Lyssenko, H. Hopf, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4600–4617.
- [89] G. Meyer-Eppler, R. Sure, A. Schneider, G. Schnakenburg, S. Grimme, A. Lützen, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6679–6687.
- [90] M. Schubert, J. Leppin, K. Wehming, D. Schollmeyer, K. Heinze, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2494–2497; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2527–2530.
- [91] C. Stobe, *Synthese und Racematspaltung chiraler 9,9'-Spirobifluorene und 4,5-Diaza-9,9'-spirobifluorene als potenzielle Affinitätsmaterialien für Quarzmikrowaagen*, Dissertation, Bonn, **2016**.
- [92] C. Tenten, *Synthese enantiomerenreiner Derivate der Tröger'schen Base*, Masterarbeit, Bonn, **2012**.
- [93] C. Henschke, *Synthese von pseudo-enantiomeren Liganden auf Basis der Tröger'schen Base*, Bachelorarbeit, Bonn, **2016**.
- [94] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 19–32.

- [95] N. Struch, J. G. Brandenburg, G. Schnakenburg, N. Wagner, J. Beck, S. Grimme, A. Lützen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 5503–5510.
- [96] A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 479–489.
- [97] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [98] C. Benkhäuser, *Synthese von enantiomerenreinen Derivaten der Tröger'schen Base*, Diplomarbeit, Bonn, **2009**.
- [99] R. W. Troff, R. Hovorka, T. Weilandt, A. Lützen, M. Cetina, M. Nieger, D. Lentz, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 8410–8420.
- [100] S. Park, C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 112–114.
- [101] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Auflage, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2007**.
- [102] G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 606–614; *Angew. Chem.* **1987**, 99, 622–631.
- [103] P. Sautet, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1097–1116.
- [104] C. Krewer, *Untersuchungen polygonaler Aryl-Alkynylen-Makrozyklen mit Carbazol-Eckbausteinen auf HOPG mittels Rastertunnelmikroskopie*, Diplomarbeit, Bonn, **2014**.
- [105] G.-B. Pan, X.-H. Cheng, S. Höger, W. Freyland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4218–4219.
- [106] T. Chen, G.-B. Pan, H. Wettach, M. Fritzsche, S. Höger, L.-J. Wan, H.-B. Yang, B. H. Northrop, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1328–1333.
- [107] S. Kotha, D. Kashinath, S. Kumar, *Tetrahedron Letters* **2008**, 49, 5419–5423.
- [108] I. Sucholeiki, V. Lynch, L. Phan, C. S. Wilcox, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 98–104.
- [109] U. Kiehne, *Synthese dissymmetrischer Liganden und deren Nutzung zum Aufbau mehrkerniger helicaler Metallkomplexe*, Dissertation, Bonn, **2007**.
- [110] Q. M. Malik, S. Ijaz, D. C. Craig, A. C. Try, *Tetrahedron* **2011**, 67, 5798–5805.
- [111] X. H. Cheng, S.-S. Jester, S. Höger, *Macromolecules* **2004**, 37, 7065–7068.
- [112] F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 900–901; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 955–957.
- [113] H. Fang, L. C. Giancarlo, G. W. Flynn, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7311–7315.
- [114] X.-H. Bu, M. A. Du, L.-J. Zhao, K. Tanaka, M. Shionoya, M. Shiro, *J. Chem. Res.* **2001**, 243–245.
- [115] A. Jarzebski, *Synthese und Charakterisierung von mehrkernigen supramolekularen Koordinationsverbindungen*, Dissertation, Bonn, **2015**.
- [116] G. Meyer-Eppler, *Synthese und Charakterisierung von planar chiralen 4,12- und 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophanen, ihre Racematspaltung und Anwendbarkeit als Rückgratmoleküle für metallocsupramolekulare Aggregate*, Dissertation, Bonn, **2014**.

