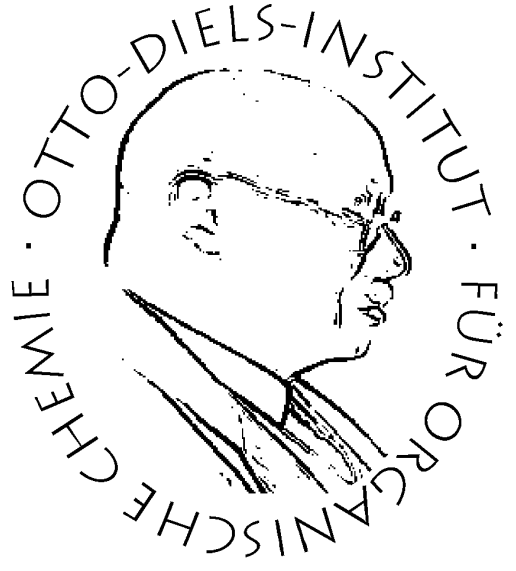
Modifikation von Gold- und Quarzoberflächen mittels neuartiger TATA- und TOTA-Plattformen



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
vorgelegt von

Torben Jäkel

Otto Diels-Institut für Organische Chemie

Kiel, 2023

Erster Gutachter: Prof. Dr. Rainer Herges
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Frank Sönnichsen

Tag der mündlichen Prüfung: 19.01.2023

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Rainer Herges
teils im Rahmen des Sonderforschungsbereich 677
„Funktion durch Schalten“
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität
im Zeitraum von Juli 2016 bis Oktober 2022 angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:
Torben Jasper-Toennies, Manuel Gruber, Sven Johannsen, Thomas Frederiksen, Aran Garcia-Lekue, Torben Jaekel, Fynn Roehricht, Rainer Herges und Richard Berndt *ACS Nano* **2020**, *14*, 4, 3907-3916.
DOI: 10.1021/acsnano.0c00029

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Torben Jäkel, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Diese Dissertation ist nach Inhalt und Form - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Rainer Herges - durch mich eigenständig nach den Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft verfasst worden. Sie wurde weder in Auszügen noch in ganzer Form an einer anderen Stelle zur Veröffentlichung eingereicht oder im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Mir wurde kein akademischer Grad aberkannt. Es handelt sich um meinen ersten Promotionsversuch.

Kiel, den 25. Januar 2023

Torben Jäkel

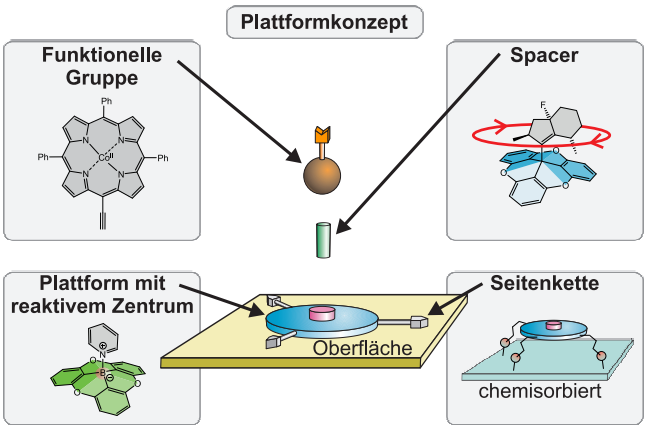
Danksagung

Ich möchte mich in erster Linie bei Herrn Professor Doktor Herges, für das Bereitstellen dieser spannenden und faszinierenden Themen bedanken sowie für die gute Betreuung während dieser Zeit.
Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Professor Doktor Sönnichsen für die Übernahme der Zweitkorrektur.
Besonders mochte ich Nikolai Krekiehn und Torben Jasper-Tönnies danken, mit denen ich in verschiedenen Projekten engagiert und oft erfolgreich zusammengearbeitet habe.
Dem gesamten Arbeitskreis gilt natürlich an dieser Stelle auch meinen Dank. Irgendjemand hatte Zeit, mir die ein oder andere Frage zu beantworten.
Meine Laborpartner möchte ich besonders erwähnen, da sie mir bei Erfolg und Misserfolg mit Rat und Kommentar jederzeit zur Seite standen.
Den nichtwissenschaftlichen Mitarbeitern des Otto Diels-Institut danke ich für die durchgeführte Analytik sowie für die Bereitstellung von Chemikalien und Glasgeräten.
Bei Professor Doktor Sönnichsen und seinen Mitarbeitern sei für die Anfertigung unzähliger NMR- und Massenspektren gedankt.
Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen danke ich Professor Doktor Christian Näther und seinen Mitarbeitern.
Meine Praktikanten, Koch-Hiwis und Bachelorstudenten haben ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Dafür danke ich ihnen.
Ich bedanke mich besonders bei Tiffy, Schütti, Lisa, Miri, Nico, Daniel, Daniel, Torsten und Marén für das vollständige oder teilweise Korrekturlesen und Verbessern meiner Arbeit sowie für die technische Hilfe von Flo.
Des Weiteren danke ich Fabi, Jannis, Tobi, Yannik für die ein oder andere Ablenkung.
Außerdem danke ich Oli, Niklas, Thilo und Eike, durch die ich nie die Verbindung in die Heimat verloren haben.
Ein ganz besonderer Dank gilt Vanessa, da sie mich soweit unterstützt und mir immer den Rücken frei gehalten hat.
Der größte Dank geht an meine Eltern, weil sie mir meinen Bisherigen Weg ermöglicht und immer hinter mir gestanden haben.

Kurzzusammenfassung

Das von HERGES *et al.* entwickelte Plattformkonzept beschreibt ein System, mit dem eine Oberfläche modular homogen modifiziert werden kann. Es basiert auf 4,8,12-Triazatriangulenium (TATA) und 4,8,12-Trioxatriangulenium (TOTA)-Plattformen, die hexagonale, selbstorganisierte Monolagen (SAMs) auf Oberflächen mit wiederkehrenden Abständen zwischen den Plattformzentren ausbilden. Bei den Plattformen kann es sich entweder um das kationische oder um ein orthogonal zur Plattform funktionalisiertes Derivat handeln. Diese Abstände der verschiedenen Derivate unterscheiden sich bei gleichem Plattformbaustein auf Oberflächen grundsätzlich nicht.

Das Ziel dieser Arbeit war es, dieses Konzept für weitere Anwendungen zu nutzen und zugänglich zu machen. Hierfür wurde unter anderem ein Katalysator synthetisiert, der für erste Tests bereits auf Oberflächen aufgebracht wurde.



Des Weiteren konnten mit quantenchemischen Untersuchungen vielversprechende Moleküle auf TOTA-Basis für eine elektronisch angeregte Rotation eines vertikalen Substituenten um eine Einfachbindung identifiziert werden. Erste Moleküle wurden bereits erfolgreich synthetisch umgesetzt und mittels Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM) vermessen, wobei eine gerichtete Rotation des Substituenten erreicht wurde. Zudem wurden potentielle Moleküle designet, die eine gerichtete Rotation durch nur einen Stimulus zeigen sollten.

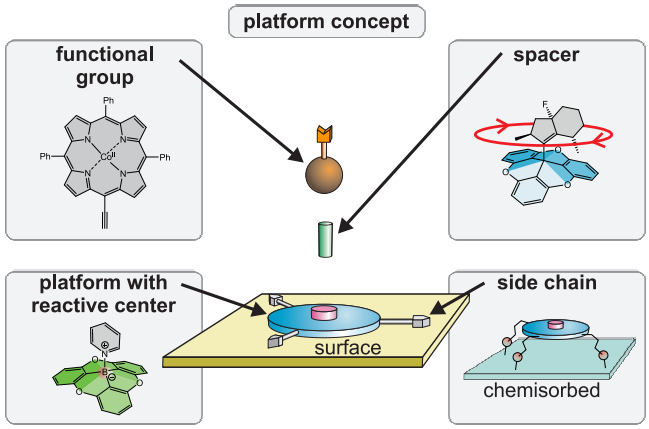
Zur Weiterentwicklung des Plattformkonzepts wurde ein neuer Ansatz verfolgt, um Oberflächen nachträglich mit Lewis-Basen zu funktionalisieren. Diese Methode basierte auf einer TOTA-Plattform mit Bor als Zentralatom. Diese Erweiterung ermöglicht es, neuartige Funktionalitäten auf der Oberfläche zu präparieren und dort zu untersuchen.

Letztlich wurde eine TATA-Plattform mithilfe von Alkoholseitenketten kovalent an eine Quarzoberfläche gebunden. Durch diese Weiterentwicklung konnten eingehende Untersuchungen der Plattform mittels UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen durchgeführt werden. Es wurde festgestellt, dass die Plattformen als Monolage flach auf der Oberfläche gebunden waren und nur schwer wieder abgelöst werden konnten. Zudem wurde ein Zusammenhang des Fluoreszenzshifts von der Belegungsdichte nachgewiesen. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden funktionalisierte Plattformen mit Propanolderivaten als Seitenketten hergestellt. Diese konnten bereits auf Quarzoberflächen aufgebracht werden, sodass das Konzept auf weitere Systeme und Oberflächen ausgeweitet werden kann.

Abstract

The platform concept developed by HERGES *et al.* describes a system by which a surface can be homogeneously modified in a modular fashion. It is based on 4,8,12-Triazatriangulenium (TATA) and 4,8,12-Trioxatriangulenium (TOTA) platforms that form hexagonal self-assembled monolayers (SAMs) on surfaces with recurring distances between platform centers. The platforms can be either the cationic form or a form functionalized orthogonally to the platform. These distances of the different forms do not differ in principle for the same platform derivative on surfaces.

The aim of this work was to use this concept for further applications and make it accessible. For this purpose, among other things, a catalyst was synthesized, which has already been applied to surfaces for initial tests. Furthermore, quantum chemical investigations have identified promising TOTA-based molecules for electronically excited rotation of a vertical substituent around a single bond. First molecules have already been successfully synthesized and measured by scanning tunneling microscopy (STM), achieving directional rotation of the substituent. In addition, potential molecules were designed to show directional rotation by only one stimulus.



To further develop the platform concept, a new approach was pursued to subsequently functionalize surfaces with Lewis bases. This method was based on an TOTA platform with boron as the central atom. This extension allows novel functionalities to be prepared and studied on the surface. Ultimately, an TATA platform was covalently bonded to a quartz surface using alcohol side chains. This advancement allowed for in-depth studies of the platform using UV/Vis and fluorescence measurements. It was found that the platforms were bound flat on the surface as a monolayer and were difficult to detach. In addition, a correlation of the fluorescence shift from the occupancy density was demonstrated. Based on these results, functionalized platforms with propanol derivatives as side chains were prepared. These could already be applied to quartz surfaces, so that the concept can be extended to other systems and surfaces.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Oberflächen in der Natur 1

1.2 Oberflächen in der Technik 3

1.3 Oberflächenforschung 3

1.3.1 Oberflächen 4

1.3.2 Oberflächenmodifikation 6

1.3.3 Bewegung auf Oberflächen 7

1.3.4 Gerichtete Bewegung auf Oberflächen 9

1.4 Monolagen 9

1.4.1 Bekannte Monolagen 10

1.4.2 Das Plattformkonzept 11

1.4.3 Anwendung des Plattformkonzepts 13

2 Aufgabenstellung 15

3 Hauptteil 18

3.1 Synthese der Plattformen 18

3.1.1 Synthese von Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**5**) 19

3.1.2 Synthese der Plattformen 21

3.2 Cobalt-Porphyrine auf TATA 23

3.2.1 Synthese eines Cobaltporphyrins auf Octyl-TATA **18** 24

3.2.2 Ergebnisse 29

3.3 Molekulare Rotation von TOTA-Molekülen auf Oberflächen 30

3.3.1 Beschreibung der molekularen Rotation 30

3.3.2 Die Ethyl- **4** und Hydroxy-TOTA-Plattform **19** auf Goldoberflächen 32

3.3.3 Untersuchung der Hydroxy-TOTA-Plattform **19** 34
3.3.4 Rotation von Ethoxy und Ethyl Einheiten auf einer molekularen Plattform auf Gold(111) 40
3.3.5 Substitution mit primären Alkoholen 52
3.3.6 Quantenchemische Untersuchungen der Rotation 55
3.3.7 Design und Entwicklung molekularer Rotatoren 60
3.3.8 Quantenchemische Ergebnisse der Rotationsscans 67
3.3.9 Diskussion der quantenchemischen Ergebnisse 69
3.3.10 Synthese der E-Motoren 74
3.4 Bor-TOTA-Plattformen 82
3.4.1 Synthese 83
3.4.2 Untersuchung der Plattformen 88
3.5 Oberflächenfunktionalisierung auf Quarz 98
3.5.1 Anwendung des Plattformkonzepts auf Oxidoberflächen 98
3.5.2 Synthese der Propanol-TATA **81** 101
3.5.3 Physisorption der Plattform 102
3.5.4 Theoretische Herangehensweise: Berechnung der Oberflächendichte 104
3.5.5 Untersuchung der Physisorption 107
3.5.6 Chemisorption der Plattform 109
3.5.7 Experimente an den Oberflächen 114
3.5.8 Oberflächensynthese mit Azobenzolen 126
3.5.9 Physisorption funktionalisierter Plattformen 132
3.5.10 Synthese funktionalisierter Plattformen mit dem Ziel der Chemisorption . . 133
3.5.11 Physisorption funktionalisierter Plattformen mit dem Ziel der Chemisorption 148
3.5.12 Chemisorption funktionalisierter Plattformen 150

4 Fazit und Ausblick 162

5 Experimenteller Teil 168
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken 168
5.1.1 Massenspektrometrie 168
5.1.2 Schmelzpunktbestimmung 168

5.1.3 NMR-Spektroskopie . . . 169
5.1.4 Elementaranalysen . . . 170
5.1.5 IR-Spektroskopie . . . 170
5.1.6 UV/Vis-Spektroskopie . . . 170
5.1.7 Fluoreszenzspektroskopie . . . 171
5.1.8 Mikrowelle . . . 171
5.1.9 Ultraschall . . . 171
5.1.10 Verwendete Lampen . . . 171
5.1.11 Röntgenstrukturanalyse . . . 172
5.1.12 Chromatographieadsorbentien . . . 172
5.1.13 Automatische Flash-Säulenchromatographie . . . 172
5.1.14 Chemikalien und Lösungsmittel . . . 172
5.2 Plattformen . . . 174
5.2.1 Synthese von Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (**11**) . . . 174
5.2.2 Synthese von Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**5**) . . . 175
5.2.3 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**6**) 176
5.2.4 Synthese von 4,8,12-Tri-3-hydroxypropyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**81**) . . . 178
5.2.5 Synthese von 4,8,12-Tri-n-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**7**) 179
5.2.6 Synthese von 4,8,12-Tri-(3-benzyloxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**104**) . . . 180
5.2.7 Synthese von 4,8,12-Tri-3-hydroxypropyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**105**) . . . 181
5.2.8 Synthese von 4,8,12-Tri-(3-((dimethylisopropylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**111**) . . . 182
5.2.9 Synthese von 4,8,12-Tri-(3-((triethylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**111**) . . . 184
5.2.10 Synthese von 4,8,12-Tri-(3-((dimethylthexylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**106**) . . . 185
5.3 Azobenzole . . . 187
5.3.1 Synthese von 2-(Hydroxymethyl)-2-(4-nitrophenyl)propan-1,3-diol (**94**) . . . 187

5.3.2 Synthese von 2-(4-Aminophenyl)-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (**95**) . . 188
5.3.3 Synthese von (*E*)-2-4-[(4-fluorphenyl)diazenyl]phenyl-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (**98**) 190
5.3.4 Synthese von (*E*)-2-(Hydroxymethyl)-2-4-[(4-methoxyphenyl)-diazenyl]phenylpropan-1,3-diol (**99**) 192
5.3.5 Synthese von (*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-4-(1-[(trimethylsilyl)-ethinyl]-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan-4-yl)phenyldiazen (**87**) 194
5.3.6 Synthese von *p*-((Triethylsilyl)ethinyl)anilin (**92**) 196
5.3.7 Synthese von *p*-Methoxynitrobenzol (**89**) 197
5.3.8 Synthese von *p*-Methoxyanilin (**90**) 197
5.3.9 Synthese von 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)-1-nitrosobenzols (**121**) 198
5.3.10 Synthese von (*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)-ethinyl)phenyl)diazen (**86**) 199
5.4 Funktionalisierte TATA-Plattformen 201
5.4.1 Synthese von (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-(3-((dimethylthexylsilyl)oxy)-propyl)-4,8,12-triazatriangulen (**112**) 201
5.4.2 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-Fluorphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-(3-((triethylsilyl)oxy)-propyl)-4,8,12-triazatriangulen (**113**) 203
5.4.3 Synthese von (*E*)-4,8,12-Tris(3-((triethylsilyl)oxy)propyl)-12c-((4-(4-((4-methoxyphenyl)-diazenyl)phenyl)-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octan-1-yl)ethinyl))-4,8,12-triazatriangulen (**117**) 205
5.4.4 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-(Methoxy)phenyldiazenyl)phenyl)-ethinyl-4,8,12-n-propoxytriethylsilyl-4,8,12-triazatriangulen (**114**) 207
5.4.5 Synthese von (*E*)-4,8,12-Tris(3-((*iso*-propyldimethylsilyl)oxy)propyl)-12c-((4-(4-((4-methoxyphenyl)-diazenyl)phenyl)-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octan-1-yl)ethinyl))-4,8,12-triazatriangulen (**115**) 208
5.4.6 Synthese von (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tris(3-((*iso*-propyldimethylsilyl)oxy)propyl)-4,8,12-triazatriangulen (**116**) 210
5.5 TOTA-Derivate 212
5.5.1 Synthese von 4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat (**8**) 212
5.5.2 Synthese von 12c-*i*-Propyl-4,8,12-trioxatriangulen (**22**) 213
5.5.3 Synthese von 12c-*sec*-Butyl-4,8,12-trioxatriangulen (**24**) 214

5.5.4 Synthese von 12c-Methyl-4,8,12-trioxatriangulen (**1**) 215
5.5.5 Synthesis of 12c-Hydroxy-4,8,12-trioxatriangulene (**19**) 216
5.5.6 Synthesis of 12c-Methoxy-4,8,12-trioxatriangulene (**21**) 217
5.5.7 Synthesis of 12c-Ethoxy-4,8,12-trioxatriangulene (**20**) 219
5.6 E-Motoraufbauten 221
5.6.1 Synthese von 2-Brom-1,1,1-trifluorpropan (**52**) 221
5.7 Porphyrine auf Plattformen 222
5.7.1 Synthese von 5-Phenyldipyrromethan (**14**) 222
5.7.2 Synthese von 5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**16**) 223
5.7.3 Synthese von (5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Cobald(II) (**17**) 224
5.7.4 Synthese von (5-((4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Cobald(II) (**18**) 226
5.8 Plattformen auf Borbasis 228
5.8.1 Synthese von Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)boran (**68**) 228
5.8.2 Synthese von *B*-Propylamino-tris-(2,6-dimethoxyphenyl)borat (**69**) 229
5.8.3 Synthese von 1,3-Bis-(3-methoxyphenoxy)benzol (**72**) 230
5.8.4 Synthese von 1,13-Dimethoxy-5,9-dioxa-13b-bora[3,2,1-*de*]naphthoanthracen (**123**) 231
5.8.5 Synthese von 1,13-Dihydroxy-5,9-dioxa-13b-bora[3,2,1-*de*]naphthoanthracen (**74**) 233
5.8.6 Synthese von 1-Trifluormethansulfonyloxy-13b-hydroxy-5,9-dioxa-13b-bora[3,2,1-*de*]naphthoanthracen (**75**) 234
5.8.7 Synthese von 4,8,12-Trioxa-12c-boratriangulen (**66**) 235
5.9 Abkürzungsverzeichnis 236
5.10 Von Bachelor- und Master-Studenten durchgeführte Synthesen zu diesem Thema . 240
5.10.1 Synthese von 2-(Hydroxymethyl)-2-(4-nitrophenyl)propan-1,3-diol (**94**) . . . 240
5.10.2 Synthese von 2-(4-Aminophenyl)-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (**95**) . . 241
5.10.3 Synthese von (*E*)-2-4-[(4-fluorphenyl)diazenyl]phenyl-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (**98**) 243

5.10.4 Synthese von (*E*)-2-(Hydroxymethyl)-2-4-[(4-methoxyphenyl)-diazenyl]phenyl-propan-1,3-diol (**99**) 245

5.10.5 Synthese von (*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-4-(1-[(trimethylsilyl)-ethinyl]-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan-4-yl)phenyldiazen (**87**) 247

5.11 NMR-Spektren 262

5.12 DFT-Ergebnisse 279

Kapitel 1

1 Einleitung

Die Oberflächenforschung befasst sich mit den Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen. Besonders bei Festkörpern werden aufgrund von innovativen und präzisen Messmethoden kontinuierlich neue Entdeckungen und Entwicklungen gemacht, die sich auf die Grundlagenforschung, aber auch stark auf die Technik auswirken. Bei Feststoffen kann zwischen dem idealen und homogenen Feststoff im Inneren mit einer dreidimensionalen Ausdehnung von Molekülen und Atomen und der Oberfläche mit einer zweidimensionalen Ausdehnung von Molekülen und Atomen unterschieden werden. Der Festkörper kann hinreichend mit verschiedensten Methoden untersucht werden. Hier ist besonders die Einkristallstrukturanalyse zu nennen, die eine dreidimensional Darstellung des Kristalls mit atomarer Auflösung bietet. Im Gegensatz dazu sind Oberflächen schwerer zu untersuchen, liefern aber einen essentiellen Einfluss auf die Chemie und die Reaktionen von Feststoffen, der oftmals größer als der des Volumens ist.[1] An vielfältigen Beispielen, in denen Oberflächeneffekte zum Tragen kommen, ist ersichtlich, dass die Grenzflächen einen sehr wichtigen Teil der Vorgänge in Natur und Technik einnehmen.

1.1 Oberflächen in der Natur

Besonders in der Natur lassen sich viele Beispiele von Oberflächen finden, die besondere Aufgaben erfüllen. Ein beeindruckendes Beispiel stellt hierbei der sogenannte Lotuseffekt dar, ein Phänomen bei Pflanzen, bei dem Wasser von ihren Blättern abperlt und diese damit reinigt. Dieser Effekt beruht auf einer hydrophoben oder superhydrophoben Oberfläche der Blätter. Dadurch ist es den Tropfen nicht oder nur teilweise möglich zu adsorbieren und sie perlen ab, wie in Abbildung 1.1 zu erkennen.[2]



Abb. 1.1: Aufgrund der speziellen Oberflächen der Blätter, z. B. der von Lotusblumen, perlen Wassertropfen an ihnen ab, sodass sie diese nicht benetzen und beim Abtropfen zusätzlich Verunreinigungen, wie Staub, entfernen. Dieser Effekt wird als Lotuseffekt bezeichnet. Zur Verfügung gestellt von pixabay.com.

Ein weiteres Beispiel stellen die Zilien dar (Abbildung 1.2). Es handelt sich dabei um Flimmerhärchen, die sich oft gemeinsam gerichtet bewegen. So können sie mithilfe dieser kollektiven Bewegung sich selbst oder auch Teilchen befördern. Sie finden zum Beispiel in den Bronchien Verwendung und transportieren Flüssigkeit und Teilchen aus den Atemwegen. Diese Art der natürlichen Oberflächenmodifikation leistet durch ihren gerichteten Transport Arbeit.[3]

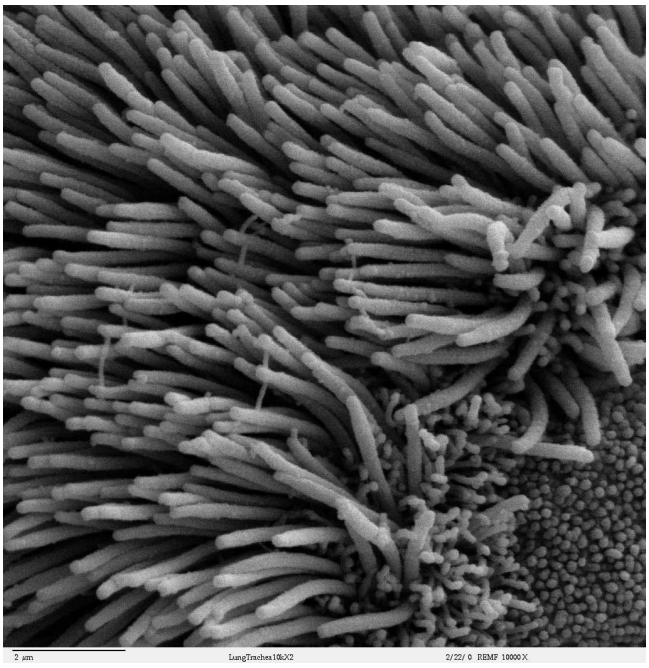


Abb. 1.2: Dargestellt ist eine elektronenmikroskopische Aufzeichnung von bronchialen Epithelien. Zu sehen sind die vielen einzelnen, haarähnlichen Strukturen. Durch ihre gerichtete, kollektive Bewegung können Teilchen wie zum Beispiel Staub über die Oberfläche transportiert werden.[4,5]

1.2 Oberflächen in der Technik

Vom Beispiel der Natur ausgehend können heutzutage bereits viele Eigenschaften technisch auf Materialien übertragen und genutzt werden. So ist es möglich, Glasscheiben durch eine Behandlung hydrophob und damit wasserabweisend zu machen. Dadurch perlen bei Regen die Wassertropfen analog zu den hydrophoben Pflanzenoberflächen ab und nehmen zusätzlich den Schmutz mit. Somit kann durch eine kleine Veränderung an der Oberfläche ein positiver makroskopischer Effekt erreicht werden.[6–10]

Die Anwendungsmöglichkeiten sind vielseitig. Eines der bekanntesten Beispiele für den Nutzen von Grenzflächen sind heterogene Katalysatoren.[1] Sie finden unter anderem Verwendung im Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese aus Stickstoff. Für die Entdeckung durch HABER und BOSCH sowie für die vollständige theoretische Aufklärung wurden bereits drei Nobelpreise vergeben, 1918 an HABER, 1931 an BOSCH und 2007 an ERTL.[11–13]

Daneben finden heterogene Katalysatoren auch Anwendung in der Abgasnachbehandlung der Automobilindustrie, indem an ihrer speziellen Oberfläche Stickoxide und Kohlenstoffmonoxid aus dem Abgas binden und zu den weniger schädlichen Gasen Stickstoff und Kohlenstoffdioxid umgesetzt werden. Der Vorteil gegenüber homogenen Katalysatoren ist die hohe Stabilität und die Verwendung in kontinuierlichen Prozessen, da das Trennen von Katalysator und der jeweiligen Reaktionspartner einfach durchzuführen ist.[14]

1.3 Oberflächenforschung

Im Gegensatz zur Untersuchung von Vorgängen im Feststoff sind die Untersuchungen von Oberflächen aufwändiger und die Signalintensität ist aufgrund der deutlich verringerten Anzahl Teilchen auf der Oberfläche im Vergleich zum Volumen oftmals sehr gering. Noch fehlt es an Einblick in die Vorgänge an vielen Grenzflächen und an entsprechenden Untersuchungsmethoden, daher stellen die Oberflächenphysik und -chemie eigene große, aber deutlich jüngere Forschungsfelder dar.
Es gibt bereits viele verschiedene Möglichkeiten, Oberflächen für spezifische Anwendungen zu optimieren. So können metallische Oberflächen allein durch chemische oder physikalische Techniken modifiziert werden.[15,16] Eine wichtige Eigenschaft ist dabei die Beschaffenheit der Oberfläche. Durch verschiedene Behandlungen kann eine unebene Oberfläche erhalten werden oder durch beispielsweise Tempern eine ebene homogene Oberfläche zurück erhalten werden. Diese Oberflächen unterscheiden

sich stark in ihren Eigenschaften wie der Adsorption von Molekülen. Eine unebene Oberfläche weist mehr Kanten und Ecken auf als eine Ebene, die im Optimalfall gar keine Unebenheiten oder Kanten durch zusätzliche Atomansammlungen besitzt. An diesen Kanten liegen andere Eigenschaften als im Rest des Substrats vor, sodass gewisse Moleküle bevorzugt an ihnen adsorbieren. Diese Unterschiede in der Attraktivität solcher Eck- und Kantenpositionen wird durch die elektronischen oder sterischen Unterschiede hervorgerufen.[17]

1.3.1 Oberflächen

Bei vielen bekannten technischen Anwendungen und wissenschaftlichen Untersuchungen von Oberflächen werden Metalle verwendet. Sie bieten gute Voraussetzungen zur Homogenisierung der Oberflächenstruktur und sind elektrisch leitend. Ein häufig verwendetes Metall ist Gold. Es bietet eine sehr reaktionsträge Oberfläche, die schwer oxidierbar ist und gut von Verschmutzungen gereinigt werden kann. Im besten Falle besteht eine Oberfläche aus einer Lage Goldatome der gewünschten Kristallordnung. Aber auch andere edle Metalle werden aus diesen Gründen verwendet. Für die Forschung sind vor allem die chemisch inerten Oberflächen von Interesse, da dort weniger Veränderungen stattfinden. Besonders bei der Verwendung von leitenden Materialien stehen viele verschiedene Messmethoden zur Oberflächenuntersuchung zur Verfügung. Diese Analysemethoden bieten sehr gute Optionen, die Oberflächen sowie die Vorgänge auf ihnen zu untersuchen und darüber Aussagen zu treffen, sie sind jedoch mit einem hohen Aufwand verbunden.[18]

Neben Metallen können auch Metalloxide und Nichtmetalle als Oberflächen verwendet werden. Hierbei unterscheiden sie sich in erster Linie im Aufbau der Oberfläche, aber auch in ihren Eigenschaften, wie beispielsweise der optischen Transparenz. Das Spektrum reicht von elektrischen Leitern bis hin zu Isolatoren. Beispielsweise werden optisch transparente, leitende Metalloxide für Beschichtungen von Photovoltaiksystemen[19–22] bis hin zu nicht leitenden, optisch transparenten Nichtmetalloxiden wie Siliziumdioxid verwendet. Letzteres wird als Quarz, Quarzglas oder auch als einfaches Glas vielseitig genutzt und untersucht. Quarz besitzt eine kristalline Struktur, Quarzglas dagegen ist amorph aufgebaut.[23] In beiden Fällen ist die Oberfläche mit Sauerstoffatomen abgeschlossen. Diese liegen als Etherbrücken zwischen zwei Siliciumatomen sowie als endständige Sauerstoffatome mit nur einer Bindung zu einem Siliziumatom vor. In dem Fall sind es Hydroxyl- oder Hydroxylatgruppen. Ähnlich wie auf einer Goldoberfläche kann zwischen den Flächen, den Kanten und den Ecken unterschieden werden, da diese entsprechend mehr freie Hydroxylgruppen besitzen, was zu unterschiedlichen Aktivitäten und Adsorptionseigenschaften führt. Dadurch ist eine große Variation der Oberfläche möglich, die eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert besitzt. Diese Hydroxyl- oder Hydroxylatgruppen führen

mit ihrer protischen, polaren Eigenschaft zu einer hydrophilen Oberfläche, wodurch unter anderem Wasser gut auf der Oberfläche adsorbiert wird.[24,25]

Die verschiedenen Substrate mit ihren Oberflächen unterscheiden sich aufgrund ihrer Eigenschaften bereits stark in ihrer Verwendung, den anwendbaren Modifikationen zur bewussten Manipulation der Oberfläche und in den möglichen Untersuchungsmethoden. So kann zum Beispiel ein Goldsubstrat in der Rastertunnelmikroskopie-Untersuchungen (engl. *scanning tunneling microscopy* STM) mit einer STM-Spitze abgetastet werden, wobei Bilder erzeugt werden, die eine fast atomare Auflösung besitzen.[26–28] Weiterhin können mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy* XPS) und Röntgen- Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. near-edge x-ray absorption fine structure NEXAFS) genauere Hinweise auf die Zusammensetzung der Oberfläche und darauf absorbierter Moleküle sowie die genaue Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche erhalten werden.[29–31]

Im Gegensatz dazu sind für nicht leitende optisch transparente Oberflächen Messmethoden, für die eine elektrische Leitung oder auch Wärmeleitung erforderlich ist, meist nicht anwendbar. Quarz beispielsweise ist ein elektrischer Isolator und leitet Wärme ebenfalls schlecht. Jedoch ist die Nutzung von beispielsweise Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic/scanning force microscopy* AFM) und die Kontaktwinkelbestimmung durch Tropfenkonturanalyse möglich, bietet jedoch weniger Hinweise auf die genaue Anordnung, Ausrichtung oder den Zustand der Modifikation auf der Oberfläche als Messmethoden auf Metalloberflächen.[32] Es werden aber Informationen über die Homogenität und Hydrophobie / Hydrophilie erhalten. Des Weiteren werden optische Methoden genutzt, um Details über die Beschaffenheit des Materials und der Oberfläche zu erhalten. Viele optische Methoden beruhen auf einem einfachen Versuchsaufbau mit frei wählbarer Atmosphäre und Temperatur. Dadurch kann sehr einfach und schnell ein speziell angepasstes Experiment durchgeführt und ebenso schnell die Ergebnisse erhalten werden. Dafür bieten sich verschiedene Messmethoden an. Es werden Transmissions- bis hin zu Reflexionsmessungen verwendet und so mithilfe von diversen Experimenten die Absorption von Licht durch die Oberflächen oder durch die Feststoffe bestimmt. Zudem werden unter Verwendung von polarisiertem Licht winkelabhängige Messungen durchgeführt, die Aufschluss über die genauere Ausrichtung von optisch aktiven Teilchen auf der Oberfläche oder im Feststoff liefern.[33] Weiterhin kann auch die Fluoreszenz und Lumineszenz detektiert und untersucht werden.[34]

Abhängig von der jeweiligen Qualität des Quarzes liegt der Beginn der UV-Absorption bei 240 nm bis hin zu 190 nm für hochwertiges Quarzglas. Diese sehr geringe UV/Vis-Absorption zeigt, dass diese Messmethode verhältnismäßig empfindlich für Modifikationen der Oberfläche ist. So ist sie in der Lage, geringe Mengen UV-Vis absorbierende und emittierende Substanzen auf der Oberfläche nachzuweisen, jedoch ist auf diesem Weg keine atomare Auflösung erreichbar.[35]

Die optischen Messungen sind ebenfalls auf metallischen Oberflächen durchführbar, hierbei muss jedoch die Dicke der Materialien angepasst werden, sodass eine Transmission möglich bleibt. Bei dickeren Materialien ist eine Reflexion an den Oberflächen anwendbar, jedoch besitzen zum Beispiel Goldoberflächen eine hohe Untergrundabsorption, welche die Auswertung erschwert.[33]

1.3.2 Oberflächenmodifikation

Die in Kapitel 1.3.1 beschriebenen Messmethoden stellen die Grundlage dar, um einfache bis komplexe Modifikationen auf verschiedenen Oberflächen zu untersuchen. Dabei kann die Charakterisierung und der Nachweis spezifischer Oberflächen sowie der adsorbierten Teilchen mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt und die verschiedenen Effekte und Eigenschaften untersucht werden, die durch Modifikationen auf die Oberfläche übertragen wurden. Als Modifikation der Oberflächen sind verschiedenste Prozesse eingeschlossen, so zum Beispiel die rein physikalische (Hitzebehandlung, Laserbestrahlung oder auch eine direkte Manipulation durch eine STM-Spitze) und chemische Behandlungen (Behandlung mit Säuren / Basen, Adsorption vom Molekülen). Eine Modifikation, bei der eine Funktion auf eine Oberfläche übertragen wird, kann als Oberflächenfunktionalisierung bezeichnet werden. Untersuchungen der verschiedenen Oberflächen auf molekularer Ebene stellen ein zukunftsweisendes Themengebiet dar. Aus diesem Grund wurden bereits unterschiedlichste Konzepte und Ideen zur Modifikation entwickelt.[36–38]

Beispielsweise können auf Gold vielfältige Modifikationen mit verschiedenen Verbindungen erreicht werden. Es wird dabei grundlegend zwischen einer Chemisorption und einer Physisorption unterschieden. Die Physisorption beruht auf schwachen Wechselwirkungen und wird im chemischen Sinne nicht als kovalente Bindung verstanden. Im Gegensatz dazu liegt der Chemisorption eine starke Wechselwirkung mit der Oberfläche zugrunde, die im chemischen Sinne auch als kovalente Bindung angesehen wird. Beispielsweise stellen adsorbierte aromatische Systeme dabei meist eine physisorbierte Modifikation auf der Oberfläche dar, während Thiole auf Gold in der Lage sind zu chemisorbieren. Sie bilden hier besonders starke Wechselwirkungen aus, weshalb sie eine der am besten untersuchten Monolagen sind.[1,39,40] Die Thiole sind auf Gold zum einen sehr dicht gepackt und zum anderen mobil und bewegen sich, sodass sie über die Zeit Domänen bilden können.[41–44] Ähnlich wie auf Gold können auch auf Quarz chemisorbierte Lagen ausgebildet werden, indem beispielsweise hydrophile Quarzsubstrate durch spezielle Behandlungen in hydrophobe umgewandelt werden.[38,45–47] Durch eine Modifikation der endständigen Sauerstoffatome auf der Oberfläche mit langen Alkylketten, zum Beispiel in Form von Alkoholen, wird diese Eigenschaft des unbehandelten Quarzsubstrats ins Gegenteil gekehrt, wodurch keine protischen oder polaren Reste auf der Oberfläche mehr vorhanden sind.

Dieser Effekt kann auf makroskopischer Ebene mittels Kontaktwinkelmessung beobachtet werden. Hier verändert sich der Winkel zwischen dem Wassertropfen und der Oberfläche von kleineren zu größeren Werten.[48–53] Modifikationen wie diese können nicht nur die Adsorption von Wasser, sondern auch die Assoziation anderer Verbindungen verändern. Durch eine entsprechende Präparation von biologisch aktiven Molekülen an zum Beispiel Alkoholen adsorbieren verschiedenste Teilchen auf Quarzoberflächen und werden dadurch fixiert oder nachgewiesen.[54]

Die erwähnten kovalenten Modifikationen auf Quarz werden zum Beispiel mit Siloxanresten oder Chlorsilanen erreicht. Diese reagieren in einer Kondensationsreaktion mit der Oberfläche und bilden analog zu den Thiolen auf Gold dichte Monolagen aus, die eine zur Oberfläche fast senkrechte Ausrichtung der Reste am Siliziumatom zeigen.[48] Die einzelnen Reste sind grundsätzlich längere Alkylketten, die jedoch relativ flexibel sind. Neben diesen Reagenzien können auch weitere genutzt werden, um Oxidoberflächen wie Quarz zu modifizieren. Beispiele dafür sind Phosphonate, Carboxylate, Katechole, Alkine und Alkene, Amine und Alkohole. Mithilfe dieser Verknüpfungseinheiten ist es möglich, eine Vielfalt an Molekülen auf Oberflächen zu präparieren und kovalent zu binden.[38]

1.3.3 Bewegung auf Oberflächen

Die bisher gezeigten Systeme verändern die Eigenschaften der Oberfläche, sodass sie nach der Modifikation für andere Anwendungen als vorher verwendbar sind, wie zum Beispiel selbstreinigende Windschutzscheiben. Jedoch ist es auch möglich, der Oberfläche einstellbare Funktionen zu geben. Somit können auf Oberflächen bestimmte Moleküle durch einen externen Stimulus eine Bewegung durchführen. Ein Beispiel dafür stellen mit Azobenzolen modifizierte Oberflächen dar. Azobenzole sind in der Lage, zwischen ihrem *cis*- und *trans*-Zustand mittels Licht reversibel zu schalten. Diese Schaltbewegungen können gezielt mit verschiedenen Wellenlängen adressiert werden und finden meist mit einer sehr guten Ausbeute statt. Die Rückisomerisierung von *cis* nach *trans* kann zudem auch über den Weg der thermischen Relaxation geschehen. Die Schaltung eines Azobenzols ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Die Schalter sind dabei auf Oberflächen über Alkylketten präpariert. Die *trans*-*cis*-Schaltung wird mit UV-Licht einer Wellenlänge von etwa 365 nm und die *cis*-*trans*-Schaltung mit Licht im blauen Bereich bei ca. 440 nm erreicht. Diese Angaben variieren jedoch je nach verwendetem System und Anwendung.

Neben der großen geometrischen Änderung tritt ebenfalls eine Änderung des Dipolmoments auf. In *trans*-Konfiguration ist dieses im Falle des Stammsystems aufgrund der Symmetrie nicht vorhanden. Das *cis*-Isomer besitzt ein deutlich größeres Dipolmoment und ist dementsprechend auf der Ober-

fläche auch polarer. Diese Änderung ist auf makroskopischer Ebene nachweisbar, da ein Wechsel zwischen einer polaren oder entsprechend unpolaren Oberfläche stattfindet. Eine polare Oberfläche zeigt in Bezug auf die Adsorption von Wasser eher einen hydrophilen Charakter, eine unpolare Oberfläche eher einen hydrophoben Charakter, der mittels Kontaktwinkelmessung untersucht werden kann. Für hydrophile Oberflächen werden kleine Kontaktwinkel erhalten und für hydrophobe entsprechend größere.[55–59]

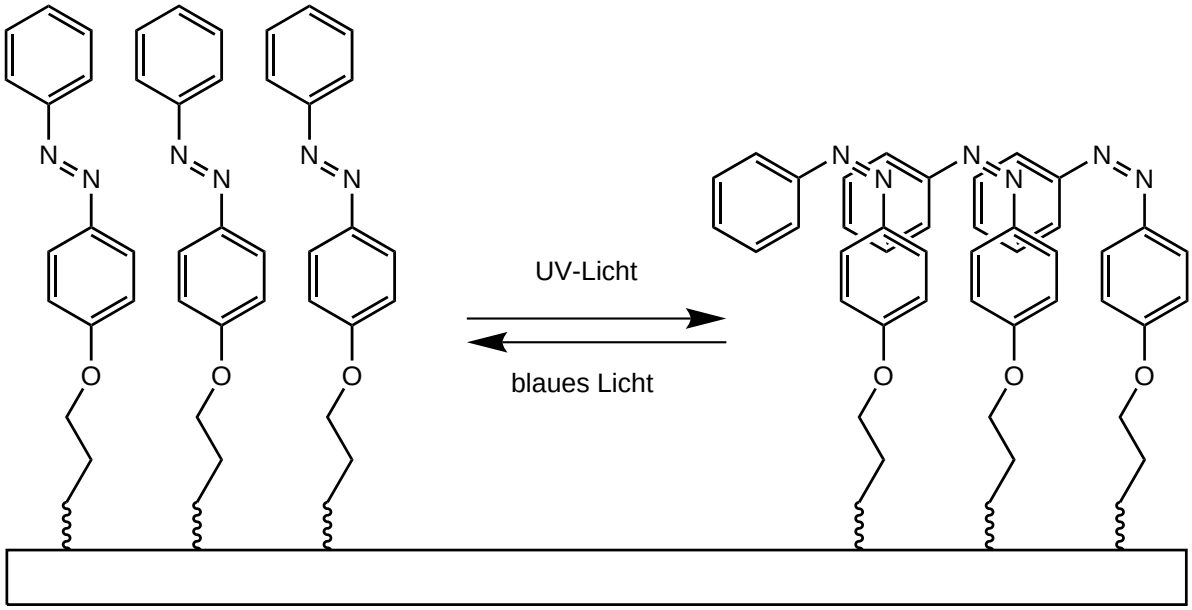


Abb. 1.3: Dargestellt ist die *trans*- (links) /*cis*-Schaltung (rechts) einer Monolage auf einer Oberfläche. Die unterschiedliche Polarität definiert die Hydrophilie der Oberfläche. Je polarer das System ist, desto hydrophiler ist die Oberfläche. Das *cis*-Isomer ist polarer als das *trans*-Isomer und erzeugt damit eine hydrophilere Oberfläche.[60]

Auf diesem Weg wird durch Belichten der Oberfläche die Hydrophilie verändert, wodurch direkt die Form von Tropfen auf der Oberfläche beeinflusst wird. Neben diesem reversiblem Schalten der Tropfenform war es ISCHIMURA *et al.* durch gezieltes örtliches Belichten der Oberfläche möglich, einen Wassertropfen auf der Oberfläche gerichtet zu bewegen.[60–62]

Ein ähnlicher Ansatz wurde von FERINGA *et al.* untersucht. Dieser basiert auf dem nach ihm benannten Feringa-Motor. Hierbei handelt es sich um einen Rotor, der sich bevorzugt in eine Richtung dreht. Abhängig vom jeweiligen Isomer unterscheidet sich die jeweilige Drehrichtung. Der Motor konnte auf die Oberfläche gebracht und beispielsweise über Siloxane oder Thiole chemisorbiert werden. Durch diese Anordnung ist der Rotor in der Lage, eine Rotation auf der Oberfläche durchzuführen. Diese kann abhängig von der Position des Rotors auf der Oberfläche entweder azimutal (horizontal

zur Oberfläche) oder altitudinal (senkrecht zur Oberfläche) rotieren. Auf diese Weise kann auch die Hydrophilie der Oberfläche geschaltet werden.[63]

1.3.4 Gerichtete Bewegung auf Oberflächen

Wie bereits dargestellt ist ein Motor wie der von FERINGA *et al.* nicht unbedingt nötig, um die Hydrophilie einer Oberfläche zu beeinflussen. Einfache ungerichtete Schalter wie beispielsweise Azobenzole erfüllen ebenso diesen Zweck. Motoren zeichnet jedoch aus, dass mit ihnen eine gerichtete Bewegung und damit eine Arbeit vollbracht werden kann, die durch eine gerichtete Rotationsbewegung, aber auch durch Fortbewegung von Teilchen deutlich wird. In einer ausgerichteten, modifizierten Oberfläche können sie einen Teilchentransport ermöglichen. Hierfür ist eine kollektive, gleichgerichtete Bewegung jedoch Grundvoraussetzung.[64–66]

So waren FERINGA *et al.* in der Lage, vier der Motoren in den Positionen der Räder eines Autos miteinander zu verbinden, sodass sie in dieselbe Richtung drehen. Durch einen externen Stimulus mittels STM konnten die Motoren so angeregt werden, dass sich das sogenannte Nanoauto auf der Goldoberfläche voran bewegte. Dies war die erste molekulare, gerichtete Bewegung auf Oberflächen durch synthetische Motoren auf der Nanoebene.[67,68]

Ein Transport ist auf zwei Wegen möglich. Der Erste wird durch das Nanoauto dargestellt, indem das Objekt durch die gerichtete Bewegungen der Motoren voran gebracht wird. Der Zweite ist die beschriebene Oberfläche mit ausgerichteten Motoren. Auf diesem Weg wird durch eine simultane, altitudinale Bewegung oder Rotation auf der gesamten Oberfläche eine Schlagbewegung vollführt. Diese könnte dann Teilchen auf der Oberfläche transportieren, ähnlich der Bewegung der Zilien.[60,69,70]

1.4 Monolagen

Für einen Teilchentransport auf einer Oberfläche wird eine Funktionalisierung durch homogen angeordneter Moleküle benötigt. Hierfür bestehen bereits verschiedene Ansätze um unterschiedlich dichte Belegungen der Oberfläche zu erreichen.

1.4.1 Bekannte Monolagen

Beispielsweise Silane auf Quarz oder Thiole auf Gold liefern sehr dichte und homogen funktionalisierte Oberflächen. Diese Lagen werden selbstangeordnete Monolagen (engl. *self-assembled monolayer* SAM) genannt und sind homogene Anordnungen auf Oberflächen, die sich spontan bilden.[31,71] Bei der Verwendung von Schaltern auf den Oberflächen ist die dichte Packung jedoch von Nachteil, da die Schaltung oder Rotation der funktionellen Gruppen Platz benötigt. Besser ist hierbei die Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Verknüpfungseinheiten wie dem so genannten Tripod.[72,73] Dieser besitzt wie in Abbildung 1.4 gezeigt drei Fixierungspunkte auf der Oberfläche, die die Ausrichtung und Stabilität vorgeben. Auf diesem Weg zeigen beispielsweise mit dem Tripod verbundene Azobenzole eine gute Entkopplung von der Oberfläche sowie gute Schalteigenschaften.[74–86]

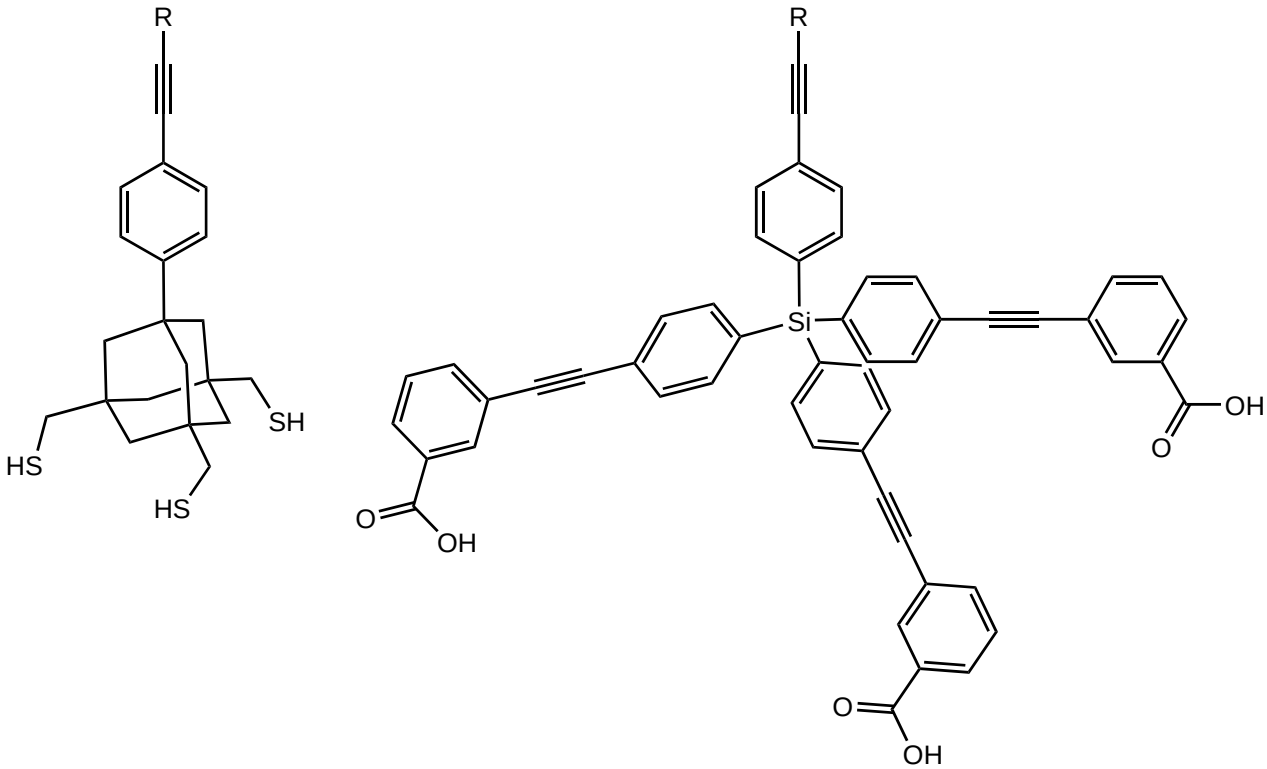


Abb. 1.4: Dargestellt sind zwei Varianten des Tripodansatzes. Die linke Struktur basiert auf einem Adamantan-Grundgerüst, von dem drei Thiole zur Oberfläche binden können, und eine orthogonale Verknüpfung, die für funktionelle Gruppen zur Verfügung steht.[87] Rechts ist ein vergleichbares System dargestellt mit drei verlängerten Beinen mit Säureresten zur Bindung an Oberflächen. Anstelle des Adamantan-Zentrums besitzt es ein Siliciumatom, welches ebenfalls den tetraedrischen Aufbau ermöglicht.[88]

1.4.2 Das Plattformkonzept

Eine weitere Alternative bietet das von HERGES *et al.* entwickelte Plattformkonzept (Abbildung 1.5). Es basiert auf 4,8,12-Triazatriangulenium (TATA) und 4,8,12-Trioxatriangulenium (TOTA)-Grundstrukturen, die eine fast planare Form besitzen und sehr gut auf Oberflächen, wie Gold, adsorbieren. Sie bilden SAMs mit hoch geordneten, hexagonalen Überstrukturen und festem Abstand zueinander.[41] Dieser Abstand variiert zwischen den verschiedenen Spezies von sehr klein bei der TOTA-Plattform und immer größer werdend für immer längere Alkylreste an den Stickstoffen der TATA-Plattformen. TATA-Plattformen mit Propylseitenketten zeigten eine Gitterkonstante auf Goldoberflächen von ca. 10.5 Å, Butyl- bis Decylseitenketten von ca. 12.5 Å. Undecylseitenketten zeigten zwei verschiedenen Gitterkonstanten 12.5 Å und 13.25 Å abhängig von der jeweiligen Domäne, die sich ausgebildet hat. Dodecylseitenketten zeigten hingegen nur noch die größten Abstände von 13.25 Å.[89] Dieses Konzept bietet zudem die Möglichkeit, der Plattform eine orthogonale Funktionalität hinzuzufügen. Bei einer parallelen Ausrichtung der Plattformen zur Oberfläche steht die funktionelle Gruppe senkrecht auf der Plattform und damit auch senkrecht zur Oberfläche und besitzt einen definierten Abstand zur nächsten funktionellen Gruppe. Besonders für Schaltexperimente oder Rotationen ist der verfügbare Platz von Bedeutung.[90] Neben den horizontalen Abständen ist ebenfalls die vertikale Ausrichtung der funktionellen Gruppe fixiert.

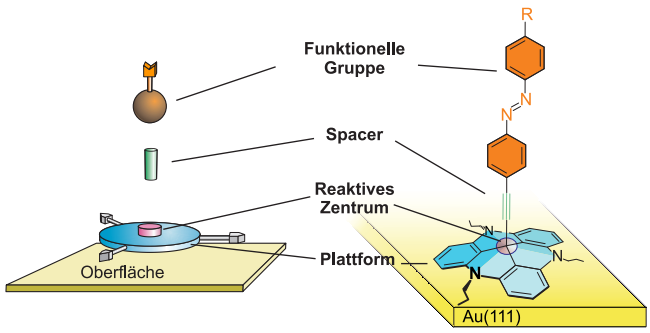
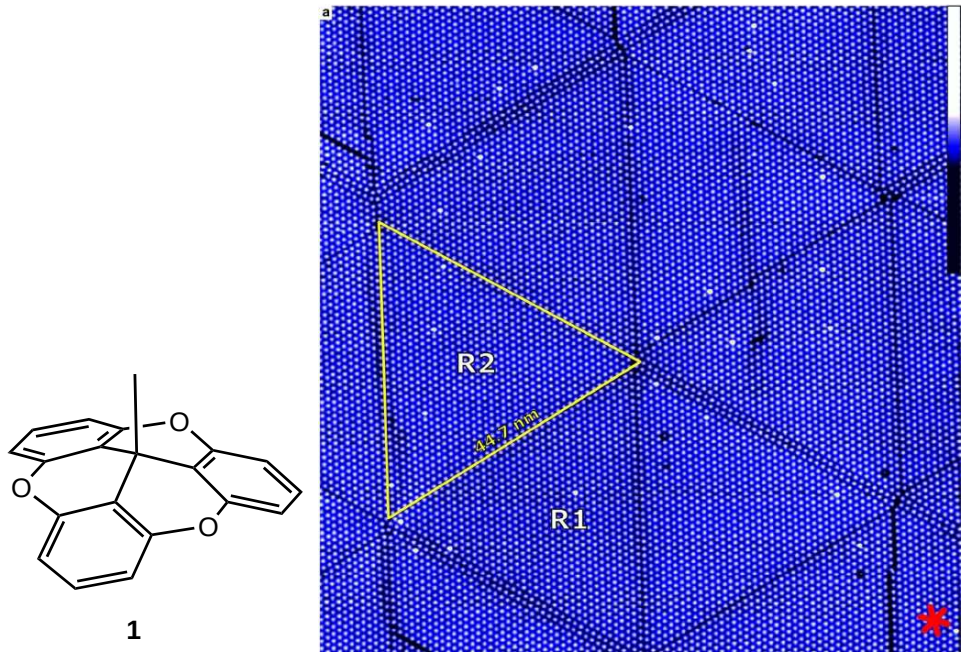


Abb. 1.5: Schematische Darstellung des Plattformkonzepts. Dieses besteht aus drei modularen Bestandteilen: der Plattform, dem Spacer und dem funktionellen Aufbau wahlweise mit Kopfgruppe.[41]

Die gewünschten funktionalen Moleküle werden an das reaktive Zentrum gebunden, wobei sich aus der planaren Struktur eine Trichterform bildet. Diese Trichterform kann ebenfalls gut an der Goldoberfläche adsorbieren und dort hoch geordnete, hexagonale SAMs ausbilden.

Die Plattformen können mit einer Vielzahl an funktionellen Gruppen versehen werden. Der Bereich geht von einer Methylgruppe über schaltbare Moleküle wie Diazocine und Imine bis hin zu ganzen Porphyrinsystemen.[90–93] Eine der besten präparierten Oberflächen ist in Abbildung 1.6 zu sehen.

Hierbei handelt es sich um eine STM-Aufnahme einer Monolage der Methyl-TOTA-Plattform **1**, die eine extrem große Domaine mit hexagonalen Mustern aufweist, die mehrere tausend Moleküle umfassen und fast keine Fehlordnung zeigen.



1

Abb. 1.6: STM-Aufnahme der Überstruktur einer präparierten Monolage der Methyl-TOTA-Plattform **1**. Es ist ein weitläufiges Honigwabenmuster zu erkennen.[26]

Bei einem Vergleich der Stabilität der Methyl-TOTA-Plattform **1** und der Methyl-TATA-Plattform zeigte das TOTA-Derivat **1** eine erheblich höhere Stabilität in Bezug auf die Sublimierbarkeit und lässt sich mit wenig synthetischem Aufwand herstellen, leicht kristallisieren und sublimieren.[94] Ausgehend davon deutet sich eine höhere Stabilität für funktionalisierte TOTA-Derivate an, wobei jedoch weniger verschiedene Derivaten in der Literatur bekannt sind. Besonders die Sublimierbarkeit, resultierend aus der geringeren Größe der Moleküle, erwies sich als großer Vorteil der funktionalisierten TOTA-Plattform. Neben der einfachen Möglichkeit der Aufreinigung führte diese Eigenschaft dazu, dass die Moleküle gut im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) auf eine Oberfläche sublimiert werden konnten. Dadurch war es möglich, die Moleküle gezielt und fein dosiert auf der Oberfläche zu präparieren. Mit diesen Voraussetzungen wurden STM-Messungen bei einer Temperatur von 4 K und UHV-Bedingungen erhalten, die sehr genau waren und tiefe Einblicke in die Oberflächenchemie und -physik lieferten, wie in Abbildung 1.6 zu sehen ist. Die erhaltenen STM-Bilder zeigen Moleküle mit fast atomarer Auflösung, wodurch kleinste Veränderungen, Bewegungen oder Reaktionen auf äußere Stimuli detektiert werden konnten.

1.4.3 Anwendung des Plattformkonzepts

Zur orthogonalen Funktionalisierung der TATA-Plattformen wurden am häufigsten Azobenzole verwendet, da sie eine starre Geometrie und interessante photochemische Eigenschaften besitzen. Bisher wurde eine ganze Reihe verschiedener Derivate hergestellt und untersucht. Viele zeigen jedoch auf Gold eine verkürzte Halbwertszeit, was auf einen Einfluss der Goldoberfläche zurückzuführen ist. Unsubstituierte Azobenzole, die direkt auf Gold präpariert wurden, zeigten keine nachweisbare Schaltung.[95] Ein ähnlicher Effekt tritt bei Azobenzolen auf Plattformmolekülen auf, die ebenfalls eine starke elektronische Kopplung zur Oberfläche aufweisen. Durch den Einfluss des Goldes bis in die Azobenzoleinheit ist die thermische Rückisomerisierung deutlich beschleunigt. Diese Kopplung kann durch die Verwendung einer Käfigbicycluseinheit als Isolator zwischen der Schalteinheit und der Plattform unterbrochen werden.[96]

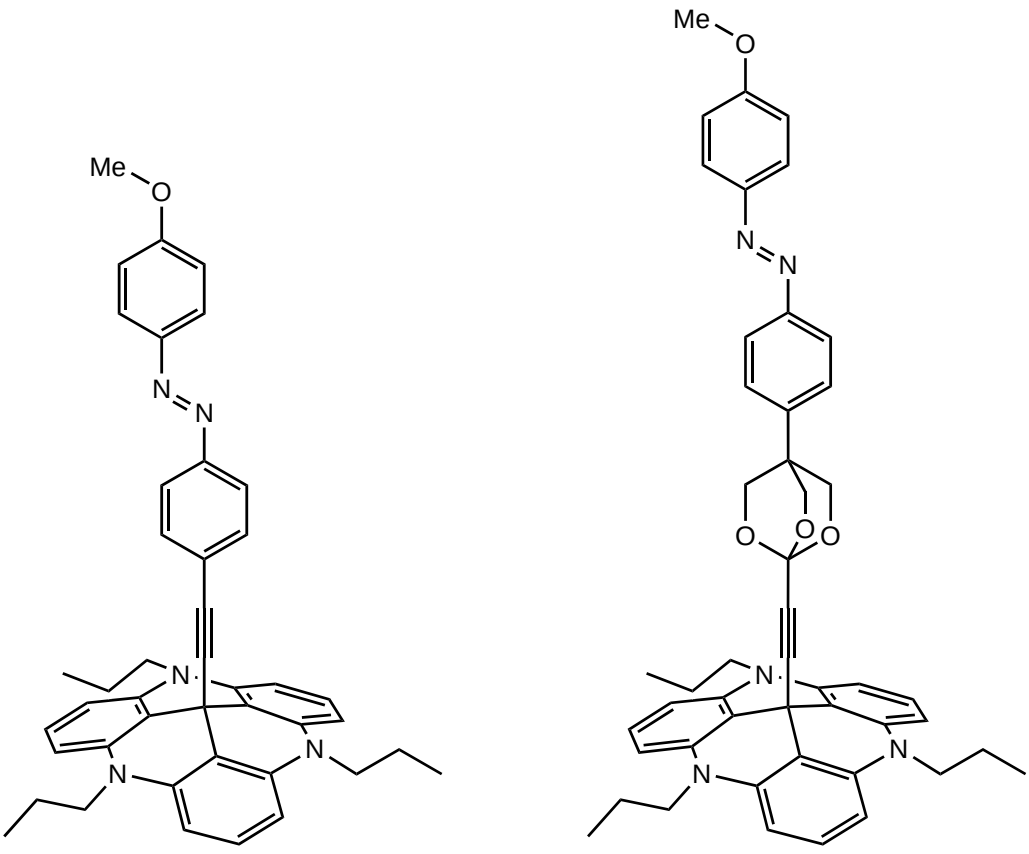


Abb. 1.7: Die beiden in der Abbildung dargestellten Verbindungen entsprechen einem auf Goldoberflächen konjugiertem **2** und einem isoliertem Molekül **3**. Durch die Verwendung des Käfigbausteins ist die Konjugation bis in die Oberfläche unterbrochen und die Azobenzoleinheit weist eine deutlich verlängerte Halbwertszeit auf.[96]

Auf diesem Weg konnte eine Schaltung der Azobenzole auf Oberflächen realisiert und mittels STM untersuchen werden.[97] Es ergaben sich ähnliche Halbwertszeiten auf der Goldoberfläche wie in Lösung.[96] Neben der STM-Untersuchung auf molekularer Ebene konnten Azobenzole auf TATA-Plattformen mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Hierbei wurde eine 10 nm Goldschicht auf Quarz verwendet. So wurde auch auf diesem Weg eine Halbwertszeit auf Quarz erhalten, die sehr ähnlich der in Lösung war. Das spricht für eine gute Vergleichbarkeit der Lösung mit den Monolagen. Das Plattformkonzept bietet sehr gute Voraussetzungen, um Azobenzole auf Oberflächen zu untersuchen. Selbst bei einer dichten Packung der Plattformen auf der Oberfläche ist der benötigte laterale Platz gewährt, um erfolgreich und reversibel die *trans* - *cis*-Schaltung des Azobenzols durchzuführen und ähnliche kinetische Eigenschaften wie in Lösung zu zeigen.[33]

Anhand dieser Konzepte und Funktionalitäten können durch eine Modifikation der Oberflächen vollkommen neue Eigenschaften erreicht werden. Diese reichen von einer Veränderung der Lipophilie über eine modifizierbare Adsorptionsstärke bis hin zu Molekülen, die einen molekularen Transport möglich machen. Diese Eigenschaften können bei einzelnen Molekülen in Lösung bestimmt werden und dann nach Präparation dieser Moleküle auf Oberflächen dort ebenfalls nachgewiesen werden. Jedoch zeigt sich an dem Beispiel der Azobenzole, dass auch die Oberfläche einen Einfluss auf die Moleküle hat.[96] So ist die Rückisomerisierung deutlich schneller auf Oberflächen in Abhängigkeit von der Dicke des Materials und der Stärke der elektronischen Kopplung zur Oberfläche als in Lösung. Demnach wird nicht nur die Oberfläche durch die Eigenschaften der physi- und chemisorbierten Moleküle definiert, sondern ebenfalls die Eigenschaften der Moleküle durch die Oberfläche beeinflusst. Daraus ergeben sich neue Herausforderungen für die Modifikation von Oberflächen, die andererseits auch neue Anwendungsmöglichkeiten erschließen. Durch eine schnelle Rückisomerisierung ist eine schnelle, erneute Schaltung möglich. Das erhöht die Taktung und damit die Effizienz deutlich.

Kapitel 2

2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, das Plattformkonzept durch die Entwicklung funktioneller, modifizierter Oberflächen zu erweitern. Der erste Teil der Arbeit sollte sich mit der Anwendung des Konzepts zur Katalyse auf Oberflächen befassen. Die Synthese eines Cobalt-Porphyrins wie in Abbildung 2.1 stand dabei zunächst im Vordergrund. Dieses sollte anschließend von der Arbeitsgruppe SLABON am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen auf die katalytische Aktivität hin untersucht werden.

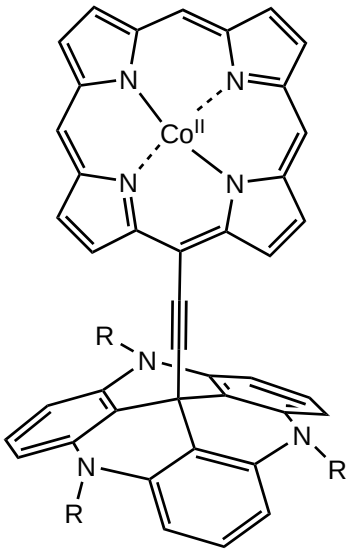


Abb. 2.1: Schema eines Cobalt-Porphyrins auf einer TATA-Plattform. Das koordinierte Cobaltatom soll als Katalysator auf Oberflächen fungieren.

Im zweiten Teil sollte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe BERNDT am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel ein Molekül untersucht werden, das auf Goldoberflächen gerichtet rotiert werden konnte. Als Vergleich lagen die Rotationsergebnisse der Ethyl-TOTA-Plattform **4** (Abbildung 2.2 links) vor. Diese Rotation ist schematisch in Abbildung 2.2 (Mitte) dargestellt. Dabei findet keine Rotation der Plattform statt, nur die funktionelle Gruppe rotiert. Dieser Vorgang sollte unter Zuhilfenahme von Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen

verstanden und weiterentwickelt werden. Das Ziel war eine Rotation, die gezielt in eine Richtung verläuft, ohne dass die STM-Spitze neu platziert werden muss, indem eine asymmetrische Rotationsenergiehyperfläche durchlaufen wird (Abbildung 2.2 rechts).

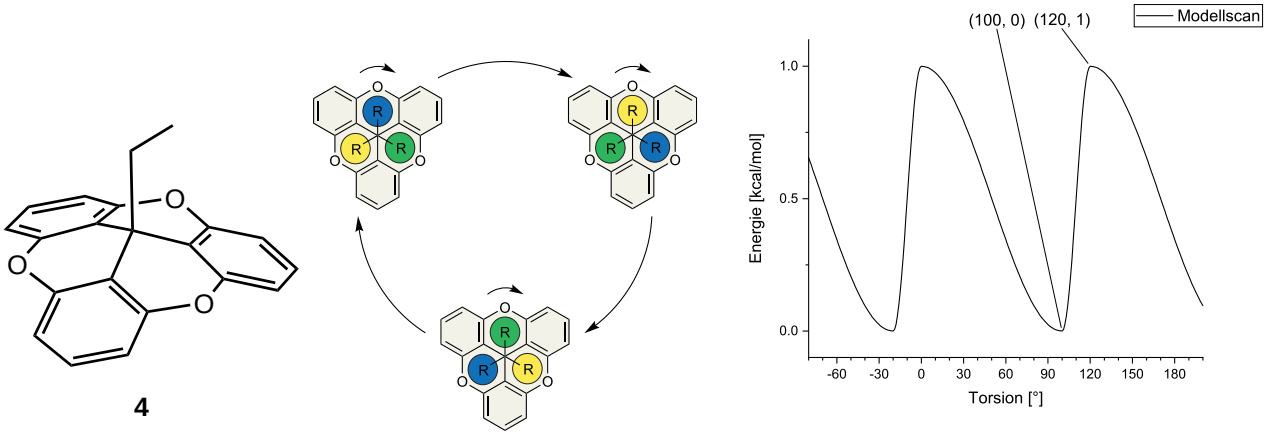


Abb. 2.2: Links ist die Ethyl-TOTA-Plattform **4** dargestellt. Dessen Alkylgruppe führt eine symmetrische Rotation auf Oberflächen aus. In der Mitte ist das Prinzip des Elektromotors auf Basis des Plattformkonzepts und rechts ein idealisierter, asymmetrischer Rotationsscan dargestellt.

Im dritten Teil sollten zur Weiterentwicklung des Plattformkonzepts neue Arten der Funktionalisierung untersucht werden. Durch eine Bindung zwischen einem zentralen Boratom und einer Lewis-Base sollte eine Verknüpfung der funktionellen Gruppe zur Plattform erreicht werden, wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Dadurch sollten neuartige Verbindungen synthetisiert werden, die auf dem etablierten Weg nicht zugänglich sind. Neben dem Konzept sollten erste Untersuchungen mit möglichen funktionellen Gruppen durchgeführt werden, um eine Präparation im STM von der Arbeitsgruppe BERNDT vorzubereiten.

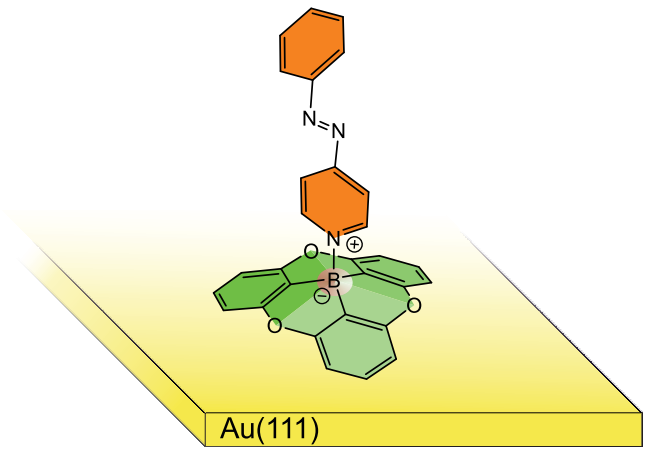


Abb. 2.3: Schema einer azopyridinfunktionaliserten 4,8,12-Trioxa-12c-bortriangulenium (TOBTA). Hierbei soll eine koordinative Bindung zwischen der Lewis-Säure (Plattform) und der Lewis-Base (Pyridinderivat) aufgebaut werden.

Im vierten Teil der Arbeit sollte das Plattformkonzept durch die Verwendung einer neuartigen kovalenten Verknüpfung der Plattform zur Oberfläche weiterentwickelt werden. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Ziel war es, eine modifizierte Oberfläche zu erhalten und daran in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe MAGNUSSEN am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel optische Untersuchungen durchzuführen und die Oberflächenbelegung genauer zu charakterisieren.

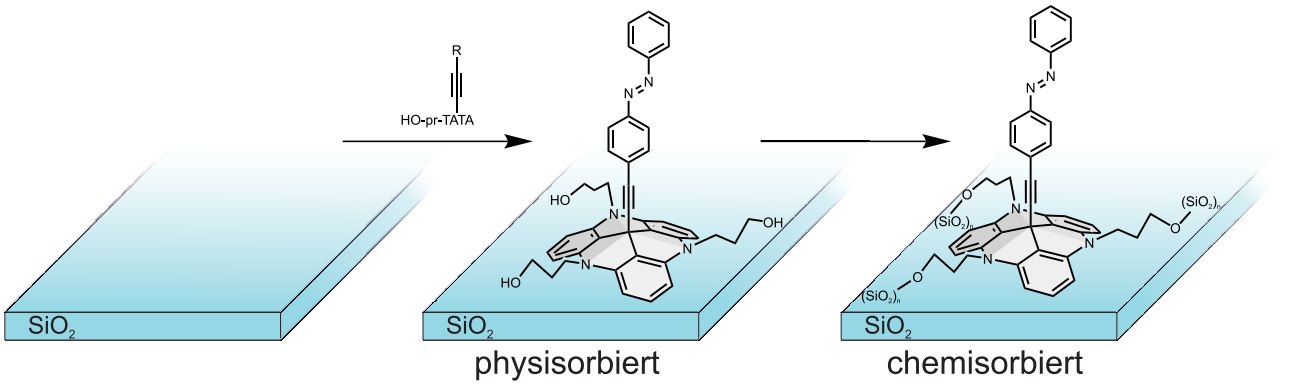


Abb. 2.4: Schema der Modifikation einer Quarzoberfläche. Das Ziel ist die Chemisorption einer funktionalisierten TATA-Plattform auf der Quarzoberfläche, indem das Molekül im letzten Schritt auf der Oberfläche fixiert wird. Der Rest (R) entspricht einem Azobenzol.

Kapitel 3

3 Hauptteil

Im Feld der Oberflächenforschung wurden unterschiedlichste Konzepte und Ideen zur Modifikation entwickelt.[36–38] In dieser Arbeit wird sich jedoch ausschließlich auf das von HERGES *et al.* entwickelte Plattformkonzept konzentriert. Es bietet einige sehr wichtige Vorteile, die für die Funktionsweise der gewählten funktionellen Gruppen und angestrebten Anwendungen essentiell sind.[29,98]

Der erste Abschnitt gibt einen Überblick über die Synthese verschiedener Plattformen und stellt die Grundlage dieses Themas dar (Abschnitt 3.1). Daran anknüpfend wird in Abschnitt 3.2 die Darstellung einer Cobalt-Verbindung auf TATA zur Untersuchung von potentiellen photokatalytischen Eigenschaften und in Abschnitt 3.3 die Entwicklung eines molekularen Rotors auf TOTA-Basis vorgestellt.

Die Diskussion wird durch zwei Erweiterungen des Plattformkonzepts abgeschlossen. Die erste basierte auf einer Funktionalisierung neuartiger Bor-basierter TOTA-Plattformen (Abschnitt 3.4) und die zweite auf eine Chemisorption von TATA-Plattformen auf Quarzoberflächen (Abschnitt 3.5).

3.1 Synthese der Plattformen

Die Grundlage dieser Arbeit und Ausgangspunkt aller folgenden Projekte bildete die Darstellung verschiedener Plattformen, die sich in ihren Seitenketten unterscheiden. Die Octyl- **6** und die Propyl-TATA-Plattform **7** gehören zu den meistgenutzten Plattformen, da sie gut herstellbar sind und auf Goldoberflächen zwei unterschiedliche Überstrukturen mit zwei unterschiedlichen Abständen zwischen den Plattformzentren zeigen. Zudem ist das Sauerstoffderivat **8** ebenfalls von Interesse, da es aufgrund fehlender Seitenketten sehr kurze Abstände zwischen den Zentren aufweist. Die Plattformen werden im entscheidenden Schritt aus dem Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**5**) hergestellt. Alle drei erwähnten Plattformen **6**, **7** und **8** sowie deren Synthesen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

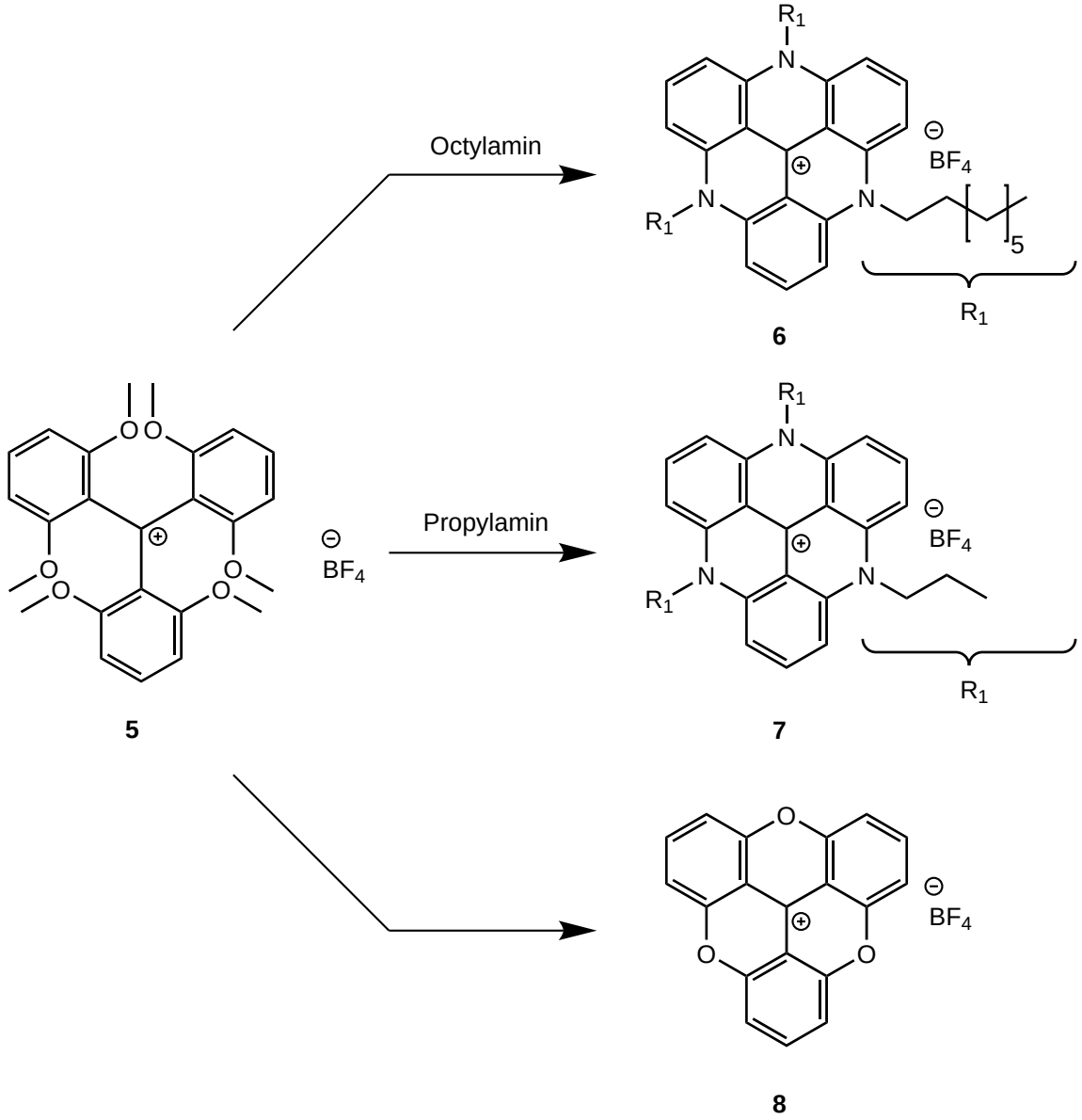


Abb. 3.1: Der Schlüsselschritt bei der Herstellung von TATA- und TOTA-Plattformen war die Umsetzung mit Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**5**). Hierbei wurde durch eine Reaktion bei hohen Temperaturen (ca. 200 °C) entweder die Etherbrücke dreimal geschlossen oder das hinzugegebene Amin dreimal integriert.

3.1.1 Synthese von Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (5)

Für die vorgestellten Synthesen wurde vorerst das Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**5**) nach MARTIN und SMITH hergestellt. Die Synthese der Plattformvorstufe **5** erfolgte in

zwei aufeinander folgenden Schritten. In Abbildung 3.2 ist der erste und in Abbildung 3.3 der zweite Teilschritt dargestellt. Im ersten Schritt fand eine Lithiierung des 1,3-Dimethoxybenzols (**9**) gefolgt von einer dreifachen Substitution der lithiierten Verbindung an Diphenylcarbonat (**10**) statt.[99]

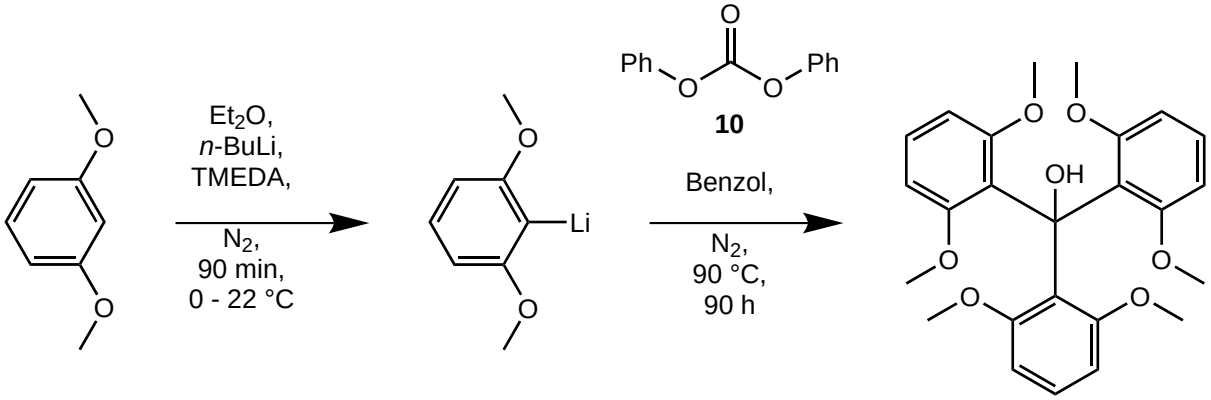


Abb. 3.2: Synthese des Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanols (**11**) ausgehend von Dimethoxybenzol (**9**) und Diphenylcarbonat (**10**).

Im Anschluss wurde eine Dehydroxylierung mit Tetrafluorborsäure durchgeführt und das Kation mit Tetrafluorborat als Gegenion mit einer Ausbeute von 95 % erhalten (Abbildung 3.3).[99]

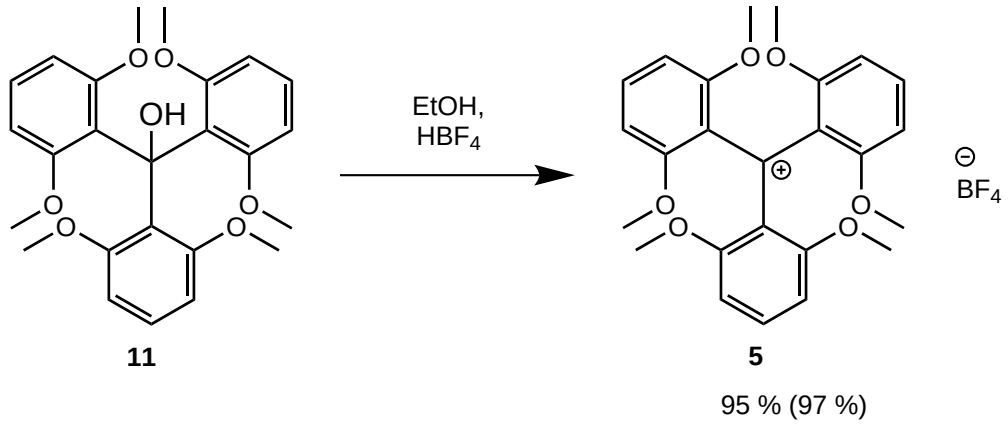


Abb. 3.3: Synthese des Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborats (**5**) ausgehend von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (**11**).

Diese Synthesen wurden in einer Vielzahl von Publikationen und vorangegangenen Arbeiten eingehend untersucht und optimiert, sodass diese in guten und reproduzierbaren Ausbeuten durchführbar waren.[41,98,100–102] Daher handelt es sich beim Tetrafluorboratsalz **5** um eine ideale Ausgangssubstanz für vielfältige Plattformsynthesen.

3.1.2 Synthese der Plattformen

Die Octyl- **6** und Propyl-Plattform **7** wurden nach der Vorschrift von LAURSEN und KREBS, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, durch eine nukleophile Aromatensubstitution mit den jeweiligen primären Aminen, Octylamin und Propylamin, erhalten.[103]

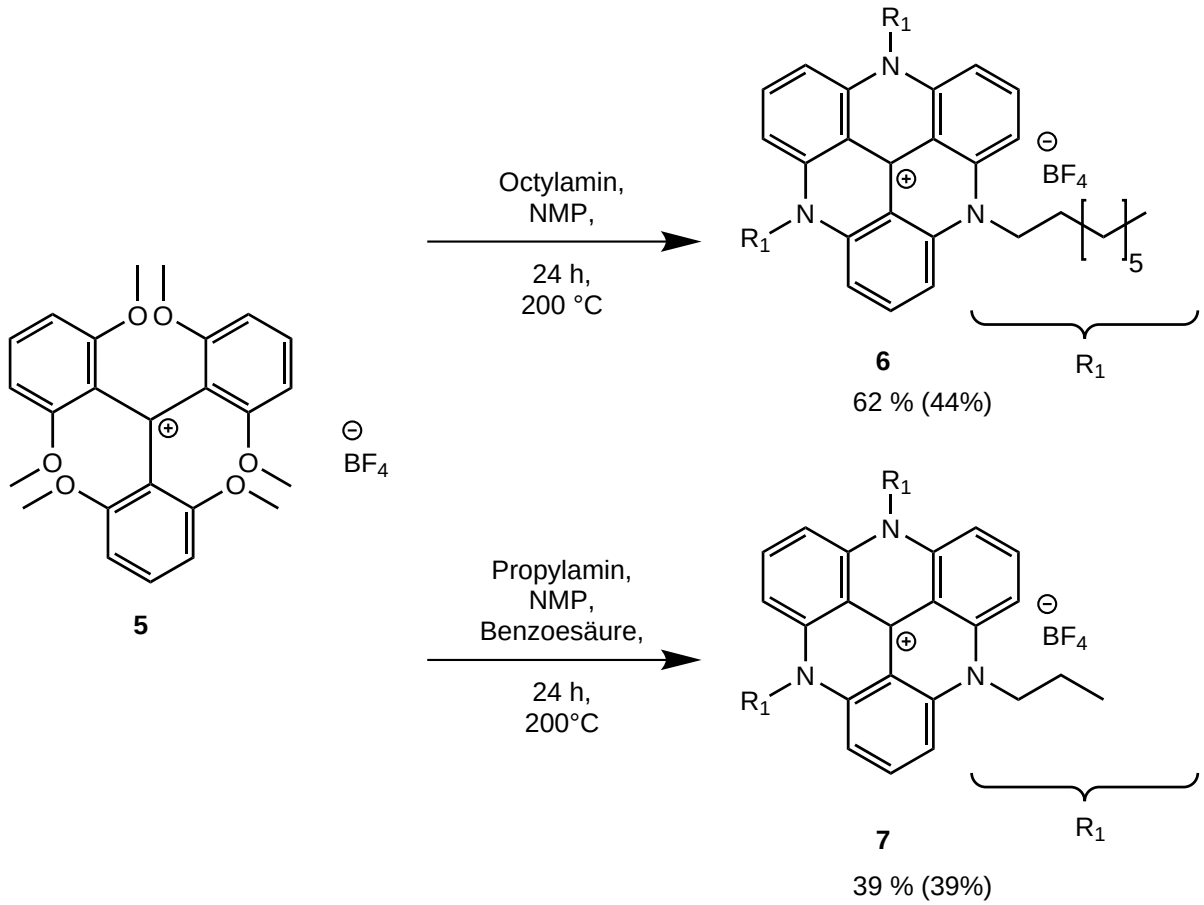
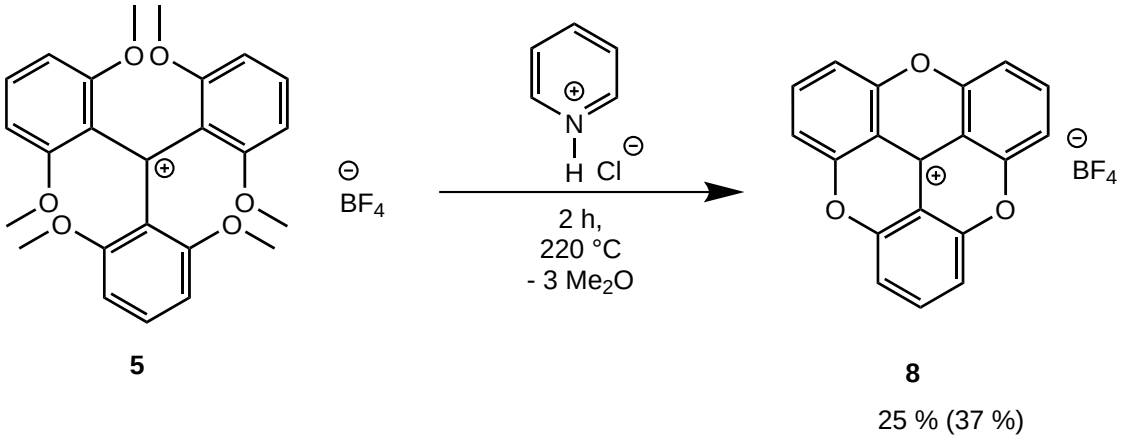


Abb. 3.4: Synthese der Octyl- **6** und Propyl-TATA-Plattform **7** ausgehend von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborats (**5**) durch Umsetzung mit den jeweiligen primären Aminen.

Zusätzlich wurde dem Propylamin Benzoesäure beigefügt, um eine höhere Siedetemperatur zu erreichen, denn nur bei ausreichend hohen Temperaturen konnte der dritte Ringschluss stattfinden. Auf diesem Weg wurden die farbigen Plattformen **6** und **7** als stabile Kationen in Ausbeuten von 62 % und 39 % erhalten. Diese bildeten die Basis für weitere Funktionalisierungen, auf die im weiteren Verlauf näher eingegangen wird. Ähnlich der TATA-Plattformen war es auch möglich, sauerstoffverbrückte statt stickstoffverbrückte Plattformen herzustellen. Die Synthese der TOTA-Plattform verlief analog zu den der TATA-Plattformen, jedoch ohne Verwendung der jeweiligen Amine, indem die

Ausgangssubstanz **5** nach MARTIN und SMITH bei 220 °C mit Pyridinhydrochlorid umgesetzt wurde (Abbildung 3.5).[99]



5 **8**

25 % (37 %)

Abb. 3.5: Die TOTA-Plattform **8** wurde wie die TATA-Plattformen **6** und **7** ausgehend von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**5**) hergestellt, jedoch ohne Zugabe eines primären Amins.

Zum Erreichen dieser hohen Temperaturen wurde Pyridiniumhydrochlorid als Lösungsmittel und saurer Katalysator verwendet. Hierbei wurde das gelbe Kation mit Tetrafluorborat als Anion in Ausbeuten von 25 % erhalten. Diese Ausbeute war mit der unvollständigen Fällung des Produkts **8** zu erklären, da in kleinen Ansätzen gearbeitet wurde. Ein größerer Ansatz lieferte teils vergleichbare Ausbeuten, die jedoch sehr schlecht reproduzierbar waren. Andere Isolierungsverfahren lieferten geringfügig höhere Ausbeuten. Die Durchführung des Verfahrens sowie die Aufreinigung der Rohprodukte war dabei aber aufwändiger, da hier unter anderem zeitintensiv eine wässrige Lösung getrocknet werden musste. Weiterhin zeigte sich, dass in Anwesenheit von Wasser eine Umsetzung zum Hydroxylderivat **19** an der 12c-Position einsetzte, was einen Verlust an Ausbeute mit sich führte und durch einen Rückgang der gelben Farbe beobachtbar war. Diese Tendenz der Reaktion zum Hydroxylderivat **19** führt zu einer blockierten reaktiven 12c-Position, woraus sich Einschränkungen bei der weiteren Umsetzung im Vergleich zur TATA-Plattform ergeben. Die TATA-Plattform kann mit vielfältigen Funktionalitäten umgesetzt werden, die durch die Anfälligkeit für Wasser teils nicht mehr zugängig sind.

Ausgehend von den dargestellten Basisplattformen **6**, **7** und **8** konnten neue Systeme entwickelt und synthetisiert werden.

3.2 Cobalt-Porphyrine auf TATA

Durch Präparation von Plattformmolekülen auf Gold werden Substrate mit weitestgehend vollständig bedeckter Oberfläche erhalten.[27,41,89] Das ist besonders bei katalytisch aktiven Teilchen von hohem Interesse, da somit nur geringe Mengen Katalysator verwendet werden müssen. In vielen Beispielen wird dieses Verfahren bereits angewandt und es werden dünne Schichten des Katalysators auf ein Trägermaterial aufgebracht.[104]

Die Arbeitsgruppe SLABON am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen erforscht unter anderem photokatalytische Systeme. Dabei wird die lichtkatalysierte Wasserspaltung untersucht, die Wasserstoff liefert, der als zukünftiger grüner Energieträger anstelle von fossilen Brennstoffen Anwendung finden könnte. Hierfür wurden verschiedene Elektroden unterschiedlich beschichtet, um auf diesem Weg die Effizienz zu erhöhen. Durch lichtsammelnde Moleküle könnte die Energie der Wasserspaltung zur Verfügung gestellt werden. Als Vorbild gilt der Lichtsammelkomplex aus der Natur, der an der Photosynthese beteiligt ist.[105] Er besitzt beispielsweise Porphyrinsysteme, die die Lichtenergie absorbieren und sie dem Photosystem zur Verfügung stellen.[106] Um solchen Systemen nahe zu kommen, sollen in technischen Prozessen zur Wasserspaltung Porphyrine auf der Oberfläche verwendet werden.

In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe SLABON sollte dieser Ansatz der Photokatalyse mit dem Plattformkonzept kombiniert werden und somit die Katalyseeigenschaften von funktionalisierten TATA-Plattformen untersucht werden.

Als Photokatalysator wurde ein Cobalt-Porphyrin gewählt, da gezeigt wurde, dass es in Porphyrinumgebung photokatalytisch Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff spalten kann.[107–111] Für diese Anwendung wurde das Cobalt(II)porphyrin **18** gewählt, welches eine Anbindungsmöglichkeit an eine TATA-Plattform bieten sollte. Hierfür wurde das 5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**16**) hergestellt und mit Cobaltacetat metalliert. Die Octyl-TATA-Plattform **6** wurde als Plattform verwendet, die aufgrund der langen Seitenketten große Abstände zwischen den Plattformzentren bot und nach einer Methode von KUBITSCHKE *et al.* an das Acetylen des Porphyrins gebunden werden konnte.[98]

3.2.1 Synthese eines Cobaltporphyrins auf Octyl-TATA 18

Zur Synthese von unsymmetrisch *meta*-substituierten Porphyrinen mit drei identischen Substituenten (A_3B) existieren verschiedene Wege.[112,113] Hierbei hat sich gezeigt, dass der Weg wie in Abbildung 3.6 über das Dipyrromethan **14** ausgehend von dem kostengünstigen Benzaldehyd (**12**) weniger aufwändig war und gute Ausbeute lieferte. Das Dipyrromethan **14** wurde dann, wie in Abbildung 3.6 gezeigt, mit zwei verschiedenen Aldehyden, dem Benzaldehyd (**12**) und dem Trimethylsilylpropinal (**15**), zum unsymmetrischen Porphyrin **16** umgesetzt, um es dann im Folgeschritt zu metallieren.[90,114]

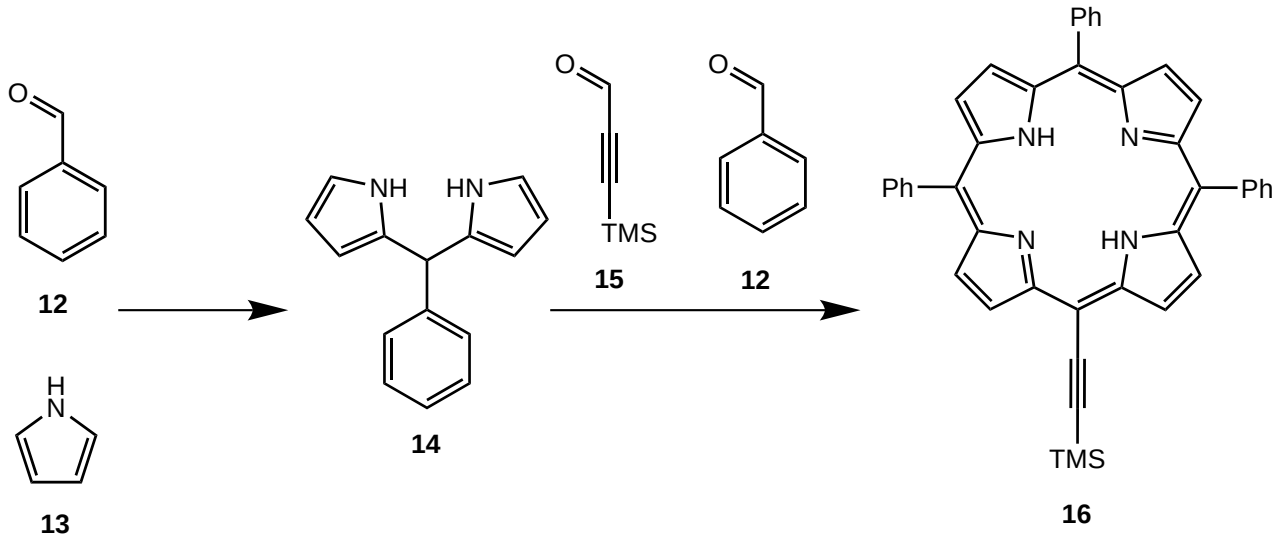


Abb. 3.6: Syntheseübersicht zur Herstellung des benötigten Porphyringrundgerüsts **16** ausgehend von Benzaldehyd (**12**), Trimethylsilylpropinal (**15**) und Pyridin (**13**) in zwei Schritten.

Das Phenyldipyrromethan (**14**) wurde aus Benzaldehyd (**12**) und Pyrrol (**13**) im Überschuss, unter Verwendung von Trifluoressigsäure (TFA) als Katalysator, nach LINDSEY *et al.* hergestellt (Abbildung 3.7).[112]

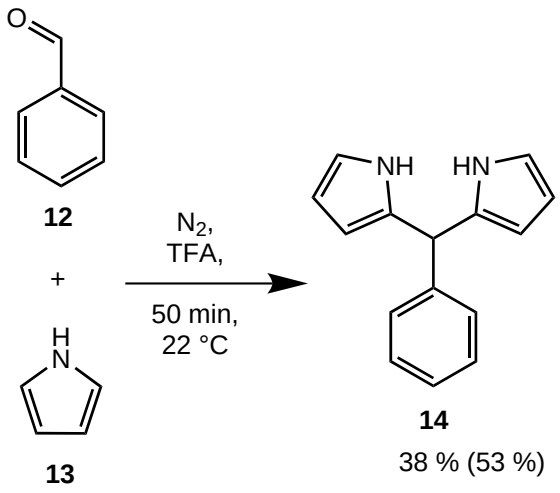


Abb. 3.7: Synthese des Dipyrromethans **14** ausgehend von Pyrrol (**13**) und Benzaldehyd (**12**).

Die Aufreinigung des Dipyrromethans **14** nach vollständigem Entfernen des Pyrrols (**13**) erfolgte mittels Feststoffdestillation in einer Ausbeute von 38 %. Auf diesem Wege konnten bis zu mehrere Gramm des Dipyrromethans **14** mit geringem synthetischen Aufwand erhalten werden. Diese Mengen wurden in der darauffolgenden Synthese benötigt, da einfach substituierte Porphyrine aufgrund einer statistischen Umsetzung verringerte Ausbeuten liefern.

Das gewünschte Porphyrin wurde nach einer Vorschrift von OTTE *et al.* durch Umsetzung mit Benzaldehyd (**12**), 3-Trimethylsilylpropinal (**15**) und Trifluorboretherat als Katalysator in einer Ausbeute von 10 % erhalten (Vergleich Abbildung 3.8).[90]

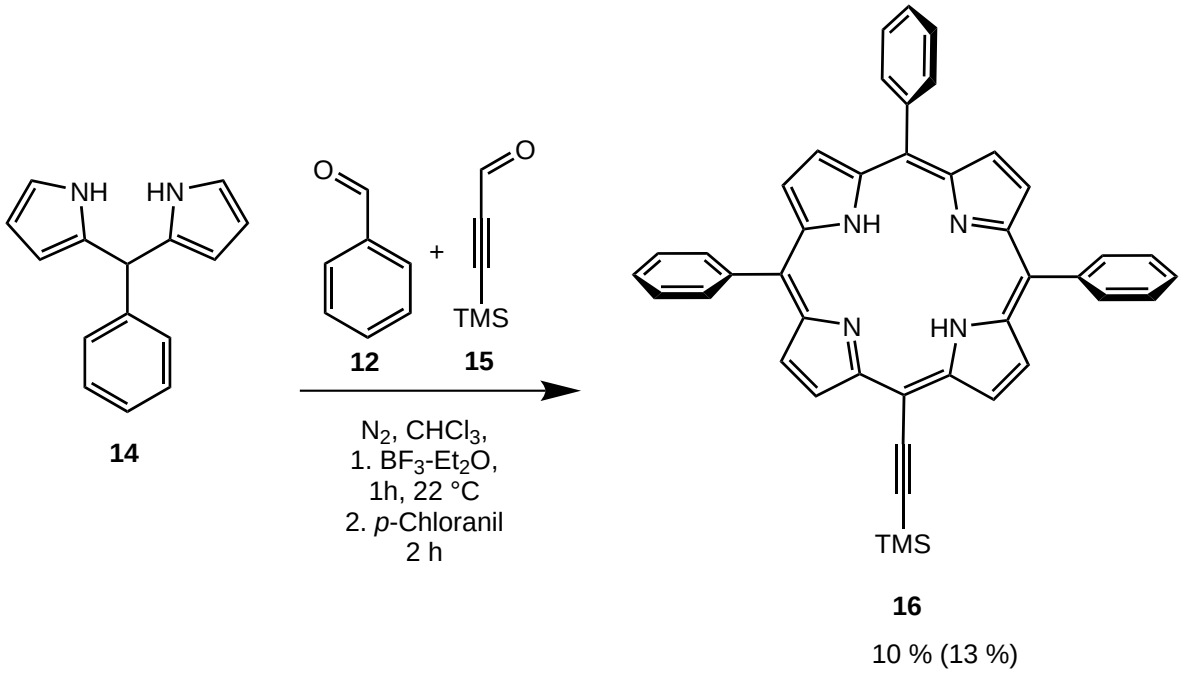


Abb. 3.8: Synthese des Porphyrins **16** ausgehend vom Phenyldipyrromethan (**14**), Benzaldehyd (**12**) und Trimethylsilylpropinal (**15**) durch Umsetzung mit Trifluorboretherat als Katalysator.

Nach aufwändiger säulenchromatographischer Aufreinigung des Rohproduktes konnte das Produkt **16** in einer Ausbeute von 10 % erhalten werden. Die Nebenprodukte wie das symmetrische Tetraphenylporphyrin oder andere Substitionsmuster, aber auch Oligomere und größere Makrozyklen verringern die Ausbeute. Im nächsten Schritt erfolgte die Metallierung des erhaltenen Porphyrins **16** mittels Cobaltacetat (Abbildung 3.9) angelehnt an die Vorschrift von KADISH *et al.*.[115]

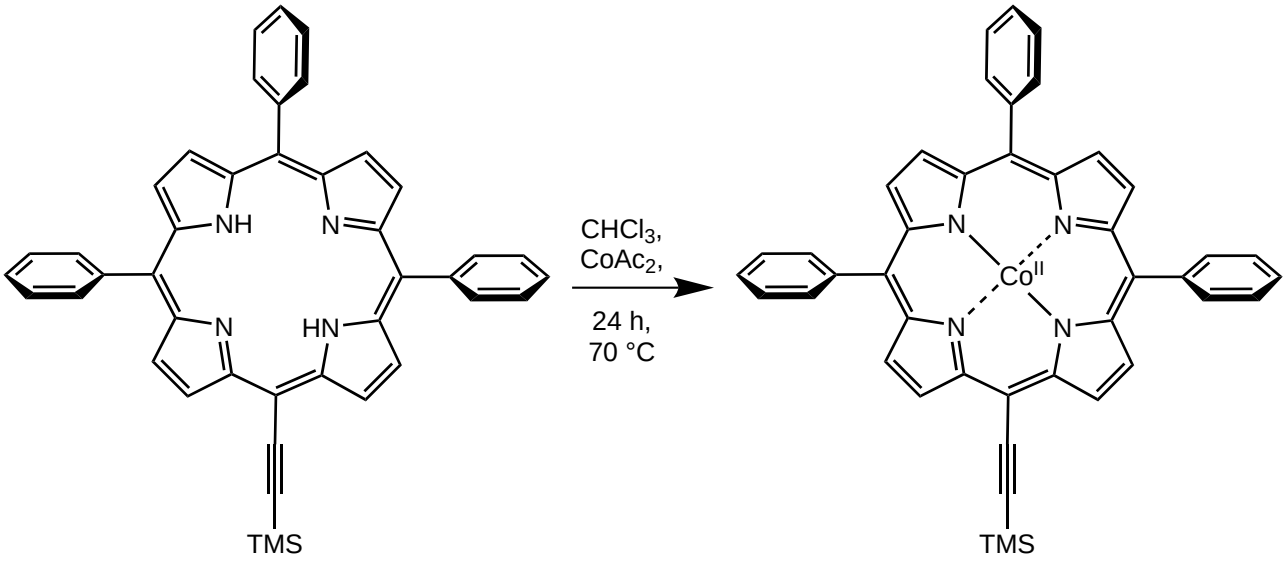
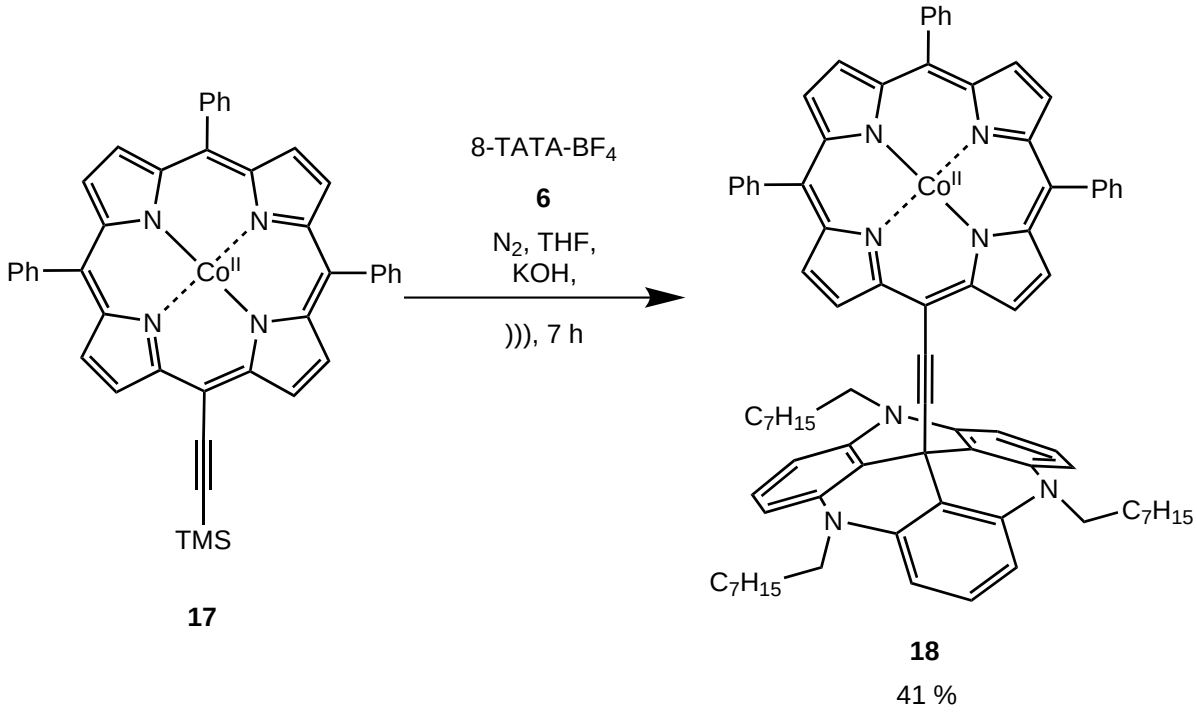


Abb. 3.9: Synthese des Cobalt-Porphyrins **17** durch Metallierung des Porphyrins **16** mit Cobaltacetat.

Die Metallierung verlief quantitativ und konnte mittels Chromatographie isoliert werden. Die Charakterisierung erwies sich jedoch als schwierig, da quantitative und gut aufgelöste NMR-Spektren aufgrund des paramagnetischen Cobalts nicht erhalten werden konnten. Die Dünnschichtchromatographie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie zeigten jedoch die erfolgreiche Synthese des metallierten Porphyrins **17**, welches anschließend für die Funktionalisierung der Plattform zur Verfügung stand.

Das Porphyrin **17** wurde nach einer Vorschrift von KUBITSCHKE *et al.* für andere funktionalisierte Plattformen mit Kaliumhydroxid in Tetrahydrofuran (THF) unter Ultraschalleinwirkung mit der Octyl-TATA **6** umgesetzt (Abbildung 3.10).[98]



17

18

41 %

Abb. 3.10: Synthese von Cobalt-Porphyrin-Octyl-TATA **18** durch Umsetzung des Porphyrins **17** mit Kaliumhydroxid in THF und anschließend mit der Octyl-TATA **6**.

Es konnte mittels Dünnschichtchromatographie das Produkt **18** neben den Nebenprodukten gut separiert identifiziert werden. Die Säulenchromatographie hingegen zeigte eine schlechte Trennung des Produkts **18** von dem übrigen entschützten Porphyrin ohne Plattform. Nach einer Vielzahl säulenchromatographischer Aufreinigungsschritte konnte das Produkt **18** in einer Ausbeute von 41 % erhalten werden.

Das laut Dünnschichtchromatographie saubere Produkt **18** war jedoch ebenfalls wie das Colbaltporphyrin **17** paramagnetisch und folglich konnte die Reinheit mittels NMR-Spektroskopie nicht restlos bestätigt werden. Das Molekül **18** wurde jedoch durch Massenspektrometrie nachgewiesen und es konnte ebenfalls eine Elementaranalyse erhalten werden. Auf diesem Weg kann davon ausgegangen werden, dass das Cobaltporphyrin auf Octyl-TATA **18** erfolgreich erhalten wurde. Über vier Schritte ergab sich eine Gesamtausbeute von 2 %.

3.2.2 Ergebnisse

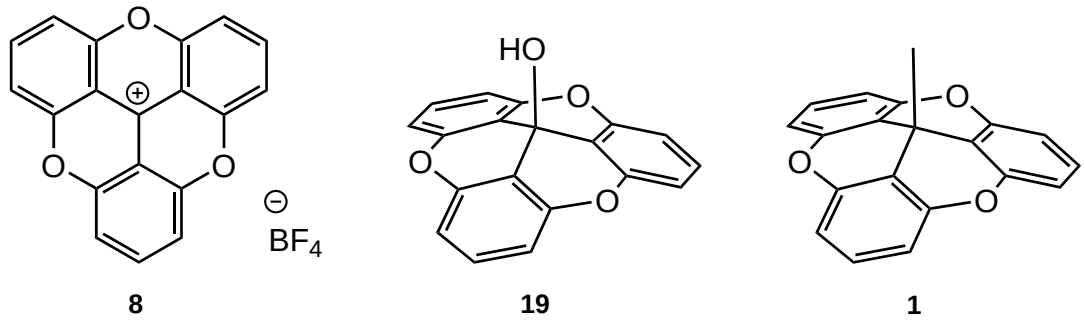
Die katalytische Testung von Verbindung **18** erfolgte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe SLABON am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen. Für diese Katalyseexperimente wurde das Cobaltporphyrin **18** auf eine mit Goldnanopartikeln präparierte Wolframoxid-Oberfläche aufgebracht.

Durch Belichtung erfolgte eine Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff katalysiert durch die Oberfläche. Anhand der gemessenen Stromstärke konnte die Umsetzung verfolgt werden. Jedoch wurden aus den Tests nicht die erhofften Ergebnisse erhalten, da sich die Photokatalyse jeweils im Vergleich zur vorbereiteten Oberfläche ohne Cobaltporphyrin **18** verschlechterte. Die Untersuchungen sind aktuell noch nicht abgeschlossen. Die Zwischenergebnisse sind aber im Anhang dargestellt (Abbildung 5.1).[105]

Zusammenfassend zeigte die Verbindung **18** keine verbesserte Photokatalyse. Weitere Untersuchungen des Cobaltporphyrins **18** im Hinblick auf andere Präparationsbedingungen und für den Einsatz in weiteren Katalyseprozessen können jedoch erfolgversprechendere Ergebnisse liefern und stellen die nächsten Schritte dar. Die Verwendung von metallierten Porphyrinen auf TATA-Plattformen im Allgemeinen bietet einen erfolgversprechenden Ansatz, katalytische Metallzentren auf Oberflächen für eine heterogene Katalyse zu verwenden, da sie ein einzelnes aktives Zentrum mit definiertem Abstand von der Oberfläche, aber immer noch potentieller Konjugation, für die Katalyse bereitstellen. Speziell aus Schaltexperimenten von Azobenzolen auf Oberflächen ließ sich schließen, dass die Eigenschaft des Materials von der Modifikation stark beeinflusst wird aber auch andersherum die Schaltung stark von der Nähe und Konjugation zur Oberfläche abhängt.[96] Diese Kombination kann mit der richtigen Präparation und Anwendung genutzt werden und sehr interessante Eigenschaften liefern.

3.3 Molekulare Rotation von TOTA-Molekülen auf Oberflächen

Funktionalisierte TOTA-Plattformen bieten gegenüber den TATA-Derivaten einige Vorteile bei der Verwendung, im Besonderen bei der Präparation auf Oberflächen. Jedoch ergeben sich ebenfalls auch Hindernisse bei der Synthese. So ist es nicht möglich, das TOTA-Kation **8** analog zu den Methoden des TATA-Kations zu funktionalisieren, da es zur bevorzugten Ausbildung der Hydroxy-TOTA-Plattform **19** durch Reaktion mit Wasser kommt. Daraus resultierend müssen aprotische Lösungsmittel und Reagenzien verwendet werden und unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet werden. Als Alternative bieten sich Lithium- und Grignardverbindungen, aber auch deprotonierte Moleküle für die Funktionalisierung der Plattform an. Die Methyl-TOTA-Plattform **1** beispielsweise kann ausgehend von Methyllithium hergestellt werden.[116,117] Drei der TOTA-Derivate (**1**, **8** und **19**) sind in der Abbildung 3.11 exemplarisch dargestellt.



8 **19** **1**

Abb. 3.11: Dargestellt sind drei TOTA-Plattformen: einerseits das TOTA-BF_4 **8** und zwei funktionalisierte TOTA-Plattformen, die Hydroxy-TOTA **19** und die Methyl-TOTA-Plattform **1**.

3.3.1 Beschreibung der molekularen Rotation

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe BERNDT am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel sollten TOTA-Plattformen hergestellt und funktionalisiert werden, die auf Oberflächen präparierbar waren und eine Bewegung oder Rotation des Aufbaus zeigten. Eine mögliche Rotation ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Rotation sollte oberhalb der Plattform durch die Bindung vom TOTA-Zentrum (12c-Position) zur Funktionalität stattfinden und konnte durch den hier befindlichen Torsionswinkel (im Weiteren Rotationstorsionswinkel genannt) beschrieben werden. Dieser Winkel ist in Abbildung 3.14 (rechts) in türkis hervorgehoben. Mittels DFT-Rechnungen wurden die Strukturen im Folgenden genauer betrachtet. Die Wahl der Funktiona-

le und Basissätze und die DFT-Rechnungen wurden teils in Kooperation mit RÖHRICHT durchgeführt.[118]

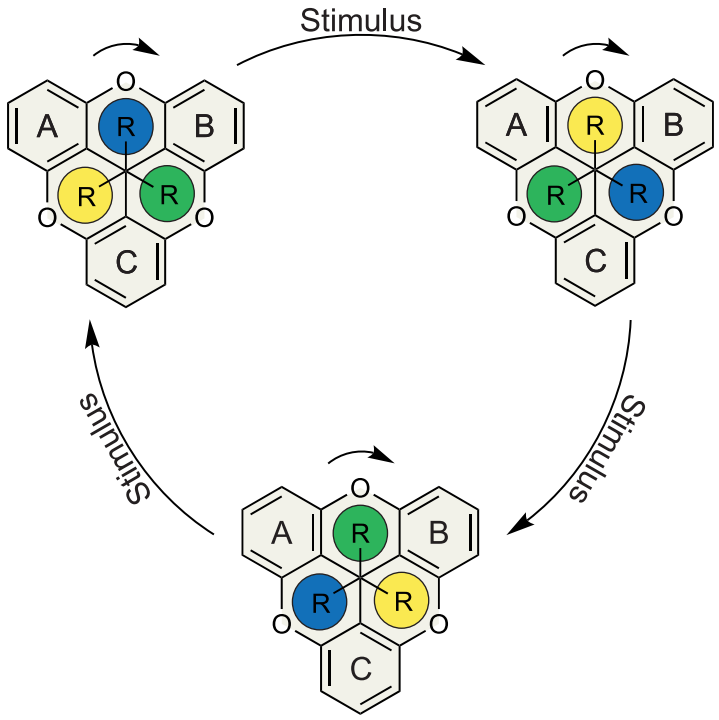


Abb. 3.12: Darstellung der gerichteten Rotation einer funktionalisierten TOTA-Plattform. Die Plattform ist dabei fixiert und rotiert nicht mit dem Rest mit, was durch die beschrifteten Aromaten (A, B und C) verdeutlicht ist. Als Stimulus zur Rotation kann ein entsprechendes Tunneln von Elektronen genutzt werden.

Beim Betrachten der mittels (PBE-D3/SVP)[119–123] in Gaussian[124] optimierten funktionalisierten TOTA-Verbindungen **4** konnte eine Ausrichtung des in der 12c-Position befindlichen Restes in Richtung eines der drei Sauerstoffatome beobachtet werden (Rotationstorsionswinkel von 60°)(Siehe 3.13). Diese stationären Positionen könnten an attraktiven Wechselwirkungen wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen in Richtung des Sauerstoffatoms oder an sterischen Einflüssen zwischen der 12c-Position der Plattform und dem jeweiligen weiteren Aufbau liegen. Durch diese drei Zustände konnte die symmetrische Struktur der TOTA-Plattformen die Grundlage für die theoretische Untersuchung der Rotation bilden, da die Zustände in quantenchemischen Rechnungen sowie auf Oberflächen bei STM-Messungen voneinander unterschieden werden können.