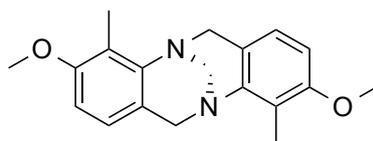
- [117] E. Pertermann, *Synthese eines rhomboedrischen supramolekularen Ligandensystems zur Abscheidung auf HOPG*, Bachelorarbeit, Bonn, **2015**.
- [118] A. Numadate, Y. Mita, Y. Matsumoto, S. Fujii, Y. Hashimoto, *Chem. Pharm. Bull.* **2014**, *62*, 979–988.
- [119] T. Himmler, WO2010102761 A1, **2010**.
- [120] N. Schönfelder, *Arylen-Ethinylen-Strukturen zur supramolekularen Oberflächenparkettierung*, Dissertation, Bonn, **2015**.
- [121] G. Gaefke, S. Höger, *Synthesis* **2008**, *2008*, 2155–2157.
- [122] D. M. Püschner, *Synthese von Komponenten zur Selbstorganisation von supramolekularen Aggregaten und deren Abscheidung auf HOPG*, Masterarbeit, Bonn, **2016**.
- [123] T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 439–446.
- [124] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273–6283.
- [125] J. Jensen, K. Warnmark, *Synthesis* **2001**, 1873–1877.
- [126] A. Hansson, J. Jensen, O. F. Wendt, K. Wärnmark, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 3179–3188.
- [127] K. Kawabata, H. Goto, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23514–23524.
- [128] M. Imoto, Y. Matsui, M. Takeda, A. Tamaki, H. Taniguchi, K. Mizuno, H. Ikeda, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6356–6361.
- [129] S. K. V. Vernekar, H. Y. Hallaq, G. Clarkson, A. J. Thompson, L. Silvestri, S. C. R. Lummis, M. Lochner, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 2324–2328.
- [130] V. Thiel, M. Hendann, K.-J. Wannowius, H. Plenio, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *1134*, 1104–1114.
- [131] J.-M. Chrétien, F. Zammattio, E. Le Grogneq, M. Paris, B. Cahingt, G. Montavon, J.-P. Quintard, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2870–2873.
- [132] M. T. Rudd, J. A. McCauley, J. W. Butcher, J. J. Romano, C. J. McIntyre, K. T. Nguyen, K. F. Gilbert, K. J. Bush, M. K. Holloway, J. Swestock, B.-L. Wan, S. S. Carroll, J. M. DiMuzio, D. J. Graham, S. W. Ludmerer, M. W. Stahlhut, C. M. Fandozzi, N. Trainor, D. B. Olsen, J. P. Vacca, N. J. Liverton, *ACS Med. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 207–212.

10 Anhang

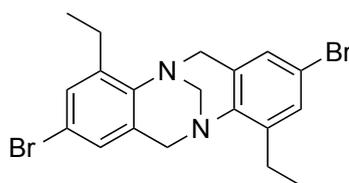
10.1 Kristallographische Daten

**(rac)-3:**

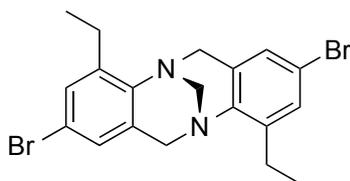
Identifikationscode und Gerätetyp	GLUE157 (TT5 rac), GXraycu 4619f
Summenformel	$C_{19}H_{22}N_2O_2 + C_2HF_3O_2$
Molekulargewicht [g/mol]	424.41
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	triklinisch, P-1
Einheitszellenparameter	a [Å] = 7.6630(4), b [Å] = 12.3001(7), c [Å] = 21.1343(11) α [°] = 82.931(3), β [°] = 89.039(3), γ [°] = 78.064(3)
Zellvolumen [Å ³]	1934.07(18)
Z	4
ber. Dichte ρ [g/cm ³]	1.458
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.026
F(000)	888.0
Kristallgröße [mm ³]	0.16 × 0.06 × 0.04
Strahlung	CuK α (λ = 1.54178)
2 Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]	7.402 - 135.478
limitierende Indices	$-8 \leq h \leq 9$, $-14 \leq k \leq 14$, $-25 \leq l \leq 25$
Vollständigkeit von Θ [%]	0.997
Absorptionskorrektur	empirisch
gesammelte Reflexe	48747
unabhängige Reflexe	6981 [$R_{int} = 0.1176$, $R_{sigma} = 0.0630$]
max. und min. Transmission	0.7536 und 0.4209
Daten, Einschränkungen, Parameter	6981, 12, 561
Güte des Fits F^2	1.035
finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0547$, $wR_2 = 0.1439$
R Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0736$, $wR_2 = 0.1552$
max diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.70, -0.54

**(R,R)-3:**

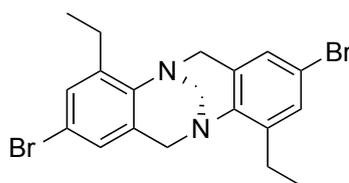
Identifikationscode und Gerätetyp	GLUE171 (TT5 E2), GXraycu 4839f, Bruker D8 Venture
Summenformel	$C_{19}H_{22}N_2O_2$
Molekulargewicht [g/mol]	310.38
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	triklinisch, P1
Einheitszellenparameter	a [Å] = 10.8450(6), b [Å] = 10.8581(7), c [Å] = 11.8611(7) α [°] = 90.374(2), β [°] = 97.339(2), γ [°] = 119.385(2)
Zellvolumen [Å ³]	1203.18(13)
Z	3
ber. Dichte ρ [g/cm ³]	1.285
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.667
F(000)	498.0
Kristallgröße [mm ³]	0.24 x 0.08 x 0.06
Strahlung	CuK α (λ = 1.54178)
2 Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]	7.538 - 135.442
limitierende Indices	$-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 12$
Vollständigkeit von Θ [%]	0.996
Absorptionskorrektur	empirisch
gesammelte Reflexe	24117
unabhängige Reflexe	8295 [$R_{\text{int}} = 0.0423$, $R^{\text{sigma}} = 0.0460$]
max. und min. Transmission	0.5491 und 0.7533
Daten, Einschränkungen, Parameter	8295, 3, 635
Güte des Fits F^2	1.055
finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0334$, $wR_2 = 0.0812$
R Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0345$, $wR_2 = 0.0823$
max diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.19, -0.26
Flack-Parameter	0.15(15)

**(rac)-15:**

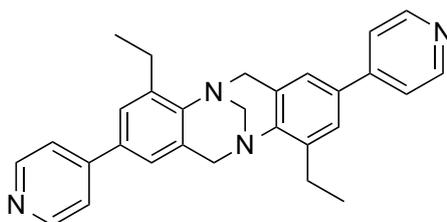
Identifikationscode und Gerätetyp	GLUE077 (2615), STOE IPDS2T
Summenformel	$C_{19}H_{20}Br_2N_2$
Molekulargewicht [g/mol]	436.19
Temperatur [K]	123(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Raumgruppe	triklinisch, P_{-1}
Einheitszellenparameter	a [Å] = 8.6711(2), b [Å] = 20.5600(6), c [Å] = 21.7893(6) α [°] = 65.829(2), β [°] = 83.560(2), γ [°] = 81.577(2)
Zellvolumen [Å ³]	3499.89(16)
Z	8
ber. Dichte ρ [g/cm ³]	1.656
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.633
F(000)	1744
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.21 x 0.18
Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]	2.80 - 25.25
limitierende Indices	$-10 \leq h \leq 10$, $-24 \leq k \leq 24$, $-26 \leq l \leq 26$
Vollständigkeit von Θ [%]	93.9
Absorptionskorrektur	Integration
gesammelte Reflexe	38233
unabhängige Reflexe	11918 [$R_{int} = 0.0339$]
max. und min. Transmission	0.4893 und 0.2587
Verfeinerungsmethode	full-matrix least-squares on F^2
Daten, Einschränkungen, Parameter	11918, 104, 886
Güte des Fits F^2	1.027
finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0386$, $wR_2 = 0.0772$
R Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0585$, $wR_2 = 0.0814$
largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	1.016 and -1.405