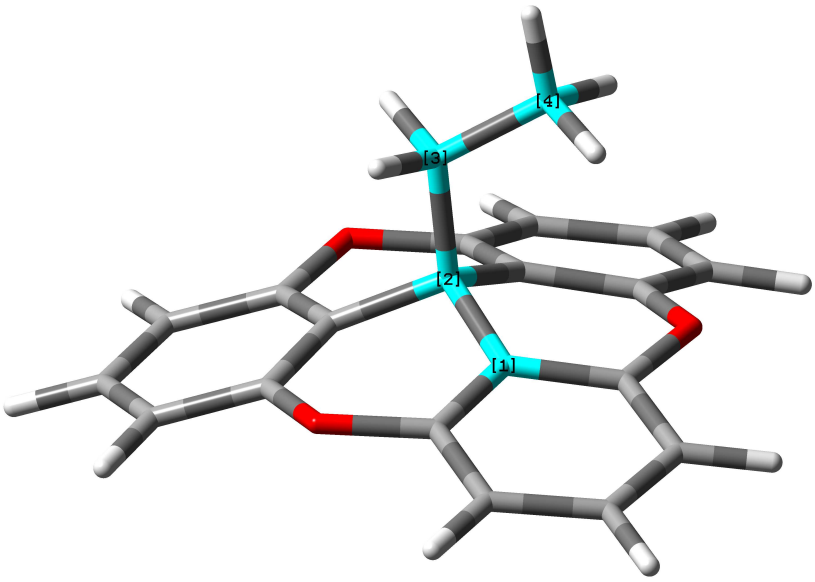


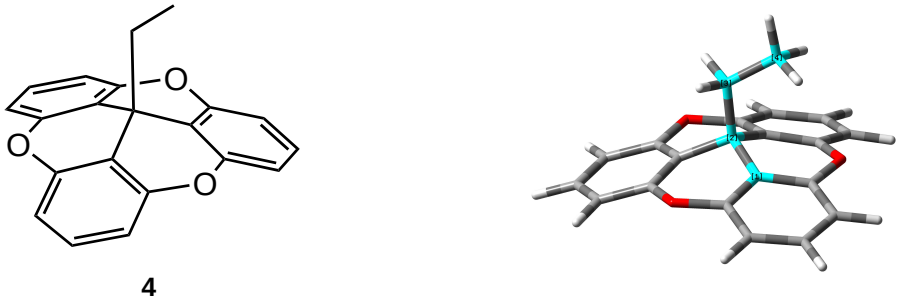
Abb. 3.13: Dargestellt ist die berechnete Struktur einer funktionalisierten TOTA-Plattform **4** mittels DFT-Rechnung (PBE-D3/SVP). Zu sehen ist, wie sich die Alkylkette über die Plattform ausdehnt und Wechselwirkungen eingehen könnte. (Die Einfärbungen in diesem Fall für die Ethyl-TOTA entsprechen: grau Kohlenstoff, weiß Wasserstoff, rot Sauerstoff. Zudem ist der Torsionswinkel der Plattform zur Funktionalität in türkis markiert und stellt den Rotationstorsionswinkel dar.)

Hier war in ekliptischer Konformation (Rotationstorsionswinkel von 0°) die sterische Abstoßung am größten. Somit besaß eine TOTA-Plattform auf Oberflächen immer drei mögliche Zustände, mit jeweils gleichen Auftrittswahrscheinlichkeiten. Es war möglich, mittels STM die Ausrichtung der Reste zu identifizieren. Ziel dieses Projekts war es, verschiedene Moleküle, die durch Einwirkung eines äußeren Stimulus zwischen diesen drei Zuständen wechseln können, zu untersuchen und Verbindungen zu entwickeln, die durch einen externen Impuls rotierten. Weiterhin war von Interesse, diese Rotation zusätzlich gerichtet durchführen zu können, sodass ein molekularer Motor auf der Oberfläche effektiver Arbeit verrichten kann.

3.3.2 Die Ethyl- 4 und Hydroxy-TOTA-Plattform 19 auf Goldoberflächen

In Experimenten von JASPER-TÖNNIES (Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) und ULRICH (Otto Diels-Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) wurden TOTA-basierte sublimierbare Systeme mittels STM untersucht.[91] Dabei wurden die bereits erwähnten drei Zustände identifiziert und es wurde festge-

stellt, dass zwischen diesen unterschieden und auch gewechselt werden konnte. Explizit handelte es sich hierbei um die von ULRICH hergestellte Ethyl-TOTA-Plattform **4**, die von JASPER-TÖNNIES auf Goldoberflächen vermessen wurde. Hierbei zeigte sich, dass die Protonen der CH_3-Gruppe essentiell für die Lokalisierung der Kette nahe eines Sauerstoffatoms sind. Ausgehend von DFT-Rechnungen (PBE-D3/SVP) wurden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der CH_3-Gruppe und den jeweiligen Sauerstoffatomen erwartet. In Abbildung 3.14 ist zu sehen, dass sich das Sauerstoffatom der Plattform und das Proton der Alkylkette in räumlicher Nähe befinden. Durch Anregung mit Tunnelelektronen war ein Wechsel zwischen den drei Positionen oberhalb der Sauerstoffatome möglich.[116,125] Hierbei rotiert der funktionelle Aufbau, der Rotor, und die Plattform, der Stator, ist unbeweglich an die Oberfläche gebunden. Durch die Fixierung der Plattform an die Oberfläche in Form einer Physisorption ist die Identifikation der verschiedenen Zustände bei der STM-Messung möglich. Dieses System kann als molekularer Motor angesehen werden, unter der Voraussetzung, dass eine gerichtete Bewegung erreicht wird.



4

Abb. 3.14: Schematische Darstellung und Struktur der Ethyl-TOTA-Plattform **4** mittels DFT-Rechnung (PBE-D3/SVP). Besonderes Augenmerk ist auf die Nähe zwischen dem Sauerstoffatom und dem Proton in 2-Position der Alkylkette zu richten. (Die Einfärbungen entsprechen: grau Kohlenstoff, weiß Wasserstoff, rot Sauerstoff. Zudem ist der Torsionswinkel der Plattform zur Funktionalität in türkis markiert und stellt den Rotationstorsionswinkel dar.)

Neben der Ethyl-TOTA-Plattform **4** wurden weitere Verbindungen auf rotierende Funktionalitäten hin untersucht. Bei einer Monolage, die aus der Hydroxy-TOTA-Plattform **19** auf einem Goldsubstrat erzeugt wurde, konnte eine Rotation nicht direkt an dem Molekül **19**, sondern nur an einer bisher unbekannten Spezies nachgewiesen werden, bei der es sich um ein Neben- oder Zersetzungsprodukt von **19** handeln kann. Jedoch konnte nicht identifiziert werden, um welches Molekül es sich handelte. Mittels STM konnten verschiedene Spezies identifiziert werden. Eine davon war die TOTA-Plattform im kationischen Zustand **8**. Hierbei handelt es sich um ein Zersetzungsprodukt bei der Präparation. Des Weiteren wurde eine ungeladene TOTA-Plattform identifiziert, die jedoch keine Rotation zeigte. Dabei sollte es sich um die intakt präparierte Hydroxy-TOTA-Plattform **19** handeln. Weitere Untersuchungen zur scheinbaren Höhe der Plattform bestätigten die Annahme. Darüber hinaus konnte eine dritte Spezies mit einem Anteil von 1 % identifiziert werden. Bei dieser Spezies handelte es sich ver-

mutlich um ein in der Synthese entstandenes Nebenprodukt, welches nur schlecht abgetrennt und nachgewiesen werden konnte. Somit galt es, diese Verunreinigung zu identifizieren und die Ergebnisse auf diesem Wege zu reproduzieren. Zudem wurde nach weiteren Systemen gesucht, die dieses Verhalten besitzen und wenn möglich eine gerichtete Rotation zeigen.[125]

3.3.3 Untersuchung der Hydroxy-TOTA-Plattform 19

Bei Untersuchungen der Hydroxy-TOTA-Probe **19** konnte mittels der analytischen Standardmethoden keine klare Aussage über mögliche weitere Spezies getroffen werden. Die Massenspektrometrie zeigte keine weiteren Massenfragmente und die NMR-Spektroskopie zeigte nur Untergrundrauschen. Jedoch konnten durch Messungen mit deutlich erhöhten Scanzahlen zwei mögliche zusätzliche Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum identifiziert werden (Abbildung 3.15).

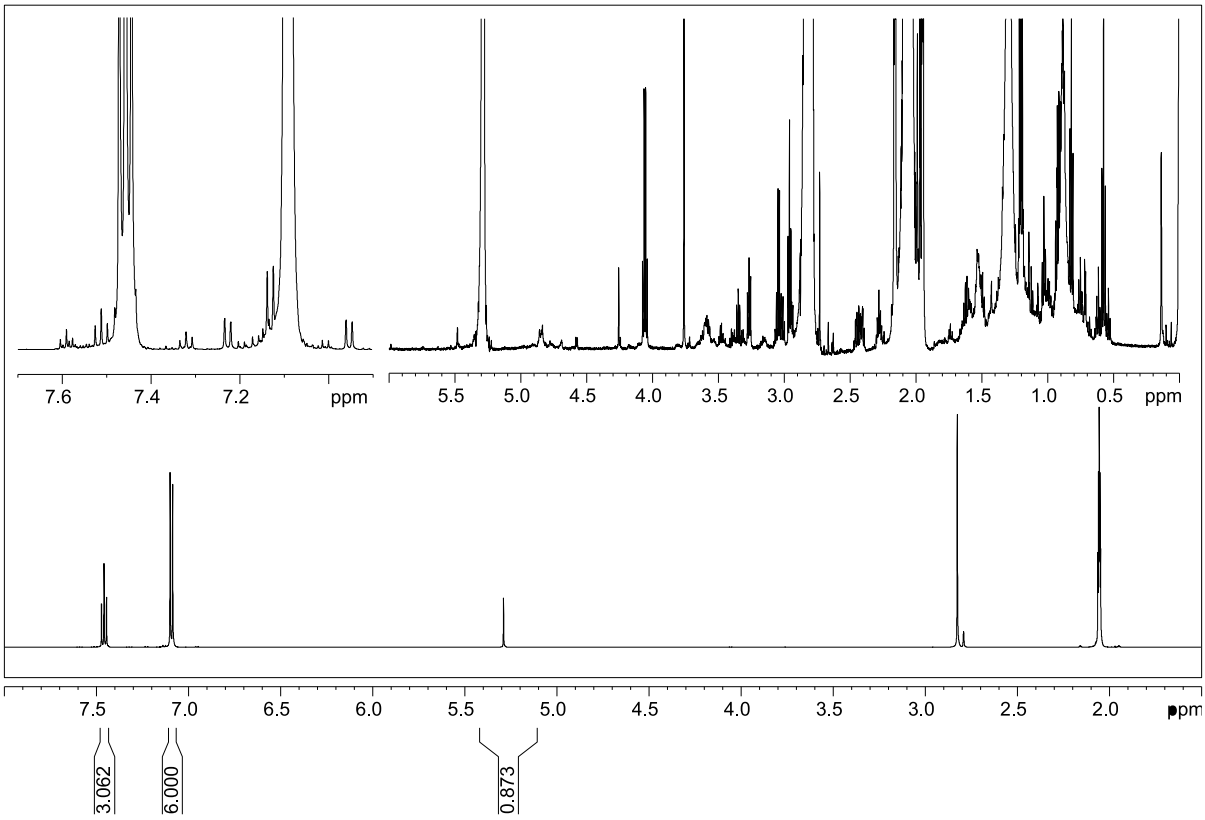


Abb. 3.15: Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Hydroxy-TOTA-Plattform **19** von ULRICH in Aceton-d_6 mit deutlich erhöhter Scanzahl zeigt erst durch eine Vergrößerung des Messbereichs weitere Signale (in den oberen Spektren dargestellt), die auf das Vorliegen einer oder mehrerer Spezies hindeuten.[116]

Für eine Identifikation reichten diese Spuren jedoch nicht aus. Es konnte lediglich davon ausgegangen werden, dass es sich um eine funktionalisierte TOTA-Plattform handelte. Diese Aussage ließ sich aus der STM-Messung sowie der Signalform im ^{1}H-NMR-Spektrum ableiten. Das vorliegende intensive Dublett- und Triplett-Muster ist charakteristisch für TOTA- und TATA-Plattformen. Der chemische Shift dieser Spezies spricht für eine funktionalisierte TOTA-Plattform. Aus diesem Grund wurde die Synthese der Hydroxy-TOTA-Plattform **19** zuerst reproduziert.

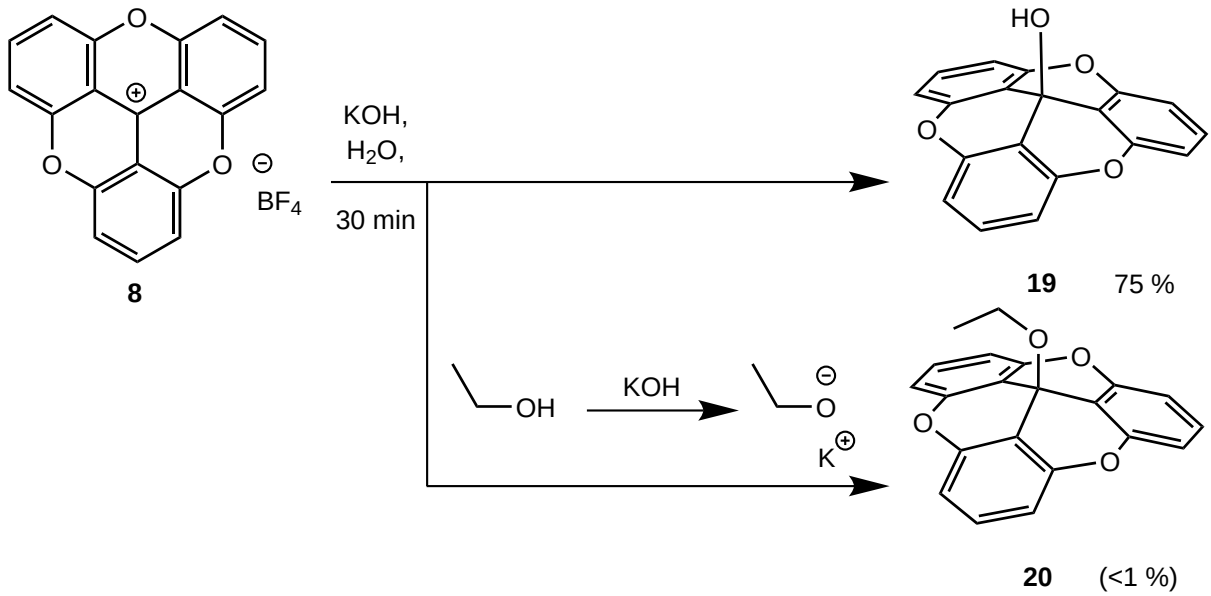


Abb. 3.16: Synthese der Hydroxy-TOTA-Plattform **19** nach ULRICH. Hierbei wurde jedoch durch Ethanolverunreinigungen ebenfalls die Ethoxy-TOTA-Plattform **20** erhalten.[116]

Zur Darstellung der Hydroxy-TOTA-Plattform **19** wurde das TOTA-BF_4-Salz **8** nach ULRICH in Kaliumhydroxid-Lösung gelöst und anschließend mit Diethylether extrahiert, mit Wasser gewaschen und kristallisiert (Abbildung 3.16). Auch hierbei konnten dieselben Spuren der zusätzlichen Spezies identifiziert werden (Abbildung 3.17).[116]

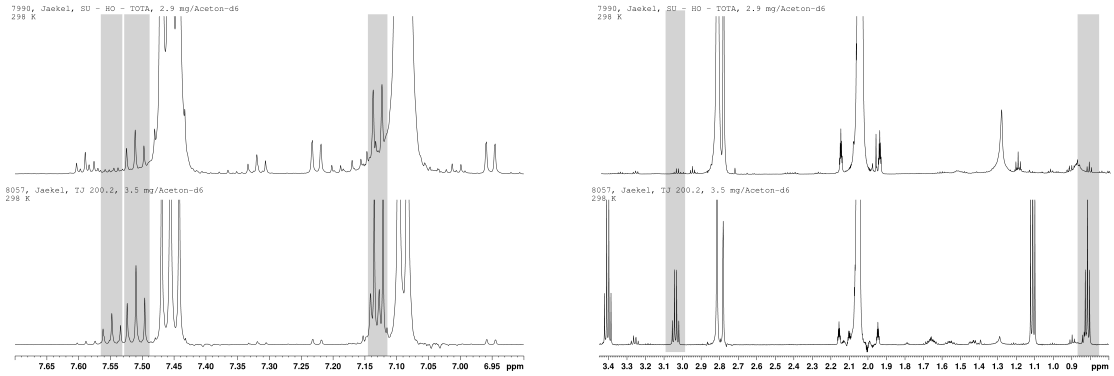


Abb. 3.17: Die Bildung der zusätzlichen Spezies konnte reproduziert und über ^{1}H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die reproduzierten Spektren (unten) zeigten Signale im selben Bereich (markiert) wie die Spektren von ULRICH (oben).

Untersuchungen der Reagenzien konnten Spuren von Ethanol in Diethylether nachweisen, welches ebenfalls als nukleophiles Reagenz die Plattform angreifen kann. Aus Kostengründen wurde die Aufreinigung sowie die wässrige Aufarbeitung bisher nur mit technischem Diethylether durchgeführt, da hier nicht von reaktiven Spezies ausgegangen wurde. Es konnte durch die Verwendung von trockenem, alkoholfreiem Diethylether während der gesamten Synthese bis hin zur Isolierung des Produkts **19** gezeigt werden, dass auf diesem Wege keine Ethoxy-TOTA-Plattform **20** entstand, wie im NMR-Spektrum in Abbildung 3.18 zu sehen ist.

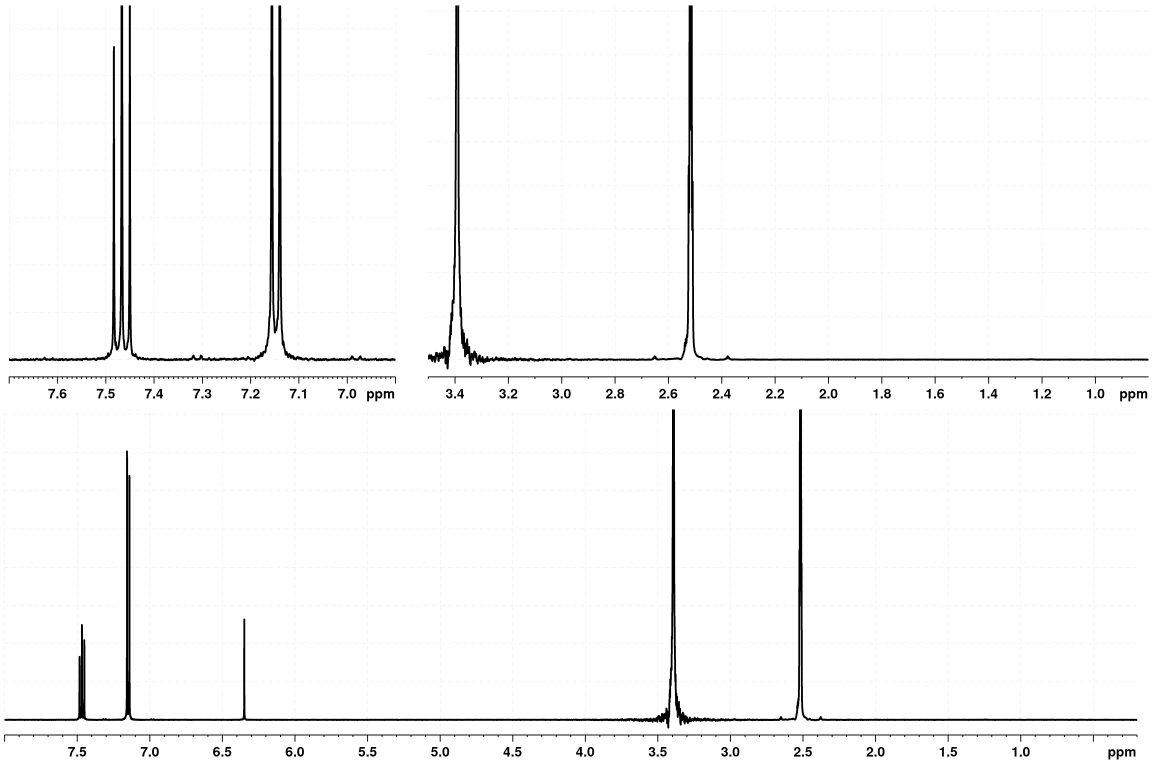


Abb. 3.18: Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Hydroxy-TOTA-Plattform **19** nach der Darstellung aus absoluten Lösungsmitteln weist keine zusätzlichen Spezies auf. Unten ist das gesamte Spektrum und oben die Vergrößerungen der jeweiligen Signale dargestellt.

Somit wurde ein Weg gefunden, die Hydroxy-TOTA-Plattform **19** zu isolieren. Des Weiteren wurde zur Identifikation der zusätzlichen Spezies die Ethoxy-TOTA-Plattform **20** wie in Abbildung 3.19 gezielt aus Natriumethanolat hergestellt und mit den Ergebnissen der unbekannten Substanz verglichen.

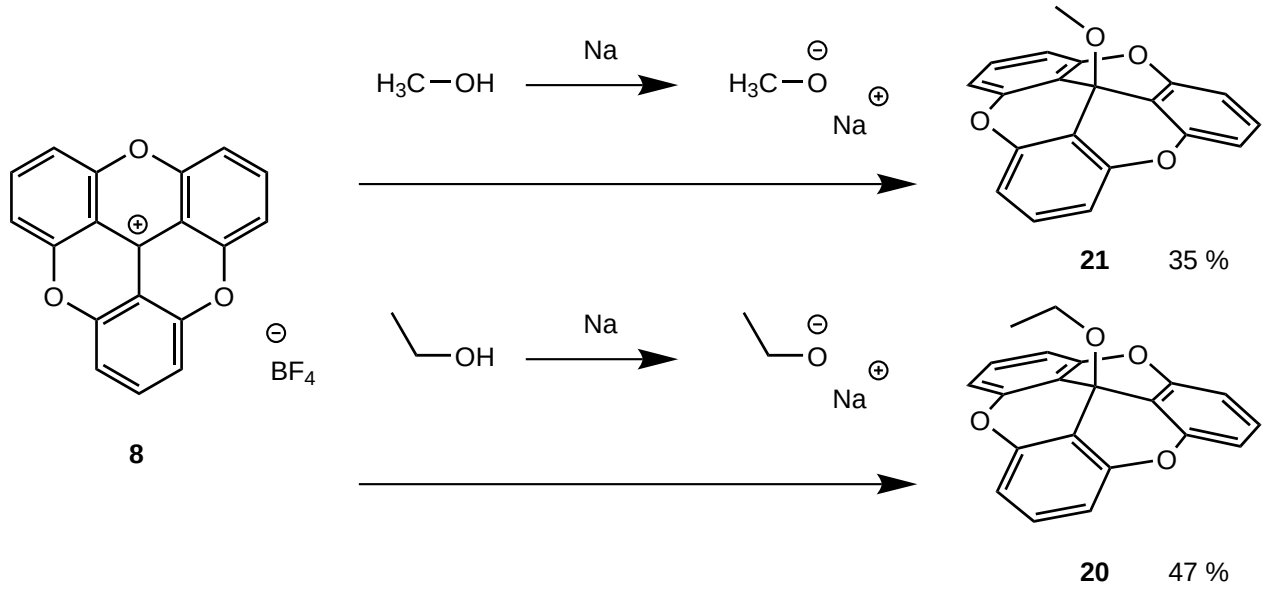


Abb. 3.19: Synthese der Methoxy- **21** und Ethoxy-TOTA-Plattform **20** durch Umsetzung der Plattform **8** mit den jeweiligen Natriumalkoholen.

Der Vergleich der einzelnen ^{1}H-NMR-Spektren der isolierten Ethoxy- **20** mit der zusätzlichen gebildeten Spezies zeigte gute Übereinstimmungen (Abbildung 3.20). Neben der Ethoxy-TOTA-Plattform **20** wurde basierend auf mögliche Methanolanteile ebenfalls die Methoxy-TOTA-Plattform **21** analog zur Plattform **20** hergestellt und mit den ^{1}H-NMR-Spektren der anderen Plattformen verglichen (Abbildung 3.19). Diese Verbindung **21** passte zu der noch nicht identifizierten dritten Spezies. Der Vergleich der Spektren ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Hierbei gab es jedoch eine Abweichung im aromatischen Bereich, sodass die jeweiligen Dubletts und Tripletts nicht exakt übereinander lagen. Dies kann an den verschiedenen Zusammensetzungen der NMR-Proben gelegen haben. Im aliphatischen Bereich passten die Signale hingegen optimal.

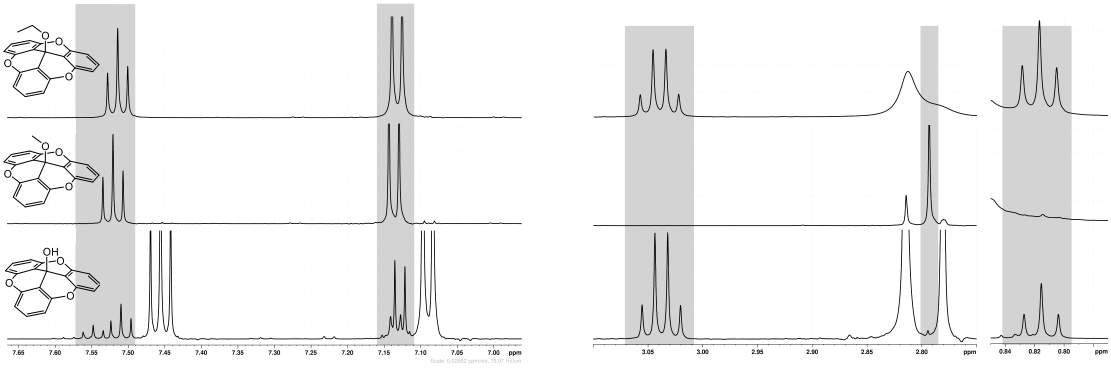


Abb. 3.20: Dargestellt sind die Spektren von Hydroxy-TOTA-Plattform **19** mit Spuren der weiteren Spezies (Unten), Methoxy- **21** (Mitte) und Ethoxy-TOTA-Plattform **20** (Oben). Es konnte den verschiedenen Signalsätzen die jeweiligen Substanzen zugeordnet werden.

Die Signale der Ethoxy- **20** und Methoxy-TOTA-Plattform **21** passten zu den Signalen der zusätzlich vorliegenden Spezies in der Hydroxy-TOTA-Probe **19** von ULRICH, wie in Abbildung 3.20 zu sehen ist. Sowohl die Signale der TOTA-Plattformen **20** und **21** im aromatischen Bereich als auch im aliphatischen Bereich stimmen sehr gut überein. Letztere ließen sich der Ethyl- und der Methylgruppe zuordnen. Weitere NMR-Untersuchungen der Verunreinigung der Hydroxy-TOTA-Probe **19** waren aufgrund des geringen Anteils der vorliegenden Spezies nicht möglich, da deutlich höhere Konzentrationen für ^{13}C-NMR-Spektren und 2D-Spektren benötigt wurden. Massenspektometrische Methoden wie GC-MS haben sich ebenfalls als ungeeignet herausgestellt, da eine starke Zersetzung stattfand. Weitere HPLC- und GC-Untersuchungen wurden vorerst ausgeschlossen, da besonders in wässrigen oder sauren Medien Plattformen zur Zersetzung neigen und kein Molekülsignal lieferten. Eine dementsprechende Optimierung der Messmethode könnte jedoch weitere Nachweise zur Identität der Verunreinigungen liefern. Vorerst wurde aufgrund der großen Übereinstimmungen der NMR-Messungen auf weitere Experimente verzichtet.

Für beide Verunreinigungen war eine nachvollziehbare Erklärung gefunden und die neuen isolierten Verbindungen wurden zur STM-Messung an die Arbeitsgruppe BERNDT weitergegeben. Durch diese Messungen konnte bestätigt werden, dass es sich bei der Verunreinigung um die Ethoxy-TOTA-Plattform **20** gehandelt hat. Sie zeigte die erwartete Oberflächenbelegung und scheinbare Höhe sowie eine Rotation durch Anregung mittels Tunnelelektronenstrom. Es konnte bei der Ethoxy-TOTA-Plattform **20** neben den drei Zuständen ebenfalls eine gerichtete Rotation nachgewiesen werden, indem die Position der STM-Spitze zweimal pro Zyklus verändert wurde. Die Synthese sowie die dazugehörigen Experimente wurden in der folgenden Publikation veröffentlicht.

3.3.4 Rotation von Ethoxy und Ethyl Einheiten auf einer molekularen Plattform auf Gold(111)

Torben Jasper-Toennies, Manuel Gruber, Sven Johannsen, Thomas Frederiksen, Aran Garcia-Lekue, Torben Jaekel, Fynn Roehricht, Rainer Herges und Richard Berndt

ACS Nano **2020**, *14*, 4, 3907-3916.

DOI: 10.1021/acsnano.0c00029

Wissenschaftlicher Anteil an dieser Publikation

Die Ethoxy-TOTA **20** wurde von mir synthetisch hergestellt, anschließend spektroskopisch analysiert und charakterisiert. Zur Präparation auf Goldoberflächen habe ich das Molekül final mittels Sublimation gereinigt. Die Ethyl-TOTA **4** wurde aus dem Bestand von Sandra Ulrich verwendet. Die Präparation der Oberfläche und die STM-Messungen wurden von Torben Jasper-Tönnies durchgeführt. Er hat auch mit Unterstützung von Manuel Gruber die Analyse durchgeführt. Thomas Frederiksen und Aran Garcia-Lekue führten die DFT-Berechnungen an der Oberfläche durch und identifizierten vor allem die relevanten Schwingungsmoden. Das Manuskript wurde von Manuel Gruber, Torben Jasper-Tönnies und Richard Berndt geschrieben.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Publikation wird über die Synthese von Ethyl- **4** und Ethoxy-TOTA-Plattform **20**, deren Präparation auf Goldoberflächen sowie der Charakterisierung mittels STM-Messungen im Tieftemperaturbereich und Ultrahochvakuum berichtet. Untersuchungen der einzelnen Moleküle zeigten eine Rotation zwischen den drei verschiedenen Zuständen. Diese Ergebnisse wurden mit DFT-Rechnungen verglichen und eine Anregung der Rotation der Moleküle konnte bestimmten Vibrationsbanden zugeordnet werden, was für eine hohe Übereinstimmung der berechneten Eigenschaften an die experimentellen Daten sprach. Durch eine gezielte Positionierung der STM-Spitze und Betrachtung von Nachbarmolekülen konnte eine gezielte Rotation angeregt werden. Daraus ergab sich, dass eine vollständige, gerichtete Rotation dieser Moleküle durch nur zweimalige Positionsänderung der STM-Spitze zu erreichen war.

ACS NANO

www.acsnano.org

ARTICLE

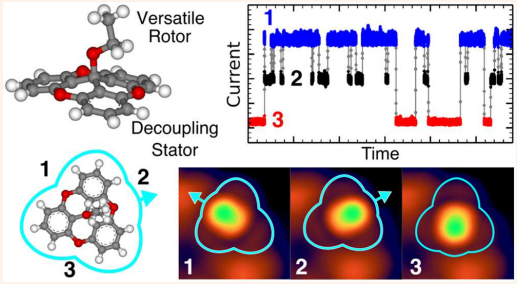
Rotation of Ethoxy and Ethyl Moieties on a Molecular Platform on Au(111)

Torben Jasper-Toennies,* Manuel Gruber,* Sven Johannsen, Thomas Frederiksen, Aran Garcia-Lekue, Torben Jäkel, Fynn Roehricht, Rainer Herges, and Richard Berndt

Cite This: https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c00029 Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: **Molecular rotors have attracted considerable interest for their prospects in nanotechnology. However, their adsorption on supporting substrates, where they may be addressed individually, usually modifies their properties. Here, we investigate the switching of two closely related three-state rotors mounted on platforms on Au(111) using low-temperature scanning tunneling microscopy and density functional theory calculations. Being physisorbed, the platforms retain important gas-phase properties of the rotor. This simplifies a detailed analysis and permits, for instance, the identification of the vibrational modes involved in the rotation process. The symmetry provided by the platform enables active control of the rotation direction through electrostatic interactions with the tip and charged neighboring adsorbates. The present investigation of two model systems may turn out useful for designing platforms that provide directional rotation and for transferring more sophisticated molecular machines from the gas phase to surfaces.**



KEYWORDS: *scanning tunneling microscopy, rotor, platform approach, action spectroscopy, directional*

Switches and motors are essential engineering components in our macroscopic world as well as at the molecular level.[1,2] Considerable effort is made to synthesize artificial motors that mimic biological examples or offer prospects in nanotechnology.[3] Rotor molecules deposited on surfaces may be investigated at a submolecular scale using scanning tunneling microscopy (STM).[4,5] The compounds thus studied fall into two classes. Either molecular adsorbates serve as a rotor and the substrate is used as a stator[6−21] or the stator and the rotor are subunits of the same molecule.[22−26] Besides rotors there are also rotary switches that alternate between two rotation angles[27−31] and consequently do not enable studies on the directionality of the motion, which is essential for using a rotor in a motor.[3,4]

The adsorption of molecules on surfaces often modifies their gas-phase properties. While these modifications may be beneficial, *e.g.*, by inducing an asymmetry,[32] which is essential for the directionality of the rotation,[26,33,34] they render predictions of the on-surface properties of a molecule difficult.

Here, we investigate two closely related three-state stepper motors using STM and density functional theory (DFT) calculations. In contrast to previous studies, we employ a rigid and planar molecular platform, namely, trioxatriangulenium (TOTA),[35] as anchor rather than using single atoms, such as sulfur,[23−25] or flexible molecular subunits.[26] The platform serves as stator, separates the rotor from the substrate,[36−38] and provides an electronic decoupling because it binds to Au surfaces *via* physisorption,[37,38] in contrast to most chemically bonded platforms.[39] We show that this approach preserves important gas-phase properties of the molecules, such as the rotational energy barriers and the vibrational modes involved in rotation. Inelastic electron tunneling excites the relevant vibrations, which in turn switch the orientation of the rotors. Although the molecules are achiral, directionality of the rotational steps is induced and controlled through the interaction with the STM tip or neighboring adsorbates. The electronic decoupling provided by the platform effectively increases the switching yield of the rotor and may lead to a longer lifetime of electronic excited states of the rotor, which would be useful to control the rotation by light.[40−42]

Received: January 2, 2020
Accepted: February 19, 2020
Published: February 19, 2020

ACS Publications © XXXX American Chemical Society

Downloaded via CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIV KIEL on February 26, 2020 at 16:20:54 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

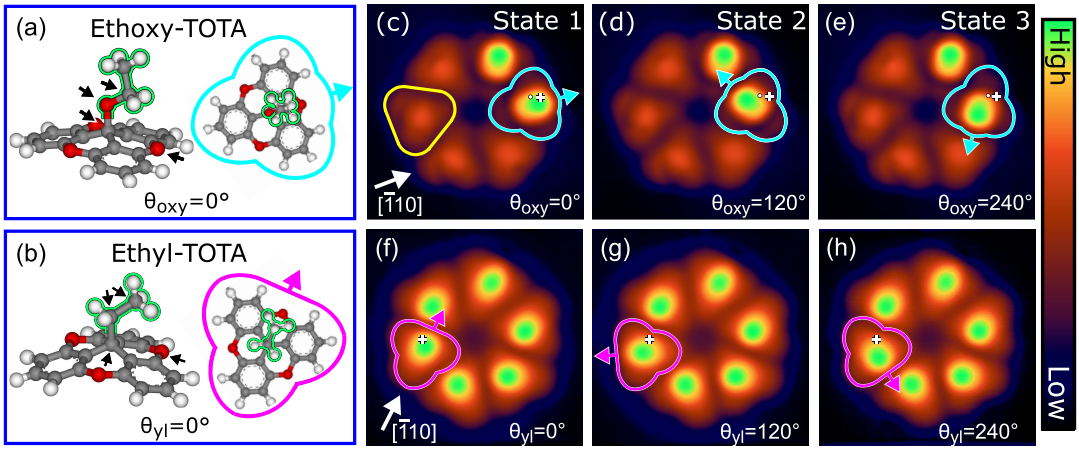


Figure 1. (a, b) Gas-phase molecular structure of ethoxy-trioxatriangulenium (ethoxy-TOTA) and ethyl-TOTA. Gray, red, and white spheres indicate carbon, oxygen, and hydrogen atoms. The torsion angles θ_{oxy} and θ_{yl} of the ethoxy and ethyl moieties (encircled in green) are defined by the four atoms that are highlighted by black arrows in (a) and (b). (c–e) STM topographs showing current-induced switching (image size (3.9 nm)^2, current I = 30 pA, sample voltage V = 100 mV). An ethoxy-TOTA molecule (turquoise border) in a hexagonal cluster of two ethoxy-TOTA and four OH-TOTA molecules (example marked with a yellow border) is switched by injecting current at the position of the white cross. A turquoise-colored arrow shows the orientation of the ethoxy group. Starting from θ_{oxy} = 0 in (c), 120° and 240° are obtained in (d) and (e). (f–h) Analogous data from a cluster comprising six ethyl-TOTA molecules. From (f) to (h) the direction of the CH_2–CH_3 bond of the ethyl moiety within the marked molecule is switched into three configurations with θ_{yl} = 0°, 120°, and 240°. The STM images were processed by merging the raw data with a smoothed and inverted Laplace-filtered image to enhance the contrast. In the raw images the maximum apparent heights of OH-TOTA, ethyl-TOTA, and ethoxy-TOTA molecules are 0.21, 0.26, and 0.31 nm, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Three-State Rotors. Ethoxy-TOTA and ethyl-TOTA molecules (Figure 1a and b) were designed to serve as three-state rotors with the versatile TOTA platform adsorbed to the substrate as stator and the central moiety as rotor. Although the platform physisorbs, its adsorption energy on a metal surface is close to that of a chemical bond owing to the lateral extension of the molecule, *i.e.*, on the order of 1 eV (100 kJ/mol).[37,38] The ethoxy and ethyl moieties are freestanding and inclined with respect to the metal substrate[37,38] and are located in one of the three mirror planes of the C_{3v} symmetric platform (see topviews in Figure 1a and b). Two hydrogen atoms of the moieties bind *via* a CH···O hydrogen bond to one of the three oxygen atoms of the platform. In addition, ethyl-TOTA has two further CH···O bonds to the remaining two oxygen atoms of the platform. Switching between the three symmetry-equivalent positions corresponds to a rotation of the moiety, *i.e.,* a change of its torsion angle. As the molecules exhibit a C_{3v} symmetry, no directional rotation is expected.

Adsorption Geometry. In two separate experiments, ethoxy-TOTA mixed with OH-TOTA molecules and ethyl-TOTA molecules (Figure 1a and b) were sublimated onto Au(111) at ambient temperature and studied with STM at 4.6 K (see Methods). At low coverages, the intact TOTA molecules self-assemble into clusters composed of six molecules. Single molecules (Figure 1c and f, ethoxy-TOTA: turquoise bordered, OH-TOTA: yellow bordered, ethyl-TOTA: magenta bordered) are imaged as triangular protrusions in accordance with the symmetry of the platform.

The orientation of the moiety of ethoxy-TOTA is discernible by its off-center position and the elliptic shape of the highest areas of the image (green-colored area, Figure 1c). For example, the configuration of the ethoxy-TOTA in Figure 1c (turquoise) is equal to that in the model in Figure 1a. Analogous data from ethyl-TOTA are shown in Figure 1f (magenta).

The three possible orientations of the moieties translate into three torsion angles θ_{oxy} and θ_{yl} that are defined *via* the four atoms marked in Figure 1a and b. STM topographs (Figure 1c and f) reveal that the stable orientations θ_{oxy} (θ_{yl}) of the ethoxy (ethyl) moiety, namely, 0°, 120°, and 240°, are identical to those of the gas-phase molecules. θ_{oxy} = 0° (θ_{yl} = 0°) is defined as the torsion angle for which the mirror plane of the molecule is approximately parallel to the [$\bar{1}$10] direction of Au(111) (*cf.* Figure 1c and f).

Tunneling-Induced Moiety Rotation. The torsion angle can be changed by injecting current through the molecules at suitable sample voltages and positions. For example, in Figure 1c–e the ethoxy-TOTA molecule (turquoise) was switched from θ_{oxy} = 0° to 120° and then to 240°. Analogous data for ethyl-TOTA (magenta) are displayed in Figure 1f–h. The switching is molecule-selective and does not affect any neighbors as long as mild parameters (V < 400 mV, I < 500 pA) are used.

To efficiently read out the torsion state of a molecule, the STM tip was positioned over it at a specific position indicated by a white cross in Figure 1c–e and f–h. This position breaks the molecular symmetry and leads to characteristic currents (feedback off) or heights (feedback on). It may be noted that this detection scheme has previously been used for, *e.g.*, oxygen molecules on Pt(111)[7] and thioether on Au(111).[8] After moving the tip to such a position, the sample voltage was increased until abrupt changes of the current were observed (feedback off). Figure 2 shows a typical time series of the

https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c00029
ACS Nano XXXX, XXX, XXX–XXX

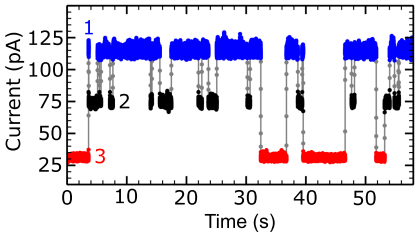


Figure 2. (a) Time series of the tunneling current measured with the tip positioned over an ethoxy-TOTA molecule. The corresponding lateral tip position is indicated by a white cross in Figure 1c–e. A sample voltage V = 185 mV was applied, and the current feedback was opened at a current I = 27 pA. The current levels 1–3 correspond to states 1–3 (cf. Figure 1c–e). Intermediate current values (gray points) are measured because the bandwidth-limited signal from the transimpedance amplifier was oversampled.

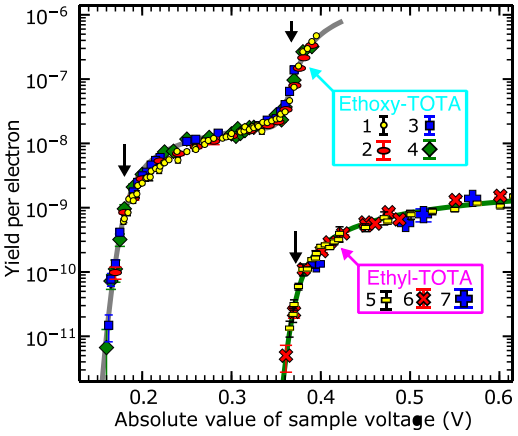


Figure 3. (a) Yield (switching probability per electron) *vs* |V|) for ethoxy-TOTA (symbols 1–4) and ethyl-TOTA (symbols 5–7). Current was injected into ethoxy-TOTA (ethyl-TOTA) at the position of the white cross in Figure 1c–e (Figure 1f–h). Data sets 2 and 6 were recorded at negative V. Bars indicate the standard deviation σ expected from a Poisson process. Fits using eq S1 (gray and green lines) reveal that vibrational modes at energies of 180 ± 2 and 367 ± 2 meV for ethoxy-TOTA and 371 ± 3 meV for ethyl-TOTA (black arrows) are involved in the switching processes. Data sets 3 and 4 were acquired on a molecule adjacent to a six-molecule cluster, *i.e.*, with a single neighbor. The best agreements are obtained with widths of the vibrational density of states (vDOS) $\sigma_G \lesssim 10$ meV (eq S4).

tunneling current from an ethoxy-TOTA molecule at V = 185 mV. Three distinct levels (1–3) are discernible with average currents of 115 pA, 75 pA (−35%), and 33 pA (−71%) colored in blue, black, and red, respectively. Using additional topographs, we verified that the levels reflect states θ_{oxy} = 0°, 120°, and 240°, respectively. Ethoxy-TOTA and ethyl-TOTA can actually be set to a desired state (0°, 120°, and 240°) by rapidly reducing the sample voltage once the corresponding target current is reached. The switching does not show any sign of fatigue, even after tens of thousands of events.

The switching rate R, defined as the number of detected switching events per time interval, depends crucially on the tunneling current I. At a given voltage and for I < 500 pA, we find $R \propto I^N$ with $N \approx 1$ (not shown). The reaction order of 1 indicates that, while a large fraction of the electrons elastically tunnels without affecting the state of the investigated molecule, the switching is induced by single-electron tunneling. In that respect, the energy transfer from a single tunneling electron is sufficient to change the state of the adsorbate. At smaller tip–molecule distances, *i.e.*, higher currents, mechanical contact may play a role, too.[38] Here, we focus on results obtained at large separations.

Action Spectroscopy. Action spectra, *i.e.*, the switching yields $Y = R/(I/e)$ (e: electron charge) per electron as a function of the sample voltage,[43−45] were measured for both molecules (Figure 3). As the switching rate R is proportional to the current I, the yield Y is approximately constant at fixed V. The action spectra of ethoxy-TOTA and ethyl-TOTA are drastically different (Figure 3). In particular, while the minimal voltage to efficiently switch ethoxy-TOTA ($Y \gtrsim 10^{-11}$) is ∼160 mV, this voltage has to be more than doubled (∼360 mV) for ethyl-TOTA. This difference is rather surprising because the binding of the TOTA stator molecules to Au(111) is virtually identical (see below) and both moieties are attached *via* sp^3 σ bonds (*cf.* Figure 1a and b).

The evolutions of $Y(V)$ in Figure 3 are typical of switching events that are induced by single-electron tunneling *via* vibrational excitation of the molecules.[43,45] For this scenario an analytic expression for $Y(V)$ was derived in ref 44 (see also eqs S1 and S2 in SI) that we used to fit the data (gray and green lines in Figure 3). The fits reveal two vibrational modes at 180 ± 2 and 367 ± 3 meV for ethoxy-TOTA and one mode at 371 ± 1 meV for ethyl-TOTA (see arrows in Figure 3). It should be noted that a similar quality of the fits can be achieved by using several modes whose energies differ by less than ∼10 meV from the aforementioned values. The experimental data consequently do not enable the identification of a *single* vibrational mode. For ethoxy-TOTA, only the onset of the second drastic yield increase at |V| ≳ 360 mV could be measured because the switching became too rapid to be resolved with our STM at pA currents.

The onsets of abrupt increases are essentially dictated by the energies and the spectral form of the vibrational modes involved in the process (SI, Section I and ref 44). The increases at |V| > 200 and <350 mV for ethoxy-TOTA and |V| > 390 mV for ethyl-TOTA can be modeled with the expression (SI, Section I)

$$Y(|V|) = K\left(1 - \frac{\hbar\Omega}{|eV|}\right)\theta(|eV| - \hbar\Omega) \quad (1)$$

where K is a dimensionless prefactor, $\hbar\Omega$ the vibrational mode energy, and θ is the step function, which extends the definition of eq 1 to voltages |eV| < $\hbar\omega$. The energies of the tunneling electrons range from 0 to |eV|. Assuming a constant density of states, the factor $(1 - \hbar\Omega/|eV|)$ corresponds to the fraction of the current for which the electron energies exceed $\hbar\Omega$; that is, it describes the fraction of tunneling electrons that can excite the vibrational mode.

At first glance, K may seem to be closely related to the probability of vibrational excitation by tunneling electrons, which is typically on the order of 0.01 to 0.1.[46−48] However, to lowest order in the electron-vibration coupling, the inelastic cross section approximately cancels out from K because the competing electron–hole pair creation rate of the vibrational

https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c00029
ACS Nano XXXX, XXX, XXX−XXX

mode varies in a similar manner (see SI, Section 1 and refs 44, 45). Therefore, the prefactor K is mainly determined by the (anharmonic) decay rate γ_{RC} of the excited vibrational mode into the rotation coordinate. In the case of ethoxy-TOTA $K \approx 3.4 \times 10^{-8}$ is more than 1 order of magnitude larger than for ethyl-TOTA ($\sim 3.2 \times 10^{-9}$). The second rise of the yield for ethoxy-TOTA further increases this ratio to more than 3 orders at ~400 mV. This drastic increase suggests that ethoxy-TOTA transfers energy from the excited vibrational modes to the reaction coordinate more efficiently despite the fact that relevant vibrational mode energies are almost identical (~370 meV). We would like to stress that in the off-resonant regime the prefactor K, and henceforth the yield at a given voltage, is proportional to $1/\Gamma^2$, where Γ is related to the electronic coupling of the adsorbate to the substrate (SI, Section 1). Therefore, electronic decoupling, provided for instance by the platform itself or by employing a thin insulating layer, may significantly increase the yield of a rotor.

Vibrational Modes Involved in the Rotation. Ethoxy-TOTA and ethyl-TOTA both physisorb to Au(111) in a typical configuration for functionalized TOTA platforms, namely, on *hcp* or *fcc* sites with an orientation consistent with that revealed by STM topographs (Figure 1c and f).[38,49] To understand the different action spectra in Figure 3, it is sufficient to consider DFT calculations for the isolated molecules (see Methods). The calculated energy barriers for the rotation of the attached moieties are quite different, namely, 140 meV for ethoxy-TOTA and 195 meV for ethyl-TOTA. The geometries of the CH···O bonds between the attached moieties and the platform that fix the orientation are hardly different (calculated H···O distances of 0.29 to 0.30 nm). Moreover, the geometries of the transition states are similar. Therefore, we attribute the higher energy barrier for ethyl-TOTA mainly to the two additional CH···O bonds of the CH_2 unit of the ethyl moiety that is directly attached to the central C atom of the platform (H···O distance of 0.30 nm, Figure 1a and b).

In contrast to the energy barriers for the rotation, the computed vibrational spectra of ethoxy-TOTA and ethyl-TOTA are found to be very similar and reveal a gap between ~200 (C−H bending) and 350 meV (C−H stretch) (Figure 4). The calculated vibrational density of states (vDOS) are consistent with infrared spectra of powder samples (not shown). The rotation is assumed to be due to an overbarrier process (in contrast to tunneling processes) because no switching was observed with voltages lower than the energy barrier of the investigated rotor, even after days of measurements. Therefore, all vibrational modes with an energy lower than 140 meV (dashed turquoise line in Figure 4a) and 195 mV (dashed magenta line in Figure 4a) for respectively ethoxy- and ethyl-TOTA are irrelevant for the rotation.

The fit of the action spectrum of ethyl-TOTA revealed vibrational modes at ~370 meV (Figure 3, right arrow in Figure 4). In this energy range, we find only C−H stretching modes that are located to the moieties (*cf.* Figure 4a). Another set of C−H stretch modes around 390 meV involves the outer H atoms of the platform. The absence of an additional increase of the switching yields above 370 mV leads us to conclude that the platform modes do not efficiently couple to the rotation, despite their large energy. Calculated vibrational modes located on the moiety are displayed in the SI (Section II). Most of modes of the ethyl group with an energy ~370 meV involve significant displacements of the hydrogen atoms, which

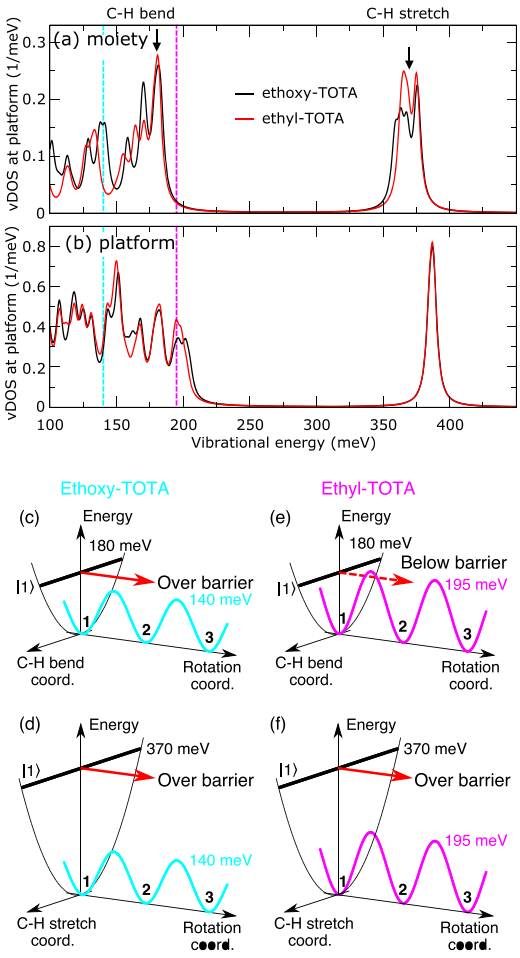


Figure 4. (a) Calculated vibrational density of states (vDOS) projected onto the ethoxy moiety of ethoxy-TOTA (black line) and onto the ethyl group of ethyl-TOTA (red line). The discrete spectra were broadened by 3 meV. Turquoise and purple dashed vertical lines indicate the computed energy barriers for the rotation reaction for ethoxy-TOTA and ethyl-TOTA, respectively. The arrows indicate the vibrational-mode energies extracted from the fits to the data shown in Figure 3. (b) Corresponding vDOS projected onto the TOTA platform for ethoxy-TOTA (black line) and ethyl-TOTA (red line). (c−f) Illustrations of the relevant vibrational modes (C−H stretch and bend) and rotation barriers. The turquoise and purple curves describe idealized rotational energy potentials with energy barriers of respectively 140 and 195 mV. The indexes 1, 2, and 3 represent the three stable orientations of the respective rotors. Along the vibration coordinate, only the relevant C−H bending (c, e) and C−H stretching (d, f) modes of the moieties are shown (180 meV and 370 mV). The solid (dashed) red arrow is a representation of energy transfer from the vibration to the rotation coordinate in an overbarrier (tunneling) process.

mediate hydrogen bonding to the platform. The rotation in ethyl-TOTA is therefore due to one or several C−H stretching vibrational mode(s) located on the moiety, which most likely

https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c00029
ACS Nano XXXX, XXX, XXX−XXX

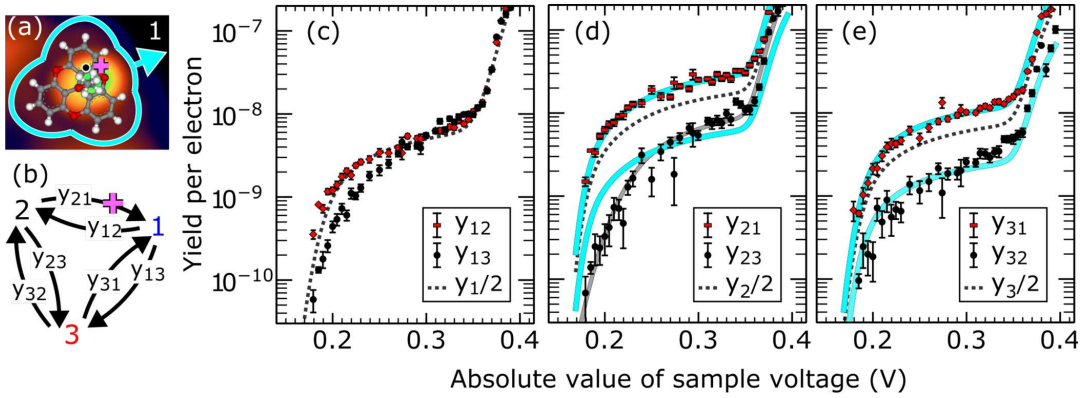


Figure 5. (a) STM topograph of ethoxy-TOTA with a calculated scaled molecular structure overlaid. The magenta cross (black dot) indicates the same positions as the white cross (circle) in Figure 1c–e. Both positions allow distinguishing states 1–3 (*cf.* Figure 1c–e) as distinct current levels at constant tip height. (b) Definition of the yields y_{ij} for switching from state i to state j. States 1, 2, and 3 are defined with respect to the tip position (magenta cross) during switching; that is, they correspond to the highest, middle, and lowest current level, respectively (*cf.* Figures 2 and 1c–e). (c, d) Measured yields y_{ij} for switching out of state (c) 1, (d) 2, and (e) 3 with the tip positioned at the magenta cross in (a). While the data points at high yield are based on 20 000 switching events, the lowest yield corresponds to 5 events. Bars indicate the standard deviation σ expected from a Poisson process. Dashed lines show fits to $y_i/2$ using eq S1 (SI, Section I) and correspond to the expected yields when switching is not directional. The upper (lower) solid turquoise lines in (d) and (e) represent the fits of $y_i/2$ (dashed lines) multiplied with a factor of 1.65 (0.35). Direct fits to y_{ij} (not shown) and y_i indicate active vibrational modes at 176 to 184 meV and 373 to 400 meV. The fits to y_{13} (not shown) and y_{23} [solid gray line in (d)] suggest vibrational modes at ∼206 and 231 meV, respectively.

weakens the hydrogen bonds between the moiety and the platform and in turn efficiently decays into a rotation. In other words, the combination of the energy barrier, the vibrational energy gap, and the type of vibrational modes (Figures S2 and S3) are consistent with the absence of rotation of ethyl-TOTA ($Y < 10^{-12}$) at electron energies below ∼350 meV. The importance of C–H stretching modes has been reported for other electron-induced processes[50] such as on-surface rotation,[12,27,51] hopping,[52] and synthesis.[53]

Analogous to ethyl-TOTA, the second abrupt increase of the action spectrum of ethoxy-TOTA at ∼370 meV is caused by C–H stretching vibrational modes of the moiety. However, the first abrupt increase in the action spectrum is related to one or several C–H bending vibrational mode(s) of energy ∼180 meV located on the moiety (SI, Section II and left arrow in Figure 4).

The barrier for rotation is lower in ethoxy-TOTA (∼140 meV), where several vibrational modes below the onset of the gap (∼200 meV) are capable of decaying into rotation, and as a result, the situation is drastically different. The relevant vibrations are C–H bending modes and therefore directly affect the CH···O bonds that stabilize the orientation of the ethoxy group (Figure S2). The experimental action spectra (Figure 3) suggest that these pure ethoxy modes indeed efficiently induce the rotation, while all other modes below 350 meV do not. In line with this observation, the other calculated modes between 140 and 350 meV are mainly vibrations of the platform (cf. Figure 4b) and are therefore less likely to lead to ethoxy rotation.

The relevant vibrational modes and rotation energy barriers are illustrated in Figure 4c–f. Two series of modes with energies of ∼180 and ∼370 meV, common for the two moieties, may effectively decay into a rotation. For ethyl-TOTA, the calculated rotational energy barrier is 195 mV (purple curve in Figure 4e). The vibrational modes at 180 meV therefore cannot provide enough energy for the rotation of the moiety (Figure 4e), and only the subsequent relevant vibrational modes at 370 mV may induce a rotation (Figure 4f). In contrast, for ethoxy-TOTA, the energy barrier (140 mV) is low enough such that both relevant series of modes can, in principle, transmit sufficient energy for the rotation (Figure 4c,d). This explains the presence of two abrupt increases in the yield of ethoxy-TOTA (Figure 3).

The energies of the C–H stretching modes are approximately twice as high as those of the C–H bending modes of the ethoxy group (*cf.* right and left arrows in Figure 3). Time-resolved measurements with picosecond light pulses on liquid hydrocarbons showed a highly efficient decay of C–H stretching modes into two C–H bending modes.[54] We speculate that an efficient *simultaneous* excitation of two C–H bending modes *via* the decay of a C–H stretching mode causes drastically higher (by more than 3 orders) switching yield of ethoxy-TOTA compared to ethyl-TOTA ($|V| > 350$ meV, Figure 3). This scenario is supported by the fact that an excitation of a single C–H bending mode of the ethoxy moiety is ∼10 times more efficient in inducing rotation than a single C–H stretching mode of the ethyl moiety.