**(S,S)-15:**

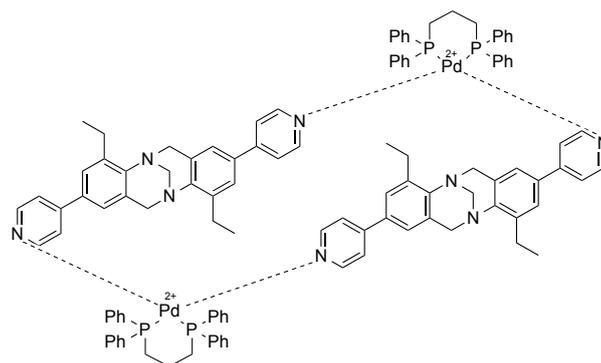
Identifikationscode und Gerätetyp	GLUE164 (CH-2-1), GXray 4831, Nonius KappaCCD
Summenformel	$C_{19}H_{20}Br_2N_2$
Molekulargewicht [g/mol]	436.19
Temperatur [K]	123
Raumgruppe	monoklinisch, $P2_1$
Einheitszellenparameter	a [Å] = 8.2306(2), b [Å] = 8.3084(2), c [Å] = 13.0214(3) α [°] = 90, β [°] = 106.382(2), γ [°] = 90
Zellvolumen [Å ³]	854.29(4)
Z	2
ber. Dichte ρ [g/cm ³]	1.696
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.745
F(000)	436.0
Kristallgröße [mm ³]	0.26 × 0.2 × 0.18
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]	6.838 - 55.992
limitierende Indices	$-10 \leq h \leq 9$, $-10 \leq k \leq 10$, $-17 \leq l \leq 17$
Vollständigkeit von Θ [%]	0.995
Absorptionskorrektur	multi-scan
gesammelte Reflexe	13050
unabhängige Reflexe	3983 [R_{int} = 0.0445, R^{σ} = 0.0322]
max. und min. Transmission	0.3853 und 0.6438
Daten, Einschränkungen, Parameter	3983, 1, 211
Güte des Fits F^2	1.068
finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0223, wR_2 = 0.0531
R Indices (alle Daten)	R_1 = 0.0237, wR_2 = 0.0538
largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.55, -0.45
Flackparameter	-0.013(10)

**(*R,R*)-15:**

Identifikationscode und Gerätetyp	GLUE164 (CH-2-2), GXray 4830, Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	$C_{19}H_{20}Br_2N_2$
Molekulargewicht [g/mol]	436.19
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	monoklinisch, $P2_1$
Einheitszellenparameter	a [Å] = 8.2334(5), b [Å] = 8.2995(4), c [Å] = 13.0182(7) α [°] = 90, β [°] = 106.360(3), γ [°] = 90
Zellvolumen [Å ³]	853.56(8)
Z	2
ber. Dichte ρ [g/cm ³]	1.697
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.750
F(000)	436.0
Kristallgröße [mm ³]	0.28 x 0.2 x 0.18
Strahlung	MoK α (λ = 0.71073)
2 Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]	5.268 - 55.97
limitierende Indices	$-10 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 10$, $-17 \leq l \leq 17$
Vollständigkeit von Θ [%]	0.998
Absorptionskorrektur	empirisch
gesammelte Reflexe	10656
unabhängige Reflexe	4112 [$R_{int} = 0.0471$, $R_{sigma} = 0.0649$]
max. und min. Transmission	0.4819 und 0.7459
Daten, Einschränkungen, Parameter	4112, 1, 211
Güte des Fits F^2	0.938
finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0287$, $wR_2 = 0.0606$
R Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0354$, $wR_2 = 0.0629$
largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.55, -0.41
Flackparameter	-0.007(11)

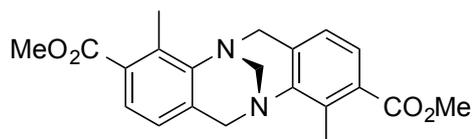
**(rac)-29:**

Identifikationscode und Gerätetyp	GLUE091 (2976), Nonius KappaCCD
Summenformel	C ₂₉ H ₂₈ N ₄
Molekulargewicht [g/mol]	432.55
Temperatur [K]	123(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Raumgruppe	tetragonal, I -4
Einheitszellenparameter	a [Å] = 20.8278(15), b [Å] = 20.8278(15), c [Å] = 10.5741
	α [°] = 90, β [°] = 90, γ [°] = 90
Zellvolumen [Å ³]	4587.0(13)
Z	8
ber. Dichte ρ [g/cm ³]	1.253
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.075
F(000)	1840
Kristallgröße [mm ³]	0.30 × 0.16 × 0.08
Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]	2.77 - 27.99
limitierende Indices	-21 ≤ h ≤ 27, -20 ≤ k ≤ 22, -10 ≤ l ≤ 13
Vollständigkeit von Θ [%]	98.1
Absorptionskorrektur	semiempirisch
gesammelte Reflexe	9436
unabhängige Reflexe	5159 [R _{int} = 0.0417]
max. und min. Transmission	0.9940 und 0.9779
Verfeinerungsmethode	full-matrix least-squares on F ²
Daten, Einschränkungen, Parameter	5159, 0, 300
Güte des Fits F ²	0.897
finale R Indices [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0437, wR ₂ = 0.0828
R Indices (alle Daten)	R ₁ = 0.0798, wR ₂ = 0.0923
absolute Strukturparameter	3(2)
largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.325 and -0.174

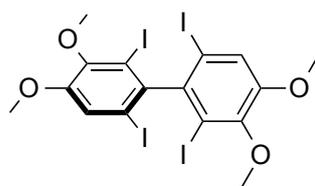


$[(rac)-(29)_2Pd_2(dppp)_2](OTf)_4$:

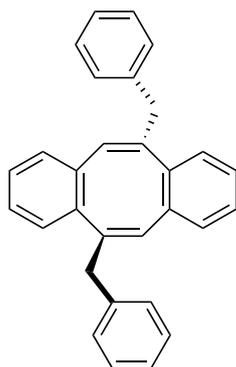
Identifikationscode und Gerätetyp	GLUE094 (2983), STOE IPDS2T
Summenformel	$C_{112}H_{108}N_8P_4Pd_2 + 6 C_5H_{10} + 4 CF_3O_3S + CH_2Cl_2$
Molekulargewicht [g/mol]	3004.73
Temperatur [K]	123(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Raumgruppe	monoklinisch, C 2/c
Einheitszellenparameter	a [Å] = 41.1898(12), b [Å] = 16.7859(6), c [Å] = 27.3661(9) α [°] = 90, β [°] = 125.263(3), γ [°] = 90
Zellvolumen [Å ³]	15449.3(10)
Z	4
ber. Dichte ρ [g/cm ³]	1.292
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.435
F(000)	6248
Kristallgröße [mm ³]	0.21 × 0.12 × 0.09
Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]	2.54 - 28.00
limitierende Indices	$-48 \leq h \leq 54, -22 \leq k \leq 16, -36 \leq l \leq 24$
Vollständigkeit von Θ ($\Theta = 28$) [%]	98.2
Absorptionskorrektur	Integration
gesammelte Reflexe	36271
unabhängige Reflexe	18330 [$R_{int} = 0.0802$]
max. und min. Transmission	0.9619 und 0.9142
Verfeinerungsmethode	full-matrix least-squares on F^2
Daten, Einschränkungen, Parameter	18330, 330, 910
Güte des Fits F^2	0.894
finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0672, wR_2 = 0.1636$
R Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.1274, wR_2 = 0.1846$
largest diff. peak and hole [$e \text{ \AA}^{-3}$]	1.392 und -0.707