In principle, tunneling electrons could also sequentially excite two vibrational modes (vibrational ladder climbing) without a preceding excitation of a high-energy mode. However, such a multielectron process would lead to a switching rate proportional to I^N where $N > 1$, in contrast to $N = 1$ experimentally observed (not shown).

Separate calculations of ethyl-TOTA on Au(111) (not shown) reveal an additional piece of important information. The energy barriers for moiety rotation and the vibrational modes of interest ($\hbar\omega > 130$ meV) hardly change upon adsorption, indicating that the TOTA platform efficiently

https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c00029
ACS Nano XXXX, XXX, XXX–XXX

decouples the functional moieties from the substrate as intended. Important gas-phase properties of a molecule are preserved.

Microscopic Yields and Directionality of the Rotation Steps. Next, we experimentally studied microscopic switching events of the three-state rotors, *i.e.*, switching from an initial state i to a final state j. The microscopic yields y_{ij} (Figure 5b) were obtained from time series of I at various sample voltages (SI, Section III). The total yield Y is linked to y_{ij} as follows:

$$Y = \sum_i \left(\alpha_i \sum_{j \neq i} y_{ij} \right) \tag{2}$$

where α_i is the probability of finding the rotor in an initial state i. To verify the consistency of all microscopic yields presented below, we derived the stationary solutions of the three-state master equation with y_{ij} as input (SI, Section III). Less than 4% variation is observed between the α_i estimated from the measurements and the α_i resulting from the master equation.

First, data from ethoxy-TOTA (Figure 1a and c–e, with two OH-TOTA neighbors close to ethoxy-TOTA) are discussed. The STM tip was positioned at a location (magenta cross in Figure 5a) equivalent to that indicated by a white cross in Figure 1c–e. This tip position makes the states **1**–**3** inequivalent, which allows obtaining three distinct current values (feedback off) in time series. y_{31} and y_{32} (Figure 5e, red and black symbols, respectively) are voltage dependent as expected from the overall yield (Figure 3). For $V \lesssim 330$ mV, y_{31} is 5 times larger than y_{32}. In other words, switching out of state **3** is directional.

For further analysis, we first fitted the sum $y_3 = y_{31} + y_{32}$, *i.e.*, switching events starting in state **3**, using eq S1 (SI Section I). Assuming nondirectional switching, we obtain the dotted line in Figure 5e with vibrational modes at ~180 and ~375 meV, in agreement with the energies ~180 and ~365 meV extracted from the action spectra (Figure 3). The obtained fit is scaled by 1.65/2 and 0.35/2 (turquoise lines in Figure 5d) to match y_{31} and y_{32}, respectively. These factors are related to the probability p_{ij} of switching from state i to j where

$$p_{ij} = \frac{y_{ij}}{\sum_{j \neq i} y_{ij}} \tag{3}$$

$p_{31} = 1.65/2 \approx 0.83$ ($p_{32} = 1 - p_{31} \approx 0.17$) for $|V| \lesssim 360$ mV. A reduction by 10–20% occurs when the second vibrational mode at ~370 meV may be excited. The difference between p_{31} and p_{32} is related to the directionality of the rotation and strongly depends on the tip position (SI, Section IV). The directionality is mostly induced by the tip and the result of an attractive interaction between the tip and the moiety. Indeed, we observed that the favored final state is the one closest to the tip position (Figure 5 and SI, Section IV). For example, state **1** is preferred as a final state over **2** when the tip is located as indicated in Figure 5a and b (magenta cross).

Consequently, switching from state **2** (Figure 5d) also preferably ends in state **1** with $p_{21} \approx 0.83$. y_{21} is higher than any other microscopic yield of ethoxy-TOTA and actually exceeds the total yield Y. Note that there is no contradiction in having some of the microscopic yields larger than the total yield because the former ones are weighed by the probability of finding the initial state (<1) to give the total yield (eq 2). $y_2/2$ is fitted using eq S1 and scaled by 1.65 and 0.35 to obtain the lower and higher turquoise lines in Figure 5d,e. Clear deviations from the experimental y_{23} data are observed, especially for $|V| < 250$ mV, and suggest that the directionality depends on the sample voltage. Indeed, p_{21} evolves from ~95% for $V \approx 180$ mV to ~80% for $V \approx 250$ mV. Because $y_{23} = y_2 - y_{12}$, the yield y_{21} has similar deviations to y_{23} but of opposite sign. While the variations of y_{23} from the non-voltage-dependent directionality case (turquoise line in Figure 5d) are significant, they represent only a small fraction of y_{21} and are therefore barely observable in Figure 5d. We speculate that they are due to small tip-height changes with the voltage, which in turn mainly affects y_{21}. Indeed, the ethoxy moiety passes below the tip for switching from state **2** to **1**.

Finally, we consider switching from state **1** (Figure 5c). For $|V| \gtrsim 270$ mV, we hardly observe any directionality. Given that the STM tip is positioned close to the symmetry plane of state **1** (cross in Figure 1c), the final states **2** and **3** are almost equivalent and similar yields y_{12} and y_{13} are expected. However, there are deviations between y_{12} and y_{13} with a clear preference of **2** as final state for $V < 270$ mV. Similar to the yields in Figure 5d, these deviations may be linked to the tip that is located above the path of rotation, *i.e.*, between configurations **1** and **2**.

Tuning the Directionality of the Rotation. The ethoxy moiety seems to be attracted by the tip, which leads to a directionality of the rotation. The adsorption geometry of the molecule relative to the substrate atoms and neighboring molecules may also influence the energetic landscape of the ethoxy moiety and, in turn, affect the directionality. In the following, we discuss the influence of (i) the tip position, (ii) the adsorption geometry, and (iii) neighboring molecules on the directionality.

Additional microscopic yield data (SI, Section IV) were recorded, where the tip has been laterally displaced by 0.15 nm (dot in Figures 5a and 1c–e). As expected, the total yield Y is hardly affected by the change of tip position. However, the microscopic yields y_{ij} are drastically modified and reflect the different symmetry of the tip–molecule system. The new tip position is close to the symmetry plane of state **3**, leaving states **1** and **2** approximately equivalent. In turn, the switching from the initial state **3** shows fairly low directionality ($p_{31} \lesssim 0.6$, $p_{32} \gtrsim 0.4$). Moreover, the switching between **1** and **2** occurs with almost identical yields, $y_{12} \approx y_{21}$, in contrast to $y_{21} \approx 5\ y_{12}$ observed with the previous tip position. Therefore, a displacement of the tip as small as 0.15 nm can have a drastic effect on the directionality. For the new position, the favored final state **1** is the one closest to the tip, which is consistent with an attractive force between the ethoxy moiety and the tip.

An important role of the substrate appears to be rather unlikely because the platform decouples the moiety from the surface. Nevertheless, the adsorption geometry of ethoxy-TOTA on Au(111) is chiral, as inferred from DFT calculations along with STM data.[38,49] It breaks the symmetry of the substrate and induces a chirality of the molecule–substrate system, while the molecule itself is hardly changed upon adsorption, *i.e.*, remains achiral. Indeed, the mirror plane of the molecule is rotated by ~−4° (enantiomer left) or by ~+4° (enantiomer right) relative to a close-packed ⟨110⟩ direction of Au(111). We measured microscopic yields as the ones shown in Figure 5 on two different enantiomers but did not observe a significant variation of the directionality. Therefore, within the uncertainty of the measurements, the directionality is not affected by the substrate.

https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c00029
ACS Nano XXXX, XXX, XXX–XXX

As to factor (iii), adjacent TOTA molecules without substitution at the central carbon atom were observed to strongly affect the directionality of switching, whereas neighboring OH-TOTA and ethoxy-TOTA molecules were passive. In particular, when the tip is positioned above ethoxy-TOTA close to an adjacent bare TOTA molecule (Figure 6a),

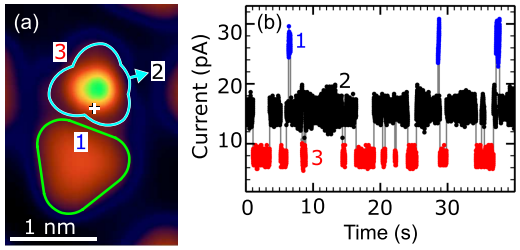


Figure 6. (a) STM topograph showing a single ethoxy molecule (turquoise) adjacent to a bare TOTA platform (light green). The image was processed by merging the raw data with a smoothed and inverted Laplace-filtered image. Tunnel parameters: 100 mV, 30 pA. (b) Time series of the tunneling current measured with the tip positioned over the cross in (a). V = 300 mV was applied, and the current feedback was opened at I = 7 pA. The current levels 1–3 correspond to states 1–3 (*cf.* Figure 1c–e). The states are indicated in (a), where the orientation of the ethoxy moiety corresponds to state 2.

the switching into state **1**, *i.e.*, rotation of the moiety toward the adjacent TOTA, is efficiently suppressed. At 300 mV, y_{21} and y_{31} are respectively reduced by factors of ∼10 and ∼5 compared to the case without neighboring TOTA molecules. Most switching events instead occur between states **2** and **3** (Figure 6b). We attribute this striking effect to Coulomb repulsion between the moiety and the TOTA neighbor. Indeed, adsorbed TOTA molecules are positively charged, as evidenced by the fact that TOTA in contrast to ethoxy- and ethyl-TOTA molecules do not form clusters on Au(111).[49] The topmost ethyl moiety of ethoxy-TOTA is most probably also positively charged because of the bond with electronegative oxygen. The measurements show that the electrostatic repulsion exceeds the attraction to state **1** caused by the STM tip.

States **2** and **3** are almost symmetric with respect to the adjacent bare platform. Switching between these states is therefore expected to be mainly controlled by the tip position. Indeed, switching from state **3** to state **2**, where the moiety is closer to the tip, is more efficient than the reverse process. The corresponding directionality induced by the tip ($y_{32} \approx 5y_{23}$) is similar to the case without a TOTA neighbor (Figure 5d,e where $y_{21} \approx 4.7y_{23}$ and $y_{31} \approx 4.7y_{32}$). The net result of the various yields is that the molecule with a neighbor prefers state **2** (Figure 6b) instead of state **1**, which exhibits the largest lifetime when no TOTA is present (Figure 2). Modifications of residence times and reaction yields by adsorbates have also been reported for other systems, such as intramolecular hydrogen transfer in a porphycene molecule on Cu(110) and phthalocyanine molecules on Ag(111).[55,56]

We did not observe a significant influence of OH-TOTA or ethoxy-TOTA neighbors on the directionality of switching. This may be expected because OH-TOTA or ethoxy-TOTA molecules do not repel each other on Au(111), which indicates that they are significantly less charged than TOTA.[49] In these cases, the tip position determines the directionality.

We also investigated the microscopic yields of the ethyl moiety in ethyl-TOTA (data not shown). The topmost methyl moiety tends to switch into the state that minimizes the separation from the tip. The measured directionalities are rather low ($p_{21,31}$ = 60–70%), similar to those of ethoxy-TOTA at large voltages, $|V|$ > 350 mV. The reduced directionality is possibly related to the excitation of the C–H stretching vibrational mode that occurs in this energy range in ethyl-TOTA and ethoxy-TOTA.

We then employed the tip-induced control of the directionality to perform clockwise or anticlockwise rotation of an ethoxy moiety (Figure 7). At least two different tip

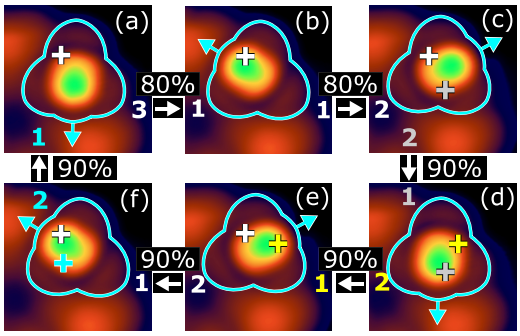


Figure 7. (a–f) STM topographs of the same ethoxy-TOTA molecule (marked with a turquoise border). From (a) to (d) the torsion angle θ_{oxy} was switched at 185 mV in a clockwise direction and from (d) to (f) and back to (a) in an anticlockwise direction. Two crosses in (c)–(f) indicate the tip positions used for switching into and from the state. For example, in (c) the gray and white crosses indicate the tip positions for current injection between topographs (b) to (c) and between (c) and (d). As the labeling of the states depends on the tip position, the color of the labels (numbers) indicates which tip position is used as a reference.

positions are necessary to obtain a complete rotation (*e.g.*, white and gray crosses in Figure 7a–d). The tip-induced directionality allows realizing a complete rotation without backward steps with a success rate of $\sim 0.90^3 = 0.73$.

CONCLUSIONS

We present a model study of two closely related molecular stepper motors that were designed to work on a metal substrate under excitation with tunneling electrons in an STM. The motors are composed of the TOTA platform as a stator and ethoxy and ethyl moieties as rotors. The platform approach reduces the complex interactions with the metal and thus preserves important properties built into the gas-phase molecules. This simplifies a detailed analysis and also defines three symmetry equivalent positions where the rotor is stabilized *via* CH···O bonds. Current-induced rotation of the moieties is demonstrated, the STM tip is used to generate directionality of the motion, modification of the directionality by adjacent charged adsorbates is revealed, and microscopic reaction yields are determined. By means of DFT calculations for the two related molecules, we show how the energies and displacement patterns of the vibrational modes, along with the

https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c00029
ACS Nano XXXX, XXX, XXX–XXX

barriers toward rotation, can lead to several orders of magnitude variation of the reaction yield.

METHODS

Synthesis of the Molecules. Functional groups were attached to the cationic TOTA platform by polar C−C and C−O bond formation. The synthesis of 12c-ethyl-4,8,12-trioxatriangulen (ethyl-TOTA) and OH-TOTA is described in refs 49 and 35, respectively.

The synthesis of 12c-ethoxy-4,8,12-trioxatriangulene (ethoxy-TOTA) was performed as follows: 390 mg (16.7 mmol) of sodium was added to 100 mL of ice-cooled ethanol and stirred for 1 h. Afterward 100 mg (269 μmol) of 4,8,12-trioxatriangulenium-tetrafluoroborate was added to the solution. After 20 min of ultrasonic treatment the mixture was stirred at room temperature for 17 h. The solution was concentrated to 20 mL, dissolved in 300 mL of anhydrous diethyl ether, and washed three times with 200 mL of ultrapure water. The combined aqueous layers were extracted with 200 mL of anhydrous diethyl ether. The combined organic layers were dried over magnesium sulfate and evaporated under reduced pressure. The beige solid was purified by sublimation at 1.2×10^{-2} mbar and 170 °C, yielding white crystals.

Yield: 42.0 mg (127 μmol, 47%). ^{1}H NMR (600 MHz, acetone-d_6, 300 K, TMS): δ = 7.51 (t, ^3J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-2,6,10), 7.13 (d, ^3J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-1,3,5,7,9,11), 3.04 (q, ^3J = 7.0 Hz, C-H_2), 0.82 (t, ^3J = 7.0 Hz, 3 H, C-H_3) ppm. ^{13}C NMR (151 MHz, acetone-d_6, 300 K, TMS): δ = 153.8 (*C*-3a, 4a, 7a, 8a, 11a, 12a), 131.1 (*C*-2, 6, 10), 112.0 (*C*-1, 3, 5, 7, 9, 11), 109.7 (*C*-7b, 11b, 12b), 57.4 (CH_3), 55.6 (*C*-12c), 15.4 (C-H_2) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 285.05(100) $[C_{19}H_9O_3]^+$, 330.09 (0.5) $[M]^+$. MS (EI, 70 eV): m/z (%) ($C_{21}H_{14}O_4$) measured 330.08915; calculated 330.08921. EA ($C_{21}H_{14}O_4$): measured C: 75.83, H: 4.00, N: 0.00%; calculated C: 76.36, H: 4.27, N: 0.00%. Melting point: 235.3 °C. FT-IR: $\tilde{\mu}$ = 2976.35 (w), 2324.29 (w), 2014.61 (w), 1615.44 (s), 1486.14 (s), 1456.42 (s), 1386.93 (w), 1341.62 (w), 1308.22 (w), 1260.34 (s), 1199.69 (m), 1159.52 (w), 1116.12 (w), 1067.35 (s), 1053.98 (m), 1013.23 (s), 957.27 (m), 943.30 (s), 902.46 (m), 882.00 (m), 785.23 (s), 774.61 (s), 759.51 (s), 737.88 (s), 664.74 (w) cm^{-1}.

Experimental Details. Measurements were performed with an STM operated at 4.6 K and in ultrahigh vacuum (base pressure 10^{-9} Pa). Au(111) surfaces and chemically etched W tips were cleaned by repeated Ar^+ bombardment and annealing. Submonolayers of ethyl-TOTA and the mixture of ethoxy-TOTA and OH-TOTA were sublimated onto flat Au(111) held at ambient temperature (<10^{-7} Pa and ~70 °C). After mounting into the STM, the tips were repeatedly indented into molecule-free areas of the substrate. To obtain a sharp tip, the sample was repeatedly contacted with the tip until the contacts were stable at a conductance $G \approx G_0$ and adatoms were imaged as circular protrusions of <700 pm diameter. All STM images were acquired using the constant-current mode.

Theoretical Details. The electronic structure and harmonic vibrational modes of free-standing ethoxy-TOTA and ethyl-TOTA were computed from Kohn−Sham DFT as implemented in VASP.[57] A plane-wave basis energy cutoff of 500 eV was used together with the optB88-vdW exchange−correlation functional.[58] Forces were relaxed to within 0.02 eV/Å, and vibrations were obtained with a finite-difference amplitude of 0.02 Å. The rotation barriers were computed using the nudged elastic band method[59] with a single intermediate image between the stable configurations.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.0c00029.

Action spectroscopy, mode analysis, master equation of rates and yields of a three-state rotor, and additional microscopic yields (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Torben Jasper-Toennies − *Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität, 24098 Kiel, Germany*; Email: jasper-toennies@physik.uni-kiel.de

Manuel Gruber − *Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität, 24098 Kiel, Germany*; orcid.org/0000-0002-8353-4651; Email: gruber@physik.uni-kiel.de

Authors

Sven Johannsen − *Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität, 24098 Kiel, Germany*

Thomas Frederiksen − *Donostia International Physics Center, E-20018 Donostia-San Sebastián, Spain; IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, E-48013 Bilbao, Spain*; orcid.org/0000-0001-7523-7641

Aran Garcia-Lekue − *Donostia International Physics Center, E-20018 Donostia-San Sebastián, Spain; IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, E-48013 Bilbao, Spain*; orcid.org/0000-0001-5556-0898

Torben Jäkel − *Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, 24098 Kiel, Germany*

Fynn Roehricht − *Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, 24098 Kiel, Germany*

Rainer Herges − *Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, 24098 Kiel, Germany*; orcid.org/0000-0002-6396-6991

Richard Berndt − *Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität, 24098 Kiel, Germany*; orcid.org/0000-0003-1165-9065

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acsnano.0c00029

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 677 and SPP 1928-II (COORNETs)), the Spanish MINECO (Grant Nos. MAT2016-78293-C6-4-R and FIS2017-83780-P), and Diputación Foral de Gipuzkoa RED 2019-096 for financial support.

REFERENCES

(1) Schliwa, M.; Woehlke, G. Molecular Motors. *Nature* **2003**, *422*, 759−765.

(2) Kinbara, K.; Aida, T. Toward Intelligent Molecular Machines: Directed Motions of Biological and Artificial Molecules and Assemblies. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1377−1400.

(3) Kassem, S.; van Leeuwen, T.; Lubbe, A. S.; Wilson, M. R.; Feringa, B. L.; Leigh, D. A. Artificial Molecular Motors. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2592−2621.

(4) Lensen, D.; Elemans, J. A. A. W. Artificial Molecular Rotors and Motors on Surfaces: STM Reveals and Triggers. *Soft Matter* **2012**, *8*, 9053.

(5) Ni, C.; Wang, J.-Z. STM Sudies on Molecular Rotors and Motors. *Surf. Rev. Lett.* **2018**, *25*, 1841004.

(6) Gimzewski, J. K.; Joachim, C.; Schlittler, R. R.; Langlais, V.; Tang, H. Rotation of a Single Molecule within a Supramolecular Bearing. *Science* **1998**, *281*, 531−533.

(7) Stipe, B. C.; Rezaei, M. A.; Ho, W. Inducing and Viewing the Rotational Motion of a Single Molecule. *Science* **1998**, *279*, 1907−1909.

https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c00029
ACS Nano XXXX, XXX, XXX−XXX

(8) Baber, A. E.; Tierney, H. L.; Sykes, E. C. H. A Quantitative Single-Molecule Study of Thioether Molecular Rotors. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2385−2391.
(9) Gao, L.; Liu, Q.; Zhang, Y. Y.; Jiang, N.; Zhang, H. G.; Cheng, Z. H.; Qiu, W. F.; Du, S. X.; Liu, Y. Q.; Hofer, W. A.; Gao, H.-J. Constructing an Array of Anchored Single-Molecule Rotors on Gold Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 197209.
(10) Manzano, C.; Soe, W.-H.; Wong, H. S.; Ample, F.; Gourdon, A.; Chandrasekhar, N.; Joachim, C. Step-by-Step Rotation of a Molecule-Gear Mounted on an Atomic-Scale Axis. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 576−579.
(11) Zhong, D.; Blömker, T.; Wedeking, K.; Chi, L.; Erker, G.; Fuchs, H. Surface-Mounted Molecular Rotors with Variable Functional Groups and Rotation Radii. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4387−4391.
(12) Tierney, H. L.; Murphy, C. J.; Jewell, A. D.; Baber, A. E.; Iski, E. V.; Khodaverdian, H. Y.; McGuire, A. F.; Klebanov, N.; Sykes, E. C. H. Experimental Demonstration of a Single-Molecule Electric Motor. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 625−629.
(13) Tierney, H. L.; Murphy, C. J.; Sykes, E. C. H. Regular Scanning Tunneling Microscope Tips Can Be Intrinsically Chiral. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 010801.
(14) Palma, C.-A.; Björk, J.; Rao, F.; Kühne, D.; Klappenberger, F.; Barth, J. V. Topological Dynamics in Supramolecular Rotors. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4461−4468.
(15) Ohmann, R.; Meyer, J.; Nickel, A.; Echeverria, J.; Grisolia, M.; Joachim, C.; Moresco, F.; Cuniberti, G. Supramolecular Rotor and Translator at Work: On-Surface Movement of Single Atoms. *ACS Nano* **2015**, *9*, 8394−8400.
(16) Krönlein, A.; Kügel, J.; Kokh, K. A.; Tereshchenko, O. E.; Bode, M. Energetic and Spatial Mapping of Resonant Electronic Excitations. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 13843−13849.
(17) Sun, K.; Luo, J.-Y.; Zhang, X.; Wu, Z.-J.; Wang, Y.; Yuan, H.-K.; Xiong, Z.-H.; Li, S.-C.; Xue, Q.-K.; Wang, J.-Z. Supramolecular Motors on Graphite Surface Stabilized by Charge States and Hydrogen Bonds. *ACS Nano* **2017**, *11*, 10236−10242.
(18) Gehrig, J. C.; Penedo, M.; Parschau, M.; Schwenk, J.; Marioni, M. A.; Hudson, E. W.; Hug, H. J. Surface Single-Molecule Dynamics Controlled by Entropy at Low Temperatures. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14404.
(19) Eisenhut, F.; Meyer, J.; Krüger, J.; Ohmann, R.; Cuniberti, G.; Moresco, F. Inducing the Controlled Rotation of Single o-MeO-DMBI Molecules Anchored on Au(111). *Surf. Sci.* **2018**, *678*, 177−182.
(20) Lu, H.-L.; Cao, Y.; Qi, J.; Bakker, A.; Strassert, C. A.; Lin, X.; Ernst, K.-H.; Du, S.; Fuchs, H.; Gao, H.-J. Modification of the Potential Landscape of Molecular Rotors on Au(111) by the Presence of an STM Tip. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 4704−4709.
(21) Simpson, G. J.; García-López, V.; Boese, A. D.; Tour, J. M.; Grill, L. How to Control Single-Molecule Rotation. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4631.
(22) Wang, W.; Shi, X.; Jin, M.; Minot, C.; Hove, M. A. V.; Collin, J.-P.; Lin, N. Electron Stimulation of Internal Torsion of a Surface-Mounted Molecular Rotor. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4929−4935.
(23) Perera, U. G. E.; Ample, F.; Kersell, H.; Zhang, Y.; Vives, G.; Echeverria, J.; Grisolia, M.; Rapenne, G.; Joachim, C.; Hla, S.-W. Controlled Clockwise and Anticlockwise Rotational Switching of a Molecular Motor. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 46−51.
(24) Zhang, Y.; Kersell, H.; Stefak, R.; Echeverria, J.; Iancu, V.; Perera, U. G. E.; Li, Y.; Deshpande, A.; Braun, K.-F.; Joachim, C.; Rapenne, G.; Hla, S.-W. Simultaneous and Coordinated Rotational Switching of All Molecular Rotors in a Network. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 706−712.
(25) Homberg, J.; Lindner, M.; Gerhard, L.; Edelmann, K.; Frauhammer, T.; Nahas, Y.; Valášek, M.; Mayor, M.; Wulfhekel, W. Six State Molecular Revolver Mounted on a Rigid Platform. *Nanoscale* **2019**, *11*, 9015−9022.
(26) Zhang, Y.; Calupitan, J. P.; Rojas, T.; Tumbleson, R.; Erbland, G.; Kammerer, C.; Ajayi, T. M.; Wang, S.; Curtiss, L. A.; Ngo, A. T.; Ulloa, S. E.; Rapenne, G.; Hla, S. W. A Chiral Molecular Propeller Designed for Unidirectional Rotations on a Surface. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3742.
(27) Stipe, B. C.; Rezaei, M. A.; Ho, W. Coupling of Vibrational Excitation to the Rotational Motion of a Single Adsorbed Molecule. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1263−1266.
(28) Pan, S.; Fu, Q.; Huang, T.; Zhao, A.; Wang, B.; Luo, Y.; Yang, J.; Hou, J. Design and Control of Electron Transport Properties of Single Molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 15259−15263.
(29) Wasio, N. A.; Slough, D. P.; Smith, Z. C.; Ivimey, C. J.; Thomas, S. W., III; Lin, Y.-S.; Sykes, E. C. H. Correlated Rotational Switching in Two-Dimensional Self-Assembled Molecular Rotor Arrays. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 16057.
(30) Balema, T. A.; Ulumuddin, N.; Murphy, C. J.; Slough, D. P.; Smith, Z. C.; Hannagan, R. T.; Wasio, N. A.; Larson, A. M.; Patel, D. A.; Groden, K.; McEwen, J.-S.; Lin, Y.-S.; Sykes, E. C. H. Controlling Molecular Switching *via* Chemical Functionality: Ethyl *vs* Methoxy Rotors. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 23738−23746.
(31) Rusch, T. R.; Schlimm, A.; Krekiehn, N. R.; Flöser, B. M.; Röhricht, F.; Hammerich, M.; Lautenschläger, I.; Strunskus, T.; Herges, R.; Tuczek, F.; Magnussen, O. M. Ordered Adlayers of a Combined Lateral Switch and Rotor. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 13720−13730.
(32) Ernst, K.-H. Molecular Chirality at Surfaces. *Phys. Status Solidi B* **2012**, *249*, 2057−2088.
(33) Mishra, P.; Hill, J. P.; Vijayaraghavan, S.; Rossom, W. V.; Yoshizawa, S.; Grisolia, M.; Echeverria, J.; Ono, T.; Ariga, K.; Nakayama, T.; Joachim, C.; Uchihashi, T. Current-Driven Supramolecular Motor with *In Situ* Surface Chiral Directionality Switching. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 4793−4798.
(34) Larson, A. M.; Groden, K.; Hannagan, R. T.; McEwen, J.-S.; Sykes, E. C. H. Understanding Enantioselective Interactions by Pulling Apart Molecular Rotor Complexes. *ACS Nano* **2019**, *13*, 5939−5946.
(35) Martin, J. C.; Smith, R. G. Factors Influencing the Basicities of Triarylcarbinols. The Synthesis of Sesquixanthydrol. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2252−2256.
(36) Baisch, B.; Raffa, D.; Jung, U.; Magnussen, O. M.; Nicolas, C.; Lacour, J.; Kubitschke, J.; Herges, R. Mounting Freestanding Molecular Functions onto Surfaces: The Platform Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 442−443.
(37) Jasper-Tönnies, T.; Garcia-Lekue, A.; Frederiksen, T.; Ulrich, S.; Herges, R.; Berndt, R. Conductance of a Freestanding Conjugated Molecular Wire. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, 066801.
(38) Jasper-Tönnies, T.; Garcia-Lekue, A.; Frederiksen, T.; Ulrich, S.; Herges, R.; Berndt, R. High-Conductance Contacts to Functionalized Molecular Platforms Physisorbed on Au(1 1 1). *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, *31*, 18LT01.
(39) Valášek, M.; Mayor, M. Spatial and Lateral Control of Functionality by Rigid Molecular Platforms. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 13538−13548.
(40) Jung, U.; Schütt, C.; Filinova, O.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. Photoswitching of Azobenzene-Functionalized Molecular Platforms on Au Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25943−25948.
(41) Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. Light-Driven Monodirectional Molecular Rotor. *Nature* **1999**, *401*, 152−155.
(42) Carroll, G. T.; Pollard, M. M.; van Delden, R.; Feringa, B. L. Controlled Rotary Motion of Light-Driven Molecular Motors Assembled on a Gold Film. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 97.
(43) Motobayashi, K.; Kim, Y.; Ueba, H.; Kawai, M. Insight into Action Spectroscopy for Single Molecule Motion and Reactions through Inelastic Electron Tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 076101.
(44) Frederiksen, T.; Paulsson, M.; Ueba, H. Theory of Action Spectroscopy for Single-Molecule Reactions Induced by Vibrational Excitations with STM. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *89*, 035427.

https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c00029
ACS Nano XXXX, XXX, XXX−XXX

(45) Kim, Y.; Motobayashi, K.; Frederiksen, T.; Ueba, H.; Kawai, M. Action Spectroscopy for Single-Molecule Reactions – Experiments and Theory. *Prog. Surf. Sci.* **2015**, *90*, 85–143.
(46) Persson, B. N. J.; Baratoff, A. Inelastic Electron Tunneling from a Metal Tip: The Contribution from Resonant Processes. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 339–342.
(47) Lorente, N.; Persson, M. Theory of Single Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2997–3000.
(48) Monturet, S.; Lorente, N. Inelastic Effects in Electron Transport Studied with Wave Packet Propagation. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *78*, 035445.
(49) Jasper-Tönnies, T.; Poltavsky, I.; Ulrich, S.; Moje, T.; Tkatchenko, A.; Herges, R.; Berndt, R. Stability of Functionalized Platform Molecules on Au(111). *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 244705.
(50) Arnolds, H. Vibrational Dynamics of Adsorbates – *Quo Vadis*? *Prog. Surf. Sci.* **2011**, *86*, 1–40.
(51) Shchadilova, Y. E.; Tikhodeev, S. G.; Paulsson, M.; Ueba, H. Rotation of a Single Acetylene Molecule on Cu(001) by Tunneling Electrons in STM. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 186102.
(52) Kim, H. W.; Han, M.; Shin, H.-J.; Lim, S.; Oh, Y.; Tamada, K.; Hara, M.; Kim, Y.; Kawai, M.; Kuk, Y. Control of Molecular Rotors by Selection of Anchoring Sites. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 146101.
(53) Kim, Y.; Komeda, T.; Kawai, M. Single-Molecule Reaction and Characterization by Vibrational Excitation. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 126104.
(54) Laubereau, A.; Kaiser, W. Vibrational Dynamics of Liquids and Solids Investigated by Picosecond Light Pulses. *Rev. Mod. Phys.* **1978**, *50*, 607–665.
(55) Kumagai, T.; Hanke, F.; Gawinkowski, S.; Sharp, J.; Kotsis, K.; Waluk, J.; Persson, M.; Grill, L. Controlling Intramolecular Hydrogen Transfer in a Porphycene Molecule with Single Atoms or Molecules Located Nearby. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 41–46.
(56) Kügel, J.; Klein, L.; Leisegang, M.; Bode, M. Analyzing and Tuning the Energetic Landscape of H_2Pc Tautomerization. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 28204–28210.
(57) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 11169–11186.
(58) Klimes, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. Chemical Accuracy for the van der Waals Density Functional. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 022201.
(59) Mills, G.; Jónsson, H.; Schenter, G. K. Reversible Work Transition State Theory: Application to Dissociative Adsorption of Hydrogen. *Surf. Sci.* **1995**, *324*, 305–337.

https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c00029
ACS Nano XXXX, XXX, XXX–XXX

3.3.5 Substitution mit primären Alkoholen

Da sich die Hydroxy-TOTA-Plattform **19** als sehr anfällig für eine Substitution durch Ethanol erwiesen hat, war es von großem Interesse, die Stabilität der Hydroxy-TOTA-Plattform **19** sowie die Reversibilität dieser Reaktion genauer zu untersuchen. Hierfür wurden die Hydroxy- **19**, Ethoxy- **20** und Methoxy-TOTA-Plattform **21** NMR-spektroskopisch untersucht und die Substitution durch Zugabe von verschiedenen Alkoholen beobachtet. Zu der Hydroxy- **19** und Methoxy-TOTA-Probe **21** wurde ein Überschuss an Ethanol und zu der Ethoxy-TOTA-Probe **20** ein Überschuss an Methanol gegeben.

In der Abbildung 3.21 ist der Vergleich der verschiedenen Signale zwischen der Ausgangssubstanz und der substituierten Plattform zu sehen. In allen Teilabbildungen entspricht das unterste dargestellte Spektrum der Ausgangssubstanz vor der Zugabe des Alkohols. Anschließend wurde der jeweilige Alkohol im deutlichen Überschuss hinzugegeben und unmittelbar im Anschluss mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie vermessen. Weitere Messungen erfolgten analog. Die Proben wurden bei Raumtemperatur gelagert und vor Sonnenlicht geschützt. Die erste Messung fand nach fünf Tagen, die zweite nach sechs Tagen, die dritte nach insgesamt elf Tagen und die letzte nach 42 Tagen statt. Oberhalb der gezeigten Spektren wurde das jeweils erwartete Austauschprodukt in Reinform abgebildet.

Die Hydroxy-TOTA-Plattform **19** wurde mit Ethanol (12 Äquivalente) umgesetzt und mit der Ethoxy-TOTA-Plattform **20** verglichen. Der Alkohol wurde unverdünnt hinzugegeben, da es wichtig war, die Konzentration der TOTA-Plattformen **19**, **20** und **21** zwischen den Proben konstant zu halten. Hierbei wurde ein schneller Austausch identifiziert, so dass bereits am Anfang Signale der Ethoxy-TOTA-Plattform **20** zu sehen waren. Nach 11 Tagen war der Austausch weit vorangeschritten und nur noch geringe Mengen Hydroxy-TOTA-Plattform **19** vorhanden, sodass kein verlässliches Verhältnis aus dem Spektrum bestimmt werden konnte. Dabei hat sich eine starke Ähnlichkeit aller Signale zu der erwarteten Ethoxy-TOTA-Plattform **20** gezeigt. Am Ende des Experiments konnten nur noch Spuren der Hydroxy-TOTA-Plattform **19** identifiziert werden.

Analog dazu verlief die Messung der Methoxy-TOTA-Plattform **21**. Es wurde ebenfalls Ethanol (11 Äquivalente) hinzugegeben, in den angegebenen Abständen gemessen und mit der Ethoxy-TOTA-Plattform **20** verglichen. Es konnte ebenfalls eine Substitution verfolgt werden, die jedoch im Vergleich zur Hydroxy-TOTA-Plattform **19** langsamer verlief, sodass am Ende des Experiments etwas mehr von der Methoxy-TOTA-Plattform **21** zu identifizieren war, als Hydroxy-TOTA-Plattform **19** im vorher beschriebenen Versuch.

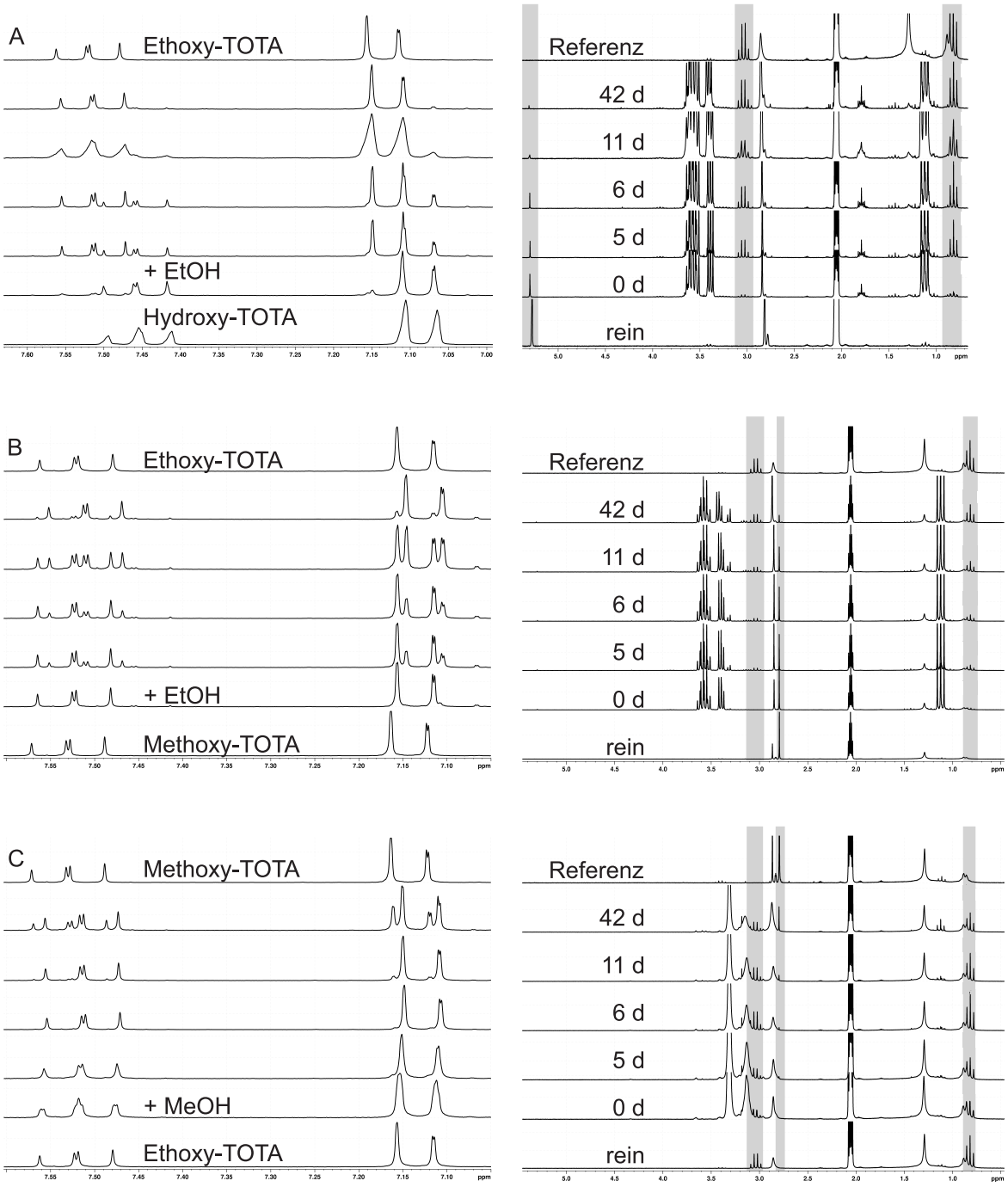


Abb. 3.21: Dargestellt ist die Substitution der drei Plattformen mit den Alkoholen über die Zeit, jeweils links der aromatische und rechts der aliphatische Bereich. A zeigt die Umsetzung der Hydroxy-TOTA-Plattform **19** mit Ethanol. B zeigt die Umsetzung der Mehoxy-TOTA-Plattform **21** mit Ethanol. C zeigt die Umsetzung der Ethoxy-TOTA-Plattform **20** mit Methanol. In jeder Teilabbildung handelt es sich bei dem unteren Spektrum um die reine Ausgangssubstanz. Darüber sind die Spektren nach Zugabe des Alkohols von unten nach oben aufgetragen. Oben ist jeweils das Spektrum, das als jeweilige erwartete Referenz galt, aufgetragen.

Bei der Umsetzung der Ethoxy-TOTA-Plattform **20** mit Methanol (28 Äquivalente) konnte ein deutlich langsamerer Austausch beobachtet werden. Erst nach 11 Tagen waren klare Signale des Austauschprodukts zu erkennen und auch am Ende des Experiments war nur eine Umsetzung von 33 % nachzuweisen. Für die Auswertung konnte auf das Dublett der Plattform und die Signale des Aufbaus im NMR-Spektrum zurückgegriffen werden. Es ergab sich für den jeweiligen Shift des Dubletts eine Zuordnung zu einer bestimmten Spezies, die anhand der Verschiebung, Multiplizität und Integralverhältnisse der Alkylkette bestätigt werden konnte. Durch die stetige Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung im Fortgang der Messung kam es zur Verschiebung der jeweiligen Probensignale. Somit lagen die Signale von einer Spezies in verschiedenen Lösungen oder nach unterschiedlich verstrichener Zeit nicht immer optimal übereinander. Die jeweiligen Signale konnten jedoch anhand ihrer Multiplizitäten und Integrale den verschiedenen Signalsätzen eindeutig zugeordnet werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch Zugabe von verschiedenen Alkoholen eine Umsetzung aller drei Plattformen erhalten wurde. Zudem konnten jeweils Spuren der entstehenden Alkohole (Methanol aus der Methoxy-TOTA-Plattform **21** und Ethanol aus der Ethoxy-TOTA-Plattform **20**) erhalten werden. Ausgehend von den Ergebnissen schien die Ethoxy-TOTA-Plattform **20** am stabilsten zu sein, jedoch wurde dabei Methanol statt Ethanol verwendet. Das erschwert die Vergleichbarkeit.

Aufgrund der Reaktivität gegenüber Nucleophilen wie Alkoholen müssen bei der Darstellung und Handhabung der TOTA-Plattformen gereinigte Reagenzien und Lösungsmittel verwendet werden. Es konnten im Verlauf dieser Experimente drei verschiedene TOTA-Plattformen **19**, **20** und **21** in ein jeweils anderes Derivat überführt werden. Eine Übersicht der möglichen Umwandlungen ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Diese Substitutionsreaktionen bieten die Möglichkeit, weitere, auch komplexere funktionelle Gruppen in die TOTA-Plattform einzuführen.

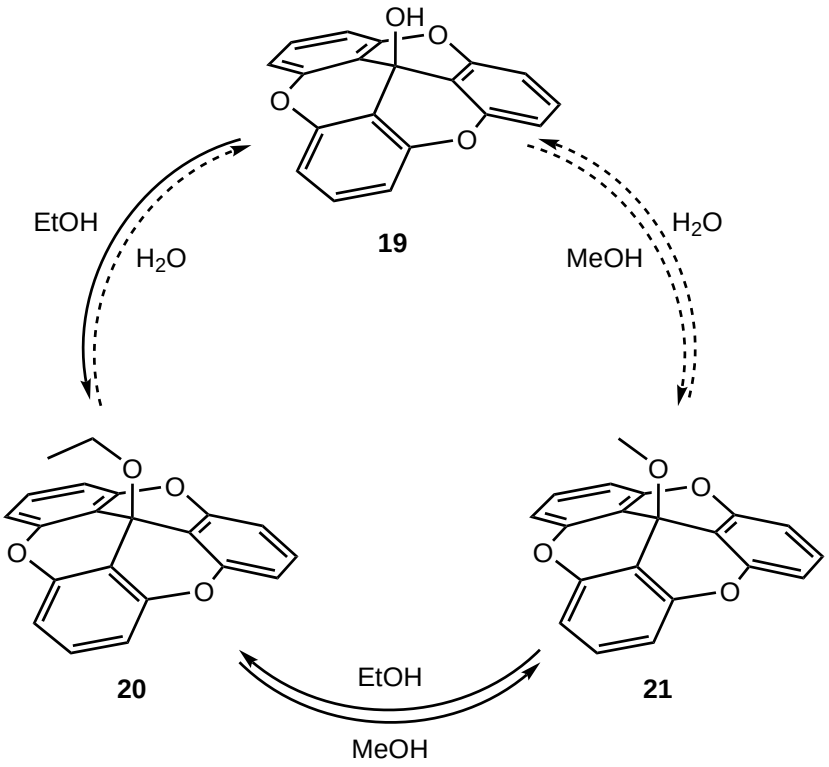


Abb. 3.22: Dargestellt ist die Substitution der drei Plattformen (Hydroxy-TOTA **19**, Mehoxy-TOTA **21** und Ethoxy-TOTA **20**) mit Ethanol, Methanol, und Wasser. Die nachgewiesenen Umsetzungen der Plattformen mit den Alkoholen sind mit durchgezogene Reaktionspfeile gekennzeichnet. Da sie sich als langsames Gleichgewicht herausstellten, wurden die komplementären Gleichgewichte angenommen (gestrichelte Reaktionspfeile).

3.3.6 Quantenchemische Untersuchungen der Rotation

Aus vorangegangenen STM-Messungen (siehe Abschnitt 3.3.4) konnten für die Ethoxy- **20** und Ethyl-TOTA-Plattform **4** Rotationsbewegungen auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Durch eine Verschiebung der STM-Spitze wurde zudem eine gerichtete Rotation durchgeführt. Um die erhaltenen Ergebnisse zu interpretieren, zu reproduzieren und zu optimieren, sollten weitere Moleküle theoretisch untersucht und anschließend synthetisch hergestellt werden. Das Ziel der Optimierung war eine Rotation ohne Veränderung der Position der STM-Spitze.

Beim Design neuer Zielverbindungen für gerichtete Rotationen auf der Oberfläche war die synthetische Zugänglichkeit eine grundlegende Bedingung. Weiterhin sollen Berechnungen im Vorfeld eine Grundlage für eine Rotation schaffen. Im besten Fall wird die Rotation gerichtet vollführt. Entweder wie in der beschriebenen Publikation[91] (Kapitel 3.3.4) durch einen wechselnden externen Stimulus

oder mit der STM-Spitze an einem Ort. Dafür musste das Molekül speziell designt werden. Ein solches Ergebnis entspricht dem Konzept eines Elektromotors, der durch einen Stromfluss eine gerichtete Rotation vollführt.[91]

Andere Systeme zeigten, wie CHEN *et al.* berichteten, ebenfalls erfolgreiche Rotationen auf Oberflächen. Hierbei handelte es sich oftmals um Thioalkylketten auf Metalloberflächen, die durch Tunnelelektronen angeregt wurden und eine Rotation vollführten. Zum Teil war die Rotationsbarriere bei den Messbedingungen bereits überschritten und es wurde ohne Anregung eine Rotation erreicht, die als kreisförmige Struktur auf der Oberfläche identifiziert werden konnte.[65,126,127] TIERNEY *et al.* konnten einen Schritt weiter gehen und eine gerichtete Rotation des Methlbutylthioethers nachweisen. Der Ether ist auf Oberflächen gebunden chiral und durch Anregung in eine Richtung rotierbar. Die Richtung hängt von dem jeweiligen auf der Oberfläche gebildeten Isomer ab.[128] Das beschriebene Molekül besitzt auf der Oberfläche eine Chiralität genau an der Bindung zum Substrat. Dieses Ergebnis bietet eine Grundlage für das Design von molekularen Motoren und lässt erwarten, dass diese Anwendung ebenfalls mit dem Plattformkonzept erreichbar ist. Auch hier können verschiedene chirale Zentren oberhalb der Plattform positioniert werden.

Für die Darstellung eigneten sich Substanzen, die in natürliche Synthone durch Bindungsbruch zwischen 12c-Position und dem Aufbau erhalten wurden. Die über DFT-Rechnung bestimmte Rotationsbarriere sollte ähnlich wie bei der Ethyl- **4** und Ethoxy-TOTA-Plattform **20** zwischen 3 bis 5 kcal/mol liegen.[91] Eine geringere Barriere würde eine Schaltung erschweren, da die Zustände an Stabilität verlieren würden. Auf diesem Weg könnten bereits sehr geringe Temperaturen ausreichen, eine ungewollte Rotation zu liefern. Zu hohe Barrieren könnten zudem eine Rotation verhindern, da zu viel Energie benötigt wird, um den Übergangszustand zu überwinden.

Erste Hinweise auf vielversprechende Designs stellten die quantenchemischen Berechnungen der Rotationsscans der Ethyl- **4** und Ethoxy-TOTA-Plattform **20** dar. Diese sind in Abbildung 3.23 dargestellt

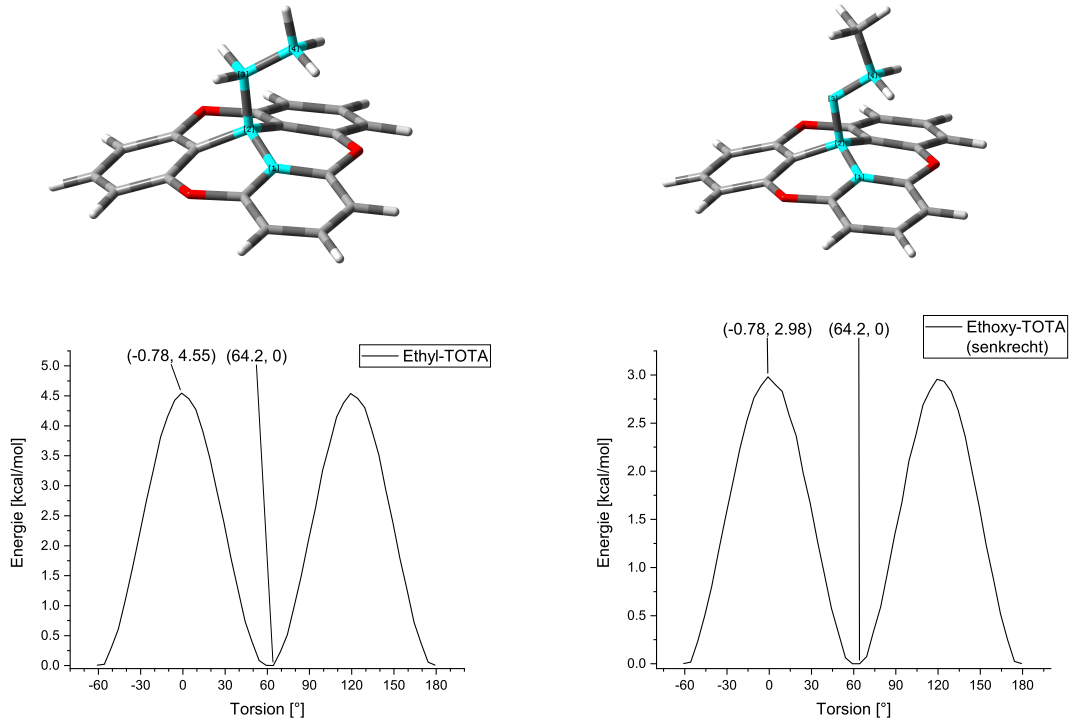


Abb. 3.23: Links ist die Ethyl- **4** und rechts die Ethoxy-TOTA-Plattform mit senkrechter funktioneller Gruppe **20** dargestellt. Oben ist jeweils ein Modell des Moleküls mit markiertem Torsionswinkel (türkis) dargestellt, darunter der dazugehörige Rotationsscan.

In der Abbildung 3.23 ist die Energiedifferenz gegen den Rotationstorsionswinkel während der Rotation dargestellt. Dieser Winkel wurde zwischen der funktionellen Gruppe, von der α- zur β-Position, und der Bindung der 12c-Position zu einem Benzolring der Plattform aufgespannt und wurde jeweils in der Moleküldarstellung in türkis hervorgehoben. Gezeigt wird die Energie der Ethyl- **4** und Ethoxy-TOTA-Plattform **20** während der Rotation. In Abbildung 3.24 sind die α-, β-, γ-Positionen zur Übersicht dargestellt.

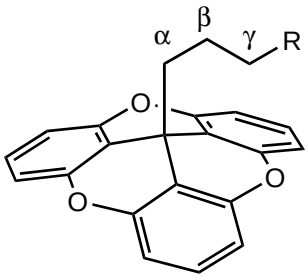


Abb. 3.24: Darstellung der α-, β-, γ-Position anhand einer Alkyl-TOTA-Plattform.

Die Berechnungen der Rotationsscans wurden mittels PBE-D3/def2SVP[129,130] durchgeführt. Diese Kombination ist eine optimierte Version von PBE/SVP, welche für die ersten Rechnungen der Kooperationspartner JASPER-TÖNNIES und RÖHRICHT in der Vorbereitung dieses Projektes verwendet wurden. Damit konnte eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen gewährleistet werden.[118,125] Beide Graphen zeigen sehr symmetrische Kurvenverläufe mit jeweils gleich hohen Übergangszuständen, den Sattelpunkten der Hyperfläche. Zudem sind sie genau mittig zwischen zwei Minima und andersherum. Das ergibt einen Winkel zwischen Minima und Übergangszustand von jeweils 60°, was ebenfalls für einen idealen symmetrischem Verlauf steht.

Der Grad der Asymmetrie kann durch die Differenz der Torsionswinkel, von Minimum und Übergangszustand dargestellt werden. Durch eine anschließende Subtraktion von 60°, der symmetrischen Rotation, wird der Wert für ΔΔTorsion erhalten. Dieser Wert gibt den Grad der Asymmetrie sehr gut wieder. Die verwendeten Gleichungen 3.2 und 3.1 wurde im Folgenden für alle weiteren Auswertungen verwendet. Dabei wurden die Beträge der Werte genutzt, da das Vorzeichen ohne Zusammenhang mit dem genauen Molekül keine weitere Aussage hat und der Betrag sich als Vergleichswert gut eignet. Somit handelte es sich bei beiden Systemen aus Abbildung 3.23 ausgehend von den quantenchemischen Berechnungen um symmetrische Rotatoren.

$$\Delta Torsion = Torsion_{Min} - Torsion_{TS} \tag{3.1}$$

$$\Delta\Delta Torsion = abs(abs(\Delta Torsion) - 60°) \tag{3.2}$$

Thermodynamisch und kinetisch betrachtet ist eine gerichtete Rotation solcher Systeme nicht möglich, da die Minima und die Übergangszustände jeweils identische Energien besitzen und somit auch die Aktivierungsenergie in beide Richtungen identisch ist. Demzufolge ist es notwendig, dass durch einen weiteren Einfluss, beispielsweise Bewegung der STM-Spitze oder benachbarter Moleküle, bestimmte Positionen bevorzugt sind.[91]

Durch Betrachtung der Moleküldynamik ist es jedoch denkbar, dass eine Richtung bevorzugt ist, wenn das Überwinden des Übergangszustands in eine Richtung schneller und einfacher ist. Durch ein verschobenes Minimum in Richtung einer der benachbarten Übergangszustände kann eine Rotation in diese Richtung wahrscheinlicher werden, da nur eine kleine Rotation vollführt werden muss. Eine weitere Möglichkeit ist die Anwesenheit von weiteren Minima und Übergangszuständen, sodass im Verlauf der vollen Rotation sechs Minima und sechs Übergangszustände durchlaufen werden. Auf diesem Wege wird ein ähnlicher Zustand wie bereits beschrieben hervorgerufen, indem vom globalen

Minimum zunächst in ein lokales Minimum angeregt wird und anschließend der globale Übergangszustand überwunden wird.

In Abbildung 3.25 (links) ist dieses Prinzip anhand einer fiktiven Rotation dargestellt. Das Minimum und der Übergangszustand befinden sich hier nicht die ideal symmetrischen 60° voneinander entfernt und folglich sind ebenfalls die Steigungen zwischen dem Minimum und den jeweiligen Übergangszuständen in beide Rotationsrichtungen stark unterschiedlich. In Richtung des näheren Maximums ist die Steigung erkennbar steiler.

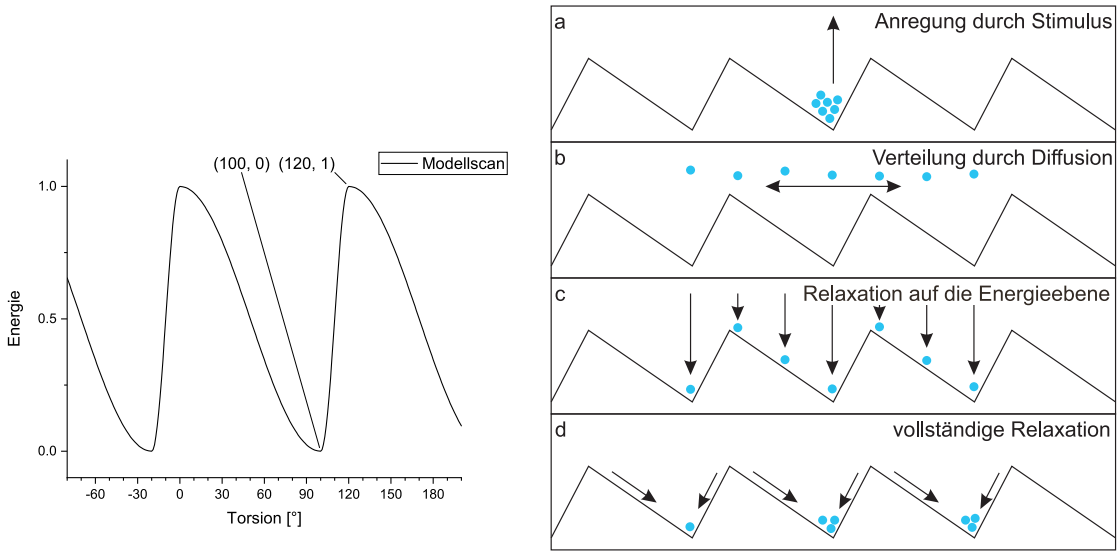


Abb. 3.25: Darstellung eines idealen asymmetrischen Rotationsscans einer fiktiven Substanz (links). Rechts ist ein Diffusions-Sägezahn-Prinzip dargestellt. Es liefert eine theoretische Grundlage für eine gerichtete Rotation. Hierbei werden Teilchen durch einen Stimulus aus einem Grundzustand angeregt (a), diffundieren im angeregten Zustand (b), relaxieren anschließend (c) und fallen in die verschiedenen Grundzustände zurück (d). Als Resultat wird eine gerichtete Nettobewegung erhalten. In diesem Fall nach rechts.[64]

Dieser Graph besitzt einen sehr asymmetrischen Verlauf. Diese Asymmetrie, in Form von Sägezähnen, bietet eine Möglichkeit, eine gerichtete Rotation dieses Systems durchzuführen. Nach ZERBETTO *et al.* ist auf diesem Weg eine gerichtete Bewegung möglich, wie in Abbildung 3.25 rechts dargestellt ist. Hierbei wird vom energetisch niedrigsten Zustand ausgegangen und dieser angehoben, so dass eine freie Diffusion stattfinden kann. Dadurch verteilen sich die unterschiedlichen Teilchen auf verschiedene Rotationstorsionswinkel. Nach einer gewissen Zeit relaxieren die Teilchen und sinken auf die Potentialfläche hinab, an den Punkten an denen sie sich zu dem Zeitpunkt befinden. Dadurch können manche von ihnen die Energiebarrieren zur rechten oder auch zur linken überschreiten. Durch eine asymmetrische Sägezahnstuktur des Energieverlaufs bewegen sich auf diesem Weg mehr Teilchen in eine der beiden Richtungen, in diesem Fall nach rechts. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass

bei der freien Diffusion der Teilchen kein Gleichgewicht erreicht wird, indem die Zeitspanne kurz genug ist.[64]

Angewandt auf die Rotation um den Torsionswinkel, wie es in diesem Projekt untersucht wurde, muss von einer freien Diffusion des Rotors im angeregten Zustand ausgegangen werden. Durch die Rotation nach der Anregung wäre mit einer Potentialfläche, wie in Abbildung 3.25 links dargestellt, eine gerichtete Rotation ohne Änderung der STM-Spitze möglich.

Dieses Verhalten wurde als Ziel für dieses Projekt definiert. Der benötigte Grad der Asymmetrie war im Vorfeld nicht klar zu bestimmen. Statistisch kann bereits eine sehr geringe Asymmetrie ausreichen, um eine summierte, gerichtete Rotation zu erhalten.

3.3.7 Design und Entwicklung molekularer Rotatoren

Diese Asymmetrie war die Grundvoraussetzung für die Untersuchungen. Im Weiteren sollten Systeme quantenchemisch untersucht und die Asymmetrie der Rotation optimiert werden.

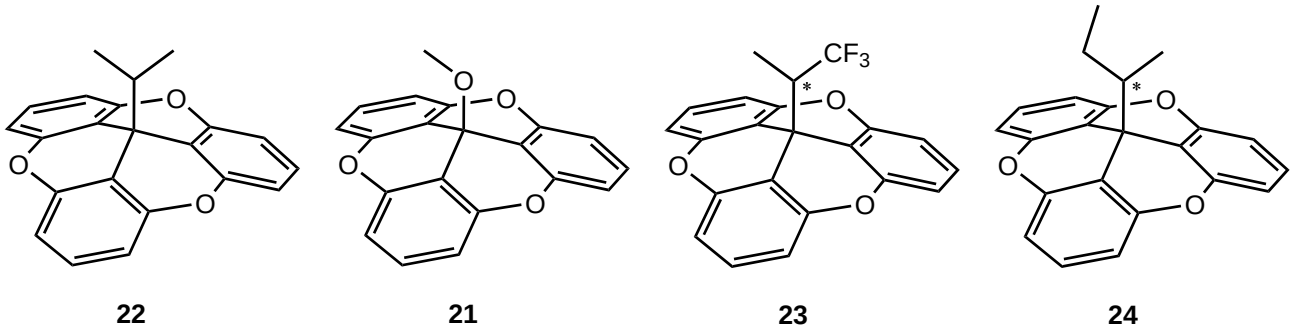
Um dem idealen, asymmetrischen Verlauf nahe zu kommen, wurde ein ebenso unsymmetrisches Molekül benötigt. Hierfür konnten ein oder mehrere Chiralitätszentren zielführend sein. Jedoch musste beachtet werden, dass mit der Chiralität auch der chemische Aufwand steigt. Eine letztliche Trennung der Isomere nach der Synthese war jedoch nicht unbedingt immer notwendig. Sie wiesen die TOTA-Plattform als gemeinsames Grundgerüst auf und konnten auf Oberflächen einzeln untersucht werden. Demnach würde eine Mischung sogar den Vorteil mit sich führen, dass mit einer Präparation mehrere Spezies gleichzeitig untersucht werden können. Hier würde sich für ein gespiegeltes Isomer eine bevorzugte Rotation in die entgegengesetzte Richtung ergeben.

Diese Chiralität war durch Einführung verschiedener Reste möglich, aber auch durch die Verwendung von Zyklen und Heterozyklen. Somit sollten verschiedene Moleküle mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht und Struktureigenschaftsbeziehungen für ein asymmetrisches Verhalten ermittelt werden. In Frage kamen bekannte, bereits synthetisierte sowie einfache bis komplexe designte Moleküle.

Die für diese Untersuchung verwendeten Moleküle sind in den nächsten Abbildungen dargestellt (Abbildung 3.26 bis 3.33).

Zu den Systemen zählen unter anderem die Isopropyl- **22** und die Methoxy-TOTA-Plattform **21**. Sie stellten einfache funktionelle Gruppen ohne Chiralität dar. Eine Asymmetrie wurde hier nicht erwartet, jedoch stellt die Isopropyl-TOTA-Plattform **22** die Grundlage für weitere Vergrößerungen der funktionellen Gruppe dar. Die Methoxy-TOTA-Plattform **21** war bereits synthetisch hergestellt und wurde als Vergleich in diese Liste mit aufgenommen.

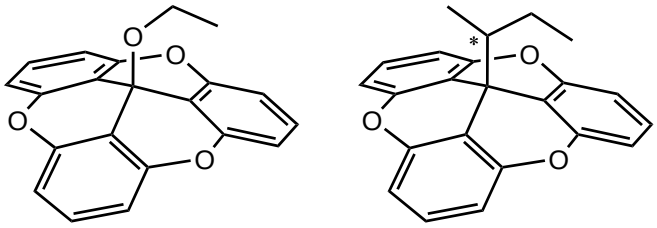
Ausgehend von der Isopropyl-TOTA-Plattform **22** konnte durch Einführen einer Trifluormethylgruppe oder Ethylgruppe ein Chiralitätszentrum in α-Stellung zur Plattform erhalten werden. Daraus ergaben sich die Trifluorisopropyl- **23** sowie die *sec*-Butyl-TOTA-Plattform **24** (Abbildung 3.26).



22 **21** **23** **24**

Abb. 3.26: Darstellung der vier entwickelten und mittels PBE-D3/def2SVP untersuchten Verbindungen: die Isopropyl- **22** (Links), die Methoxy- **21** (zweite von links), die Trifluorisopropyl-TOTA-Plattform **23** (zweite von rechts) sowie die *sec*-Butyl-TOTA$\perp$ **24** (rechts). Bei letzterer handelt es sich um ein senkrechte Ausrichtung des Alkylrests zur Plattform.

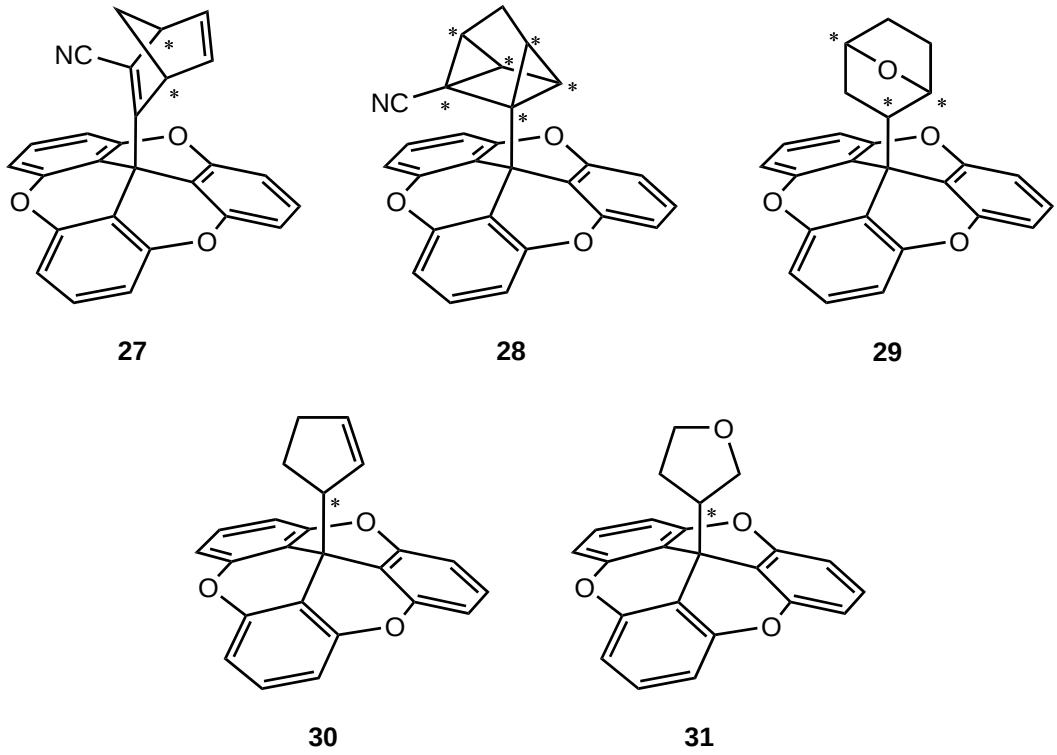
Bei manchen Molekülen sind mehrere Konformationen denkbar. Das wahrscheinlichste und auch von JASPER-TOENNIES beobachtete Konformationsisomer besaß eine von der Plattform weg gerichtete Alkylkette (nach oben, im Folgenden als $\perp$ gekennzeichnet).[91] Die *sec*-Butyl-TOTA$\perp$-Plattform **24** sowie die Ethoxy-TOTA$\perp$-Plattform **20** wiesen eine Alkylkette auf, die bis zu den Aromaten reichen konnte. Aber auch Ausrichtungen parallel zur Plattform waren denkbar (im Folgenden als $\parallel$ gekennzeichnet). Darum wurden ebenfalls die in Abbildung 3.27 gezeigten Moleküle **25** und **26** näher untersucht.



25 **26**

Abb. 3.27: Dargestellt sind zwei untersuchte Moleküle: die Ethoxy-TOTA||-Plattform **25** (Links) sowie die *sec*-Butyl-TOTA||-Plattform **26** (rechts). Beide besitzen die parallele Ausrichtung der Alkylkette zur Plattform.

Neben diesen einfach synthetisch zugänglichen, funktionellen Gruppen können ebenfalls komplexere Verbindungen verwendet werden, um eine bestimmte Konformation oder Chiralität hervorzurufen. Besonders eignen sich hierbei zyklische Reste, da sie über die Plattform reichen und dabei verhältnismäßig wenige Freiheitsgrade besitzen. In Abbildung 3.28 sind fünf untersuchte zyklische Verbindungen dargestellt. Zu diesen zählen die Cyanonorbonadien- **27** und die Cyanoquadricyclan-TOTA-Plattform **28**, zwei von LÖW *et al.* publizierte Verbindungen.[92] Weitere Verbindungen stellen die Oxocyclohexan- **29**, die Penten- **30** und die THF-TOTA-Plattform **31** dar. Die THF- **31** und die Penten-TOTA-Plattform **30** zeigen nur ein Chiralitätszentrum in α-Stellung. Die drei weiteren zeigen jeweils mindestens zwei Chiralitätszentren. Diese reichen zum Teil weiter als die α-Position über die TOTA-Plattform hinaus. Bei der Oxocyclohexan-TOTA-Plattform **29** befinden sie sich zum Beispiel in β- und γ-Position.



27 **28** **29**

30 **31**

Abb. 3.28: Darstellung der Cyanonorbonadien- **27**, Cyanoquadrocyclan- **28**, Oxocyclohexan- **29**, Penten- **30** und THF-TOTA-Plattform **31**.

Diese bewusste Platzierung der chiralen Zentren beziehungsweise der Alkylreste an diesen Positionen wurde im nächsten Schritt weiter verfolgt. Zur weiteren Einschränkung der Flexibilität wurden weitere Bizyklen eingeführt. Dadurch konnten die chiralen Zentren der Bizyklen bewusst über den Sauerstoffatomen oder den Aromaten der TOTA-Plattform platziert werden. Ausgewählt wurden zwei THF-Bizyklen $\parallel$ **33** und $\perp$ **32**, die sich in der Ausrichtung des Sauerstoffs zur Plattform unterscheiden. Die anderen beiden Moleküle **34** und **35** waren komplexer und besaßen die Form eines Käfigs mit jeweils einem Chiralitätszentrum in Richtung jedes Sauerstoffatoms. In dem Fall von drei identischen Chiralitätszentren sollte sich der Effekt verdreifachen. Zusätzlich dazu wurde ein weiteres Isomer mit nur zwei identischen Chiralitätszentren untersucht. Es wurde erwartet, dass bei einem Verdrillen des Käfigs sich nicht alle Alkylketten von der Plattform wegdrehen würden (Abbildung 3.29).

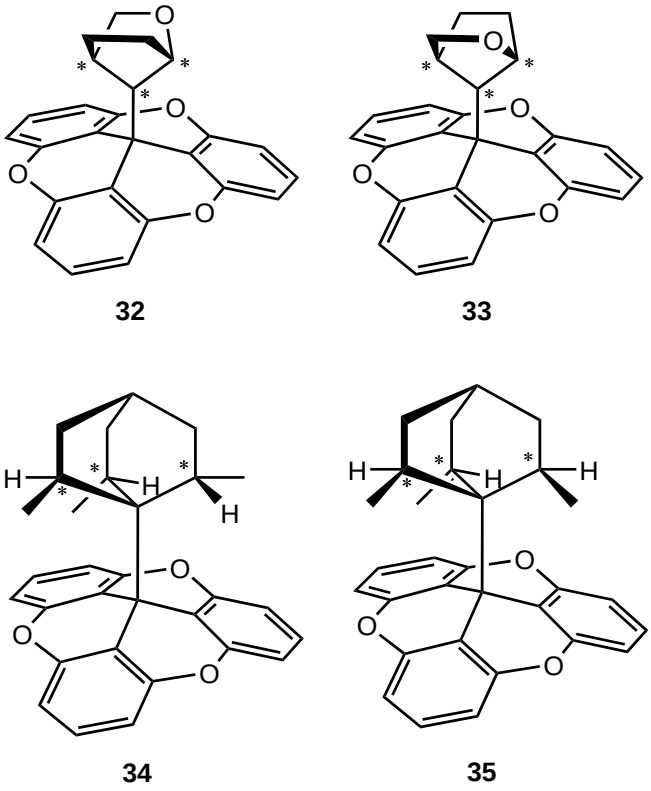
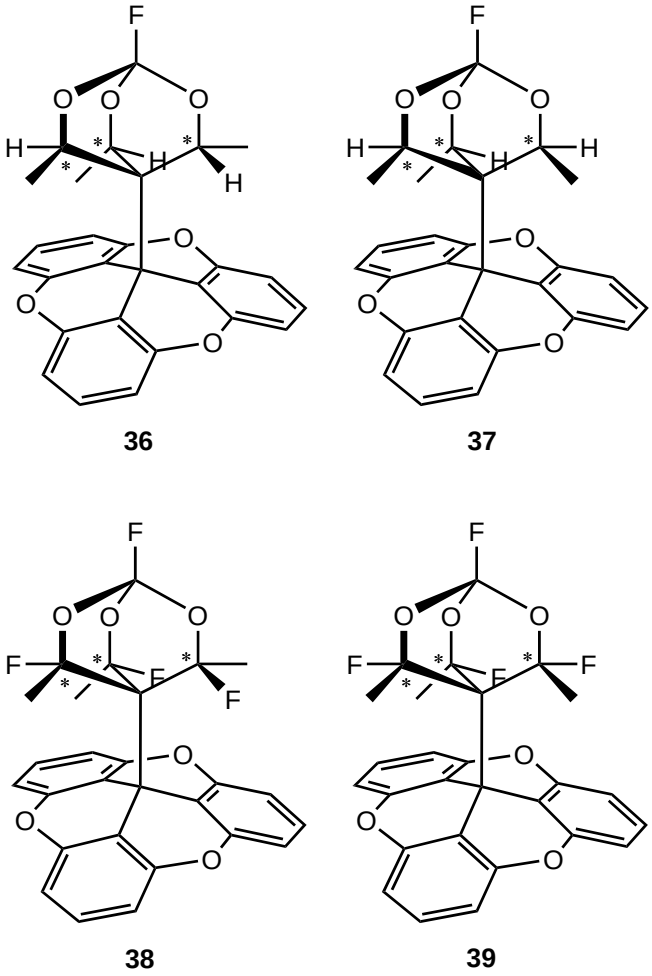


Abb. 3.29: Darstellung der THF-Bizyklus-$\parallel$ (C_β-O-Bindung horizontal zur Plattform **33**), THF-Bizyklus-$\perp$ (C_β-O-Bindung vertikal zur Plattform **32**) und Käfigbizyklus-TOTA-Plattform (symmetrisch **34** und unsymmetrisch **35**).

Im Hinblick auf die synthetische Zugänglichkeit wurden in das Käfigsystem weitere Sauerstoff- und Fluoratome integriert. Durch die elektronenziehende Wirkung der Heteroatome würden die Protonen acider, wodurch die Wechselwirkungen mit der Plattform beeinflusst werden. Bei diesen Molekülen wurde analog zu Verbindung **34** und **35** zwischen dem symmetrischen Isomer, drei gleiche Chiralitätszentren, und dem unsymmetrischen, zwei gleiche Chiralitätszentren, unterschieden (Abbildung 3.30).

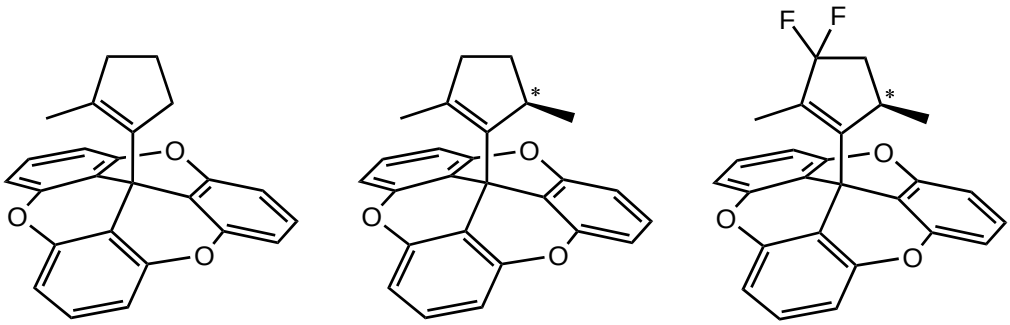


36 **37**

38 **39**

Abb. 3.30: Darstellung der F_1O_3-Käfigbizyklus-TOTA-Plattform (symmetrisch **36** und unsymmetrisch **37**) und F_4O_3-Käfigbizyklus-TOTA-Plattform (symmetrisch **38** und unsymmetrisch **39**).

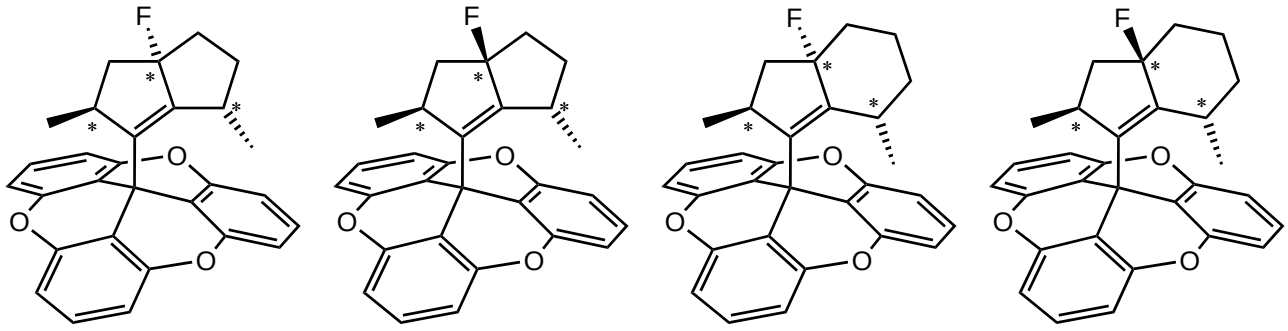
Fast alle bisher gezeigten Moleküle wiesen ein sp^3-Hybridorbital in der α-Position auf. Eine Ausnahme stellte hier die Cyanonorbonadien-TOTA-Plattform **27** mit einem sp^2-Hybridorbital dar, was einen interessanten Ansatzpunkt für andere Designs darstellt. Es bestand dabei die Möglichkeit, dass innerhalb einer Teilrotation von 120° zwei Minima und zwei Übergangszustände durchlaufen wurden. Hierfür wurden die in Abbildung 3.31 dargestellten Cyclopentenderivate **40**, **41** und **42** untersucht.



40 **41** **42**

Abb. 3.31: Darstellung der 2-Methylcyclopenten- **40**, 2,5-Dimethylcyclopenten- **41** und die 3,3-Difluor-2,5-dimethylcyclopenten-TOTA-Plattform **42**.

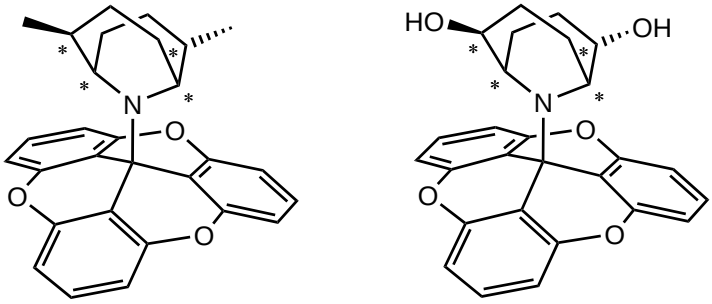
Diese Designs waren flexibel und hatten wenig vororientierte Alkylreste. Durch die Verwendung von Bizyklen konnten Chiralitätszentren und Alkylgruppen gezielt über bestimmte Bereiche der TOTA-Plattform platziert werden. Daraus ergaben sich die in Abbildung 3.32 dargestellten bizyklischen Pentenderivate.



43 **44** **45** **46**

Abb. 3.32: Darstellung zweier Dimethylpentanpentenbicyclus-TOTAs **43** und **44** sowie zweier Dimethylhexanpentenbicyclus-TOTAs **45** und **46**.

Analog zu der Methoxy- **21** und Ethoxy-TOTA-Plattform **20** sind theoretisch auch Amine denkbar, um eine Verbindung zur TOTA-Plattform aufzubauen. Im Gegensatz zum Alkoholderivat kann bei einem Amin direkt die α-Position in einem Zyklus enthalten sein, was die Flexibilität der Funktionalität verringert. Darum wurden ausgehend von literaturbekannten, chiralen, zyklischen Aminen die in Abbildung 3.33 dargestellten zwei aminoverknüpften TOTA-Plattformen genauer untersucht.



47 **48**

Abb. 3.33: Darstellung der Dimethylbicycloamin- **47** und der Dihydroxybicycloamin-TOTA-Plattform **48**.

3.3.8 Quantenchemische Ergebnisse der Rotationsscans

Ausgehend von den im vorherigen Abschnitt dargestellten Molekülen wurden erst Rotationsscans der funktionellen Gruppen um den Rotationstorsionswinkel durchgeführt, wie sie bereits in Abbildung 3.23 gezeigt sind, und im Anschluss die Minima und Übergangszustände separat frei optimiert. Die Berechnungen der Rotationsscans wurden mit PBE-D3/def2SVP durchgeführt. Die Minima und Übergangszustände wurden für eine Vergleichbarkeit mit den Werten von JASPER-TÖNNIES mit PBE-D3/SVP bestimmt.[125] In der folgenden Tabelle (Tabelle 3.1) sind die wichtigsten Parameter der Rechnungen dargestellt. Hier ist die Energiedifferenz zwischen Minimum und dem Übergangszustand (ΔE) sowie der Torsionswinkel zwischen einem Benzolring der Plattform über die Verknüpfung der 12c-Position zur funktionellen Gruppe, zur Alkylkette für das Minimum und den Übergangszustand (Torsion_{Min}, Torsion_{TS}) angegeben. Die Differenz dieser beiden Winkel ist in der nächsten Spalte angegeben (ΔTorsion). Dieser sollte, wie bereits beschrieben, etwa 60° für einen ideal symmetrischen Rotor betragen. Darum ist weiterhin die Abweichung des Torsionswinkels von 60° angegeben (ΔΔTorsion). Dieser erhaltene Wert stellte den Grad der asymmetrischen Rotation dar. Je größer der Wert, desto höher ist die Chance auf das erhoffte Verhalten unter Betrachtung der getroffenen Annahme.

Tab. 3.1: Übersicht der quantenchemisch berechneten Winkel und Energien. Verwendet wurde PBE-D3/SVP.

Funktionalitäten	ΔE [kcal/mol]	$Torsion_{Min}$ [°]	$Torsion_{TS}$ [°]	ΔTorsion [°]	ΔΔTorsion [°]
F_1O_3-Käfigbizyklus(unsym) **37**	3.10	90.1	119.4	29.3	30.7
F_1O_3-Käfigbizyklus(sym) **36**	4.86	87.4	117.4	30.0	30.0
R,S,S-Pentan-Penten-Bicyclus **44**	2.37	28.1	117.3	30.8	29.2
Käfigbizyklus(sym) **34**	3.55	86.0	117.4	31.4	28.6
S,S,S-Pentan-Penten-Bicyclus **43**	2.48	77.8	111.9	34.1	25.0
F_4O_3-Käfigbizyklus(sym) **38**	6.44	89.7	4.7	35.0	25.0
Dimethylpenten **41**	1.82	71.5	107.3	35.9	25.0
S,S,S-Hexan-Penten-Bicyclus **45**	2.37	71.0	107.3	36.4	23.6
Difluordimethylpenten **42**	1.57	71.4	109.4	38.0	22.0
R,S,S-Hexan-Penten-Bicyclus **46**	2.14	72.1	114.8	42.7	17.3
EtO∥ **25**	2.01	68.1	113.8	74.3	14.3
Käfigbizyklus(unsym) **35**	2.25	69.1	117.5	48.4	11.6
Dihydroxylbicycloamino **48**	0.93	31.4	100.3	68.9	8.9
sec-Bu∥ **26**	4.76	50.9	119.6	51.2	8.8
Dimethylbicycloamino **47**	1.60	31.8	99.9	51.9	8.1
THF-Bizyklus-O-∥ **33**	3.09	59.6	7.3	52.2	7.8
THF-Bizyklus-O-⊥ **32**	3.45	58.6	5.9	52.7	7.3
Cyclopenten **30**	5.11	63.4	119.0	64.4	4.4
Cyanonorbornadien **27**	3.64	55.5	118.7	56.8	3.2
Oxocyclohexan **29**	4.59	66.2	3.8	62.4	2.4
Cyanoquadricyclan **28**	3.09	40.5	98.7	61.8	1.8
MeO **21**	3.13	61.6	0.0	61.6	1.6
EtO⊥ **20**	3.00	61.6	0.1	61.6	1.5
5-Methyl-1-penten **40**	1.79	56.9	115.5	58.6	1.4
HO **19**	1.05	61.0	119.9	61.1	1.1
THF **31**	4.72	58.8	119.8	59.0	1.0
F_3-*iso*-Pr **23**	3.88	55.0	115.9	59.1	0.9
Et **4**	4.57	60.7	0.0	60.7	0.7
iso-Pr **22**	5.19	57.7	117.2	60.6	0.6
sec-Bu⊥ **24**	5.14	56.8	116.5	60.4	0.4
F_4O_3-Käfigbizyklus(unsym) **39**	3.96	91.2	31.1	60.0	0.0

In der Tabelle 3.1 ist zu sehen, dass viele Energiebarrieren im Bereich von 3 bis 7 kcal/mol liegen. Eine Ausnahme stellt hier zum Beispiel die Hydroxy-TOTA-Plattform **19** dar. In diesem Fall ist die Energiebarriere sehr klein, was durch die geringe sterische Hinderung bei der Rotation zu erklären ist. Die Torsionswinkel des Minimums sowie des Übergangszustandes der Moleküle mit sp^2-Hybridorbital weichen teils um etwa 60° ab. Diese Abweichung lag an den zwei möglichen Bemessungsoptionen entlang der beiden Alkylketten und wird durch das Differenzieren kompensiert.

3.3.9 Diskussion der quantenchemischen Ergebnisse

Anhand der erhaltenen Asymmetrie, die durch den ΔΔTorsionswinkel dargestellt wird, konnte eine Abschätzung der verschiedenen Moleküle durchgeführt werden. Viele Systeme zeigten eine sehr symmetrische Rotation mit nur einer geringen Abweichung von der idealen symmetrischen Rotation (ΔΔTorsionswinkel = 0°). Der benötigte Grad der Asymmetrie für eine effektive gerichtete Rotation kann nicht vorhergesagt werden, ein größerer ΔΔTorsionswinkel bietet jedoch eine bessere Ausgangslage. Sichere Informationen darüber können erst Experimente auf Oberflächen liefern.

Viele der entwickelten Verbindungen zeigten in den quantenchemischen Untersuchungen keine verbesserten Voraussetzungen für eine gerichtete Rotation. Auch die Einführung weiterer Chiralitätszentren in α-, β- oder γ-Position zeigte nicht die gewünschte Optimierung. Selbst komplexe Moleküle zeigten hier keine optimalen Bedingungen. Beispielhaft ist in Abbildung 3.34 die Rotation von der Cyanonorbornadien-TOTA-Plattform (**27**) gezeigt. Trotz der komplexen Struktur wies die Verbindung einen ΔΔTorsionswinkel von 3.2° auf. Bereits an dem Rotationsscan ist zu sehen, dass es sich um eine symmetrische Rotation handelte.

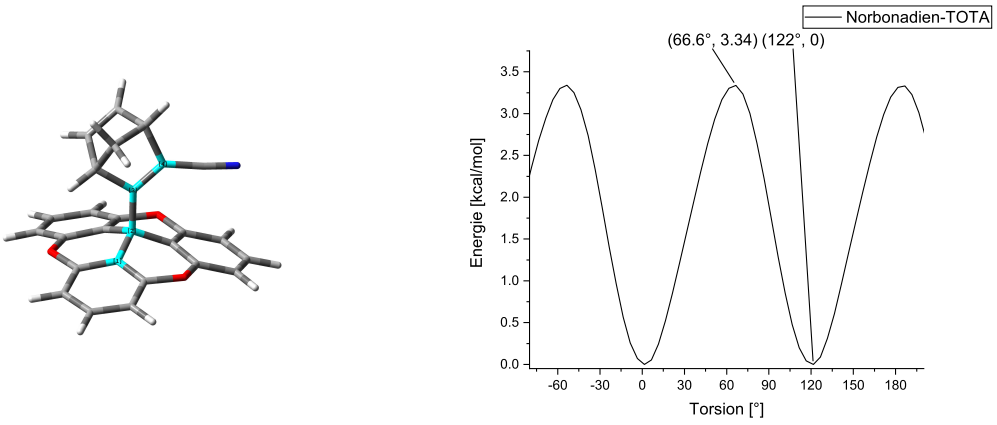


Abb. 3.34: Die Abbildung zeigte den Rotationsscan der Cyanonorbonadien-TOTA-Plattform **27**. Es wurde die Molekülabbildung mit eingezeichnetem Torsionswinkel (links) und der Rotationsscan der Energie (rechts) dargestellt.

Eine deutliche Verbesserung der Rotationseigenschaften zeigten die Verbindungen mit vororientierten Konformationen, sodass eine größere Wechselwirkung des Alkylrests mit der Plattform stattfand. Das beste Beispiel stellt hierbei die Ethoxy-TOTA$\parallel$-Plattform **25** mit einem ΔΔTorsionswinkel von 14.3° dar. Im Vergleich zum Konformationsisomer Ethoxy-TOTA$\perp$-Plattform **20** ist der ΔΔTorsionswinkel deutlich größer, was an der Nähe des Rests zur Plattform liegt. Dies zeigt, dass es wichtig ist, Alkylreste und Chiralitätszentren gezielt über bestimmte Positionen der Plattform zu platzieren. Das

Beispiel der Ethoxy-TOTA-Plattform **25** mit parallelem Alkylrest zur Plattform ist in Abbildung 3.35 dargestellt. In diesem Rotationsscan wird deutlich, dass eine asymmetrische Rotation stattfindet. Diese vielversprechenden Ergebnisse kamen dem fiktiven Scan in Abbildung 3.25 nahe, der als Ziel für dieses Projekt gesehen wurde.

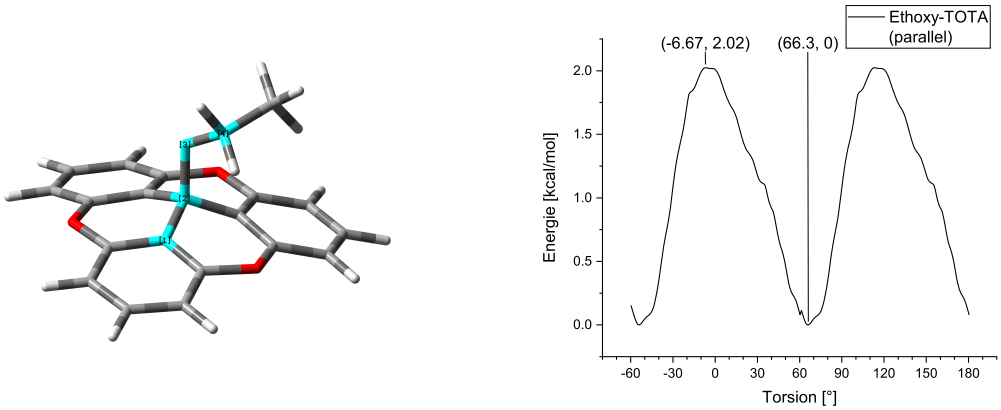


Abb. 3.35: Die Abbildung zeigt den Rotationsscan der Ethoxy-TOTA||-Plattform **25**. Dargestellt ist die Molekülabbildung mit eingezeichnetem Torsionswinkel (links) und der Rotationsscan der Energie (rechts).

Anhand der Abbildung 3.36 wird die Nähe der jeweiligen Protonen zu dem Sauerstoff sowie dem Aromaten der Plattform sichtbar. Es handelte sich dabei um das Minimum der Rotation.



Abb. 3.36: Darstellungen der berechneten Struktur der Ethoxy-TOTA||-Plattform **25**. Hierbei ist die räumliche Nähe der CH_2-Gruppe (in β-Stellung) zum Sauerstoff der Plattform und der CH_3-Gruppe (in γ-Stellung) zum Aromaten zu erkennen.

Die Ethoxy-TOTA||-Plattform **25** wurde jedoch im Voraus in dieser Konformation fixiert. In dieser Konformation besitzt es ein Minimum, jedoch ist es nicht das globale Minimum. Im globalen Minimum zeigt die Alkylkette von der Plattform weg (Vergleich Ethoxy-TOTA⊥-Plattform **20**). Die drei verschiedenen Minima sind in Abbildung 3.37 dargestellt. Es zeigte sich, dass die Barriere zwischen den Isomeren sehr gering war. Die drei Isomere stehen folglich in einem Gleichgewicht miteinander.

Daher ist die Flexibilität für die Anwendung als asymmetrischer Rotor zu groß und starrere Systeme, die in keinem Gleichgewicht wie diesem stehen, sind zu bevorzugen.

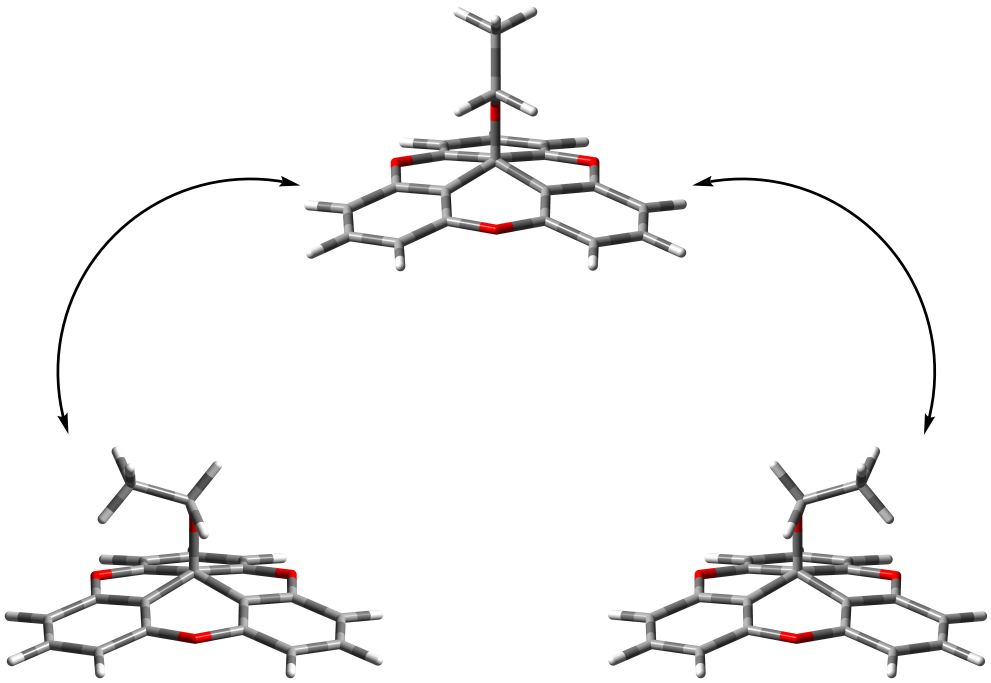


Abb. 3.37: Darstellung der Bewegung der Ethylgruppe oberhalb der Plattform. Diese Drehung erlaubt den Übergang zwischen den drei Konformationsisomeren. Laut Rechnungen kann von einer sehr geringen Rotationsbarriere ausgegangen werden. Am thermodynamisch stabilsten ist die oben dargestellte Struktur mit einer von der Plattform weg gerichteten Orientierung (Ethoxy-TOTA-Platform$\perp$ **20**).

Darum waren Strukturen mit vordefinierten Konformationen, die durch beispielsweise Bizyklen vorgegeben wurden, zu bevorzugen. Diese Systeme waren zum Beispiel die Käfigbizyklen. Diese Verbindungen zeigen eine geringe Dynamik und sind somit relativ starr. Für diese Rotationen wurde ein ΔΔTorsionswinkel von 30.7° erreicht. Dieser Wert ist doppelt so groß wie der Wert der Ethoxy-TOTA||-Plattform **25**. Diese Verbesserung lieferte ein System, welches dem Ziel des Projekts entsprach. In Abbildung 3.38 ist der Rotationsscan der F_1O_3-Käfigbizyklus(unsym)-TOTA-Plattform (**37**) dargestellt. Es ist eine klare Asymmetrie zu erkennen. Zudem ist auch der Unterschied in der Steigung sehr gut zu sehen. Dieses System zeigte eines der bisher besten theoretischen Ergebnisse und bot sehr gute Voraussetzungen, eine gerichtete Rotation auf Oberflächen durchführen zu können.

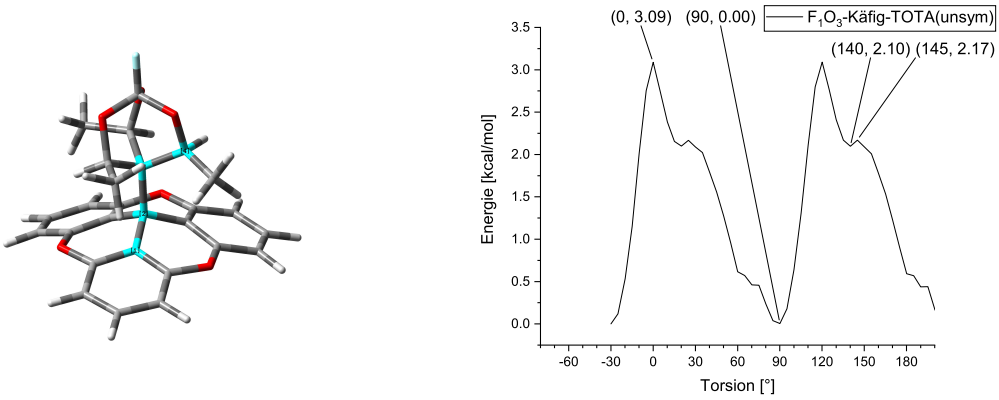


Abb. 3.38: Die Abbildung zeigt den Rotationsscan der F_1O_3-Käfigbizyklus(unsym)-TOTA **37**. Es wurde jeweils die Molekülabbildung mit eingezeichnetem Torsionswinkel (links) und der Rotationsscan der Energie (rechts) dargestellt.

Zweierlei Hindernisse könnten jedoch auftreten. Zum einen ist die sterische Abstoßung zwischen Plattform und funktioneller Gruppe relativ groß, so dass eine Zersetzung stattfinden könnte. Zum anderen ist nicht klar, ob die verschiedenen Zustände im STM voneinander unterschieden werden konnten. Jedoch bot dieses Ergebnis der Berechnungen eine exzellente Grundlage für weitere Optimierungen des Systems.

Wie bereits in Abbildung 3.38 erkennbar ist, können auch mehrere verschiedene Minima und Übergangszustände innerhalb von 120° durchlaufen werden. In dem genannten Rotationsverlauf war in Richtung des flacheren Anstiegs ein weiteres Minimum bei 20° zu erkennen. Dieses sowie der zusätzliche Übergangszustand bei 25° konnten ebenfalls auch quantenchemisch beschrieben werden. Dieses Minimum ist jedoch sehr instabil, da die Energiebarriere sehr gering ist. Solch ein Verhalten könnte neben der Theorie der asymmetrischen Rotation ebenfalls eine große Rolle spielen. Hier könnte eine Besetzung dieses Intermediats dazu führen, dass durch eine weitere Anregung gezielt nur die nahe Energiebarriere überquert wird. Neben dem beschriebenen Rotationsverhalten von Verbindung **37** zeigen auch andere Systeme solche Rotationseigenschaften. Besonders die Verbindungen mit sp^2-Hybrid in α-Position waren aufgrund ihrer linearen Form prädestiniert, mehrere Minima aufzuweisen. Das beste Ergebnis lieferte hierbei die Hexan-Penten-Bicyclus-TOTA-Plattform **45**. Der dazugehörige Rotationsscan ist in der Abbildung 3.39 dargestellt. Hierbei wurden 1°-Schritte gemacht, um diese Übergänge besser darstellen zu können.

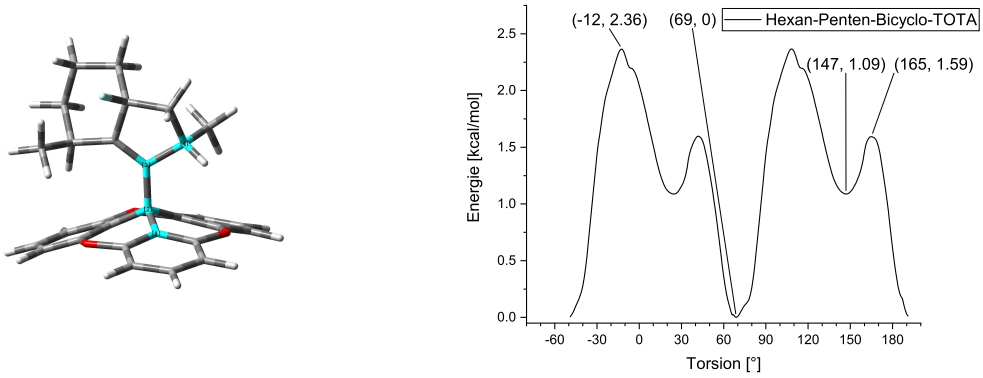


Abb. 3.39: Die Abbildung zeigt den Rotationsscan der Hexan-Penten-Bicyclus-TOTA-Plattform **45**. Es sind jeweils die Molekülabbildung mit eingezeichnetem Torsionswinkel (links) und der Rotationsscan der Energie (rechts) dargestellt.

Die Hexan-Penten-Bicyclus-TOTA-Plattform **45** zeigt im berechneten Rotationsscan eine hohe Asymmetrie, wobei ein ΔΔTorsionswinkel von 23.4° erreicht wurde. Bei einem Torsionswinkel von 27° zeigt sie ein lokales Minimum, welches eine Energiebarriere von 0.5 kcal/mol besitzt. Der Wert ist nicht sehr hoch, könnte sich jedoch als metastabile Stufe durchaus eignen, eine gerichtete Rotation zu ermöglichen. Dieses Molekül zeigt Potential, dass die verschiedenen Schritte ebenfalls im STM voneinander unterschieden werden können, da die Energiebarriere ähnlich der Ethoxy- **20** und Ethyl-TOTA-Plattform **4** ist. Zudem könnte mit diesem Molekül ein Elektromotor auf Oberflächen möglich sein, der abhängig vom Tunnelelektronenfluss in unterschiedliche Richtungen rotiert. Durch Anregung mit einer hohen Energie, hier mindestens 2.4 kcal/mol, könnte eine Rotation nach rechts erreicht werden. Durch doppelte Anregung mit mindestens 1.6 kcal/mol könnte eine Rotation nach links erreicht werden.

Die synthetische Zugänglichkeit war bei vielen Designs vorerst vernachlässigt worden, stellte jedoch für die Anwendung einen wichtigen Punkt dar. Komplexeres Design der jeweiligen Moleküle lieferten meist asymmetrische Verläufe bei der quantenchemisch berechneten Rotation. Diese stellen jedoch eine große Herausforderung für die Synthese der Verbindungen dar. Eine Optimierungsmöglichkeit bot hierbei die Verwendung von Heteroatomen in α-Position. Ähnlich der Methoxy- **21** und Ethoxy-TOTA-Plattform **20** könnten auch Amine diese Funktion erfüllen, wenn sie sich als ähnlich stabil herausstellen. In Abbildung 3.40 ist der Rotationsscan von Dihydroxybicycloamin-TOTA-Plattform **48** dargestellt, welches potentiell synthetisch einfacher zugängig ist. Es wurde ein ΔΔTorsionswinkel von 8.9° erreicht. Auch hier können aufgrund der leicht linearen Struktur des Aufbaus jeweils zwei Minima und Übergangszustände identifiziert werden. Die Energiebarrieren zwischen den verschiedenen Zuständen sind jedoch sehr gering und alle etwa gleich hoch. Insgesamt bot diese Art der

Verknüpfung eine sehr gute Methode, einfache chirale funktionelle Gruppen auf die TOTA-Plattform aufzubringen, wodurch das Spektrum an verfügbaren funktionellen Gruppen deutlich vergrößert werden könnte.

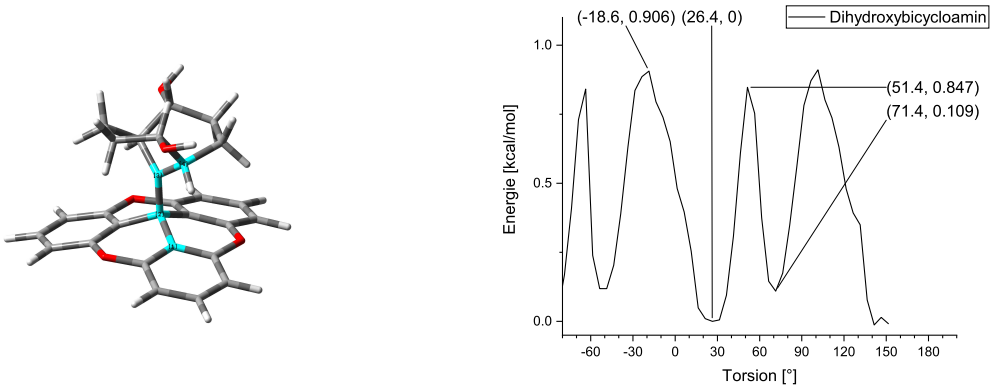


Abb. 3.40: Die Abbildung zeigt den Rotationsscan der Dihydroxybicycloamin-TOTA-Plattform **48**. Es sind jeweils die Molekülabbildung mit eingezeichnetem Torsionswinkel (links) und der Rotationsscan der Energie (rechts) dargestellt.

Die quantenchemischen Ergebnisse zeigen eine gute Übersicht über verschiedene Rotoren. Ausgehend von den Verbindungen von JASPER-TOENNIES bis hin zu verschiedenen komplexen Funktionalitäten auf der Oberfläche konnten viele Grade der Asymmetrie ermittelt werden.[91] Nach dem Design der einzelnen Verbindungen folgte die Synthese und Charakterisierung von verschiedenen potentiellen Elektromotoren.

3.3.10 Synthese der E-Motoren

Ausgehend von den Ergebnissen der DFT-Rechnungen wurde zunächst mit der Synthese einfacherer Systeme begonnen, um weitere Rotoren für Oberflächen zu erhalten und um von diesen auszugehen und komplexere Funktionen auf die Plattformen zu bringen.

Die Synthesen der verschiedenen TOTA-Plattformen verlaufen nach dem gleichen Vorgehen, indem ein reaktives Nukleophil mit der kationischen Plattform reagiert. Es wurde nur bei der Wahl des Nukleophils unterschieden. Alkohole können in Gegenwart starker nicht nukleophiler Basen als geeignete Nukleophile eingesetzt werden. Bei beiden Ansätzen muss jedoch darauf geachtet werden, dass möglichst wenig Mineralöl, zum Beispiel aus der Metallsuspension, in die Reaktion gebracht wurde, da dieses bis zum Produkt schwer entfernt werden konnte und bei der folgenden STM-Messung

zu erheblichen Schwierigkeiten führte. Andere Spezies konnten beispielsweise durch Umsetzung mit Alkalimetallen oder unter Verwendung von Grignard-Reagenzien metalliert werden.

Im Rahmen einer Masterarbeit wurde bereits die *iso*-Propyl-TOTA-Plattform (**22**) hergestellt.[114] Es wurde unter Verwendung einer Grignard-Verbindung nach einer Vorschrift von JASPER-TOENNIES *et al.* vorgegangen (Abbildung 3.41).[94]

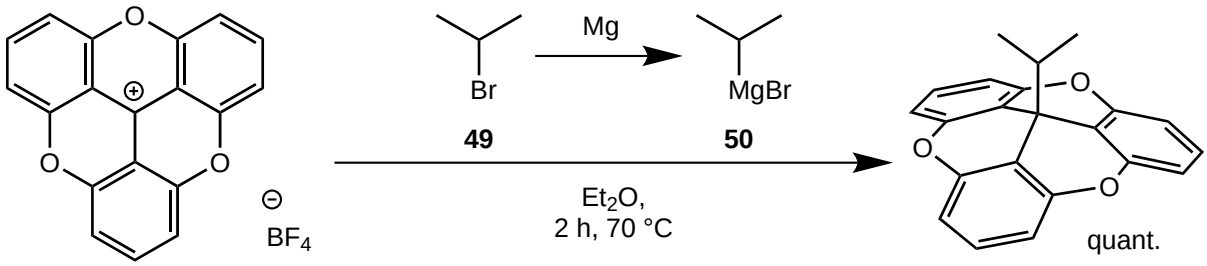


Abb. 3.41: Die *iso*-Propyl-TOTA-Plattform **22** wurde ausgehend von der TOTA-Plattform **8** durch Umsetzung mit Isopropylmagnesiumbromid (**50**) in quantitativer Ausbeute erhalten.[114]

Die Plattform **22** weist weder ein chirales Zentrum noch Ansätze für eine asymmetrische Rotation auf. Aus diesem Grund sollte ausgehend von der *iso*-Propyl-TOTA-Plattform **22** eine dreifach fluorierte *iso*-Propyl-TOTA-Plattform **23** hergestellt werden. Diese Substanz ist ähnlich der *iso*-Propyl-TOTA-Plattform **22**, besitzt jedoch eine Chiralität in α-Position. Zunächst wurde 1,1,1-Trifluorpropan-2-ol (**51**) mittels einer Appel-Reaktion nach ULLMANN *et al.* bromiert.[131] Anschließend sollte das Bromid **52** mit Magnesium zur Grignardreagenz und dann mittels TOTA-Kation zur chiralen TOTA-Verbindung **23** umgesetzt werden. Die Synthese dieses Moleküls **23** wurde ebenfalls in der erwähnten Masterarbeit getestet und in dieser Arbeit weiter untersucht (Abbildung 3.42).[114]

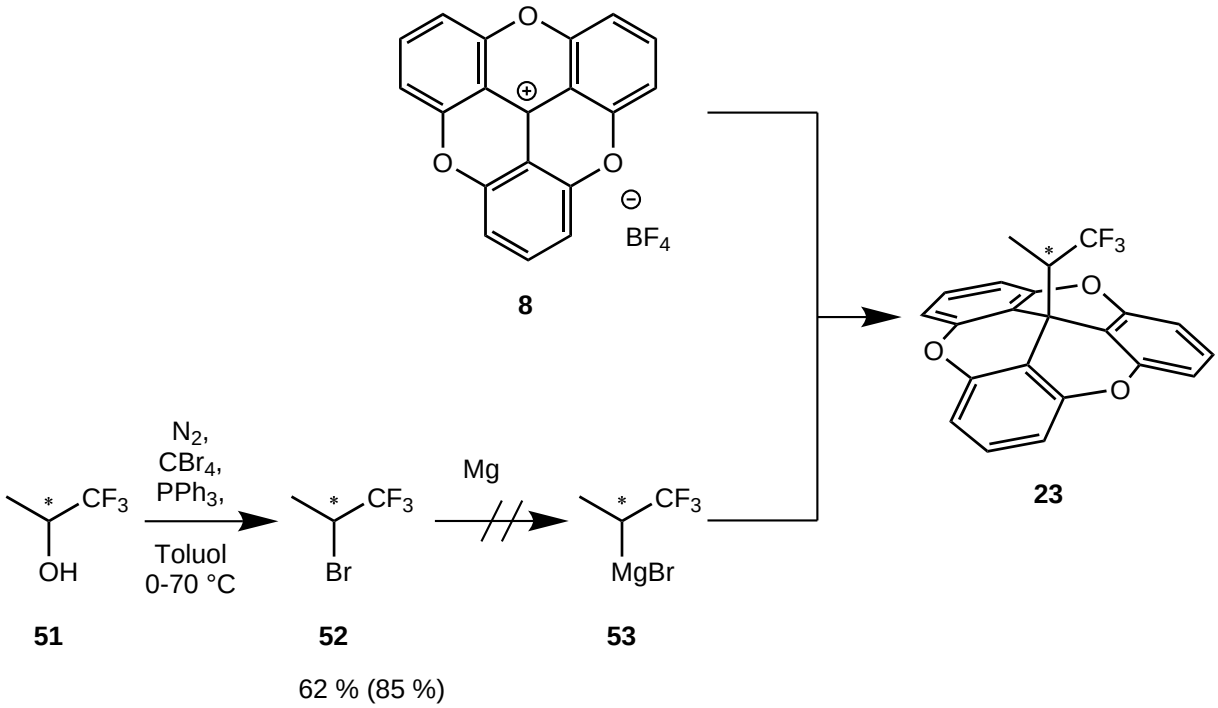


Abb. 3.42: Die Trifluorisopropyl-TOTA-Plattform **23** sollte in einer zweistufigen Synthese erhalten werden, jedoch war eine Umsetzung des Bromids **52** mit der Plattform nicht erfolgreich.

Über eine Appel-Reaktion konnte das Bromid **52** in einer guten Ausbeute von 62 % erhalten werden, jedoch zeigte sich bei der Umsetzung des Bromids **52** mit Magnesium und anschließend mit der Plattform **8** weder das erwünschte Produkt **23**, noch Anzeichen für eine Grignardierung zum Derivat **53**. Auch eine Verwendung von feinerem Magnesium, Methyllithium, Butyllithium, *tert*-Butyllithium und elementarem Lithium lieferte keine Umsetzung. Die Verwendung der TOTA-Plattform mit Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BAr^F) als Gegenion führte ebenso nicht zum erwünschten Produkt. Eine Untersuchung des Rohprodukts war nicht möglich, da das Edukt **52** sowie weitere Zersetzungsprodukte leicht flüchtig und somit mittels NMR-Spektroskopie nicht messbar waren, da das Lösungsmittel vorerst i. Vak. entfernt wurde. Über GC-MS und weitere massenspektrometrische Verfahren konnten die Nebenprodukte nicht identifiziert werden. Aufgrund der optischen Transparenz boten sich optische Methoden ebenfalls nicht an. Auch über HPLC-Analyseverfahren sowie Gaschromatographie konnten keine Nebenprodukte charakterisiert werden. Durch Umsetzung der möglicherweise grignardierten Spezies **53** mit Kohlenstoffdioxid sollte eine Umsetzung zu dem schwerer flüchtigen Carbonsäurederivat erreicht werden. Diese Reaktion war jedoch ebenfalls nicht erfolgreich. Somit deutet dies auf ein unreaktives Bromderivat **52** hin, welches nicht metalliert wurde oder auf eine zu reaktive metallierte Spezies **53**, die reagierte und anschließend flüchtig war. Weder Nebenprodukte noch die Carbonsäure konnten nach der Synthese erhalten werden. Demnach konnten keine weiteren Infomationen über die Reaktion erhalten werden, weshalb die Herstellung der chiralen TOTA-Plattform

23 unmöglich war. Anschließend sollte eine weitere chirale Plattform, die *sec*-Butyl-TOTA-Plattform **24**, hergestellt werden. Es war ein synthetisch leicht zugängliches und laut DFT-Rechnungen ähnlich wie die Ethoxy-TOTA-Plattform **20** vielversprechenderes Molekül.

Die *sec*-Butyl-TOTA-Plattform **24** sollte auf dem selben Weg hergestellt werden, wie das *iso*-Propyl-System **22**. Ausgegangen wurde ebenfalls von einer Grignard-Verbindung mit verlängerten Alkylketten. Hierbei fand ebenfalls die Vorschrift von JASPER-TOENNIES *et al.* Anwendung (Abbildung 3.43).[94]

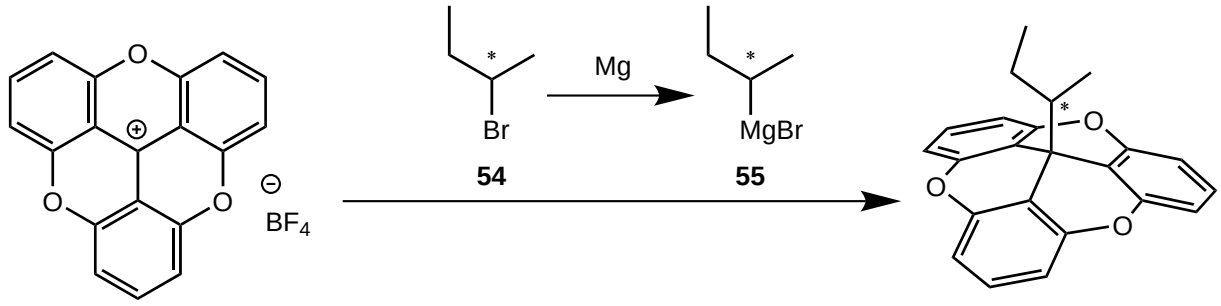


Abb. 3.43: Die *sec*-Butyl-TOTA-Plattform **24** wurde ausgehend von *sec*-Butylmagnesiumbromid (**55**) durch Umsetzung mit der TOTA-Plattform **8** erhalten.

Über das erhaltene Grignard-Reagenz **55** konnte die *sec*-Butyl-TOTA-Plattform **24** in einer Ausbeute von 24 % hergestellt werden. Somit konnte die erste chirale TOTA-Plattform zum Zweck der gerichteten Rotation erhalten und charakterisiert werden. Im Folgenden sollte sie von JASPER-TÖNNIES mittels STM untersucht werden, jedoch konnten aufgrund begrenzter Messzeiten diese Experimente bisher noch nicht durchgeführt werden. Dieses Molekül lieferte in der DFT-Rechnung im Falle der flachen Ausrichtung des Alkylrestes einen guten Grad der Asymmetrie von 8.8° und stellt ausgehend von der einfachen Herstellung neben der Ethoxy-TOTA-Plattform **20** großes Potential für einen asymmetrischen Rotor dar. Jedoch muss auch hier beachtet werden, dass für eine gerichtete Rotation der Rest wie bei der Ethoxy-TOTA-Plattform **25** parallel zur Plattform vorliegen musste. Sollte es nicht möglich sein, diesen Zustand zu vermessen, wird voraussichtlich auch die Verwendung ausschließlich eines Chiralitätszentrums in α-Position keine gerichtete Rotation liefern.

Aus diesem Grund wurden ebenfalls komplexere Moleküle mit einem oder mehreren Chiralitätszentren an rotationsrelevanten Positionen synthetisch untersucht. Hier ging es hauptsächlich um zyklische und bizyklische Verbindungen, da diese wie in Tabelle 3.1 gezeigt, bessere bis sehr gute Ergebnisse lieferten. Für die Synthese der designten Moleküle wurde davon ausgegangen, eine bromierte Spezies

herzustellen und diese dann anschließend über eine metallierte Spezies mit der TOTA-Plattform **8** umzusetzen. Für die Metallierung hat sich Magnesium als sehr gut erwiesen, da es gut zu handhaben war und gute Ausbeuten für die *sec*-Butyl- **24** und *iso*-Propyl-TOTA-Plattform **22** lieferte. Darum wurden die folgenden Ansätze ausschließlich auf diesen Reaktionsweg hin untersucht.