**(S,S)-23:**

Identifikationscode und Gerätetyp	GLUE137, GXraycu 4235f pl
Summenformel	$C_{21}H_{22}N_2O_4$
Molekulargewicht [g/mol]	366.41
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
Einheitszellenparameter [Å]	$a = 10.5049(4)$, $b = 10.5564(4)$, $c = 15.5004(5)$
Winkel [°]	$\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	1718.90(11)
Z	4
ber. Dichte ρ [g/cm ³]	1.416
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.806
F(000)	776.0
Kristallgröße [mm ³]	1.0 x 0.8 x 0.6
Absorptionskorrektur	empirisch
max. und min. Transmission	0.4105 und 0.7536
Strahlung	CuK α ($\lambda = 1.54178$)
2 Θ -Bereich für Datenaufnahme [°]	10.138 - 144.862
Vollständigkeit von Θ	0.990
Indicebereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-19 \leq l \leq 19$
gesammelte Reflexe	62934
unabhängige Reflexe	3372 [$R_{int} = 0.0689$, $R_{sigma} = 0.0197$]
Daten, Einschränkungen, Parameter	3372, 0, 249
Güte des Fits F^2	1.090
finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0290$, $wR_2 = 0.0768$
R Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0290$, $wR_2 = 0.0768$
largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.23/-0.16
Flackparameter	0.06(5)

**(*R_a*)-25:**

Identifikationscode und Gerätetyp	GLUE174 (BP E1), GXraycu 4463g, Bruker D8 Venture
Summenformel	C ₁₆ H ₁₄ I ₄ O ₄
Molekulargewicht [g/mol]	777.87
Temperatur [K]	100
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Einheitszellenparameter	a [Å] = 8.6867(3), b [Å] = 14.5325(5), c [Å] = 32.8220(11) α [°] = 90, β [°] = 90, γ [°] = 90
Zellvolumen [Å ³]	4143.4(2)
Z	8
ber. Dichte ρ [g/cm ³]	2.494
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	47.393
F(000)	2832.0
Kristallgröße [mm ³]	0.15 × 0.15 × 0.04
Strahlung	CuKα (λ = 1.54178)
2θ-Bereich für Datenaufnahme [°]	5.384 - 144.242
limitierende Indices	-5 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -37 ≤ l ≤ 40
Vollständigkeit von Θ [%]	0.983
Absorptionskorrektur	multi-scan
gesammelte Reflexe	21672
unabhängige Reflexe	7808 [R _{int} = 0.0818, R ^{sigma} = 0.0880]
max. und min. Transmission	0.0236 und 0.2616
Daten, Einschränkungen, Parameter	7808, 42, 201
Güte des Fits F ²	1.858
finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.1789, wR ₂ = 0.4182
R Indices (alle Daten)	R ₁ = 0.1893, wR ₂ = 0.4284
max diff. peak and hole [e Å ⁻³]	22.67, -18.36
Flack-Parameter	0.05(11)

**(*R_p*)-19:**

Identifikationscode und Gerätetyp	GLUE138, DBzDA E2, GXraycu 4303n, Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	C ₃₀ H ₂₄
Molekulargewicht [g/mol]	384.49
Temperatur [K]	100.01
Raumgruppe	tetragonal, P4 ₃ 2 ₁ 2
Einheitszellenparameter [Å]	a = 7.5530(2), b = 7.5530(2), c = 37.3248(11)
Winkel [°]	α = 90, β = 90, γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2129.30(13)
Z	4
ber. Dichte ρ [g/cm ³]	1.199
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.510
F(000)	816.0
Kristallgröße [mm ³]	0.5 x 0.5 x 0.5
Absorptionskorrektur	empirisch
max. und min. Transmission	0.6242 und 1.0000
Strahlung	CuKα (λ = 1.54178)
2θ-Bereich für Datenaufnahme [°]	11.954 - 157.942
Vollständigkeit von Θ	0.991
Indicebereich	-9 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -47 ≤ l ≤ 47
gesammelte Reflexe	93656
unabhängige Reflexe	2307 [R _{int} = 0.0290, R _{sigma} = 0.0069]
Daten, Einschränkungen, Parameter	2307, 0, 137
Güte des Fits F ²	1.053
finale R Indices [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0287, wR ₂ = 0.0733
R Indices (alle Daten)	R ₁ = 0.0287, wR ₂ = 0.0733
largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.20/-0.13
Flackparameter	0.14(14)