Begonnen wurde mit der THF-TOTA-Plattform **31**. Sie stellte eine chirale Plattform mit einer zyklischen Verbrückung dar. Die bromierte Spezies war kommerziell erhältlich.

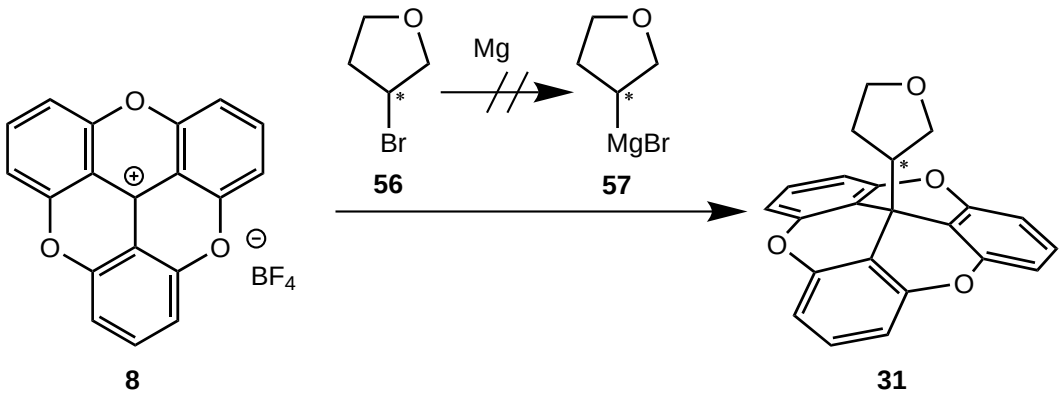


Abb. 3.44: Die Plattform **31** sollte ausgehend vom jeweiligen Bromid hergestellt werden. Es konnte jedoch keine Umsetzung mit dem Magnesium und anschließend mit der Plattform **8** nachgewiesen werden.

Bei der Umsetzung der bromierten Spezies **56** mit Magnesium konnte jedoch keine erfolgreiche Reaktion nachgewiesen werden, da sich einerseits nicht das Produkt **31** isolieren ließ und andererseits erneut die Rückstände der Reaktion wenig Aufschluss auf den Reaktionsverlauf lieferten. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei der Umsetzung mit Magnesium eine Eliminierung stattfand und das flüchtige 2,3-Dihydrofuran entstand. Nach einigen Versuchen die Eliminierung durch Temperaturänderung zu umgehen, wurde dieser Syntheseweg verworfen.

Anschließend wurden zwei weitere Moleküle untersucht, zum einen die [1,4]-Oxabicyclohexan- **29**, zum anderen die Cyclopenten-TOTA-Plattform **30**. Hier musste in einem ersten Schritt ein Bromsubstituent eingeführt werden, über den anschließend die Metallierung und die Verknüpfung zur TOTA-Plattform stattfinden sollte (Abbildung 3.45).[132]

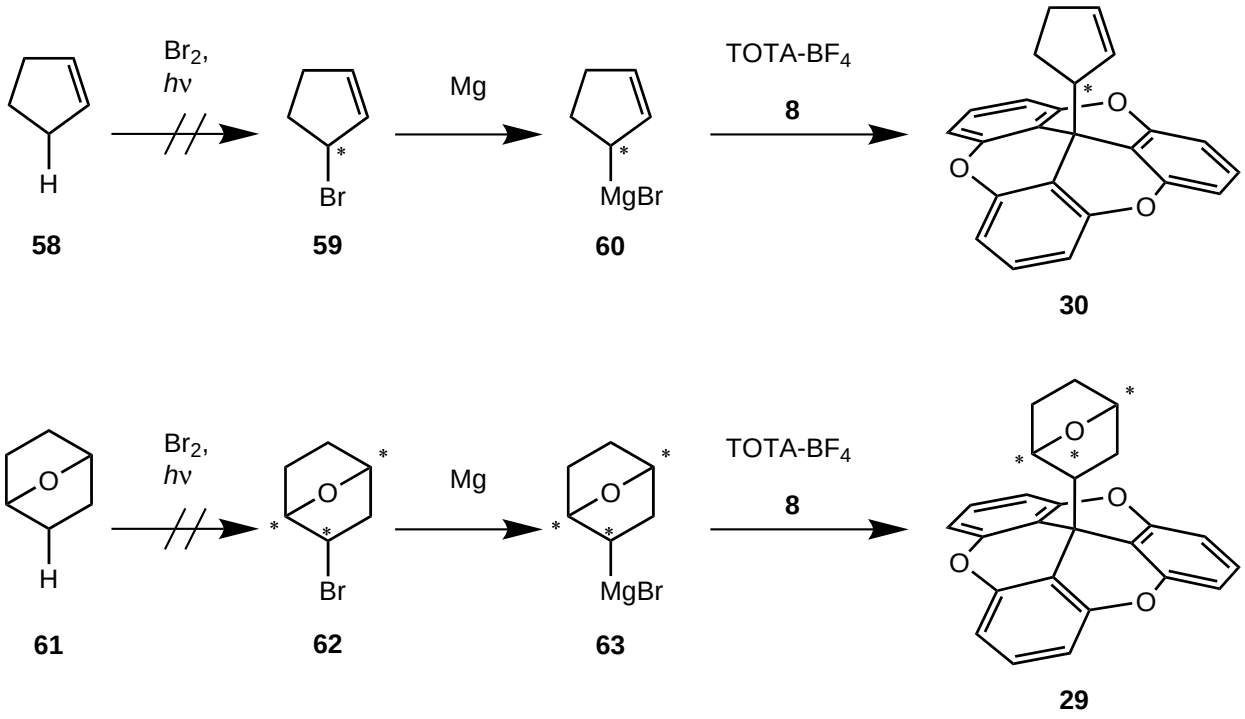


Abb. 3.45: Beide Plattformen **30** und **29** sollten ausgehend von den jeweiligen Bromiden **60** und **63** hergestellt werden. Über diesen Ansatz war es jedoch nicht möglich, die Verbindungen **60** und **63**, die als Zwischenziele galten, erfolgreich zu erhalten.

Ausgehend von den Verbindungen **58** und **61** war eine radikalische Bromierung nicht möglich. Im Falle des [1,4]-Oxabicyclohexans (**61**) konnte das Produkt **62** nach der Synthese durch eine destillative Aufreinigung nicht erhalten werden. Der Nachweis mittels chromatographischer Methoden aus dem Destillat und der Rohsubstanz war ebenfalls nicht erfolgreich. Zudem lieferten die GC-MS Messungen keine entsprechenden Signale. Auch bei diesem Molekül ist eine Eliminierung während der Reaktion denkbar.

Die Darstellung des Cyclopentens (**58**) war mit ähnlichen Problematiken verbunden. Hier färbte sich die Reaktionslösung bei der Bromierung braun bis schwarz. Eine Temperaturverringerung änderte an diesem Ergebnis jedoch nichts, da für die radikalische Bromierung eine Initialisierung nötig war. Anhand der schwarzen Färbung sowie des Verlusts der Flüchtigkeit und Löslichkeit des Rohprodukts ist eine Eliminierung oder Polymerisation der Ausgangssubstanz **58** wahrscheinlich.

Daraus resultierend wurden diese Ansätze verworfen. Somit war es bisher nicht möglich, komplexe Funktionalitäten auf TOTA-Plattformen herzustellen, da einerseits die benötigten Substanzen nicht synthetisierbar waren oder die anschließende Umsetzung zur reaktiven Spezies nicht erfolgreich war. Die größten Hindernisse bei den Synthesen hat die Reaktionskontrolle bzw. die jeweilige Analytik

sowie die Aufreinigung hervorgerufen. Die Funktionalitäten wurden möglichst klein gewählt, was zweierlei Einschränkungen mit sich brachte.

Zum einen waren es hauptsächlich aliphatische Reste, die keine bis wenig optische Absorption aufwiesen. Zum anderen war der Siedepunkt bei kleinen Molekülen in der Regel sehr gering. Diese Eigenschaften erschwerten die Synthesen. Da eine Destillation zur Aufreinigung der niedrig siedenden Flüssigkeit verwendet wurde, waren größere Ansatzmengen von Vorteil. Die Kombination mit teuren Spezialchemikalien steigerte jedoch die Kosten. Aus diesem Grund konnten beispielsweise bei der Synthese der Trifluorisopropyl-TOTA-Plattorm **23** nicht unbegrenzt viele Testversuche durchgeführt werden.

Für die Synthesen weiterer komplexer Funktionalitäten ist es notwendig, dass die Reaktionskontrolle optimiert wird. Hierfür sollten HPLC, GC, HPLC-MS oder GC-MS-Methoden etabliert werden, da die verwendeten Methoden nicht für diese Anwendung geeignet waren.

Eine andere Herangehensweise stellt die Verwendung von Alkoholen oder Aminen dar. Sie können analog zur Synthese der Ethoxy-TOTA-Plattform **20** deprotoniert und anschließend auf die TOTA-Plattform aufgebracht werden. Amine oder Alkohole sind häufiger kommerziell erwerblich und außerdem synthetisch gut zugänglich, sodass die Bibliothek an verschiedenen Systemen groß ist. Hierfür stehen jedoch weitere DFT-Untersuchungen noch aus, um dieses Konzept weiter zu entwickeln. Zusätzlich ist eine Untersuchung der Stabilität dieser Verbindungen sinnvoll, da sich anhand Abbildung 3.21 gezeigt hat, dass Substitutionsreaktionen mit anderen Alkoholen möglich sind.

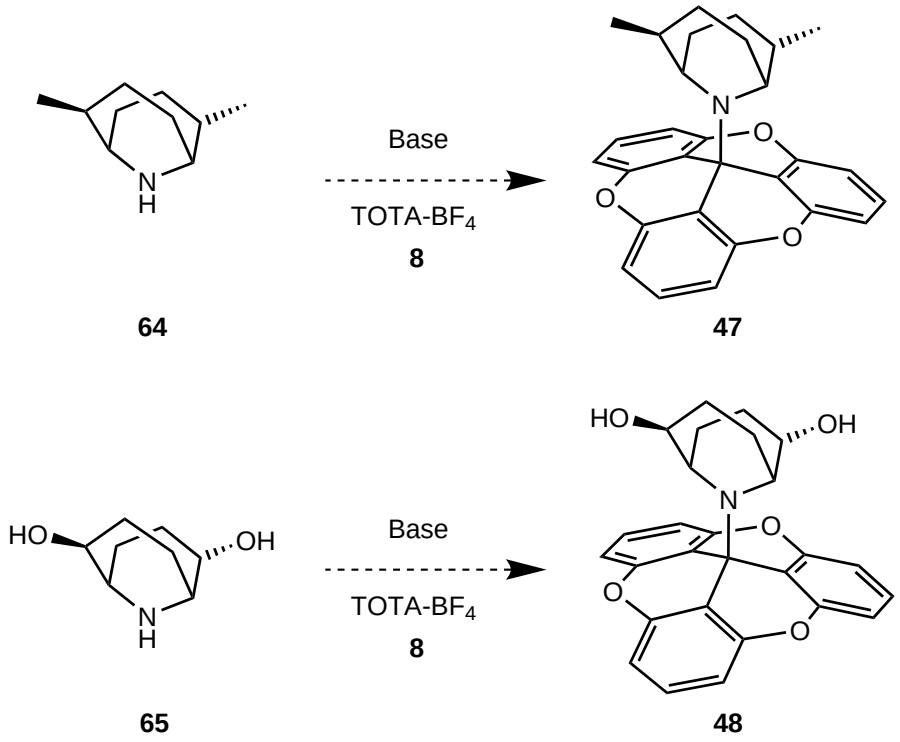
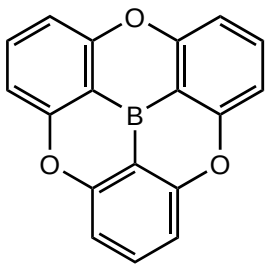


Abb. 3.46: Neben den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind auch ähnlich der Ethoxy- **20** und Methoxy-TOTA-Plattform **21** Verknüpfungen über ein Heteroatom möglich. Hierbei eignet sich das Stickstoffatom aufgrund seiner zwei möglichen Bindungen besonders gut. Zwei denkbare Moleküle sind hier angegeben.

Ein zyklisches, chirales Amin **47** und **48**, wie in Abbildung 3.46 beispielsweise abgebildet, bietet Ansätze eine TOTA-Plattform auf einem alternativen Weg herzustellen ohne auf Grignard-Verbindungen angewiesen zu sein.

3.4 Bor-TOTA-Plattformen

Ausgehend von den Ergebnissen des Kapitels 3.3 konnte gezeigt werden, dass ein großer Bedarf an neuen Verknüpfungseinheiten vorlag. Bisherige Optimierungen zogen nur Änderungen des Aufbaus in Betracht. Hier sind auf Acetylen oder Benzoxazol basierende Systeme zu nennen, aber auch das direkte Verknüpfen wurde bereits untersucht.[133,134] Es ist jedoch auch möglich, das Plattformgerüst an sich zu verändern. Durch die Verwendung eines Bor-Atoms in der 12c-Position der Plattform, wie in Abbildung 3.47 gezeigt, sollten sich die Eigenschaften und damit die Anwendungen grundlegend ändern.



66

Abb. 3.47: Abbildung der TOBTA-Plattform **66**. Sie ermöglicht einen neuen Funktionalisierungsweg des Plattformkonzepts.

Die 4,8,12-Trioxa-12c-bortriangulenium (TOBTA)-Plattform **66** ähnelt der TOTA-Plattform stark. Bei beiden Plattformen handelt es sich um gute Elektronenakzeptoren, jedoch ist die TOBTA ein nicht geladenes Molekül und kommt ohne Gegenion aus. Somit ist eine gute Sublimierbarkeit und Präparation der reinen Plattform im STM wahrscheinlich. Durch Verknüpfen mit einem anionischen Elektronendonor resultiert eine geladene funktionalisierte Plattform. Verglichen mit der TOTA-Plattform wurden für diesen Aspekt vertauschte Eigenschaften erhalten. Die kompensierende Ladung muss jedoch nicht zwingend in Form eines Gegenions vorliegen, sie kann sich auch im angebundenen Aufbau befinden. Auf diesem Weg können zum Beispiel Stickstoffverbindungen mit der Plattform **66** reagieren und somit ein Amminboran bilden, ein neutrales, aber zwitterionisches Molekül. Da die Stickstoffverbindung als Lewis-Base und die TOBTA **66** als Lewis-Säure fungiert, kann die Verbindung auch als Lewis-Säure-Base-System dargestellt werden (Abbildung 3.48). Die Stärke dieser Bindung wurde noch nicht ausreichend untersucht. Verglichen mit Verbindungen der TOTA-Plattform sollte diese Art der Bindung schwächer sein als die der jeweiligen isoelektronischen Verbindung.[23] Sollte die Bindung sich als stark erweisen, ist eine Funktionalisierung der Plattform und anschließende Präparation auf Oberflächen, analog zum Vorgehen bei der TOTA-Plattform, eine mögliche Anwendung. Im Falle einer zu schwachen Bindung kann eine Oberflächenpräparation auf umgekehrte Weise

durchgeführt werden. Eine Präparation der TOBTA-Plattform auf Oberflächen und eine darauffolgende Präparation von Lewis-Basen kann dazu führen, dass die erwünschte Verknüpfung auf Oberflächen geschieht. Letztere Anwendung bietet ein weites Repertoire an möglichen Molekülen, die zum einen käuflich erhältlich oder mit kurzem, synthetischen Aufwand herstellbar sind. Einzige Bedingungen sind hierbei ein möglichst sterisch ungehinderter Elektronendonor, der an das reaktive Zentrum der TOBTA-Plattform heranreicht, sowie eine intakte Sublimation oder andere passende Präparation.

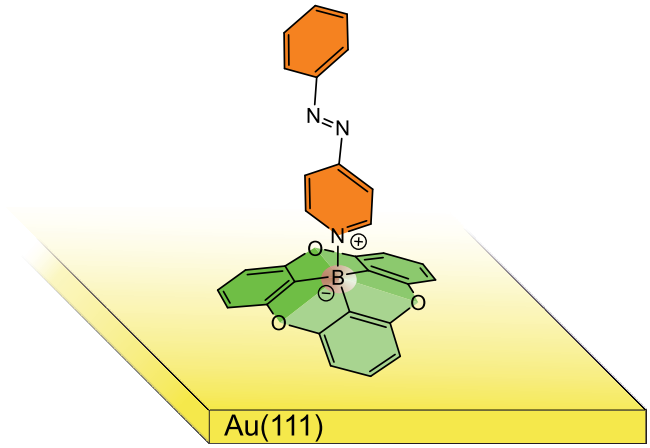


Abb. 3.48: Die Funktionsweise der TOBTA-Plattform ist angelehnt an das Plattformkonzept und besteht aus zwei Bestandteilen: der Plattform mit dem Bor-Atom als koordinatives Zentrum sowie einem funktionellen Aufbau, der einen entsprechenden Elektronendonor trägt, mit dem die Bindung zur Plattform aufgebaut werden kann.

Primär galt es, dieses Plattformmolekül herzustellen und anschließend auf Stabilität und mögliche funktionelle Gruppen hin zu untersuchen.

3.4.1 Synthese

Der erste Ansatz zur Herstellung der TOBTA-Plattform **66** erfolgte analog zur TOTA-Plattform **8**. Hierfür sollte das Tris(2,6-dimethoxyphenyl)boran (**68**) nach WADA *et al.* hergestellt und anschließend zur planaren Form geschlossen werden.[135]

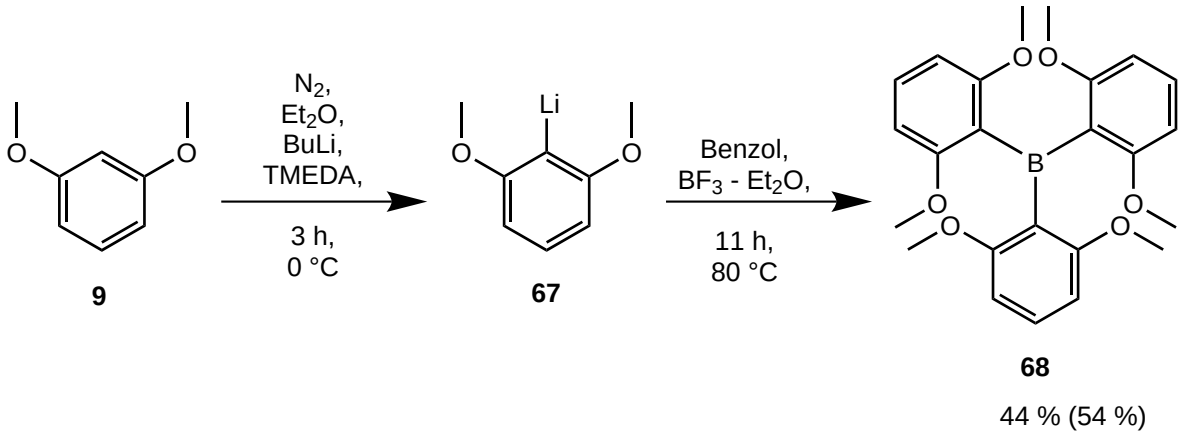


Abb. 3.49: Synthese des Hexamethoxyborans **68** ausgehend von Dimethoxybenzol **9** über die Zwischenstufe der lithiierten Variante **67**.

Hierfür wurde das 1,3-Dimethoxybenzol (**9**) lithiiert und *in situ* mit Bortrifluoriddiethyletherat umgesetzt, um die dreifach arylierte Borspezies **68** zu erhalten. Die Synthese lieferte das farblose Produkt in einer Ausbeute von 44 %. WADA *et al.* wiesen zudem Umsetzungen mit verschiedenen primären Aminen unter Erhalt einer Plattform mit vierfach gebundenem Boratom nach. Laut WADA sind diese Borverbindungen ausreichend stabil, so dass sie kristallisiert werden konnten. Die Umsetzung gelang jedoch nur mit primären Aminen. Sekundäre und tertiäre Amine waren aufgrund von sterischen Abstoßungen nicht in der Lage, an das Borzentrum zu koordinieren.[135]

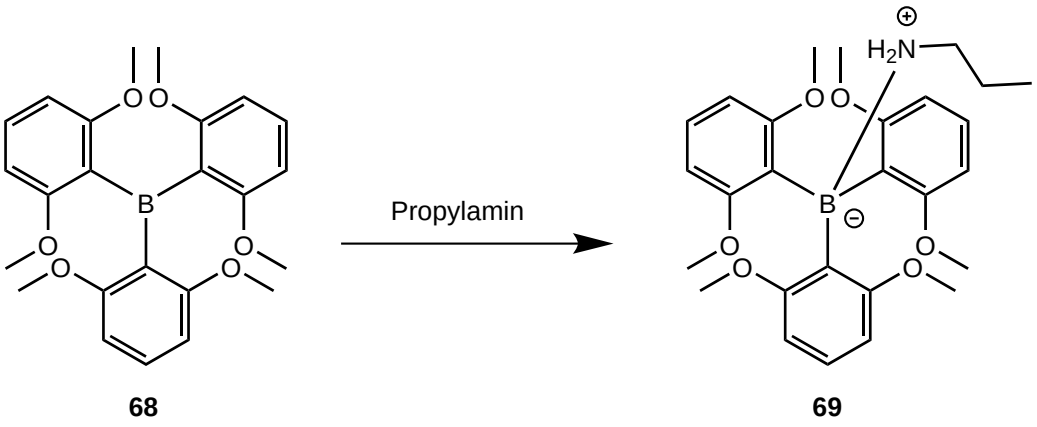


Abb. 3.50: Die Funkionalisierung des Hexamethoxyborans **68** mit Propylamin nach WADA *et al.*.[135]

Dieses Ergebnis stellte die Grundlage für dieses Projekt dar, da im Weiteren eine ähnliche Substitution mit der geschlossenen Bor-Plattform **66** angestrebt wurde. Ziel war es, zum Beispiel Pyridinderivate an das Bor zu koordinieren. Die Stabilität des offenen Borderivats **68** mit verschiedenen, koordinierten Aminen ließ darauf schließen, dass auch die geschlossene Bor-Plattform **66** stabile Bindungen

eingehen konnte. Zudem weist sie eine planare Form auf, weshalb die sterische Hinderung geringer ausfällt als bei der offenen Plattform **68**. Jedoch könnte analog zum kationischen Zustand der TOTA-Plattform dieses planare System stabilisiert sein. In dem Fall einer zu großen Stabilisierung wäre es möglich, stärkere Nukleophile zu verwenden. WADA *et al.* konnten ebenfalls zeigen, dass eine Substitution mit Kaliumcyanid möglich war, so dass auch weitere metallierte Spezies denkbar waren.

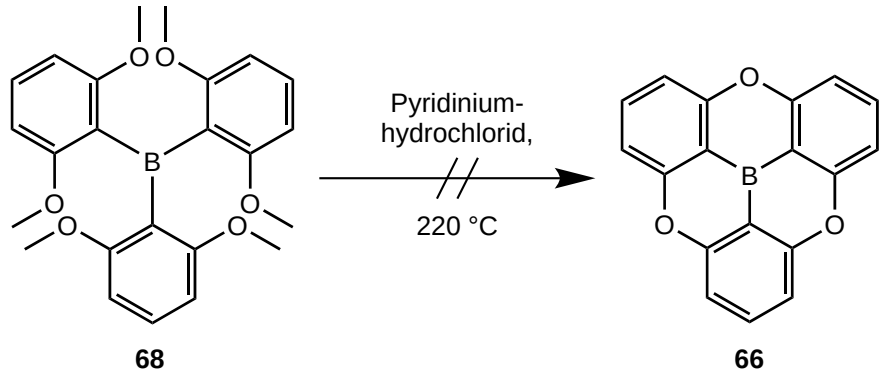


Abb. 3.51: Synthese der TOBTA-Plattform ausgehend von dem Tris(2,6-dimethoxyphenyl)boran (**68**).

Eine Umsetzung von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)boran (**68**) zum Plattformderivat **66** erwies sich jedoch als schwierig, da ein Verfahren mit zum Beispiel Pyridiniumhydrochlorid, wie es bei der TOTA-Plattform durchgeführt wird, keine Umsetzung lieferte (Abbildung 3.51). Es zeigte sich, dass KITAMOTO *et al.* einen alternativen Weg gefunden hatten, das Molekül herzustellen (Abbildung 3.52). So wurde zuerst die zweifach verknüpfte Plattform als Gerüst synthetisiert, in das dann das Boratom insertiert und schlussendlich in drei Schritten das Molekül zur Plattform geschlossen wurde. KITAMOTO *et al.* konnten auch zeigen, dass die Verbindung **66** planar und stabil gegenüber verschiedenen Bedingungen war, wie zum Beispiel Wasser und Hitze. Zudem beschrieben sie eine Sublimation der Substanz ab 200 °C, was für die geplante Anwendung eine exzellente Eigenschaft und ein passender Temperaturbereich war. Dementsprechend wurde im Folgenden nach der Vorschrift von KITAMOTO *et al.* die TOBTA-Plattform **66** hergestellt.[136]

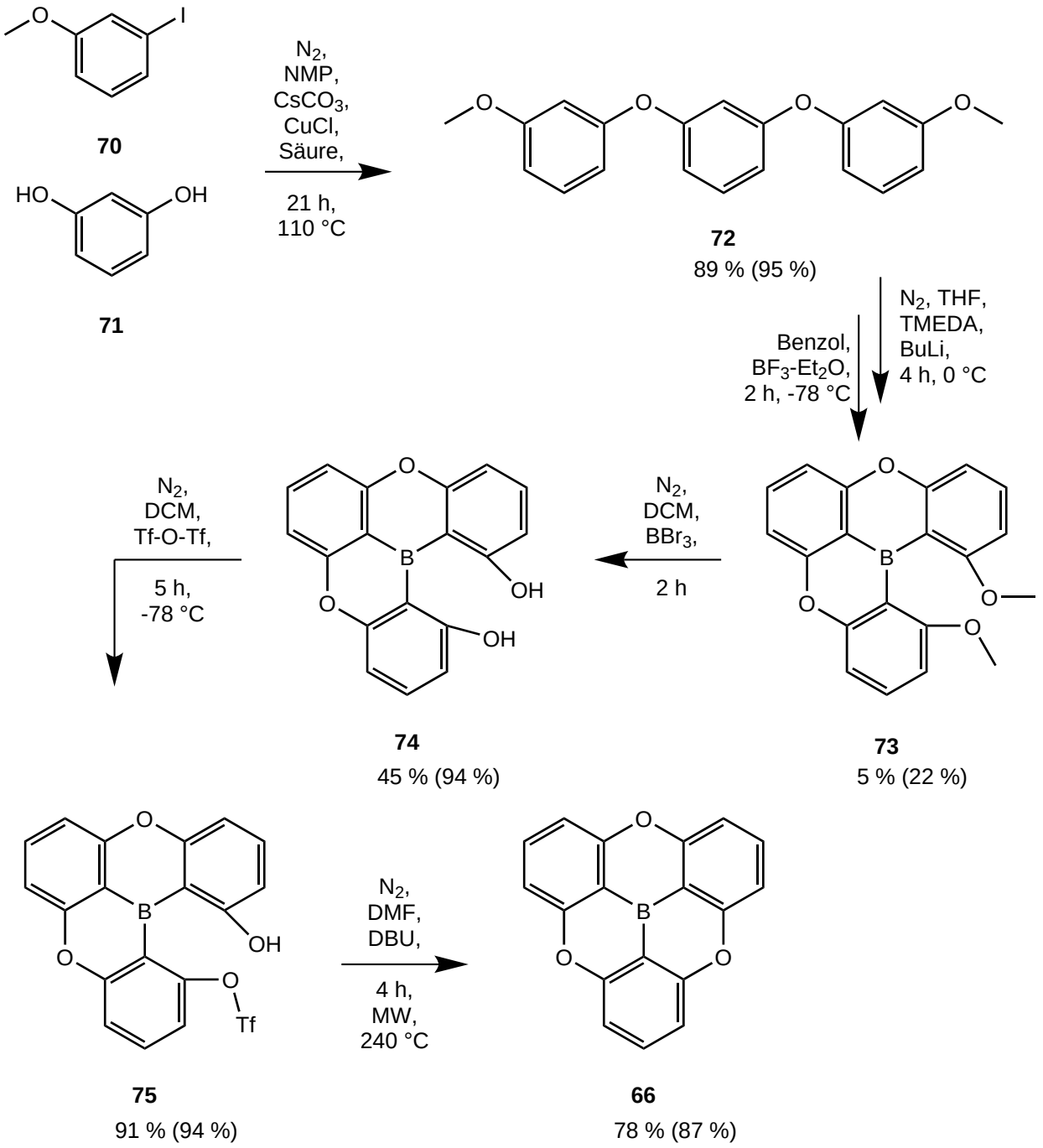


Abb. 3.52: Darstellung des gesamten Syntheseweges der TOBTA-Plattform **66** nach KITAMOTO *et al.*.[136]

Die Synthese des Gerüsts stellte dabei den ersten Schritt dar. Hier wurde eine zweifache kupfervermittelte nukleophile Aromatensubstitution von Resorcin (**71**) an 3-Iodanisol (**70**) durchgeführt. Das Produkt **72** wurde nach mehreren säulenchromatographischen Aufreinigungsschritten als viskoses Öl in einer Ausbeute von 89 % erhalten. Dieses Dimethoxyderivat **72** wurde im nächsten Schritt dreifach deprotoniert und anschließend mit Trifluorboretherat umgesetzt, wodurch das noch geöffnete

Dimethoxyboran **73** in einer Ausbeute von 5 % entstand. Dieses Molekül ist sehr stabil und bildet farblose Kristalle. Aus diesen konnte im Rahmen der Bachelorarbeit von PASCHELKE eine bisher literaturunbekannte Kristallstruktur erhalten werden. Diese ist in Abbildung 3.53 dargestellt. Es ist gut ersichtlich, dass sich das Boratom zentral im Molekül zwischen den drei Benzolringen befindet.[137]

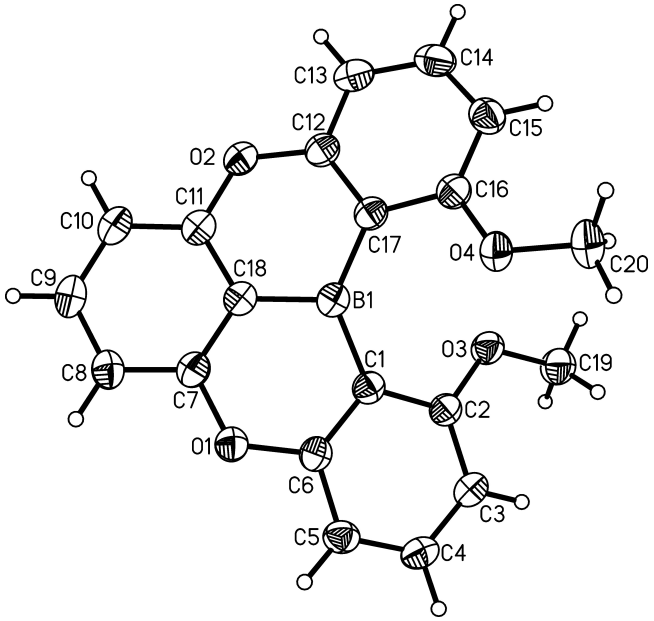


Abb. 3.53: Die Einkristallstruktur der Methoxyvorstufe der TOBTA **73** zeigt das Boratom bereits im Zentrum der Benzolringe und die Methoxygruppen nahe beieinander.

Diese Struktur zeigte eine Vororientierung der offenen Plattform **73**, so dass lediglich die beiden Methoxygruppen zur Etherbrücke geschlossen werden mussten. Hierfür wurde das gut organisch lösliche Dimethoxyboran **73** mittels Bortribromid zum Dihydroxyderivat **74** umgesetzt. Die Aufreinigung gestaltete sich jedoch schwierig, da die Löslichkeit des Produkts deutlich verringert war. Letztlich konnte durch Umkristallisation mit verschiedenen von der Literatur abweichenden Lösungsmitteln das Produkt **74** in einer Ausbeute von 45 % erhalten werden. Darauf folgte die Umsetzung einer der beiden Hydroxylgruppen zum Triflat **75**, welches für den nächsten Schritt eine gute Abgangsgruppe bildete. Für die Einführung der Triflatgruppe wurde das Boran **74** im basischem Milieu mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt. Es wurde eine Ausbeute von 91 % erhalten. Im letzten Schritt wurde dann das Triflat **75** mithilfe einer Base bei 240 °C für 4 h mit Mikrowellenstrahlung behandelt. Nach dem Aufarbeiten konnte das Produkt **66** durch Umkristallisation und Sublimation in einer Ausbeute von 78 % isoliert werden. Hierbei zeigte sich, dass durch die Umkristallisation nicht alle Verunreinigungen entfernt werden konnten. Die Sublimation lieferte das Produkt **66** in äußerst hoher Reinheit, jedoch führte sie auch zu einem enormen Verlust in der Ausbeute. Für weitere Synthesen sollte dieses Verfahren weiter optimiert werden, um größere Mengen in kurzer Zeit und mit wenig

Aufwand sauber zu erhalten, sodass die Substanz **66** für vielfältige Präparation im STM zur Verfügung steht.

3.4.2 Untersuchung der Plattformen

Die erfolgreich hergestellte TOBTA-Plattform **66** konnte nach der Aufreinigung durch Sublimation der Arbeitsgruppe BERNDT (Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) zur Verfügung gestellt werden, um erste Tests und STM-Experimente durchzuführen. Es zeigte sich, dass die Plattform erfolgreich mittels Sublimation auf die Oberfläche aufgebracht und dort erste STM-Untersuchungen durchgeführt werden konnte. Die Plattform weist eine hohe Affinität zu Gold auf, was gute Bedingungen für weitere Messungen sind. Das nächste Ziel dieses Projekts ist die Untersuchung der weiteren Eigenschaften der TOBTA-Plattform **66**. Von besonderem Interesse ist dabei eine Verwendung nach Vorbild des Plattformkonzepts. Anstelle der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung der 12c-Position der Plattform zur Funktionalität im Falle der TOTA-Plattform ist im Falle der TOBTA-Plattform die homologe Bindung zwischen dem Boratom und einem Stickstoff der Funktionalität vorhanden. Solche Bindungen besitzen häufig ähnliche Bindungseigenschaften wie das Kohlenstoffanalogon.[23] Daher galt es erst in Lösung Koordinationsversuche durchzuführen und die Plattform mit Stickstoffbasen umzusetzen. In späteren Versuchen können auch im STM Stickstoffbasen *in situ* auf die präparierten TOBTA-Plattformen aufgebracht werden.

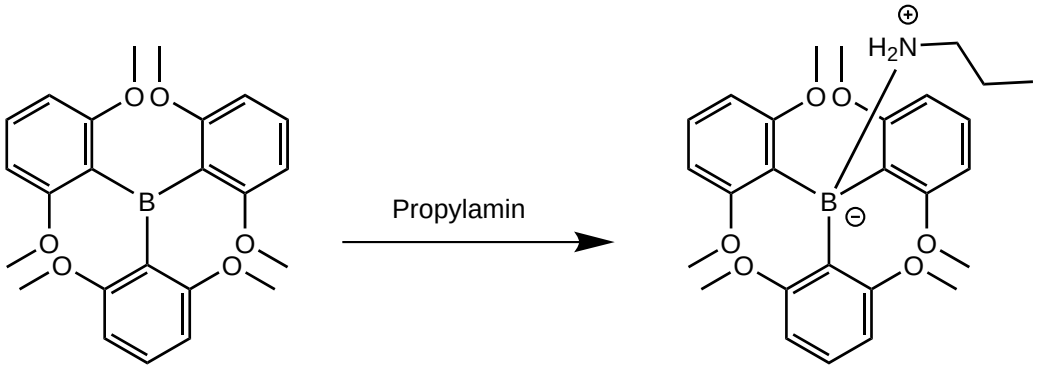
Koordinationsexperimente

Die beiden Borane, das Hexamethoxyboran **68** und die TOBTA-Plattform **66**, sollten für eine mögliche Anwendung untersucht werden. Hierbei wurde das Tris(2,6-dimethoxyphenyl)boran (**68**) als Referenz- und Testsubstanz verwendet.

Ähnlich der von WADA *et al.* beschriebenen Umsetzung des Hexamethoxyborans **68** mit primären Aminen wurde eine Umsetzung der TOBTA-Plattform **66** mit Stickstoffbasen von KITAMOTO *et al.* untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass auch die TOBTA-Plattform **66** diese Bindungen eingeht. Hierfür wurden UV/Vis- und NMR-Experimente durchgeführt. Mittels Röntgenkristallstrukturaufklärung konnte gezeigt werden, dass sich auch die TOBTA-Plattform im funktionalisierten Zustand aus der Ebene heraus bewegt und eine Schalenform bildet. Dieses Verhalten ist analog zu dem der TOTA-Plattform **8**.[135,138] Die Kristallisation der Koordinationsprodukte bestätigt eine ausreichende Stabili-

tät dieser Verbindungen, sodass das TOBTA-System wie das Plattformkonzept auch auf Oberflächen angewandt werden kann und eine neue Verknüpfungsmethode für dieses Konzept darstellt.

Um diese Methode zu testen, wurden zuerst Koordinationsexperimente in Lösung durchgeführt. Wie bei KITAMOTO *et al.* beschrieben, wurden die Ergebnisse mittels NMR-Spektroskopie untersucht und die verschiedenen Spezies charakterisiert. In den ersten Versuchen sollte die Koordination, die von WADA *et al.* publiziert wurde, nachgestellt werden.[135] Hierfür wurde das vorrätige Propylamin verwendet (Abbildung 3.54). Mittels NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass eine Koordination stattfand. Im ^{1}H-NMR-Spektrum war so zum Beispiel eine Verschiebung des aromatischen Dubletts von 12 Hz ins Hochfeld zu erkennen (Abbildung 3.55). Zudem konnte eine große Verschiebung im ^{11}B-NMR-Spektrum beobachtet werden. Das Signal verschob sich von 68.9 ppm nach −25.0 ppm. Das Ergebnis entsprach den Erwartungen, da eine Koordination des Nukleophils an das Boratom zu einer negativen Ladung am Bor führte, was sich in einer besseren Abschirmung und somit zum bereits erwähnten Hochfeldshift widerspiegelte. Diese Verschiebung kommt der von KITAMOTO *et al.* angegebenen nahe.[138]



68 **69**

Abb. 3.54: Die Synthese des Tris(2,6-dimethoxyphenyl)borans mit Propylamin (**69**) wurde in einem NMR-Röhrchen durchgeführt durch Umsetzung von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)borans **68** mit Propylamin.

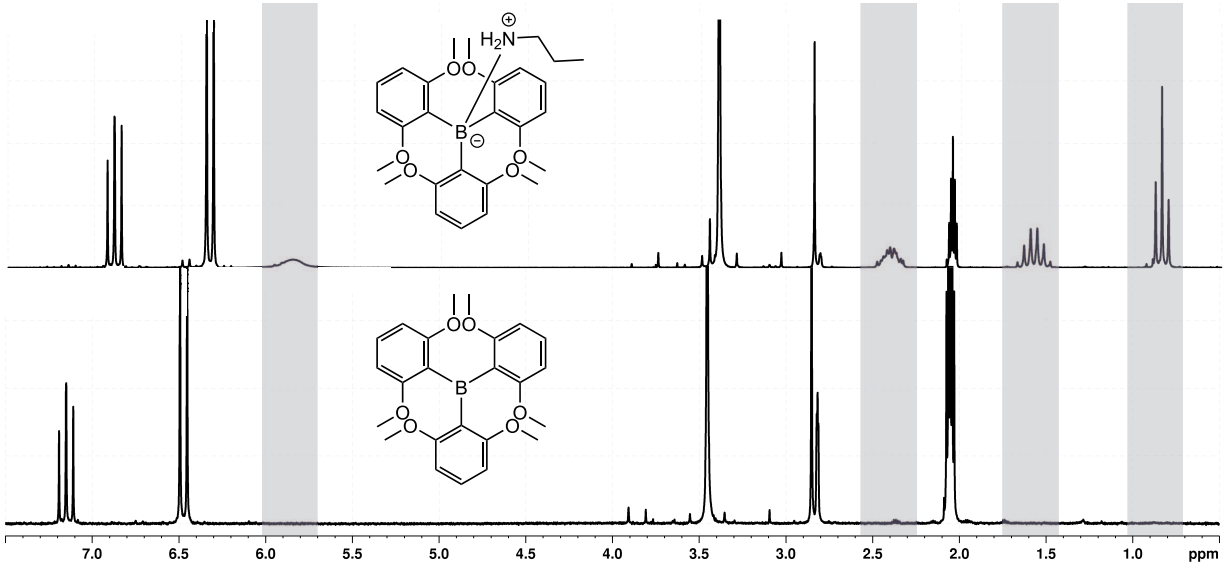
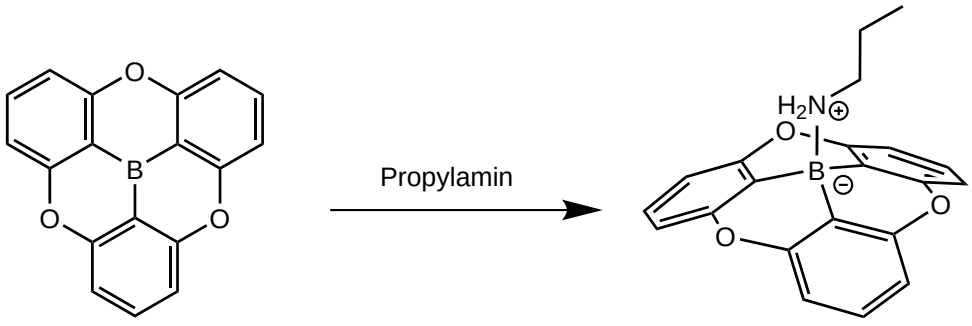


Abb. 3.55: Abbildungen der ^{1}H-NMR-Spektren des Tris(2,6-dimethoxyphenyl)borans **68** und des Tris(2,6-dimethoxyphenyl)borans mit Propylamin (**69**). Es ist eine signifikante Verschiebung der aromatischen Signale, besonders des Dubletts, in den Hochfeldbereich vorhanden.

Im nächsten Schritt sollte dieses Vorgehen auch auf die Bor-Plattform **66** angewendet werden. Zuerst wurde ebenfalls Propylamin als Nukleophil verwendet (Abbildung 3.56). Auch hierbei wurde ein Hochfeldshift der TOBTA-Plattform **66** festgestellt.



66 **76**

Abb. 3.56: Die Synthese der TOBTA-Plattform mit Propylamin **76** wurde in einem NMR-Röhrchen durchgeführt durch Umsetzung von der TOBTA-Plattform **66** mit Propylamin.

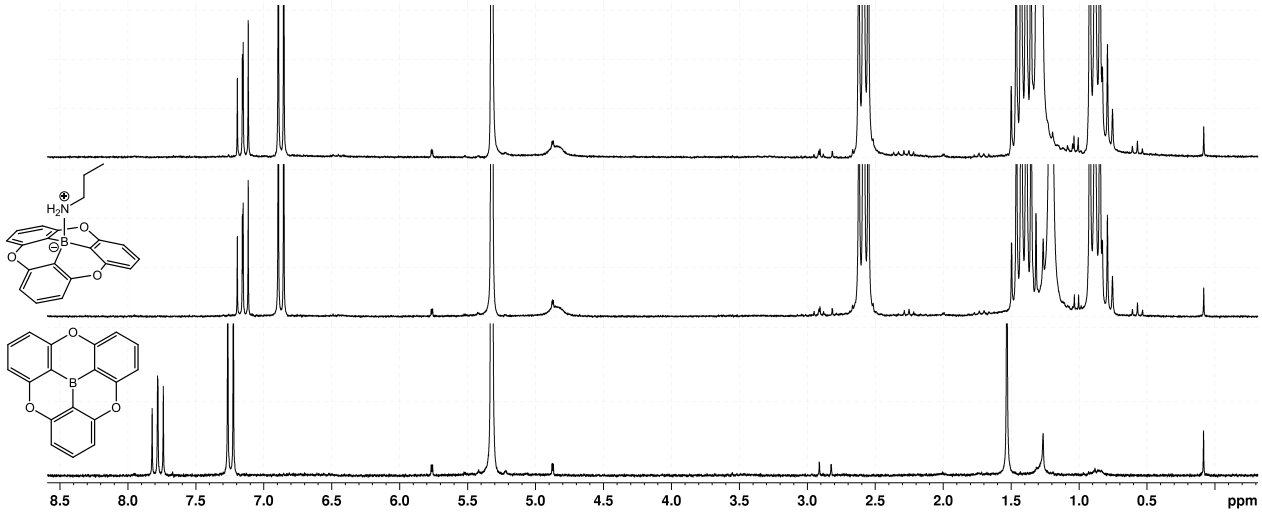
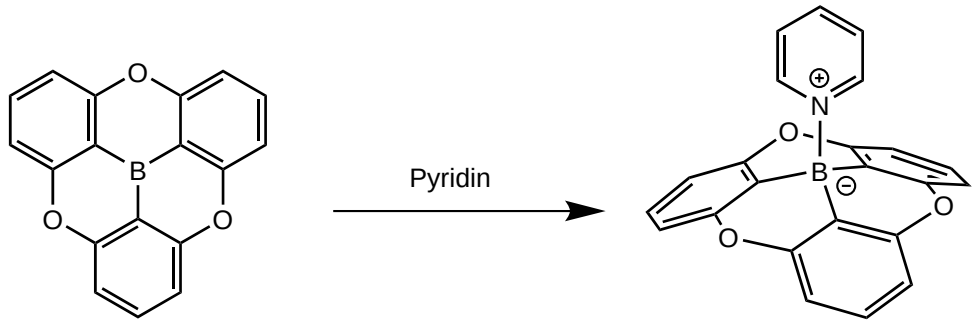


Abb. 3.57: Abbildungen der ^{1}H-NMRs der TOBTA-Plattform **66** (unten), der TOBTA-Plattform mit 2 Äq (Mitte) und 4 Äq Propylamin in Dichlormethan (oben).

In Abbildung 3.57 sind die Signale der TOBTA-Plattform **66** im unteren Spektrum sowie der TOBTA mit 2 Äq Propylamin und mit 4 Äq Propylamin gezeigt. Aufgrund der geringen Ausbeute bei der Synthese der TOBTA-Plattform **66** wurden nur sehr kleiner Ansätze gewählt. Daraus ergaben sich Ungenauigkeiten bei Einwaage, weshalb die Konzentrationen ausgehend von den NMR-Spektren berechnet wurden. Eine Zugabe von 0.5 - 1.0 Äquivalente Propylamin wurde angestrebt, aber nicht erreicht. Daher konnte nur die vollständige Umsetzung untersucht werde. Auffällig war der große Unterschied der Signale im aromatischen Bereich. Hier wurde im Folgenden das Dublettsignal genauer betrachtet. Bei der ersten Zugabe des Amins (2 Äq.) verschob sich das Signal um 0.12 ppm. Durch eine erneute Zugabe (weitere 2 Äq.) wurde nur eine sehr geringe Verschiebung erreicht. Das sprach für eine Interaktion der Plattform **66** mit dem Amin.

Um dies genauer zu untersuchen, wurden zusätzliche Experimente mit anderen Basen durchgeführt. Analog zu der Publikation von KITAMOTO *et al.* wurde mit Pyridin als Base begonnen (Abbildung 3.58). Bei dem Experiment wurden analog zu der Koordination mit Propylamin Signale identifiziert, die stark auf eine Koordination des Pyridins an die Plattform hinwiesen. In Abbildung 3.59 sind die jeweiligen Signale des Pyridinderivats dargestellt. Hierbei entsprechen die Integrale ebenfalls den erwarteten für eine Pyridin-TOBTA-Plattform.[136]



66 **77**

Abb. 3.58: Die Synthese der TOBTA-Plattform mit Pyridin **77** wurde in einem NMR-Röhrchen durch Umsetzung von der TOBTA-Plattform **66** mit Pyridin durchgeführt.

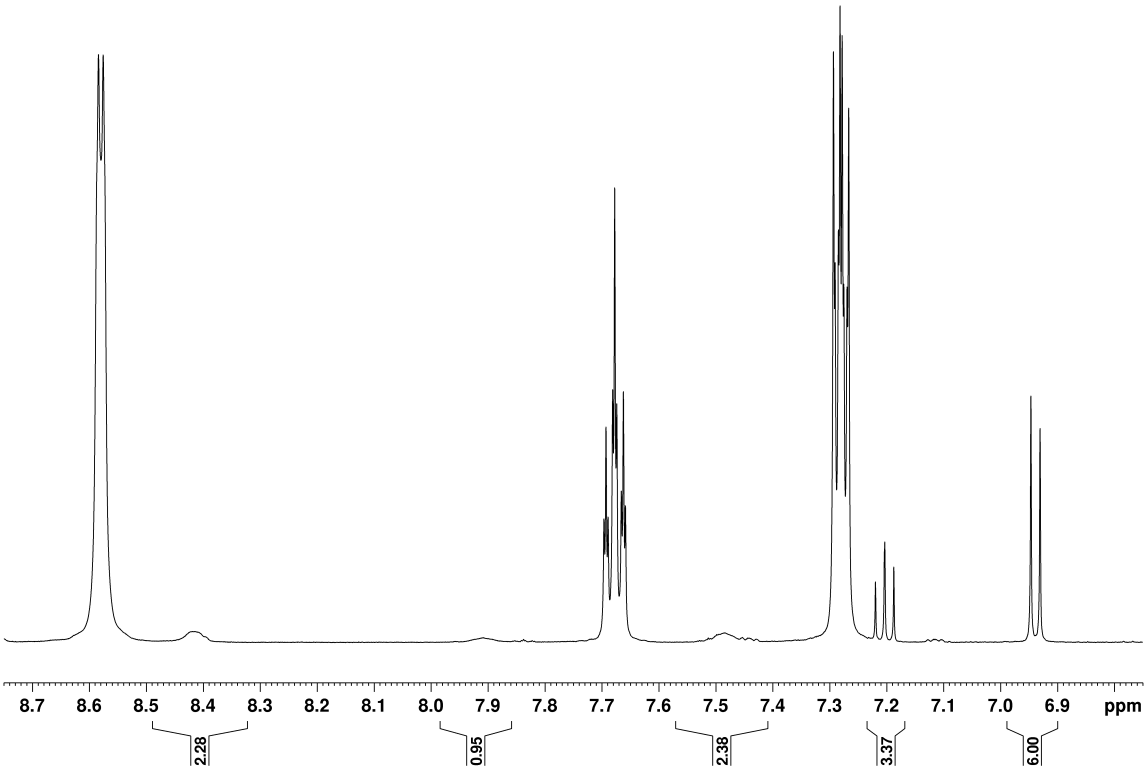


Abb. 3.59: ^{1}H-NMR-Spektrum der TOBTA-Plattform **66** mit Pyridin versetzt in Dichlormethan.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass eine starke Koordination des Pyridins zur Plattform vorhanden ist.

Als weiteres Pyridinderivat wurde das Azopyridin **78** untersucht (Abbildung 3.60). Es ist trotz voraussichtlichem Verlust der Schalteigenschaften interessant, da es ein großes aromatisches System darstellt und als Prototyp für zukünftige Experimente fungieren kann. Hierbei ergab sich nach Zugabe von ca. einem Äquivalent jedoch aufgrund der breiten Signale, die zudem auch nahe beieinander lagen, keine klare Aussage. Die Verbreiterung der Signale kam durch die Nähe zum Boratom zustande. Durch eine weitere Zugabe von Azopyridin **78** (ca. ein Äquivalent) konnte ein zweiter Signalsatz angereichert werden, wie in Abbildung 3.61 im Vergleich dargestellt ist.

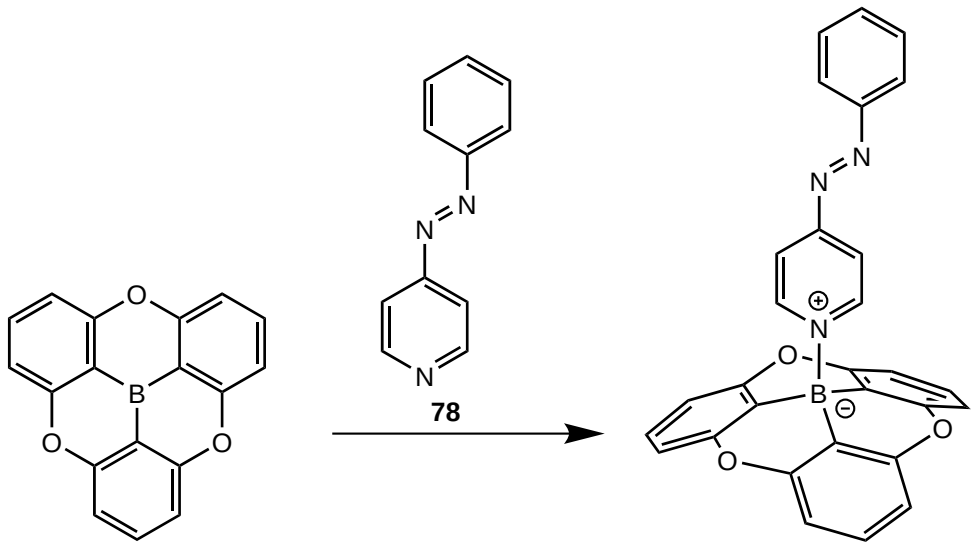


Abb. 3.60: Die Synthese der TOBTA-Plattform mit Azopyridin **79** wurde in einem NMR-Röhrchen durchgeführt durch Umsetzung von der TOBTA-Plattform **66** mit Azopyridin **78**.

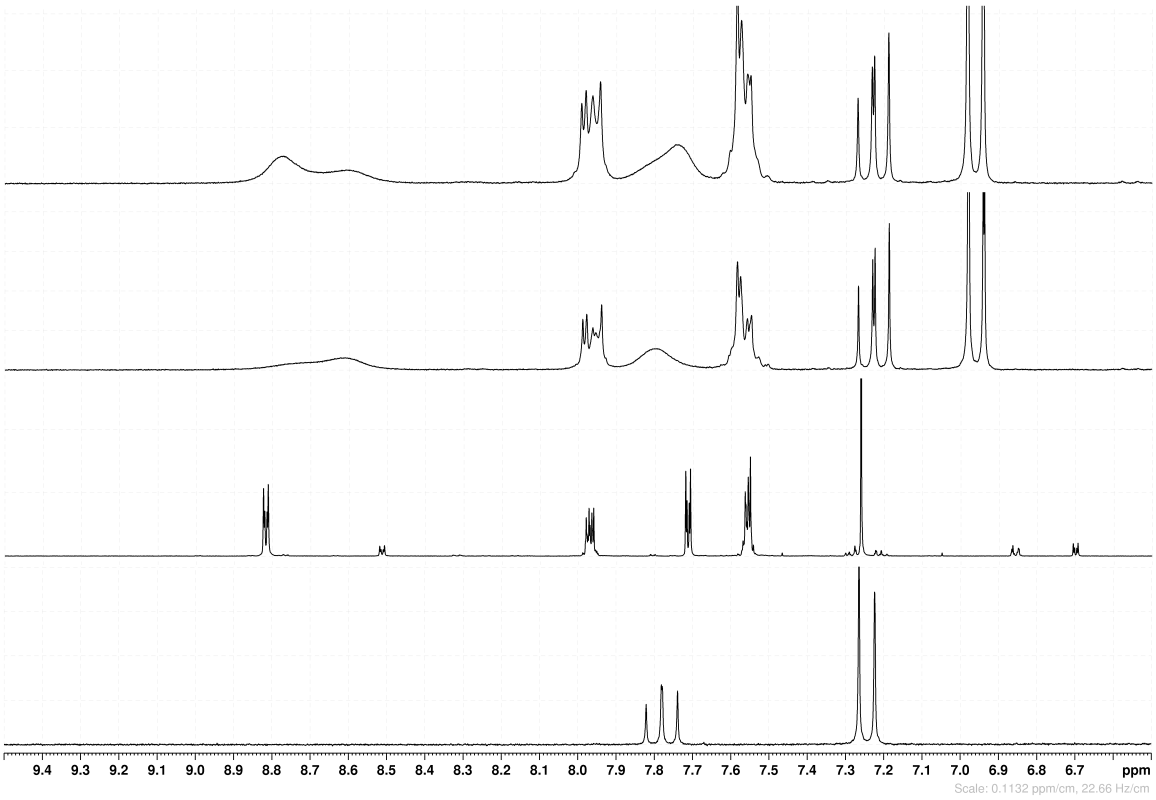
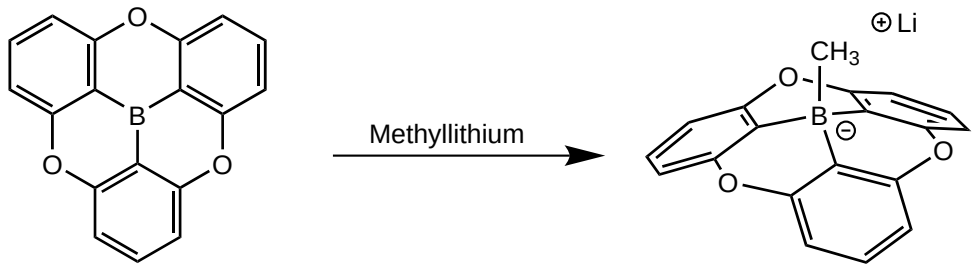


Abb. 3.61: ^{1}H-NMR-Spektrum der TOBTA-Plattform **66** mit Azo-Pyridin **78** versetzt in Dichlormethan. Von unten nach oben sind die Spektren wie folgt aufgetragen: 1. TOBTA **66** 2. Azopyridin **78** (in Chloroform) 3. geringe Konzentration Azopyridin **78** in TOBTA-Lösung **66** 4. höhere Konzentration Azopyridin **78** in TOBTA-Lösung **66**.

Bei der Zugabe von Azopyridin wächst ein zweites Signal unter dem bereits vorhandenen Signal des Azopyridins an (Vergleich Abbildung 3.61 2. von oben und oben). Dieses Ergebnis spricht für einen zweiten Signalsatz und damit für eine zweite Azopyridin-Spezies. Es kann davon ausgegangen werden, dass die zuerst auftauchende Spezies die funktionalisierte Plattform darstellt und die anschließend zusätzlich detektierbare Spezies überschüssiges Azopyridin war.

Zuletzt wurde eine Methyllithiumlösung in Diethylether verwendet (Abbildung 3.62). Aufgrund der Größe und Nukleophilie der Methylgruppe ist eine Interaktion mit der Plattform sehr wahrscheinlich. So können weitere Verknüpfungmöglichkeiten untersucht werden, da es sich bei der Methyl-TOBTA-Plattform **80** um ein anionisches Molekül handelt.

Es konnte im ^{1}H-NMR ein zusätzliches Signal bei 5.38 ppm identifiziert werden. Dieses entspricht drei Protonen, wie in Abbildung 3.63 zu sehen ist. Zudem ist eine Aufspaltung des Signals vorhanden, was dafür spricht, dass es sich um die Methylgruppe mit der Bindung zum Bor handelt.



66 **80**

Abb. 3.62: Die Synthese der Methyl-TOBTA-Plattform **80** wurde in einem NMR-Röhrchen durchgeführt durch Umsetzung von der TOBTA-Plattform **66** mit Mehyllithium.

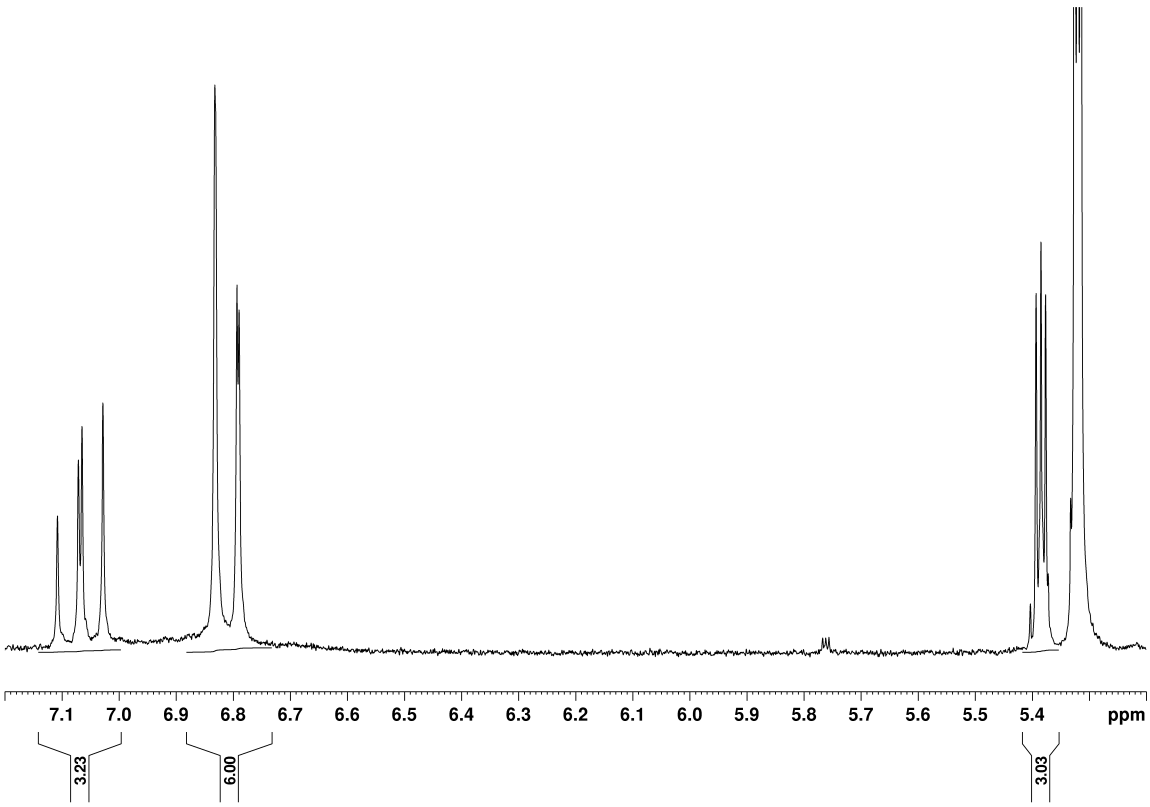


Abb. 3.63: ^{1}H-NMR-Spektrum der TOBTA-Plattform **66** mit Methyllithium versetzt in Dichlormethan.

Anhand dieses Signals ist eine direkte Funktionalisierung der Plattform wahrscheinlich. Auf diesem Weg könnte die Methyl-TOBTA-Plattform **80** hergestellt worden sein, jedoch konnten aus dieser Probe keine weiteren Informationen gewonnen werden, da die Substanzmenge zu gering war und die Massenspektrometrie kein Ergebnis lieferte. Dieses Resultat ließ den Schluss zu, dass ein ausreichend starkes, nicht sterisch gehindertes Nukleophil in der Lage sein sollte, die TOBTA-Plattform **66** zu funktionalisieren.

Die Ergebnisse dieser vier Messungen sind in Abbildung 3.64 zusammen abgebildet, um die verschiedenen Spezies genauer zu vergleichen.

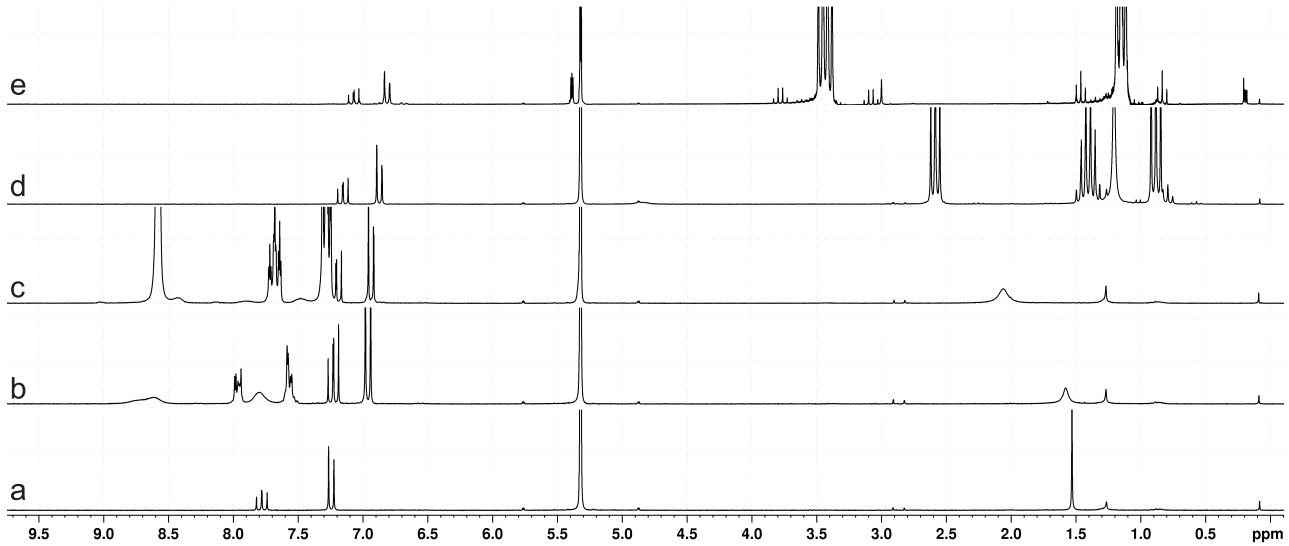


Abb. 3.64: ^{1}H-NMR-Spektren von TOBTA **66** mit verschiedenen Basen in Dichlormethan. Von unten nach oben: TOBTA **66** (a), Azopyridin-TOBTA **79** (b), Pyridin-TOBTA **77** (c), Propylamin-TOBTA **69** (d), Methyl-TOBTA-Plattform **80** (e).

Anhand des chemischen Shifts des aromatischen Dubletts der Plattform **66** wurde eine Tendenz erkennbar. Hierbei zeigte die Azopyridin- **79** sowie die Pyridin-TOBTA-Plattform **77** die geringsten Verschiebungen, gefolgt von der Propylamin-TOBTA-Plattform **69**. Am weitesten verschoben war die Methyl-TOBTA-Plattform **80**. Daraus kann geschlossen werden, dass die Pyridine entweder aus sterischen Gründen weniger gut binden, oder die Bindung von Pyridin aus elektronischen Gründen zu einer geringeren Verschiebung führt. Genauere Untersuchungen dazu sollten mehr Informationen liefern können, die diese Experimente aufgrund begrenzter Menge TOBTA **66** nicht bieten konnte.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es im Rahmen dieses Projektes möglich war, die TOBTA-Plattform **66** für STM-Messungen erfolgreich dazustellen und aufzureinigen. In ersten Untersuchungen im STM konnte eine Affinität der TOBTA-Plattform **66** zu Goldatomen festgestellt wer-

den, was bereits eine gute Voraussetzung für weitere Experimente darstellt. Die Plattform ließ sich auf Oberflächen platzieren und mit der STM-Spitze aufnehmen und neu positionieren. Eine Erklärung des Verhaltens könnte eine Elektronendonor-Eigenschaft der Goldoberfläche und die Elektronenakzeptor-Eigenschaft der TOBTA-Plattform **66** darstellen. Diese Ergebnisse sprechen für vielversprechende zukünftige Experimente auf Oberflächen.[125]

Weiterhin konnte die Plattform **66** mit verschiedenen Basen umgesetzt werden. Die Experimente mit Methyllithium, Pyridin, und Azopyridin ließen schließen, dass eine stabile Donor-Akzeptor-Bindung ausgebildet wurde, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von KITAMOTO *et al.* steht. Dies sind optimistische Hinweise für zukünftige Koordinationsversuche in Lösung, aber auch auf Oberflächen im STM.[136,138] Bisherige Isolationsversuche schlugen jedoch aufgrund der geringen Substanzmengen aus den Experimenten in den NMR-Röhrchen fehl. Bei etwas größeren Ansätzen ist aber eine Isolation durchaus möglich.

3.5 Oberflächenfunktionalisierung auf Quarz

Um eine gute Adsorption von Plattformmolekülen auf Oxidoberflächen, hier im speziellen Quarz, zu erreichen, war es notwendig, zusätzliche Wechselwirkungen mit der Oberfläche zu ermöglichen. Den Ankerpunkt für das zu adsorbierende Molekül bilden die verschiedenen Hydroxylgruppen der Oberfläche. Diese Gruppen gilt es mit der richtigen Wahl der funktionellen Gruppen zu adressierenden.[25] Die aromatischen Systemen wie beispielsweise die Plattformmoleküle (Octyl- **6** und Propyl-TATA-Plattform **7**) gehen ausschließlich eine schwache Physisorption ein, da nur wenig mit den Hydroxylgruppen interagiert werden kann. Um das Plattformkonzept für Oberflächen wie Quarz zu verbessern bedarf es anderer Verknüpfungsmethoden. Beispielsweise ZUILHOF *et al.* beschreiben eine Reihe von verschiedenen Möglichkeiten der Oberflächenmodifikation auf Oxidoberflächen. Besonders Silanderivate (z.B. Silanole, Chlorsilane) und Alkohole stechen hierbei hervor, da mit ihrer Hilfe feste Verknüpfungen zwischen den Molekülen mit Alkylketten und der Oberflächen erreicht und gute Oberflächenbelegungen erhalten werden können.[38]

Auf Oxidoberflächen bilden Alkohole und bestimmte Silanderivate, wie Chlorsilane, dichte chemisorbierte Monolagen aus, die flexible langkettige Alkylketten tragen können. Dagegen liefern Plattformmoleküle auf zum Beispiel Gold physisorbierte Monolagen mit definierten Abständen und einer starren Ausrichtung der Plattformen und funktionellen Gruppen.

3.5.1 Anwendung des Plattformkonzepts auf Oxidoberflächen

Durch die Integration der Chemisorptionsfähigkeit der Alkohole oder Silane in das Plattformkonzept können die Vorteile beider Ansätze in einem System genutzt werden. Die TATA-Plattform bietet über die Stickstoffe drei Verbindungsmöglichkeiten um Alkohole oder Silane über Alkylreste zu befestigen (Siehe Abbildung 3.65). Die resultierenden drei Verankerungen der Plattform auf der Oberfläche begünstigen eine parallele Ausrichtung der Plattform zur Oberfläche unter Wahrung eines definierten Abstandes zwischen den Plattformzentren. Daraus folgt ebenso eine orthogonale Ausrichtung der Funktionalität zur Oberfläche, die in einem weiteren synthetischen Schritt an das reaktive Zentrum der Plattform angebracht werden kann.[38]

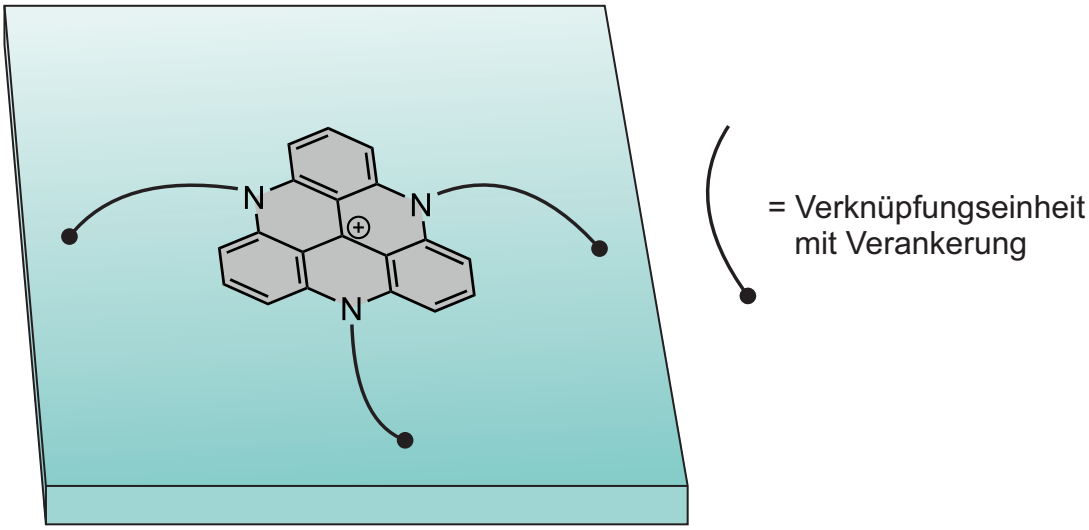


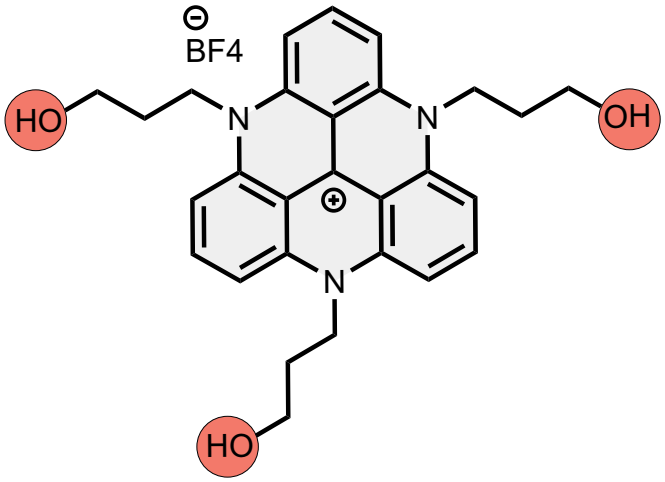
Abb. 3.65: Das Prinzip um Plattformen flach auf Quarzoberflächen fest aufzubringen beruht auf dem TATA-Molekül, welches anstelle der bekannten Alkylketten andere Derivate an den Stickstoffen besitzt, die eine kovalente Bindung zur Oberfläche eingehen können.

Zusätzlich konnte die gute Transparenz von Quarz bei der Modifikationen mit TATA-Plattformen ausgenutzt werden, da die Plattformen mehrere UV/Vis-Absorptionsbanden mit hoher Extinktion im transparenten Bereich des Quarzglases besitzen. Daraus ergaben sich vielversprechende Ansatzmöglichkeiten zur Oberflächenuntersuchung mittels UV/Vis-Spektroskopie. Des Weiteren weist das TATA-Kation ebenfalls eine Fluoreszenz im sichtbaren Bereich auf, weshalb ebenfalls die Fluoreszenzspektroskopie für das gewählte System zugänglich ist.

Anstelle der Alkylreste eignen sich besonders langkettige Alkohole zur Fixierung auf der Oberfläche, die über die Alkylreste an die Plattform gebunden sind. Zum einen sind bereits TATA-Plattformen mit Alkoholgruppen in den Seitenketten bekannt.[139] Zum anderen sind die Ketten, wenn sie kurz gewählt werden, wenig flexibel und zwingen die Plattform in die gewünschte parallele Ausrichtung zur Oberfläche. Gegen Chlorsilane und ähnliche Derivate spricht, dass sie deutlich reaktiver sind, was die erwünschte Verknüpfung mit dem Plattformmolekül deutlich erschwert. Die hohe Reaktivität ist im Schritt der Chemisorption auf Oberflächen erwünscht, jedoch sollte sie nicht zu hoch sein und bereits vorzeitig reagieren. Besonders bei der Synthese der TATA-Plattform ist dies ein Hindernis, da für eine dreifache Substitution und Ausbildung der planaren Struktur drastische Bedingungen nötig sind. Unter diesen Verhältnissen zeigte zum Beispiel das 3-Aminopropyltriethoxysilan, welches ähnlich der Chlorsilane verwendet wird, keine Umsetzung zur Plattform.[38] Viel mehr wurde eine Reaktion des Silangruppe festgestellt, die größtenteils zu Polymeristationsprodukten führte.[140]

Die Alkoholreste sind verglichen mit den Chlorsilanen unreaktiver und bei höheren Temperaturen stabil. Sie können aber eine Kondensationsreaktion mit der Oberfläche eingehen, um eine kovalente Bindung aufzubauen. Diese Reaktion benötigt, im Vergleich zu Chlorsilanen, deutlich mehr Energie in Form von hohen Temperaturen. GATES *et al.* untersuchten verschiedene Ansätze, um kovalente Bindungen möglichst einfach auszubilden. Klassisch wurden die Substrate mehrere Stunden bei 200 °C in zum Beispiel Octanol eingelegt. Laut GATES *et al.* kann die Reaktionszeit auf wenige Minuten gesenkt werden, indem der Hitzeeintrag mittels Mikrowellenstrahlung erfolgt. Alternativ kann durch Verwenden von Propylencarbonat als Lösungsmittel die Temperatur drastisch gesenkt werden, jedoch bei unverändert langer Reaktionszeit. Diese Ergebnisse boten eine sehr gute Grundlage mit vielen Ansatzpunkten für dieses Projekt.[45,46,141,142]

DFT-Rechnungen ergaben, dass Propanolseitenketten optimale Bedingungen boten, um die TATA-Plattform mit einer geringen Flexibilität über die drei Alkylketten mit der Oberfläche zu verknüpfen. Zudem zeigten die Plattformmoleküle sehr gute thermische Stabilitäten, daher stellten sie einen optimalen Ausgangspunkt für neuartige Quarzmodifikationen dar.



81

Abb. 3.66: Aufgrund von DFT-Rechnungen hat die TATA-Plattform mit Propanolseitenketten **81** die größten Chancen kovalent auf die Oberfläche gebunden zu werden. Dafür eignen sich die Hydroxylgruppen (in der Abbildung rot hervorgehoben) besonders. Zudem bieten sie nur wenig Flexibilität und lassen somit eine orthogonale Ausrichtung einer möglichen Funktionalität erwarten.

Von ULRICH (Otto Diels-Institut für organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) wurden bereits erste Ansätze zu diesem Projekt durchgeführt. So konnte in der Kooperation mit KRE-KIEHN (Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel), die in diesem Projekt weitergeführt wurde, erste Ergebnisse und Indizien für den Erfolg dieser Anwendung des Plattformkonzepts erhalten werden. Zum einen konnten bereits Plattformen auf

Quarzoberflächen aufgebracht und untersucht werden. Zum anderen wurden auch erste Chemisorptionen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass eine Chemisorption durch hohe Temperaturen erfolgen kann, sodass die Plattformen durch wiederholtes Spülen nicht von der Oberfläche entfernt werden konnten. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass diese funktionalisierten Plattformen kurzzeitig stabil auf Oberflächen deponiert werden können. Darüber hinaus wurden erste Versuche unternommen, die chemisorbierten Plattformen nachträglich zu funktionalisieren. Dieser Prozess wird Oberflächesynthese genannt, da der Syntheseschritt auf der Oberfläche stattfindet. Hierbei konnten von ULRICH bereits erste Zeichen einer erfolgreichen Oberflächensynthese erhalten werden.[116,143]

3.5.2 Synthese der Propanol-TATA 81

Im ersten Schritt galt es, die benötigte TATA-Plattform herzustellen. Ähnlich wie die bereits gezeigten Plattformen (Vergleich 3.1.2) wurden Alkylketten über die Stickstoffe an die Plattform gebunden. In diesem Fall handelte es sich um das 3-Aminopropanol (**82**). Dieses Amin **82** trug zusätzlich eine Alkoholgruppe, durch die eine Bindung zur Oberfläche im späteren Verlauf gebildet werden sollte. Die Darstellung erfolgte ausgehend vom 3-Hydroxy-1-propylamin (**82**) und der Trisdimethoxyvorstufe **5** nach einer Vorschrift von LAURSEN *et al.*.[139]

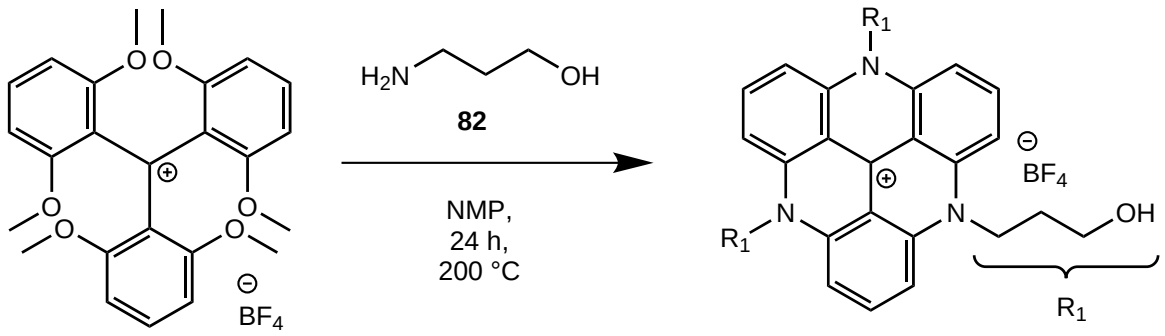


Abb. 3.67: Die Propanol-TATA-Plattform **81** wurde aus der Plattform-Vorstufe **5** hergestellt. Hierbei wurde 3-Aminopropanol (**82**) als primäres Amin verwendet.

Bei der gezeigten Reaktion (Abbildung 3.67) wurde eine dreifache Kondensationsreaktion durchgeführt und die Plattform **81** in einer Ausbeute von 30 % erhalten. Hierbei zeigte sich bereits eine deutlich veränderte Löslichkeit des Produkts im Vergleich zu anderen Plattformen. Es war gut in Wasser, jedoch schlecht in polaren aprotischen Lösungsmitteln löslich. Dies erschwerte die Aufreinigung

stark. Einige Prozesse, wie die Phasentrennung, gestalteten sich schwieriger oder langwieriger. Jedoch konnte die Plattform letztlich in reiner Form erhalten werden. Somit war die Voraussetzung für die Quarzmodifikation gewährleistet.

3.5.3 Physisorption der Plattform

Im Anschluss sollte die Physisorption der dargestellten Plattform **81** durchgeführt werden. Dafür wurden die Vorarbeiten von ULRICH und KREKIEHN als Grundlage genutzt. Die Physisorption sollte auf Quarzsubstraten durchgeführt werden, um sie anschließend UV/Vis-spektroskopisch zu untersuchen.[116,143]

Um eine gute Physisorption zu gewährleisten, wurden die Substrate mittels Caroscher Säure von allen organischen Verunreinigungen gereinigt und anschließend intensiv mit Reinstwasser gespült, um alle Rückstände sowie vorhandene Säurereste zu entfernen. Neben der Behandlung mit Caroscher Säure war auch die Reinigung mittels Tempern oder Plasmacleaner möglich. Durch Verwendung der Caroschen Säure war die Reinigung jedoch gründlicher und es blieben keine Rückstände zurück, wie gelegentlich durch die Plasmareinigung beobachtet werden konnte.

Die so gereinigten Substrate wurden anschließend getrocknet und für mindestens 15 h in eine ca. 1 mmol/L Lösung der Propanol-TATA-Plattform **81** in Ethanol eingelegt. Es wurde darauf geachtet, dass es sich nicht um eine Suspension handelte oder Feststoffe in der Lösung vorhanden waren, da diese sich ebenfalls auf die Oberfläche legten, und aufgrund ihrer großen Menge an Molekülen schwer durch Spülen von der Oberfläche abzulösen waren. Zudem sorgten sie für eine große UV/Vis-Absorption, die das Ergebnis verfälschte.

Durch die Lagerung in der Plattformlösung entstehen physisorbierte Mono- bis Multilagen, indem sich die Plattformen analog zu der Physisorption auf Goldoberflächen selbstorganisiert auf der Oberfläche möglichst gut flächendeckend anordneten.[116,143] Nach der Entnahme der Substrate aus der Präparationslösung wurden diese im leichten Stickstoffstrom abgetropft und getrocknet. Anschließend konnten diese Substrate mittels der UV/Vis-Spektroskopie vermessen werden. Dabei wurden Absorptionsspektren erhalten, die mit denen in Lösung übereinstimmten. In Abbildung 3.68 sind zwei Spektren dargestellt, eines von einer Lösung der Plattform **81** in Acetonitril und eines von einer präparierten Oberfläche.

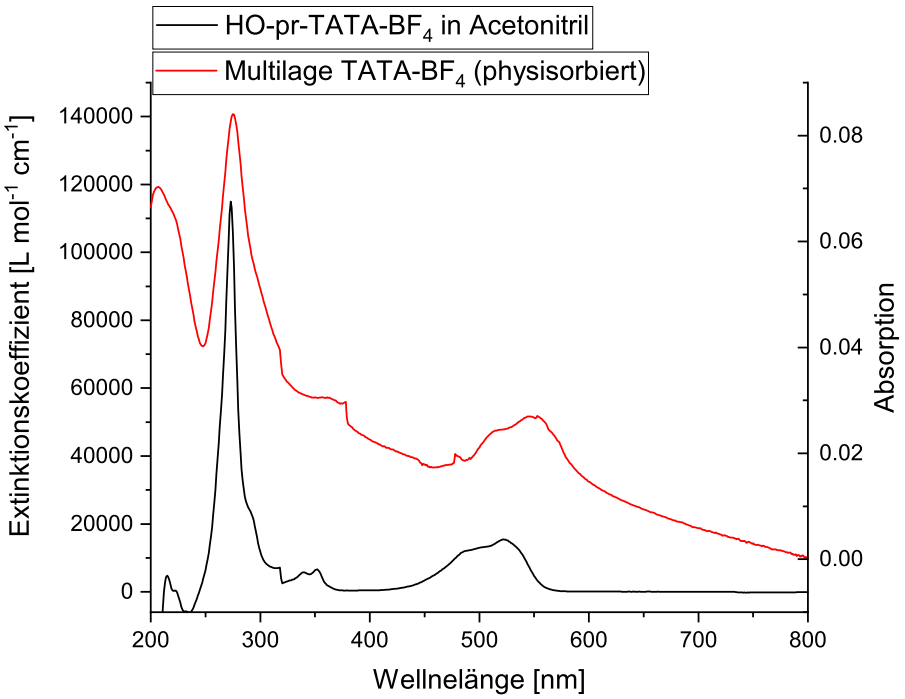


Abb. 3.68: Der Vergleich der UV-Spektren einer TATA-Plattform **81** in Acetonitrillösung (linke Achse) und einer Multilage auf Quarz (rechte Achse) zeigte nur im Bereich der Kation-Bande eine geringe Verschiebung.

Zu sehen waren jeweils die zwei intensiven Banden bei 275 nm und bei 450 - 550 nm. Eine schwächere Absorptionsbande war bei 350 nm zu erkennen. Eine zusätzliche sollte sich bei 200 nm und darunter befinden, diese war jedoch aufgrund zweier Problematiken nicht weiter zu untersuchen. Zum einen reicht der detektierbare Bereich des Spektrometers bis 200 nm und verliert in diesen Randbereichen an Absolutintensität. Daraus ergibt sich ein deutlich verstärktes Rauschen. Zum anderen besaß das Quarzglas in diesem Bereich ebenfalls eine Absorptionsbande, sodass die optische Transparenz des Substrats an dieser Position nicht mehr gegeben war. Somit wurde diese Absorptionsbande nicht weiter eingehend untersucht.[143]

Signifikant für die Auswertung und Bestimmung der Belegung auf den Quarzsubstraten waren demzufolge vor allem die beiden erstgenannten Banden. Durch den Vergleich der UV/Vis-Spektren von TATA-Kationen und funktionalisierten TATA-Plattformen ergab sich, dass die Bande bei etwa 275 nm bei beiden Molekülen vorhanden war, und die breite Bande um 500 nm ausschließlich bei Anwesenheit des Kations auftrat. Da die 275 nm-Bande charakteristisch für TATA-Plattformen im Allgemeinen war, wird sie im Weiteren TATA-Bande genannt und die für Kationen charakteristische Bande wird im Weiteren Kationen-Bande genannt.

Zwischen der Lösung und der Multilage gab es wenige Unterschiede. Die TATA-Banden lagen passend übereinander und es waren keine zusätzlichen Banden sichtbar. Einzig die Kationen-Bande war um ca. 10 nm bathochrom verschoben. Das konnte auf gestapelte Moleküle zurückgeführt werden, dem so genannten Stacking, oder einer Interaktion mit der Oberfläche. Dies galt es noch zu klären. Des Weiteren war das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in der Multilage deutlich schlechter als in Lösung, dies war der geringen Absorption geschuldet. Letztlich war ein ansteigender Offset in Richtung UV-Bereich sichtbar, der das Spektrum leicht verzerrte. Dadurch waren die Kation- und TATA-Banden nicht direkt im Verhältnis miteinander zu vergleichen. Nach einer Korrektur konnte berechnet werden, dass diese Banden im Multilayer etwa im selben Verhältnis zueinander standen wie in Lösung.

3.5.4 Theoretische Herangehensweise: Berechnung der Oberflächendichte

Aus den erhaltenen Spektren ließen sich mithilfe des Extinktionskoeffizienten, welche aus Lösungsmessungen erhalten wurden, genauere Aussagen über die Anzahl an Molekülen auf der Oberfläche treffen. Es musste annäherungsweise der Extinktionskoeffizient der Lösung verwendet werden, da keine Extinktionskoeffizienten für das Molekül auf Oberflächen vorhanden waren. Beachtet wurde, dass es sich bei den Substraten um je zwei Oberflächen handelt, einer Vorder- und einer Rückseite. Diese waren parallel ausgerichtet und lieferten dasselbe Signal, weshalb neben der Verdopplung des Signals auch ein verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten werden konnte. Durch die Verbesserung des Signals war es möglich, die Absorptionsbanden gut zu detektieren, obwohl die Absorptionsintensität an der unteren Grenze des Detektionsbereichs lag. Das jeweilige Spektrum wurde mit dem blanken Spektrum des Substrats referenziert, um den Untergrund zu entfernen.

Zusätzlich entstanden beim Ablesen von Absorptionen oder Integralen weitere Problematiken. Abhängig von der Position des Substrats im Spektrometer und den jeweiligen individuellen Inhomogenitäten war ein entsprechender Offset im gesamten Spektralbereich sowie ein weiterer im Bereich von 240 nm und abwärts vorhanden. Hierfür wurde jeweils das gesamte Spektrum um einen jeweils individuellen Wert Offset-korrigiert. Für die Bestimmung der TATA-Bande wurde zudem eine weitere lineare Korrektur hinzugefügt. Im Anschluss konnten die jeweiligen, korrigierten Integrale und Absorptionen abgelesen werden. Dieses Verfahren wurde nur für die Bestimmung der Integrale und Absorptionen der jeweiligen Banden durchgeführt. Neben diesen substratbedingten Hindernissen konnten ebenfalls durch Verschmutzungen oder Molekülansammlungen als schwer löslicher Rückstand Offsets oder erhöhte Absorptionen einzelner Banden erhalten werden. Besonders an Kanten und Kratzern im Substrat sammelten sich Substanzreste. Aus diesen Gründen wurde während der Experimente sorgfältig

auf die gleiche Positionierung der Substrate geachtet sowie möglichst kratzerfreie Stellen für die Messung verwendet. Unter Beachtung dieser Einschränkungen konnten sehr reproduzierbare Absorptionen und Integrale erhalten werden. Beide Messungen lieferten mithilfe der Extinktionskoeffizienten gut vergleichbare Oberflächenbelegungen, was den Ergebnissen von ULRICH entsprach.[116]

Anders als in Lösungen war die Anzahl der Moleküle nicht direkt anhand der Absorption umzurechnen, da sich die Moleküle anders anordneten als in Lösung. In Lösung wurde davon ausgegangen, dass alle Moleküle statistisch gleich verteilt in alle Raumrichtungen zeigen. Bei amorphen Ablagerungen auf der Oberfläche konnte solch ein Verhalten angenommen werden, jedoch bei einer gleichmäßigen Belegung der Oberfläche, die in diesem Projekt angestrebt war, ob Submonolage, Monolage oder Multilage, musste von einer einachsigen Anisotropie ausgegangen werden. Das heißt, dass die Ausrichtung der Moleküle in zwei Raumrichtungen nicht willkürlich war.

Im vorliegendem Fall waren die planaren Moleküle auf einer ebenfalls planaren Oberfläche angeordnet. Im Vergleich zur Goldoberfläche konnte hier ebenfalls von einer parallelen Anordnung ausgegangen werden. Eine hexagonale oder vergleichbar geordnete Überstruktur war aufgrund des unebenen Untergrunds jedoch unwahrscheinlich. Das bedeutete, dass auf der Oberfläche die Moleküle parallel neben- oder übereinander mit unterschiedlichen Abständen zwischen einander absorbiert waren.

Hierbei ist zu beachten, dass die Absorption bei der UV/Vis-Messung maximal ist, wenn der Eintritt des Lichts orthogonal zum Übergangsdipolmoment des Moleküls ist. Bei den planaren Plattform-Molekülen liegen die dominanten Übergangsdipolmomente in der Ebene des Moleküls.[33] Aus diesem Grund steigt die Absorption bei einer orthogonalen Ausrichtung der Plattformmoleküle zum Einfallsstrahl an. Dies war in diesem Experiment anzuwenden, da sich die Moleküle parallel zur Oberfläche anordnen sollten und diese in senkrechter Transmission mittels UV/Vis-Spektroskopie vermessen wurden. Das heißt für die Präparationen, dass bei einer amorphen Anordnung des Plattform-Moleküls auf der Oberfläche mithilfe des Extinktionskoeffizienten die Molekülanzahl aus der Absorption genau bestimmt werden kann. Jedoch wird für einachsig geordnete Lagen die Anzahl überschätzt, wenn diese in 90° zur Oberfläche gemessen werden. Dementsprechend ist es notwendig, einen Korrekturfaktor zu verwenden, sodass die Ergebnisse für die einachsige Anisotropie korrekt sind. Dieses Problem wurde von KREKIEHN behandelt. Durch die Betrachtung von Einstrahlvektor und Vektor des erwarteten Übergangsdipolmoments konnte herausgestellt werden, dass mithilfe des Korrekturfaktors $2/3$ die Absorption angepasst werden konnte . Dieser Wert galt nur für den Fall einer anisotropen Verteilung der Moleküle in 90° zur Oberflächennormalen und bei senkrechtem Lichteinstrahl (0° zur Oberflächennormalen). Dieser Korrekturfaktor beschreibt die Abweichung zwischen einer isotropen und einer einachsig anisotropen Verteilung der Moleküle.[33] Ausgehend von der erhaltenen, korrigierten

Absorption konnte mithilfe des in Lösung gemessenen Extinktionskoeffizienten die Molekülanzahl bei einachsig anisotropen Lagen berechnet werden.

Für weitere Berechnungen wurde dieser Korrekturfaktor verwendet, da vorerst von dieser Anisotropie ausgegangen werden konnte. Beispielsweise im Falle von Multilagen mit verringertem oder vollständig ohne anisotropen Anteil wurde die Molekülanzahl unterschätzt. Diese Einschränkung wurde jedoch in Kauf genommen. Der für das Experiment interessante Bereich war die Monolage, die parallel zur Oberfläche ausgerichtet sein sollte.

Daraus ergaben sich Moleküldichten für die verschiedenen Lagen auf der Oberfläche. Hierbei gab es jedoch große Unterschiede in der Oberflächendichte zwischen verschiedenen Präparationen. Die Werte schwankten zwischen circa $4.5\,\text{Moleküle}/\text{nm}^2$ und $0.2\,\text{Moleküle}/\text{nm}^2$, was auf die jeweilige Präparation und die Qualität der Substrate zurückzuführen ist.

Zum Einschätzen dieser Oberflächendichten wurden Werte bekannter Monolagen auf Goldoberflächen aus STM-Bildern zum Vergleich herangezogen. Hierbei ergab sich eine Oberflächendichte von $0.71\,\text{Moleküle}/\text{nm}^2$ für Octyl-TATA-BF_4 auf einer Goldoberfläche.[89,144] Es ist zu erwähnen, dass auf Quarz deutlich größere Abstände zwischen den Plattformen erwartet wurden, da sich die Moleküle nicht an der Oberfläche wie beim Gold anordnen konnten. Annahme war, dass sie in zufälligen Abständen zueinander an die Oberfläche adsorbierten. Dadurch entstanden deutlich größere Lücken als in der hoch geordneten Monolage auf Gold.

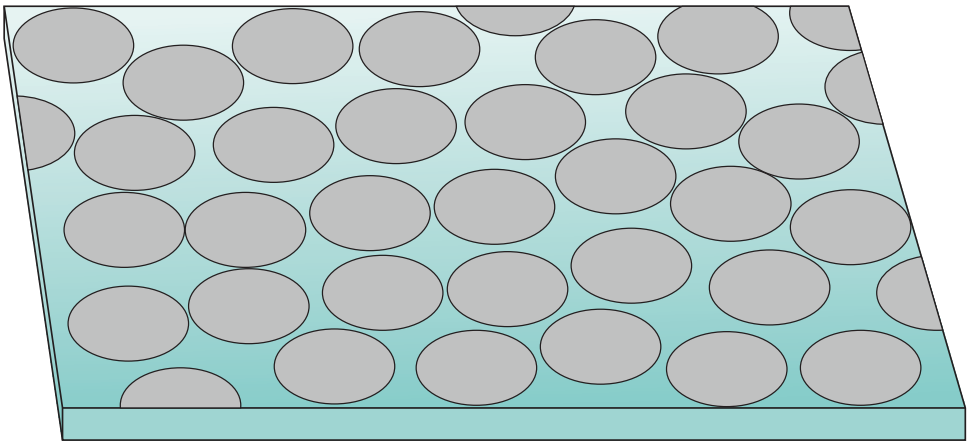


Abb. 3.69: Dargestellt ist eine mögliche Anordnung von Scheiben (grau) auf einer Oberfläche nach dem Prinzip einer zufällig gefüllten Packung. Eine Scheibe entspricht dabei einem Molekül. Die Form einer TATA (*C*--)Plattformen entspricht nicht der einer Scheibe, das Ergebnis sollte jedoch trotzdem eine gute Einschätzung zulassen.

Ausgehend davon wurde durch Zuhilfenahme einer mathematischen Annäherung an eine zufällige Belegung der Quarzoberfläche eine theoretisch maximal mögliche Oberflächendichte bestimmt. Hierbei wurde von einer zufällig gefüllten Packung (Random Close-Packing) auf einer Oberfläche ausgegangen. Sie sagt aus, dass nur 82 % der Fläche mit Scheiben eines bestimmten Durchmessers belegt waren. In diesem Fall wurde die Plattform als Scheibe angenähert, wobei der Radius aus dem Valenzdurchmesser des unflexiblen Teils der TATA-Plattform (d=13.63 Å), welcher aus DFT-Rechnungen (TD-PBE/def2SVP) entnommen wurde.[118,145] Die nach diesem Modell berechnete maximale für eine dicht gepackte Monolage zu erwartende Belegung lag bei 0.56 Moleküle/nm^2 und damit deutlich unterhalb der entsprechenden Belegung auf Gold. Daraus ergab sich im Falle der physisorbierten Lagen, dass es sich größtenteils klar um Multilagen handelte. Es war jedoch nicht sicher, wie die Moleküle auf der Oberfläche wirklich angeordnet waren, da hier, wie bereits erwähnt, keine STM-Messungen möglich waren. Demzufolge war diese errechnete Näherung für die Oberflächendichte am wahrscheinlichsten. Im Folgenden wurde diese verwendet, um von der Anzahl der Moleküle auf die angenäherte Anzahl an Lagen rückschließen zu können.

3.5.5 Untersuchung der Physisorption

Da es sich bei den Lagen auf den physisorbierten Quarzsubstraten um Multilagen handelte, sollte in erster Linie die Physisorption untersucht werden. Hierfür wurden die Substrate mit dem Lösungsmittel der Präparation gespült und dabei regelmäßig durch UV/Vis-Messungen charakterisiert. Durch die Verringerung des UV/Vis-Signals konnte die Ablösung der Moleküle von der Oberfläche nachvollzogen werden. Ein Spülzyklus bestand aus dem einmaligen Eintauchen in das Lösungsmittel, gefolgt von 2 sec Schwenken in der Lösung, anschließend wurde das Substrat herausgenommen, abgetropft und im Stickstoffstrom getrocknet.

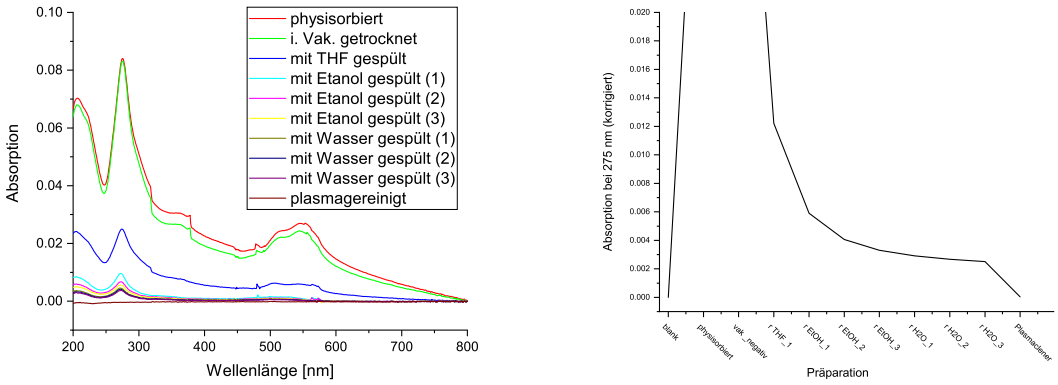


Abb. 3.70: Darstellung eines beispielhaften Spülzyklus einer physisorbierten Lage. Links sind die gemessenen einfach untergrundkorrigierten Absorptionen aufgetragen. Rechts die jeweilige korrigierten Absorption bei 272 nm für die verschiedenen Spülzyklen.

In Abbildung 3.70 sind die Absorptionen der TATA-Bande eines physisorbierten Substrats dargestellt. Zu Beginn war eine Multilage auf dem Quarzsubstrat erkennbar, die jedoch nach einmaligem Spülen mit THF größtenteils entfernt wurden. Nach weiteren sechs Spülzyklen waren nur Absorptionen von 0.003 Abs zu identifizieren, was 0.05 Moleküle/nm^2 und damit deutlich weniger als einer Monolage entsprach und dem Untergrundrauschen nahe kam. Diese waren nicht auf chemisorbierte Reste zurückzuführen, sondern auf physisorbierte Anteile, die sich an Kanten oder an Kratzern ansammelten. Solche Rückstände waren sehr schwer zu entfernen, da sie wenig in Kontakt mit dem Lösungsmittel beim Spülen kamen. Nach einer kurzen Behandlung im Ultraschallbad konnten diese Reste aber abgelöst werden. Eine Verwendung von Ultraschall zum Spülen der Substrate ist auch eine Möglichkeit, dabei ist zu berücksichtigen, dass teils auch chemisorbierte Moleküle durch den Ultraschall wieder abgespalten werden. Ultraschall stellte eine Möglichkeit dar, Oberflächen zu reinigen, wodurch alle Bestandteile gleichermaßen angegriffen wurden. Demzufolge eignete sich Ultraschall sehr gut, um Multilagen, physisorbierte Partikel oder Moleküle in Kratzern oder an Kanten zu entfernen. Es konnten aber auch fester gebundene Moleküle ungewollt entfernt oder fragmentiert werden. Eine dritte Möglichkeit war die Reinigung mittels einer Soxhlet-Apparatur. Dabei wurden die Substrate automatisch zyklisch in frisch destilliertem Lösungsmittel eingelegt und gespült. Durch die Behandlung konnte ein sehr guter Spülprozess erreicht werden, der schnell und unkompliziert verlief. Es konnten jedoch keine einzelnen Reinigungsschritte unabhängig voneinander untersucht werden. Diese Methode eignete sich sehr gut, um Substrate einfach intensiv zu spülen. Auf diesem Weg konnten nach 2 Stunden Soxhlet-Reinigung nur noch geringe Reste der physisorbierten Moleküle auf den Substraten nachgewiesen werden.

Zusammenfassend zeigte sich, dass durch die manuellen wiederholten Spülprozesse das Spülverhalten gut untersucht, schrittweise verfolgt und analysiert werden konnte. Mittels Soxhlet-Apparatur konnten dafür etablierte Prozesse sehr einfach und schnell gespült werden. Nach dem Spülen der physisorbierten Substrate konnten mit den angegebenen Reinigungsmethoden die Moleküle bis auf Reste in Kratzern oder Kanten entfernt werden. Daraus resultiert die Annahme, dass diese Moleküle lediglich geringe Wechselwirkungen mit der Oberfläche eingehen und dementsprechend als physisorbiert bezeichnet werden können.

3.5.6 Chemisorption der Plattform

Um die physisorbierten Moleküle kovalent zu binden und sie dementsprechend nicht im Verlauf der Spülprozesse zu entfernen, wurden die Moleküle chemisorbiert, indem eine oder mehrere kovalente Bindungen zur Oberfläche ausgebildet wurden.

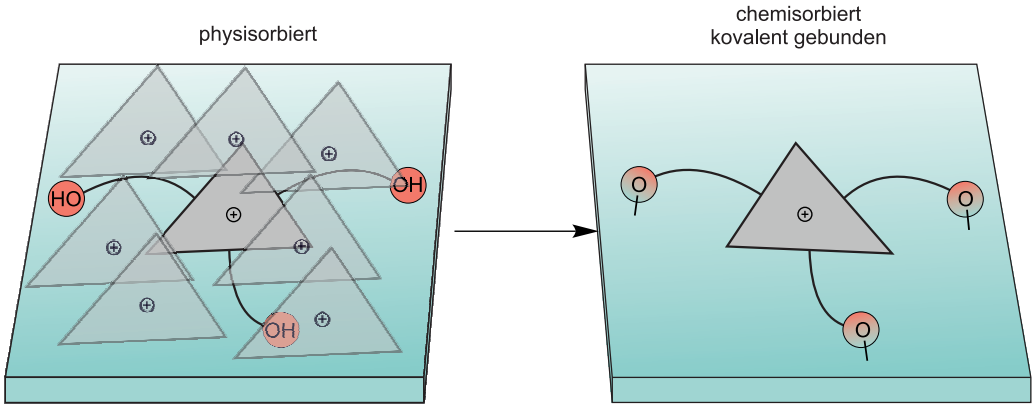


Abb. 3.71: Die Physisorption und die angeschlossene Chemisorption sind in dieser Abbildung schematisch dargestellt. Durch die Chemisorption der Plattform (grau) wurden jeweils drei kovalente Bindungen zur Oberfläche ausgebildet, sodass durch Spülen nicht kovalent gebundenen Plattformen (transparent graue Dreiecke) von der Oberfläche entfernt wurden. Die dreifache feste Bindung zur Oberfläche konnten nur von den Plattformen ausgebildet werden, die direkt flach auf der Oberfläche lagen.

Der Prozess der Chemisorption, wie in Abbildung 3.71 gezeigt, konnte auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden. Der von KREKIEHN etablierte Weg erreichte die Chemisorption durch harsches Erhitzen der Substrate, was sich als unkompliziert und erfolgversprechend erwies. Dadurch wurden die thermisch stabilen Plattformmoleküle kovalent durch eine Kondensationsreaktion an die Oberfläche gebunden, wie in Abbildung 3.72 dargestellt. Hierbei spaltete sich pro Bindung, die ausgebildet wurde, ein Wassermolekül ab. Im Falle der TATA-Plattform **81** entsprach das pro Plattform-Molekül einer maximal dreifachen Kondensationsreaktion.[143]

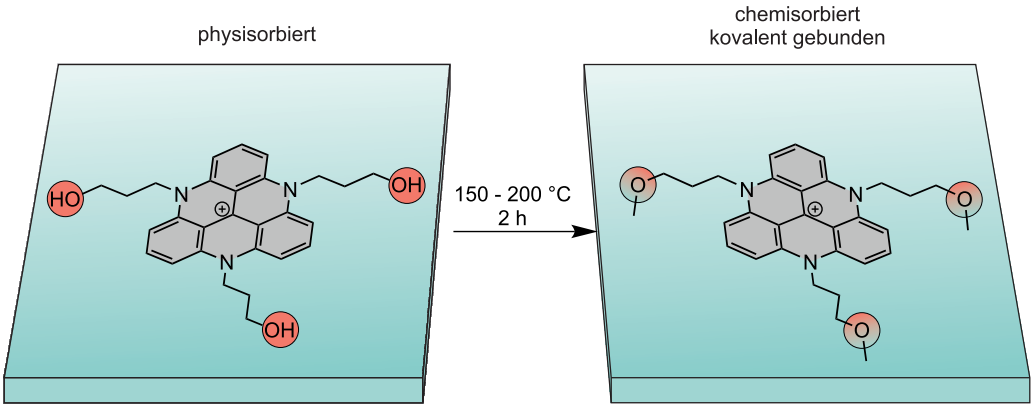


Abb. 3.72: Die thermische Chemisorption verläuft bei 150 °C bis 200 °C über 2 h. Hierbei werden drei kovalente Silyletherbindungen gebildet.

Bei der in Abbildung 3.72 dargestellten Methode waren sehr hohe Temperaturen von bis zu 200 °C nötig, um eine vollständige Umsetzung aller an der Oberfläche befindlichen Moleküle zu gewährleisten. Diese Methode entfernte zudem vorliegende Wasserrückstände auf der Oberfläche.

Eine weitere Möglichkeit bot die von GATES *et al.* beschriebene Mikrowellenreaktion. Hierbei wurde die Reaktionszeit deutlich bis auf 10 min verringert, da durch Verwendung von Mikrowellenstrahlung besonders die Bereiche an der Oberfläche erhitzt wurden, an der sich auch die Wassermoleküle befanden, die entfernt werden mussten, um anschließend örtlich gezielte Reaktionen an der Oberfläche durchzuführen. Im Gegensatz zur ersten Methode wurden hier hohe Energieeinträge genutzt, um an den richtigen Stellen die Chemisorption durchzuführen. Dadurch wurde die Reaktionszeit, jedoch nicht die verwendete Temperatur gesenkt. Die Methode könnte sich aufgrund der kürzeren Behandlungszeit als milder herausstellen, was besonders bei weniger thermisch stabilen Molekülen von Interesse wäre.[45]

Eine dritte Möglichkeit stellte eine Umsetzung mit einer katalytischen Menge Säure oder Base dar, um eine Kondensationsreaktion durchzuführen und eine Silyletherbindung aufzubauen. Basen waren eher ungeeignet, da sie die Oberfläche angriffen, was zu einer anteiligen Auflösung und Veränderung dieser führte. Für eine katalytische Umsetzung wurde in diesen Experimenten gasförmiges Trifluorboretherat verwendet. Es besitzt einen sehr niedrigen Dampfdruck und kann dementsprechend leicht über die Gasphase den Substraten zugeführt und von der Oberfläche wieder entfernt werden.

Im Folgenden wurden die erhaltenen Multilagen der physisorbierten Substrate verwendet, um diese nach den drei Methoden zu chemisorbieren. Zur qualitativen Untersuchung dieser Methoden wurde mithilfe der anschließenden Spülzyklen untersucht, wie viel der Multilagen chemisorbiert auf der Oberfläche zurückblieb.

Es zeigte sich, dass die thermische Chemisorption erfolgreich und reproduzierbar erfolgte. In Abbildung 3.73 sind die einzelnen Schritte der Spülvorgänge mittels UV/Vis-Messungen untersucht worden.

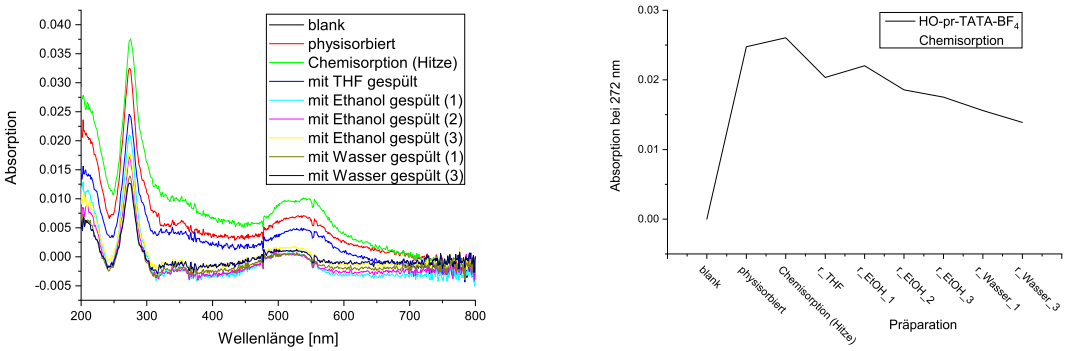


Abb. 3.73: Dargestellt ist der Spülprozess der thermisch chemisorbierten Substrate, der mittels UV/Vis-Spektrometer verfolgt wurde. Links sind die korrigierten Absorptionsspektren und rechts die jeweilige korrigierte Absorption der Bande bei 272 nm gezeigt. Aus letzterer konnte die Oberflächendichte erhalten werden. In der linken Auftragung sind teils Absorptionen im negativen Bereich erhalten worden, die durch Abweichungen in der Untergrundkorrektur zu erklären sind. Für die weitere Auswertung wurden die Werte erneut korrigiert. Zur Übersichtlichkeit wurde das zweite Mal Spülen mit Wasser nicht aufgetragen.

Es zeigte sich, dass ähnlich der physisorbierten Substrate eine Vielzahl der Moleküle entfernt werden konnten, jedoch stagnierte der Wert der zurückbleibenden Moleküle bei ca. 0.013 Absorptionseinheiten, was umgerechnet 0.23 Moleküle/nm^2 entsprach. Auch durch weiteres Spülen war es nicht möglich, diesen Wert deutlich zu senken. Lediglich die bereits erwähnte Ultraschallbehandlung lieferte ein weiteres Entfernen der Moleküle, was jedoch mit einem Verlust von chemisorbierten Molekülen erklärt werden konnte.

Zur Chemisorption durch Mikrowellenstrahlen wurden die Substrate nach der Physisorptionszeit direkt in der Präparationslösung mit Mikrowellenstrahlung behandelt. Hierbei konnten bei der Verwendung von Ethanol jedoch keine 200 °C erreicht werden. Darum wurde für diese Präparation *N*-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel verwendet.

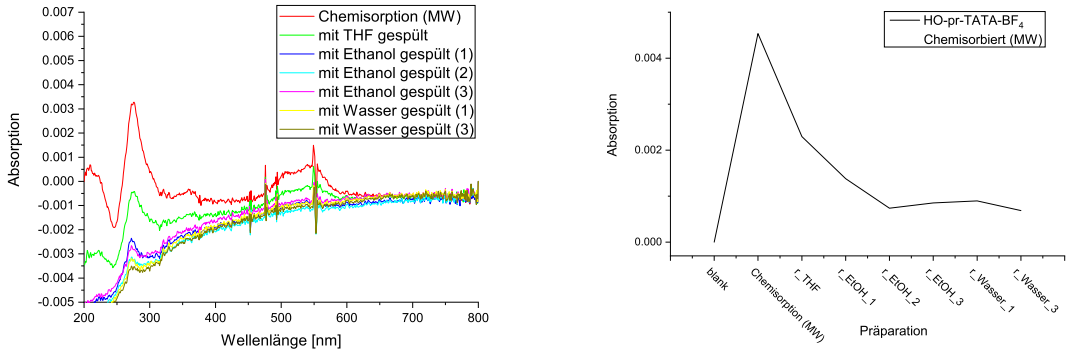


Abb. 3.74: Dargestellt ist der Spülprozess der mittels Mikrowellenstrahlung chemisorbierten Substrate. Links sind die korrigierten Absorptionsspektren und rechts die jeweilige Absorption der Bande bei 272 nm gezeigt. Ausgehend von der Absorption bei 272 nm konnte eine Molekülanzahl sowie eine entsprechende Oberflächendichte erhalten werden. In der linken Auftragung wurden erneut negative Werte erhalten, die auch hier auf Abweichungen bei der Untergrundkorrektur zurückgeführt werden konnten. Zusätzliche lineare Korrekturen führten anschließend zu sinnvollen Werten. Zur Übersichtlichkeit wurde das zweite Mal Spülen mit Wasser nicht aufgetragen.

In Abbildung 3.74 zeigte sich anhand der geringen resultierenden Oberflächendichte, dass auch bei verlängerter Reaktionszeit keine vollständige Chemisorption erreicht werden konnte, beziehungsweise sie nicht an die Qualität der chemisorbierten Lagen des thermischen Verfahrens heranreichte. Die geringe Belegungsdichte in dieser Präparation kann auf die Anwesenheit des Lösungsmittels und des damit verbundenen Gleichgewichts zurückgeführt werden.

Für die dritte Methode musste vorerst eine Apparatur entworfen werden, die zum einen ein kleines Volumen besaß, um nicht zu viel des Bortrifluoriddiethyletherats verwenden zu müssen, aber noch groß genug war, mehrere Substrate aufzunehmen. In dem Fall der entworfenen Apparatur wurde die Probenkammer mit den Substraten evakuiert und anschließend ein Hahn zu einer zweiten Kammer mit dem Bortrifluorid geöffnet. Hierbei war es wichtig, dass alle Bestandteile gut evakuierbar waren und ausgeheizt werden konnten, da das Bortrifluorid stark mit Wasser reagierte. Nach der katalytischen Umsetzung musste die Apparatur mit Stickstoff spülbar sein, sodass das Reaktionsgas aus der Probenkammer entfernt werden konnte und gleichzeitig die Substrate durch den Stickstoffstrom von flüchtigen Rückständen gereinigt wurden. Bei der Untersuchung der Substrate im UV/Vis-Spektrometer nach der Chemisorption und nach den Spülzyklen zeigten sich nur geringe Oberflächendichten auf dem Substrat.

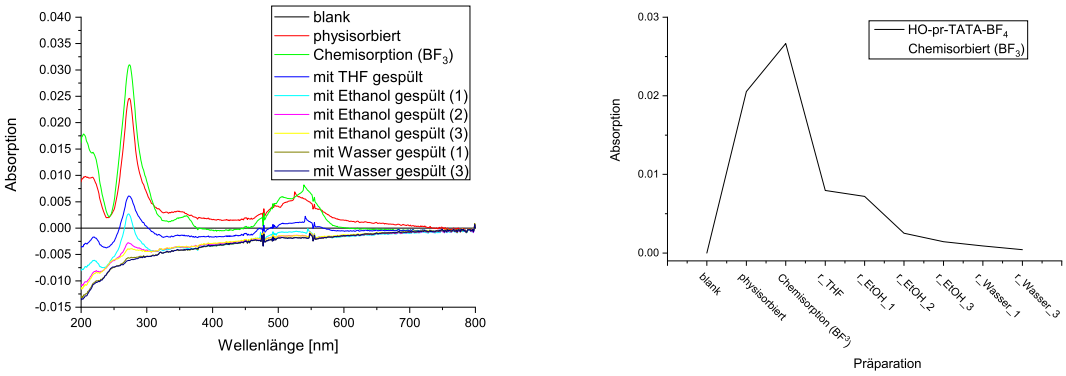


Abb. 3.75: Dargestellt ist der Spülprozess der mittels Bortrifluoriddiethyletherat chemisorbierten Substrate. Links sind die korrigierten Absorptionsspektren und rechts die jeweilige Absorption der Bande bei 272 nm gezeigt. Aus letzterer konnte die Oberflächendichte erhalten werden. Auch in diesem Spektrum (links) konnten negative Absorptionen erhalten werden, die auf die Untergrundkorrektur zurückgeführt werden können. Zur Übersichtlichkeit wurde das zweite Mal Spülen mit Wasser nicht aufgetragen.

In Abbildung 3.75 ist deutlich zu sehen, dass direkt nach der Chemisorption zusätzlich zu den Signalen der Plattform ein weiteres, breites Signal bei ca. 360 nm auf der Oberfläche vorhanden war (grüne Linie der Auftragung, Chemisorption (BF_3)). Dieses reichte teils bis in den Bereich der TATA-Bande hinein und verhinderte in diesen Fällen eine genaue Auswertung. Weiterhin schien es, dass die Signale der Plattform durch die Chemisorption verringert waren. Nach dem ersten Spülzyklus war das zusätzliche breite Signal verschwunden, jedoch waren zudem auch große Teile der Plattformmoleküle entfernt worden. Nach den Spülzyklen blieben nur geringe Reste der Plattform auf der Oberfläche zurück, die mit Blick auf die rein physisorbierte Plattform als Effekt von Molekülen in Kanten und Kratzern vernachlässigt werden konnten. Es zeigte sich, dass diese Methode ungeeignet war, die Propanol-TATA-Plattform **81** zu chemisorbieren.

Diesen Ergebnissen zufolge eignete sich die thermische Methode am besten zur Chemisorption der TATA-Plattform **81**. Laut diesen Ergebnissen wurden sehr gut reproduzierbare Monolagen mit einer Absorption von 0.015 Absorptionseinheiten erreicht. Aus diesen Werten konnte eine Oberflächendichte von 0.26 Moleküle/nm^2 berechnet werden. Dies entspricht etwa der Hälfte der rechnerisch erwarteten Dichte. Hierfür kann es mehrere Gründe geben. So könnten auch chemisorbierte Moleküle durch die Spülprozesse abgelöst worden sein oder die physisorbierten Moleküle könnten an ihren Positionen keine oder weniger passende Stellen für die Kondensationsreaktion gefunden haben. Dadurch wäre ein Teil der Moleküle nicht oder nur mit einer oder zwei Bindungen zur Oberfläche gebunden worden. Mit weniger Ankerpunkten zur Oberfläche war es deutlich leichter, das Molekül abzulösen. Zudem könnten auch andere Gründe wie beispielsweise die sterische Hinderung durch die

Alkylketten oder störende Teilchen auf der Oberfläche die Ursache sein, warum nicht der gesamte Bereich dicht belegt war. Solche Teilchen mussten nicht zwingend Verunreinigungen sein, es könnte sich auch um Lösungsmittelmoleküle oder Anlagerungen des Gegenions an der Oberfläche handeln. Verunreinigungen sollten jedoch eher als unwahrscheinlich gelten, da alle Geräte sowie die Substrate intensiv gereinigt wurden und beim Lösungsmittel besonders auf die Reinheit geachtet wurde.

Unter den angegebenen Einschränkungen war aufgrund der Reproduzierbarkeit und der noch sehr guten UV/Vis-spektroskopischen Analysierbarkeit trotz geringer Absorption von einer Monolage auszugehen. Fraglich blieb im Folgenden jedoch die genaue Anordnung der Moleküle auf und zur Oberfläche.

3.5.7 Experimente an den Oberflächen

Nachdem die Moleküle auf Quarzoberflächen chemisorbiert wurden (siehe Abschnitt 3.5.6) und selbst durch intensives Spülen nicht mehr entfernt werden konnten, erfolgte die Untersuchung der Oberflächen hinsichtlich der Position und Verteilung der Plattformmoleküle. Zuerst galt es, mehr über die Position der Moleküle herauszufinden.

Winkelabhängige UV/Vis-Messungen

Um die Position bzw. die Ausrichtung der Moleküle auf der Oberfläche zu untersuchen, war die bereits erwähnte Anisotropie von Vorteil. Bei einer vollständig isotropen Ausrichtung wären unabhängig vom Einstrahlwinkel und der Polarität des Lichts die Absorption jeweils identisch. Es musste jedoch beachtet werden, dass sich bei flacherem Einstrahlwinkel die Kontaktfläche, die das Licht mit dem Substrat hat, vergrößerte. Dementsprechend stieg die Intensität proportional zur Fläche des vermessenen Substrats, bis eine Reflexion des Lichts auftrat, wodurch das Licht nicht mehr in Transmission auf den Detektor traf. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen konnten Messungen an den potentiell einachsig anisotropen chemisorbierten Propanol-TATA-Monolagen **81** auf Quarz durchgeführt werden. Hierbei gilt, dass die Absorptionswahrscheinlichkeit eines Photons proportional zum cos^2 des Winkels, den der elektrische Feldvektor des eingestrahlten Lichtes mit dem Übergangsdipolmoment des angeregten Zustandes des Moleküls bildet, ist. Das heißt, dass für die Absorption des Lichts durch das Molekül der Vektor des Übergangsdipolmoment sowie der elektrische Feldvektor des Lichts möglichst gleich ausgerichtet sein sollten. Bei der Untersuchung dieser Vektoren war es wichtig, zwischen senkrecht (s-) und parallel (p-) polarisiertem Licht zu unterscheiden. Die Polarisa-

tion war jeweils senkrecht/parallel zur Auslenkungsrichtung des einfallenden Lichts zur Oberfläche. Anhand der Absorptionswahrscheinlichkeiten kann unter Angabe der benötigten Winkel ein Korrekturfaktor erhalten werden. Dieser korrigiert den erwarteten Wert einer isotropen zu einer anisotropen Verteilung. Zur Berechnung müssen die Winkel des einfallenden Lichts (α) und der Übergangsdipolmomente der Moleküle (Θ) zur Oberflächennormalen bekannt sein. Anhand der folgenden Gleichungen können die jeweiligen Korrekturfaktoren ($f_{or,s}$ und $f_{or,p}$) für s- und p-polarisiertes Licht bestimmt werden.[33]

$$f_{or,s} = \frac{3}{2} sin^2\Theta \tag{3.3}$$

$$f_{or,p} = \frac{3}{2} cos^2\alpha \cdot sin^2\Theta + 3 sin^2\alpha \cdot cos^2\Theta \tag{3.4}$$

Mithilfe dieser Korrekturfaktoren konnte die Absorption eines Systems mit bekannter Ausrichtung bestimmt werden. Im Falle der Propanol-TATA-Plattform **81** auf Quarz war der Winkel der Plattform zur Oberflächennormalen jedoch nicht bekannt. Durch die Messung des Substrates bei verschiedenen Einfallswinkeln in s- sowie in p-Polarisation konnte durch Annäherung der gegebenen Gleichungen 3.4 und 3.3 an das Experiment eine gute Einschätzung des vorliegenden Winkels der Moleküle zur Oberfläche (Θ) erhalten werden.

Diese Messungen und Ergebnisse wurden von KREKIEHN durchgeführt. Hierbei wurden zwei verschiedene Apparaturen verwendet. Mit der ersten wurden Oberflächen mittels abgeschwächter Totalreflexion ATR untersucht (Abbildung 3.76 links). Das Licht wurde dabei an der Phasengrenze des Substrats total reflektiert. An diesem Punkt war es möglich, mithilfe des s-polarisierten Lichts eine Absorption parallel zur Oberfläche zu untersuchen. In p-Polarisation konnten Absorptionen senkrecht zur Oberfläche untersucht werden. Dieses Experiment lieferte sehr gute und aussagekräftige Spektren, jedoch war eine Veränderung der gemessenen Winkel nicht möglich. Das Verhältnis der beiden Ergebnisse entsprach dem vorher laut Rechnungen erwarteten Wert für eine parallele Ausrichtung der Plattformen zur Oberfläche. Weitere Experimente wurden mit einer weiteren Apparatur durchgeführt (Abbildung 3.76 rechts). Sie bestand aus einem frei rotierbaren Substrathalter und einem ebenfalls frei darum rotierbaren Detektor. Dadurch konnte jeder beliebige Winkel in Transmission oder auch in Reflexion vermessen werden. Der Detektor war hierbei jedoch ein Infrarotdetektor, weshalb der messbare Bereich maximal bis zum energiearmen, sichtbaren Bereich reichte, sodass die Kation-Bande gerade noch erreichbar war. Auch diese Ergebnisse sprachen für eine parallele Ausrichtung der Plattform zur Oberfläche.[143]

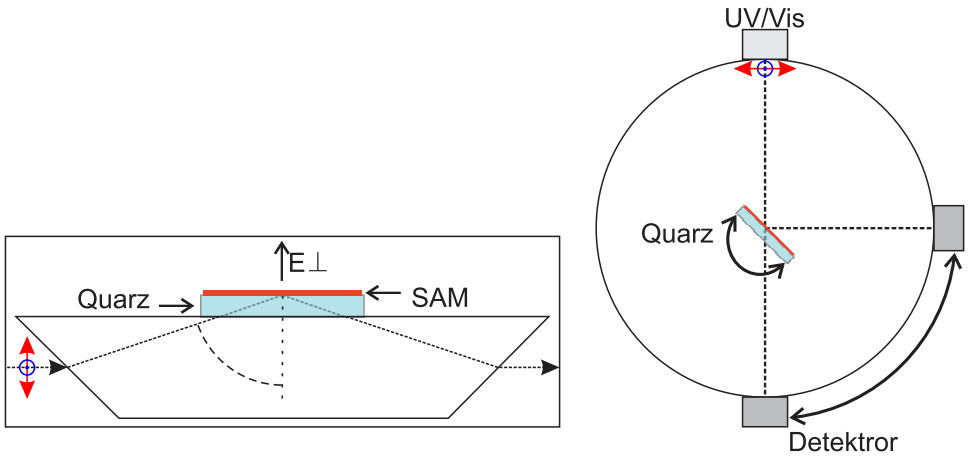


Abb. 3.76: Schematische Darstellung der beiden verwendeten UV/Vis-Aufbauten. Links ist der ATR-Aufbau dargestellt mit dem einfallenden Stahl von links, der beim Eintreten in die Messapparatur gebrochen wird und somit Richtung Quarzsubstrat gelenkt wird. Dort findet bei der Totalreflexion an der Grenzfläche zum Substrat eine Absorption statt. Anschließend gelangt das Licht aus der Apparatur heraus und wird detektiert. Rechts ist eine Apparatur dargestellt, mit der frei wählbare Winkel des Substrats zum Einfallswinkel sowie vom Detektor zum Substrat eingestellt werden können. Dadurch können verschiedene streifende Einfallswinkel in Transmission und in Reflexion gemessen werden. Mit beiden Apparaturen kann mit polarisiertem Licht gemessen werden.[143]

Die von KREKIEHN berechneten Werte entsprachen denen einer vollständig flachen Ausrichtung der Plattform zur Oberfläche. Somit konnte die Annahme aus Abschnitt 3.5.4 bewiesen werden, dass die Moleküle bevorzugt parallel zur Oberfläche vorlagen. Folglich waren die Berechnung der Oberflächendichten korrekt. Die Ergebnisse liegen dieser Arbeit jedoch nicht vor, da sie Bestandteil einer anderen noch nicht veröffentlichten Arbeit sind und vorab vom Kooperationspartner mitgeteilt wurden.[143]

Diese Ergebnisse bestätigten, dass es durch eine Physisorption, gefolgt von einer Chemisorption und dem intensiven Abspülen der Propanol-TATA-Plattform **81** gelungen war, Monolagen der Plattform **81** herzustellen, die flach auf der Oberfläche lagen. Somit war die TATA-Plattform analog zu den Goldsubstraten auch auf Quarz planar angeordnet.

Fluoreszenz-Messungen

Da STM-Messungen an Quarz nicht möglich waren, war die genaue Anordnung der Plattformen auf der Oberfläche noch fraglich. Die parallele Ausrichtung zur Oberfläche und zueinander wurde durch die winkelabhängige Spektroskopie nachgewiesen, jedoch konnten sich die Plattformen nebeneinander, aber auch übereinander oder schräg übereinander befinden. Um dieses Verhalten genauer

zu untersuchen, wurde die Fluoreszenz der Plattform in Lösung sowie auf Oberflächen untersucht. Dem kam zugute, dass Moleküle durch ein Übereinanderliegen (Stacking) oft eine Verschiebung der UV/Vis- oder Fluoreszenzsignale zeigten. Im Fall der Monolage war im UV/Vis-Spektrum eine sehr geringe bis keine Verschiebung auszumachen (Vergleich Abbildung 3.68). Im Gegensatz dazu wurde beim Vergleich von einer Multilage und einer Monolage auf Quarz sowie einer Lösung in Acetonitril eine starke Verschiebung in der Fluoreszenzwellenlänge beobachtet.

Im Folgenden wurde dieses Verhalten näher untersucht. Zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren wurde die Probe mit Licht einer spezifischen Anregungswellenlänge bestrahlt. In Folge der elektronischen Anregung kam es zur Fluoreszenz, die in alle Richtungen abgegeben wurde. Das von der Fluoreszenz emittierte Licht wurde im rechten Winkel zum Anregungsstrahl detektiert. Neben dem emittierten Licht wurde auch die Einstrahlwellenlänge detektiert, da der Anregungsstrahl in der Probe gebrochen und reflektiert werden konnte. Zusätzlich zur intensiven Anregungswellenlänge wurde die doppelte und dreifache Wellenlänge detektiert. Um zu verhindern, dass eines der zusätzlichen Signale das Fluoreszenzsignal überlagert, wurde ein 390 nm-Hochpasssfilter verwendet, um die Anregungswellenlänge zu entfernen, wodurch ebenfalls das Signal der doppelten Wellenlänge verschwand.

Zunächst wurde die Propanol-TATA-Plattform **81** in Acetonitril als Referenz vermessen. Hierbei wurde untersucht, mit welchen Wellenlängen die Fluoreszenz angeregt werden konnte. Eine zweidimensionale Auftragung der Anregungswellenlänge und der Emissionswellenlänge mit der Intensität konnte hierfür aufgenommen werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Auftragung (Abbildung 3.77) dargestellt.

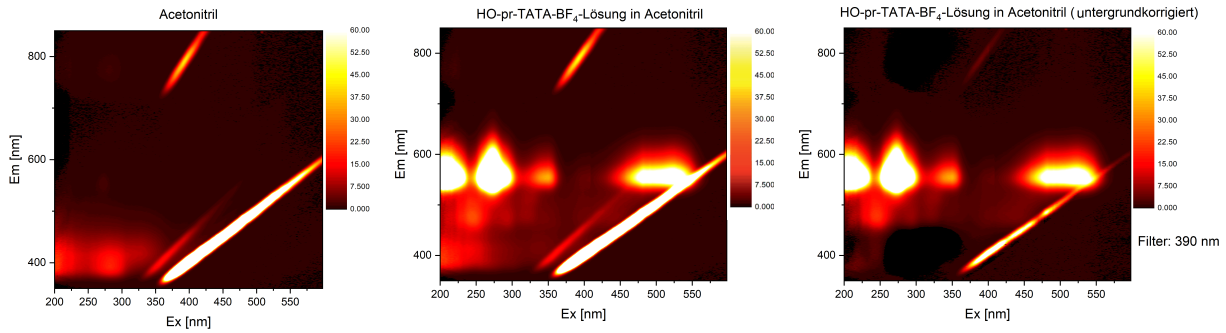


Abb. 3.77: Verschiedene 2D Auftragungen der Fluoreszenz der TATA-Lösung **81** in Acetonitril. Links nur das Lösungsmittel, in der Mitte das Lösungsmittel mit der TATA-Plattform **81**, rechts die Differenz zwischen den beiden.

In Abbildung 3.77 sind durch die helleren Bereiche die Signale dargestellt. Dominant waren die Signale der Anregungswellenlänge sowie der doppelten Wellenlänge, die als gerade Linie über das

gesamte Spektrum verliefen. Diese konnten zudem auch im Spektrum des Lösungsmittels identifiziert werden. Da ein Filter von 390 nm verwendet wurde, war die Einstrahlwellenlänge unterhalb 390 nm sowie die Linie der doppelten Wellenlänge bis zu diesem Punkt nicht im Spektrum detektierbar. Neben diesen Signalen waren vor allem Signale der Plattform detektierbar. Die Fluoreszenz war im Bereich der Kation-Bande zwischen 525 nm und 650 nm mit einem Maximum bei 555 nm messbar. Sie entstand durch eine Anregung mit Licht der Wellenlängen 215, 272, 340 und 450 – 550 nm. Die angegebenen Wellenlängen entsprachen etwa den Absorptionsbanden der Propanol-TATA-Plattform **81**. Da das Maximum der Intensität bei der Einstrahlung von 272 nm erhalten wurde und das Fluoreszenzsignal gut beobachtete werden konnte ohne dass störende Einflüsse der Einstrahlwellenlänge erhalten wurden, ist diese Einstellung gewählt worden. Durch eine Untergrundkorrektur mit Hilfe des Lösungsmittelspektrums konnten die Signale der Plattform verstärkt werden, sodass auch die Signale der Einstrahlwellenlänge schmaler wurden. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 3.78 dargestellt.

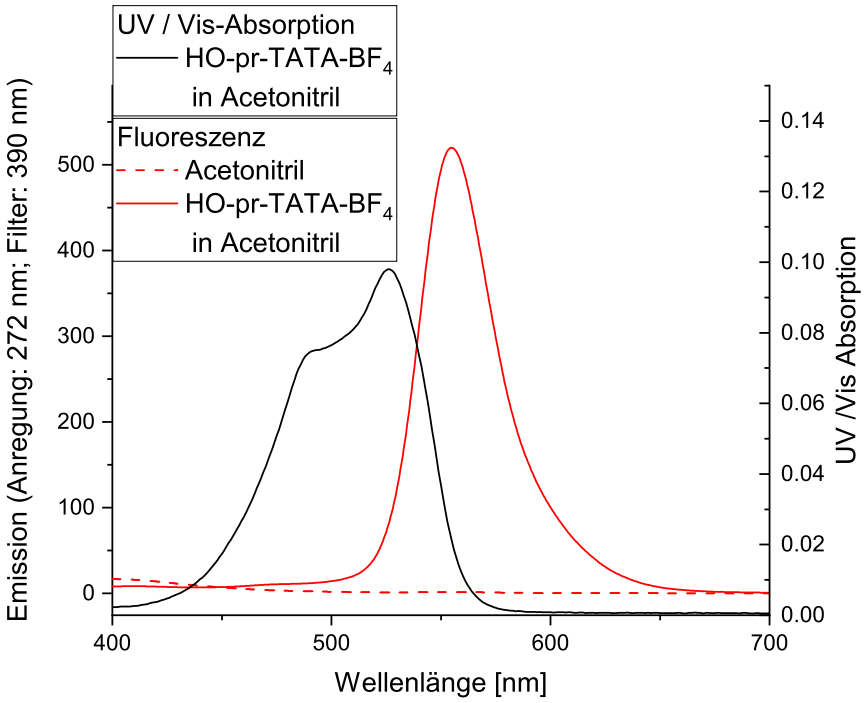


Abb. 3.78: Darstellung des Fluoreszenz- und UV/Vis-Spektrums der TATA-Plattform **81** in Acetonitril. Zum Vergleich wurden dazu die UV/Vis-Absorption und das Fluoreszenzspektrum von Acetonitril aufgetragen.

Die essentiellen Informationen aus diesen Spektren waren die Position und Form des Signals. Hier wurde im Folgenden zur Vereinfachung der Auswertung das Hauptaugenmerk auf das Fluoreszenz-

maximum gelegt. Dieses befand sich im Falle der Propanol-TATA-Plattform **81** in Acetonitril bei 555 nm.

Der Maximalwert wurde als Referenzwert für verschiedene chemisorbierte Quarzsubstrate verwendet, um die Ergebnisse weiter einordnen zu können. Im ersten Schritt wurden analog zur Untersuchung in Acetonitril zweidimensionale Messungen des gereinigten Quarzsubstrats sowie einer Monolage der TATA-Plattform **81** auf Quarz untersucht und ebenfalls als Differenzspektrum berechnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 3.79 dargestellt.

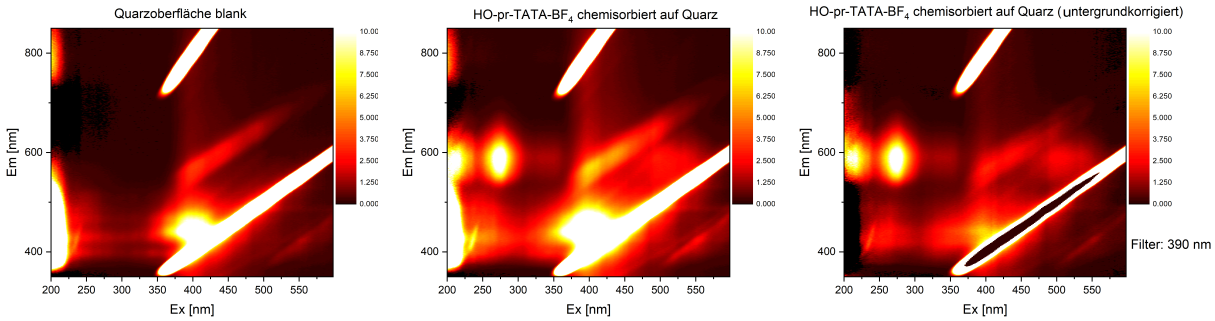


Abb. 3.79: Verschiedene graphische 2D Darstellungen der Fluoreszenz der TATA-Plattform **81** auf einem Quarzsubstrat. Links nur das Substrat, in der Mitte die TATA-Plattform **81** auf Quarz, rechts die Differenz zwischen den beiden Spektren.

Durch einen Vergleich der graphischen Darstellungen der Referenzmessungen aus Abbildung 3.77 und 3.79 wurde neben den in beiden vorhandenen Signalen der Anregungswellenlänge ein weiteres Signal bei 400 - 500 nm detektiert. Es entstand hauptsächlich bei einer Einstrahlwellenlänge von 200 nm und 400 nm. Durch Untersuchungen verschiedener Quarz- und Glassubstrate zeigte sich, dass das Signal vom Quarzsubstrat stammte, das ebenfalls eine Absorption im Bereich von 200 nm besaß. Zudem konnten große Unterschiede zwischen verschiedenen Qualitäten an Quarz identifiziert werden. In diesem Fall eignete sich das verwendete Quarz für unsere Ansprüche, da das genannte Fluoreszenzsignal zum einen gering und zum anderen nicht vollständig in dem relevanten Bereich vorlag. Die Untergrundkorrektur, wie sie auch im Falle des zweidimensionalen Spektrums (Abbildung 3.79) durchgeführt wurde, lieferte ein Spektrum mit deutlich verringertem Untergrundsignal. Dadurch wurde ein deutlich besseres Spektrum erhalten. Dieses Differenzspektrum zeigte einige interessante Fluoreszenzsignale. So lagen fast alle Signale, die auch im Spektrum der Lösung vorlagen, auch hier vor. Lediglich die Fluoreszenz durch Anregung im Bereich der Kation-Bande konnte nicht identifiziert werden. Dies lag daran, dass die Absorption bereits geringer als die TATA-Bande und somit auch die Fluoreszenz verringert war. Dazu kam, dass das Fluoreszenzsignal von Monolagen schwächer ausfiel als in Lösung, was an der geringen Anzahl an Molekülen auf der Oberfläche lie-

gen konnte. Aus diesen Gründen war es wahrscheinlich, dass die Fluoreszenz lediglich sehr schwach war und in der Nähe der Anregungswellenlänge nicht vom Untergrundrauschen unterschieden werden konnte. Der wichtigste Unterschied war jedoch die signifikante, bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzsignals. Im Gegensatz zur Lösung wurde hier eine Fluoreszenz bei 520 - 670 nm mit einem Maximum bei 574 nm erhalten. Das entspricht einen Rotshift des Maximums um 19 nm. Die Signale wurden in Abbildung 3.80 zum Vergleich mit Abbildung 3.78 mit denselben Parametern dargestellt.

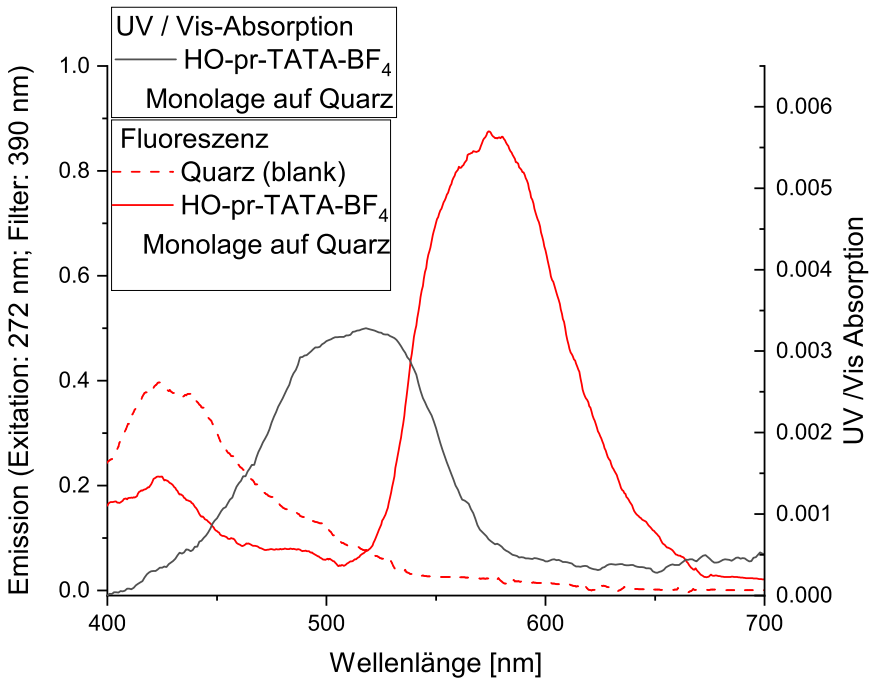
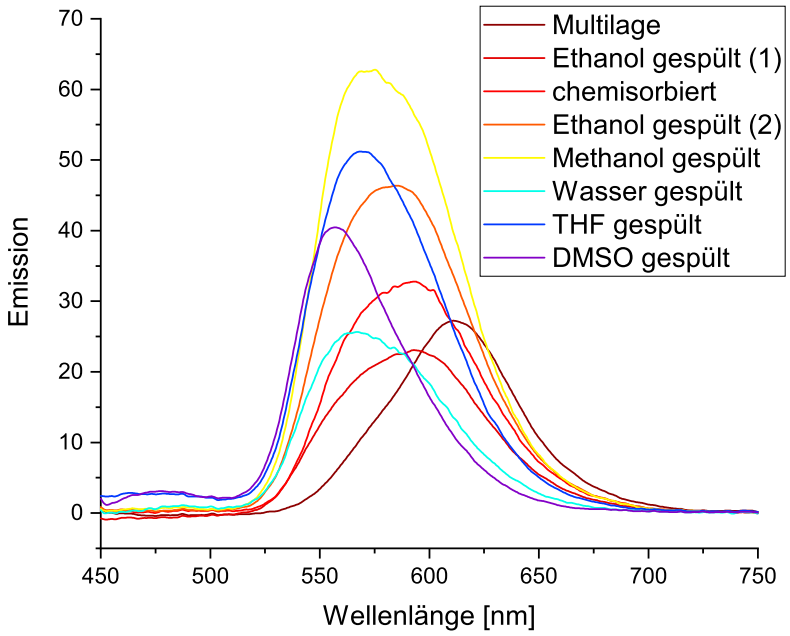


Abb. 3.80: Fluoreszenzspektrum der TATA-Plattform **81** (rot) chemisorbiert auf einer Quarzoberfläche verglichen mit dem UV/Vis-Spektrum (schwarz). Im unkorrigierten Fluoreszenzsignal der Monolage auf Quarz ist ein Signal bei 425 nm zu erkennen, welches vom Quarz stammt, wie ebenfalls im dritten dargestellten Grafen zu sehen ist (rot gestrichelt). Diese Auftragung zeigt das Fluoreszenzspektrum des Quarzsubstrats ohne Plattformmoleküle.

Das Fluoreszenzverhalten war auf Wechselwirkungen, entweder mit der Oberfläche oder mit anderen Molekülen, zurückzuführen. Die Interaktion mit anderen Molekülen könnte durch Stacking zustande kommen, was bedeutet, dass Moleküle übereinander liegen und keine Monolage ausbilden. Des Weiteren konnte sie auch durch die Nähe von Molekülen nebeneinander zustande gekommen sein. Diese Interaktion war aufgrund der parallelen Ausrichtung sowie der entsprechenden Oberflächendichte wahrscheinlich.

Diese Annahmen sollten im Folgenden genauer untersucht werden. Hierfür wurden Substrate mit einer Multilage präpariert und anschließende Spülexperimente mittels Fluoreszenzspektroskopie un-

tersucht. Dies geschah analog zu den Spülexperimenten der UV/Vis-Spektroskopie (Abschnitt 3.5.6). Daraus ergaben sich eine Folge Fluoreszenzspektren, die den verschiedenen Stadien der Präparation der Monolage zuzuordnen waren.



Präparation	UV/Vis-Absorption (272 nm) Abs	Oberflächendichte nm^{-2}	Fluoreszenzmaximum *nm*
Multilage	0.0266	0.47	611
Ethanol gespült (1)	0.0181	0.32	593
chemisorbiert	0.0185	0.32	594
Ethanol gespült (2)	0.0128	0.22	585
Methanol gespült	0.0100	0.17	576
Wasser gespült	0.0070	0.12	567
THF gespült	0.0046	0.08	569
DMSO gespült	0.0023	0.04	557

Abb. 3.81: Oben: Fluoreszenzspektren verschiedener Stadien während des Spülprozesses. Unten: Tabellarisch aufgetragene UV/Vis-Absorptionen der jeweiligen Stadien und der jeweiligen Fluoreszenzmaxima.

In Abbildung 3.81 sind die verschiedenen Stadien während des Spülprozesses als Grafik und als Werte in einer Tabelle dargestellt. Angefangen wurde mit einer physisorbierten Multilage, welche einmal gespült und anschließend chemisorbiert wurde. Im Anschluss wurden weitere Spülzyklen vorgenommen. An der Verschiebung der Maxima der Fluoreszenzkurven war eine Verringerung des bathochromen Shifts im Verlauf dieses Prozesses zu erkennen.

Anhand der Absorption der Multilage bei 611 nm war sichtbar, dass Multilagen signifikant bathochromer verschoben waren als die in Abbildung 3.80 präparierte Monolage. Darum konnte hier anfangs (Abbildung 3.81) von einer Multilage ausgegangen werden und entsprechend für die Präparation nach mehreren Spülzyklen (Abbildung 3.81) eine Multilage als unwahrscheinlich verstanden werden.

Durch Spülen sank das Maximum der Fluoreszenz kontinuierlich weiter. Eine Ausnahme stellte hier der Schritt der Chemisorption dar. In diesem Schritt wurde die ungespülte Oberfläche nach dem Chemisorptionsprozess im Fluoreszenzspektrometer vermessen, um die Änderung der Fluoreszenz durch den Chemisorption zu untersuchen. Anschließend wurde mit den Spülprozessen begonnen. Die Messungen zeigen, dass durch die Chemisorption keine signifikante Änderung am UV/Vis- oder Fluoreszenzsignal stattgefunden hat. Also wurden durch die Chemisorption ausschließlich Änderungen an den Alkylketten wirksam, die keine Einflüsse auf die optischen Eigenschaften hatten. Unter der Voraussetzung, dass für die UV/Vis-Absorption und die Fluoreszenz dieselben aromatischen Bereiche nötig waren, ist ebenfalls angenommen worden, dass verschiedene UV/Vis-Daten vor und nach der Chemisorption im relevanten Bereich qualitativ und quantitativ vergleichbar waren.

Durch erneutes Spülen mit verschiedenen Lösungsmitteln, jeweils unter Zuhilfenahme von Ultraschall um das Spülen zu beschleunigen, konnte das Fluoreszenzmaximum im Vergleich zum Anfangswert deutlich verschoben werden. Beim Erreichen eines Maximums bei ca. 575 nm (Vergleich Abbildung 3.80) konnte eine Stagnation festgestellt werden. Weitere Spülzyklen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Methanol oder Acetonitril führten dabei zu keiner weiteren feststellbaren Verschiebung des Fluoreszenzmaximums. Durch eine Untersuchung der UV-/Vis-Absorption dieser Substrate konnten Absorptionen und damit Belegungsdichten passend zu einer Monolage festgestellt werden.

Eine weitere Verschiebung konnte anschließend nur durch die Verwendung von polareren Lösungsmitteln wie Wasser und Dimethylsulfoxid festgestellt werden. Sodass letztlich ein Fluoreszenzmaximum bei 557 nm erhalten wurde. Dieser Wert kam der Fluoreszenz der Plattform **81** in Acetonitril sehr nahe und war in Anbetracht des Fehlers beim Ablesen des Maximalwerts vergleichbar.

Je nach Präparation und Belegung der Substrate, konnte die Fluoreszenz bzw. deren Maximum stark variieren. So konnte eine Verschiebung von insgesamt 54 nm an einem präparierten Substrat beobachtet werden. Von einer Multilage mit einem Maximum bei 611 nm wurde nur durch Spülen eine Verschiebung erreicht, die dem Maximum der Fluoreszenz in Lösung bei 557 nm nahe kam.

Dieses Ergebnis kann so interpretiert werden, dass an diesem Punkt die Interaktion zwischen den Molekülen, die zu einer bathochromen Verschiebung führt, quasi nicht mehr vorhanden war, da die Entfernung zwischen ihnen zu groß war. Zudem konnte eine mit der Acetonitrillösung, in der die Moleküle grundsätzlich isoliert vorliegen sollten, vergleichbare Fluoreszenz erhalten werden. Daher wurde angenommen, dass kein Einfluss der Oberfläche auf das Fluoreszenzmaximum vorhanden war.

Dieses Ergebnis entsprach den Ergebnissen von LAURSEN und HIROSE *et al.*.[34,146] Sie beschrieben die Fluoreszenz unter anderem von einer festen Octyl-TATA-Probe **6**, die ebenfalls eine deutliche bathochrome Verschiebung aufwies. Diese Verschiebung konnte ebenfalls im UV/Vis-Spektrum gemessen werden. LAURSEN *et al.* erhielten hierbei ein Fluoreszenzmaximum bei 582 nm und ein Absorptionsmaximum bei 548 nm für durch Spincasting präparierte, dünne Molekülschichten. HIROSE *et al.* erhielten deutlich weiter verschobene Signale. Das Fluoreszenzmaximum wurde hier bei 630 nm und ein ähnliches UV/Vis-Signal bei 550 nm nachgewiesen. Unter der Annahme, dass wenig Einfluss auf optische Eigenschaften von den Resten der Alkylketten ausgeübt wird, konnten für das Propanol-System **81** ähnliche Ergebnisse erwartet werden.[139]

Das in diesem Projekt beschriebene System besaß ein Fluoreszenzmaximum, das sich abhängig von der Oberflächendichte in einem Bereich von 611 nm bis 557 nm befand. Dies sprach für ein analoges Verhalten, wie es bei den publizierten Werten von LAURSEN und HIROSE *et al.* der Fall war.[34,146] Die UV/Vis Absorption der Kationen-Bande unterlag nur einer geringen Verschiebung. Hier wurde bei allen Präparationen eine Absorption bei 530 nm bis 540 nm erhalten, wobei oftmals die Abweichung aufgrund von Mess- und Ablesefehlern, besonders bei sehr geringen Absorptionen, die Genauigkeit verringerte. Für die TATA-Bande konnte keine signifikante Verschiebung beobachtet werden.

Ausgehend von diesen Ergebnissen war bei gereinigten präparierten Substraten eine Interaktion der Moleküle miteinander zu erwarten, jedoch waren Multilagen, wie es bei LAURSEN und HIROSE *et al.* der Fall war, deutlich unwahrscheinlicher. Dafür sprachen unter anderem der geringere bathochrome Fluoreszenzshift der Präparationen sowie die deutlich schwächere Verschiebung des UV/Vis-Absorptionssignals. Somit waren deutlich weniger Wechselwirkungen durch beispielsweise Stacking als bei den erwähnten Publikationen zu erwarten. Zudem war ausgehend von der UV/Vis-Absorption und der erhaltenen Oberflächendichte auf eine einfache Belegung zu schließen.[34,146]

Um diese Ergebnisse noch näher zu untersuchen, wurde der Zusammenhang zwischen der Oberflächendichte, die aus UV/Vis-Daten erhalten wurden, und dem Fluoreszenzmaximum untersucht. Im Folgenden wurden weitere physisorbierte und chemisorbierte Substrate parallel mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht und ausgewertet, um die Varianz zu untersuchen und bessere gemittelte Ergebnisse zu erhalten. Hierbei galt es zu beachten, dass das Ablesen des Fluoreszenzma-

ximums sowie der UV/Vis-Absorption aus dem Spektrum aufgrund von breiten Signalen und einem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis Werte mit einer relativ großen Abweichung lieferte. Durch diese erhaltenen Fluoreszenz-UV/Vis-Wertepaare konnten die gezeigten Verläufe reproduziert werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass beim Erreichen der erwarteten Monolage die Änderung der UV/Vis-Absorption sowie der Fluoreszenzemission der chemisorbierten Substrate stagnierte. Das heißt, an diesem Punkt ist das Entfernen von Molekülen von der Oberfläche deutlich erschwert. Physisorbierte Substrate hingegen durchliefen diesen Punkt ohne ein vergleichbares Verhalten.

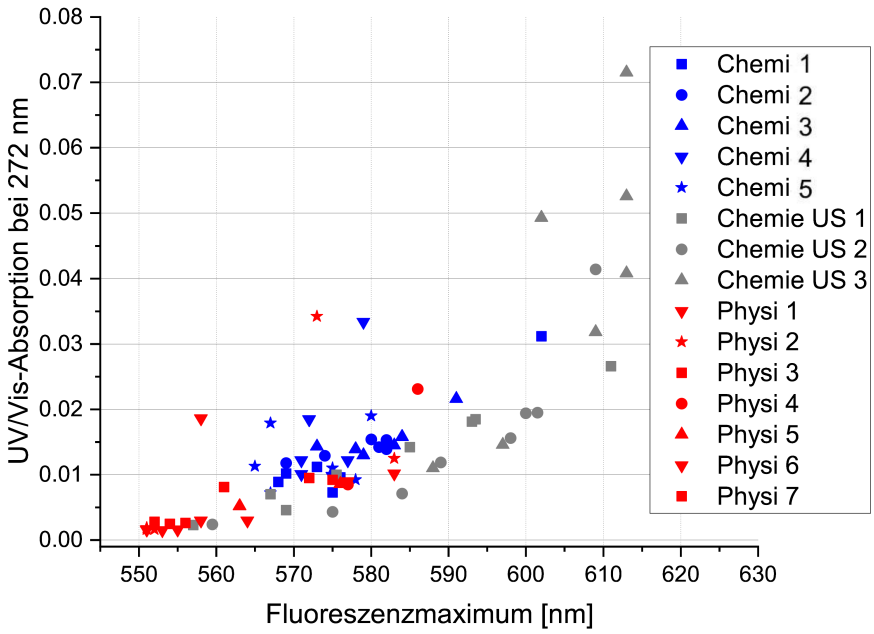


Abb. 3.82: Dargestellt sind alle erhaltenen Messwerte in Kombination aus einer UV/Vis-Absorption und einer Fluoreszenzmessung. Daraus wurden die berechnete Absorption bei 272 nm (X-Achse) gegen die Position des Fluoreszenzmaximums (Y-Achse) aufgetragen. In dunkelblau sind chemisorbierte Substrate, in grau mit Ultraschallbehandlung intensiv gespülte, chemisorbierte Substrate und in rot sind physisorbierte Substrate dargestellt. Die chemisorbierten im Gegensatz zu den physisorbierten Substraten sinken an einem Punkt nicht weiter. Dieser Punkt befindet sich etwa bei einer UV/Vis-Absorption von 0.015 Absorbtionseinheiten und einem Fluoreszenzmaximum bei 572 nm. Die mit Ultraschall gereinigten Substrate durchlaufen ähnlich der physisorbierten Substrate diesen Punkt, weshalb bei Einsatz von Ultraschall davon ausgegangen werden kann, dass auch chemisorbierte Moleküle entfernt werden.

In der Abbildung 3.82 sind alle erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Es wurde jeweils die UV/Vis-Absorption gegen das Fluoreszenzmaximum aufgetragen. Es zeigte sich, dass die Messwerte einer hohen Schwankung unterlagen. Diese könnte an der Ablesegenauigkeit oder an den jeweiligen Sub-

straten gelegen haben, sodass es durch Moleküle in Kratzern oder an Kanten zu einem zusätzlichen Eintrag kam. Trotz allem war ein klarer Trend zu erkennen.

Aus Abbildung 3.82 kann entnommen werden, dass bei hohen Oberflächendichten auch ein großer bathochromer Shift erhalten werden konnte, der jedoch durch Spülen der Substrate reduziert wurde. Dies findet etwa ab einer Oberflächendichte entsprechend einer rechnerischen Monolage statt und verläuft anschließend weiter fallend. Dieser Verlauf näherte sich einem bestimmten Punkt an, an dem die chemisorbierte Monolage nicht weiter entfernt werden kann. Dieser Punkt befand sich ca. bei einer UV/Vis-Absorption von 0.015 Absorptionseinheiten und einem Fluoreszenzmaximum bei 572 nm. Im Falle der ultraschallgereinigten Substrate (grau) liegt der Verlauf bei kleineren UV/Vis-Absorptionen im Vergleich zu den anderen Substraten und kann bei intensivem Spülen bis auf den Zustand der physisorbierten Substrate fortgeführt werden. Daran ist die intensivere Reinigungsfähigkeit durch Ultraschall zu erkennen.

An dieser Stelle lagen verschiedene Hinweise vor, die eine Einschätzung der Oberfläche zuließ. Es konnten für die chemisorbierten und gespülten Substrate Multilagen als sehr unwahrscheinlich erachtet werden, da zum einen die Absorption der UV/Vis-Messungen und damit die Oberflächendichte im Bereich unterhalb einer rechnerischen Monolage lagen und zum anderen für Bilagen oder Multilagen ein größerer bathochromer Shift des Fluoreszenzmaximums erwartet wurde. Diese Verschiebung des Fluoreszenzmaximums ähnelte den Plattformmolekülen in Acetonitril, die separiert in Lösung vorliegen. Abstände zwischen den Molekülen, wie sie in Lösungen vorliegen, sind aber auf Oberflächen nicht realistisch, weshalb immer von einer gewissen Nähe und damit einer geringen Interaktion ausgegangen werden musste. Zudem war die Chemisorption in Multi- und Bilagen übereinander parallel zur Oberfläche aufgrund der kurzen Alkylketten schwierig und vorhandene Multilagen wären durch die intensiven Spülprozesse entfernt worden. Eine nicht parallele chemisorbierte Lage konnte aufgrund der winkelabhängigen Messungen ausgeschlossen werden, und sollten deutlich instabiler sein, da nicht alle drei Verknüpfungen zur Oberfläche erhalten werden können. Somit wären diese Lagen auch leichter durch Spülprozesse von der Oberfläche zu entfernen. Folglich ist von einer Oberfläche mit wenigen voneinander relativ weit entfernten Molekülen auszugehen. Diese sollten alle parallel zueinander vorliegen und kovalent an die Oberfläche gebunden sein. Die Monolage war die wahrscheinlichste und am besten zur erhaltenen Oberflächendichte passende Möglichkeit.

Zusammenfassend war es somit möglich, über den Weg der Chemisorption die Propanol-TATA-Plattform **81** kovalent, in einer Monolage, einachsig anisotrop und orthogonal zur Oberflächennormalen auf Quarzsubstraten zu binden. Die so präparierten Oberflächen zeigten sehr gute optische Eigenschaften, die nahelegten, dass die Moleküle ähnlich der gelösten Form vorliegen mussten. Die Ähnlichkeit der UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren zwischen Monolage und Lösung ließ zudem den

Schluss zu, dass die kationischen Zentren der Plattformen noch immer vorhanden waren und in der Lage sein sollten, durch eine Funktionalisierung adressiert zu werden.

3.5.8 Oberflächensynthese mit Azobenzolen

Die in Abschnitt 3.5.7 präparierten Oberflächen sollten im Folgenden funktionalisiert werden. Dazu wurden die bereits eingehend untersuchten Azobenzole verwendet, die zusätzlich gute Umsetzungen mit TATA-Plattformen in Vorarbeiten zeigten.[41,100,102,116] Sie waren sehr interessant für weitere Untersuchungen wie die Ausrichtung auf Oberflächen und die photochemischen Eigenschaften, da sie die Grundlage für viele Arbeiten im Bereich schaltbarer Oberflächen darstellen. Ersteres wäre ein interessanter Zusatz zur Untersuchung der Plattform, die planar auf der Oberfläche ausgerichtet ist. Durch eine winkelabhängige Vermessung des senkrecht stehenden Azobenzols könnte ein Intensitätsverlauf beobachtet werden, der im Kontrast zur Plattform stehen sollte. Durch eine winkelabhängige Änderung des einfallenden Strahls aus der senkrechten in die parallele Orientierung zur Oberfläche würde sich das Signal der Plattform abschwächen und das des Azobenzols verstärken. Zusätzlich wären photochemische Untersuchungen der beiden Azobenzolisomere auf Quarzoberflächen für mögliche Anwendungen als schaltbare Oberflächen sehr interessant.

ULRICH war es bereits gelungen Monolagen, mit Azobenzolen zu funktionalisieren. Diese Ergebnisse waren jedoch nicht reproduzierbar und die Monolagen hatten keine hohen Oberflächendichten, was sehr geringe Signale geliefert hat. Zudem sollten die funktionalisierten Lagen durch winkelabhängige Untersuchungen charakterisiert werden. Im Rahmen einer Masterarbeit von JÄKEL wurden die Ansätze von ULRICH (Abbildung 3.83) verfolgt und auf eine Reproduzierbarkeit hin untersucht. Im Fokus dieser Arbeit stand die Funktionalisierung der Moleküle in Lösung, bevor sie auf Oberflächen chemisorbiert werden sollten.[114,116]

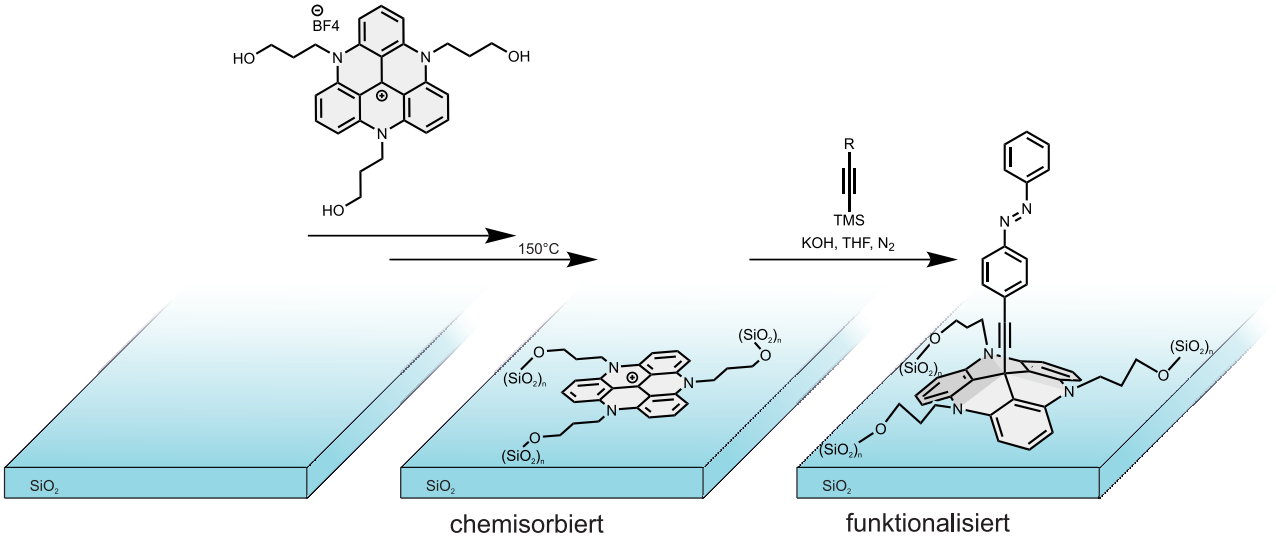


Abb. 3.83: Schematische Darstellung der Methode von ULRICH zur Präparation von kovalent an der Oberfläche gebundenen Plattformmolekülen mit Funktionalisierung in 12c-Position. Der Rest R stellt dabei verschiedene Azobenzole dar, in diesem Fall das Azobenzolstammsystem, das im rechten Teil, funktionalisiert auf der Plattform, abgebildet ist.

Die bisherige Präparationsmethode der Substrate von ULRICH entsprach der Funktionalisierung von TATA-Plattformen in Lösungen. Dafür wurde eine Tetrahydrofuranlösung des jeweiligen Azobenzols mit Kaliumhydroxid versetzt und mit Ultraschall behandelt, um die reaktive Spezies zu generieren. Anschließend kamen die präparierten Substrate für wenige Sekunden in diese Lösung. Die Substrate wurden nach der Behandlung gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und im UV-Vis-Spektrometer vermessen. Um eine quantitative Aussage über die Umsetzung zu treffen, wurde das Verhältnis der TATA- und Kationen-Bande bestimmt. Zusätzlich wäre eine Verwendung der Azobenzol-Bande auch möglich, jedoch aufgrund der größeren Intensität der TATA-Bande ist diese Methode aussagekräftiger. Einzig die TATA-Bande gab Rückschluss auf die vorhandene Menge TATA-Moleküle auf der Oberfläche. Es waren jedoch keine Extinktionskoeffizienten von dieser azobenzolfunktionalisierten Propanol-TATA-Plattform bekannt, weshalb hier ausschließlich ein relativer Wert erhalten werden konnte. Einzig ein Verschwinden der Kationen-Bande und weiterhin ein Vorhandensein der TATA-Bande lieferte verlässliche aussagekräftige Ergebnisse. Das Kation wies beide Banden auf, die azobenzolfunktionalisierte Plattform lediglich die TATA-Bande, die aber weniger intensiv war. Bei der Verwendung des Verhältnisses konnte es vernachlässigt werden, da hier von einem relativen Prozess ausgegangen wurde. Obwohl an vielen Variablen dieses Experiments Veränderungen vorgenommen wurden, wurde keine erfolgreiche Umsetzung nachgewiesen. Somit konnte gezeigt werden, dass dieser Weg nicht erfolgversprechend war.[114]

Untersuchungen zeigten, dass die Erzeugung der reaktiven Spezies erfolgreich verlief. So war es möglich, nach wenigen Minuten diese Spezies mittels ^{1}H-NMR Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie nachzuweisen. Daraus kann geschlossen werden, dass die erzeugten reaktiven Verbindungen nicht mit den Plattformen an der Oberfläche reagieren. Gründe dafür können zum Beispiel protische Verunreinigungen wie beispielsweise Ethanol oder Wasser sein, die im Lösungsmittel, aus der Luft oder vom Substrat kamen und mit der funktionellen Gruppe reagierten. Ebenso könnten vorhandene Hydroxylgruppen der Oberfläche störend wirken und mit der funktionellen Gruppe reagieren oder eine Reaktion der Plattform verhindern.

Untersuchungen in Hinblick auf die Funktion der Substrate als Ionentauscher sollten Aufschluss darüber liefern, ob die Oberfläche reaktive kationische Zentren besaßen. Im Falle eines erfolgreichen Ionentausches wäre erwiesen, dass das Gegenion nach der Chemisorption noch vorhanden und die kationische Ladung an der Oberfläche lokalisiert war. Hierfür wurde das Pikrat als Ion ausgewählt, um gegen das Tetrafluorborat ausgetauscht zu werden. Dieser Prozess ist in Abbildung 3.84 dargestellt.

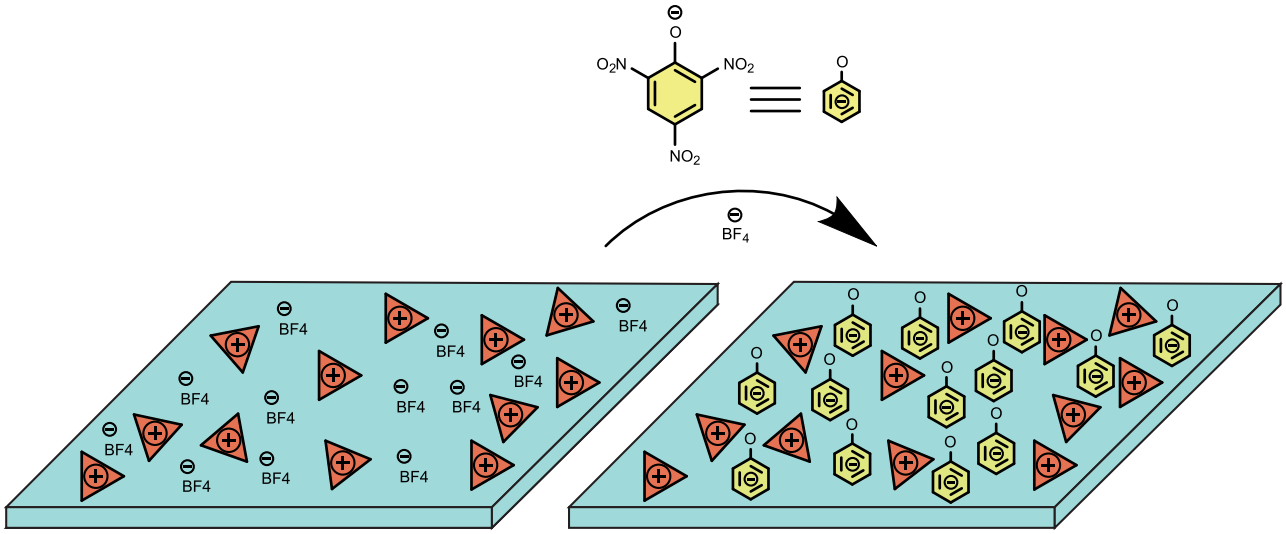


Abb. 3.84: Schematische Darstellung einer möglichen Anwendung der chemisorbierten TATA-Plattformen (orange Dreiecke) auf Quarz als Ionentauscher. In diesem Fall wurde das Tetrafluorborat gegen ein Pikration (gelbes Sechseck) ausgetauscht. Dieser Prozess sollte sehr gut mittels UV/Vis-Spektoskopie beobachtbar sein.

Bei beiden Gegenionen handelte es sich um schwache Basen mit ähnlichen pK_s-Werten, demnach sollte nach mehrmaligem Spülen mit einer konzentrierten Pikrat- oder Pikrinsäurelösung ein Austausch des Gegenions möglich sein. Dieser Prozess sollte dann mittels UV/Vis-Spektroskopie nachvollzogen werden. Ein weiterer Vorteil des Pikrats war seine gute Absorption bei 356 nm. In diesem Bereich zeigt die TATA-Plattform **81** nur eine geringe Absorption. Zum Austausch wurden zwei konzentrierte Lösungen angesetzt, eine in Wasser und eine in Tetrahydrofuran, jeweils 0.1 mmol/L.

Nach dem Eintauchen in die Präparationslösung wurden die Substrate mittels Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend konnte die gelbe Farbe auf dem Substrat mit dem Auge sowie mit dem UV/Vis-Spektrometer eindeutig identifiziert werden. Nach einmaligem Spülen des Substrats war kein Pikrat mehr detektierbar. Auch eine wiederholtes und deutlich verlängertes Einlegen in den Präparationslösungen führte nicht zu einem erfolgreichen Austausch. In Abbildung 3.85 sind die Spektren vor und nach dem Ionentausch und nach dem ersten Spülen gezeigt. Hier war zu sehen, dass vom Pikrat kein Signal zurückgeblieben ist. Bei beiden Pikratlösungen wurden ähnliche Resultate erhalten. Ausgehend von den Extinktionskoeffizienten wurde eine Absorption des Pikrats mit ähnlicher Intensität wie die der Kation-Bande erwartet. Nach mehreren Spülzyklen konnte nicht mehr zwischen dem Ausläufer der TATA-Bande und einer möglichen Bande für das Pikrat unterschieden werden. Folglich konnte mit den vorhandenen Mitteln kein Pikrat nach den Spülzyklen auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Selbst wenn geringe Anteile des Pikrats auf der Oberfläche verbleiben, kann ein signifikanter Austausch ausgeschlossen werden.

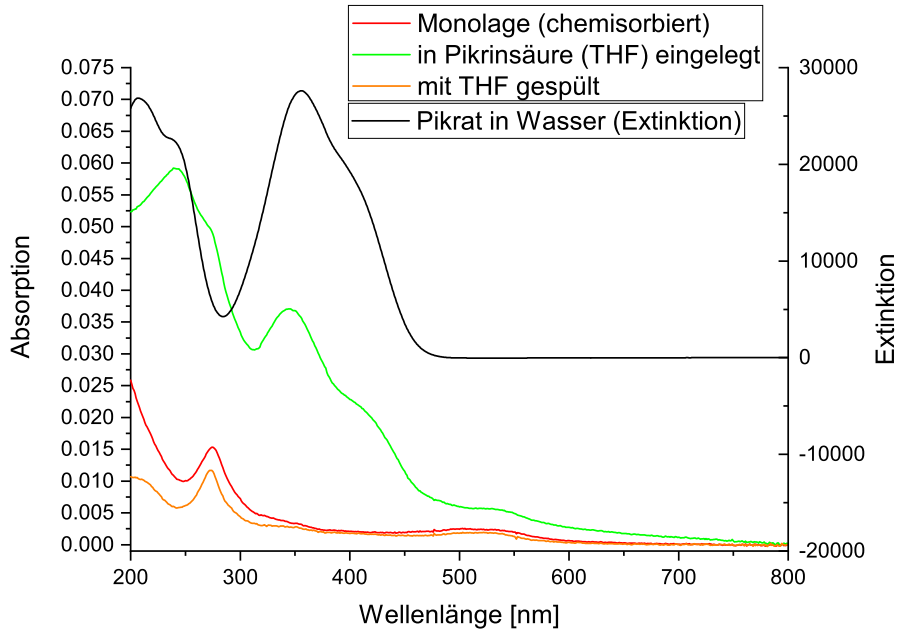


Abb. 3.85: In der Grafik sind drei Schritte des Ionenaustausches aufgetragen, die chemisorbierte Lage, die pikratbehandelte Lage, sowie die Lage nach dem anschließenden Spülvorgang. Das orange, rote und grüne Spektrum bezieht sich auf die linke Y-Achse. Hierbei kann nach dem Ionenaustausch ein weiteres intensives Signal identifiziert werden, welches jedoch wieder vollständig verschwindet, nachdem es gespült wurde. Dazu wurde der Extinktionskoeffizient der Pikrinsäure in Wasser aufgetragen (rechte Y-Achse), woran gesehen werden kann, in welchem Bereich ein Signal zu erwarten war und wie die Spektren zu beurteilen sind.

Dieses Ergebnis könnte verschiedene Gründe haben, wie ein zu fest am Molekül oder an der Oberfläche gebundenes Tetrafluorborat oder ein Gegenion, welches durch die Oberfläche dargestellt wurde,

wie zum Beispiel als Hydroxylation. Dies würde bedeuten, dass ein Austausch erschwert wäre. In diesem Fall kann es auch Auswirkungen auf die Oberflächensynthese gehabt haben bzw. die Problematik dort erklären. Weitere Untersuchungen wurden hierfür nicht durchgeführt, sodass keine konkreteren Ergebnisse aus diesen Messungen gezogen werden konnten. Ein Austausch des Gegenions vor der Physisorption zu einer optisch aktiven Spezies könnte weitere Hinweise liefern, was mit dem Gegenion geschieht, jedoch würden diese Experimente keinen Mehrwert in Bezug auf die Reaktivität der Plattform liefern.

Aus diesen Gründen wurde eine Oberflächensynthese, wie hier beschrieben, verworfen. Um trotzdem das Ziel der kovalent gebundenen, funktionalisierten Plattformen auf Quarz zu erreichen, konnte neben diesem Weg auch der Weg in umgekehrter Reihenfolge beschritten werden, wie in Abbildung 3.86 durch den rechte Reaktionsweg dargestellt ist.

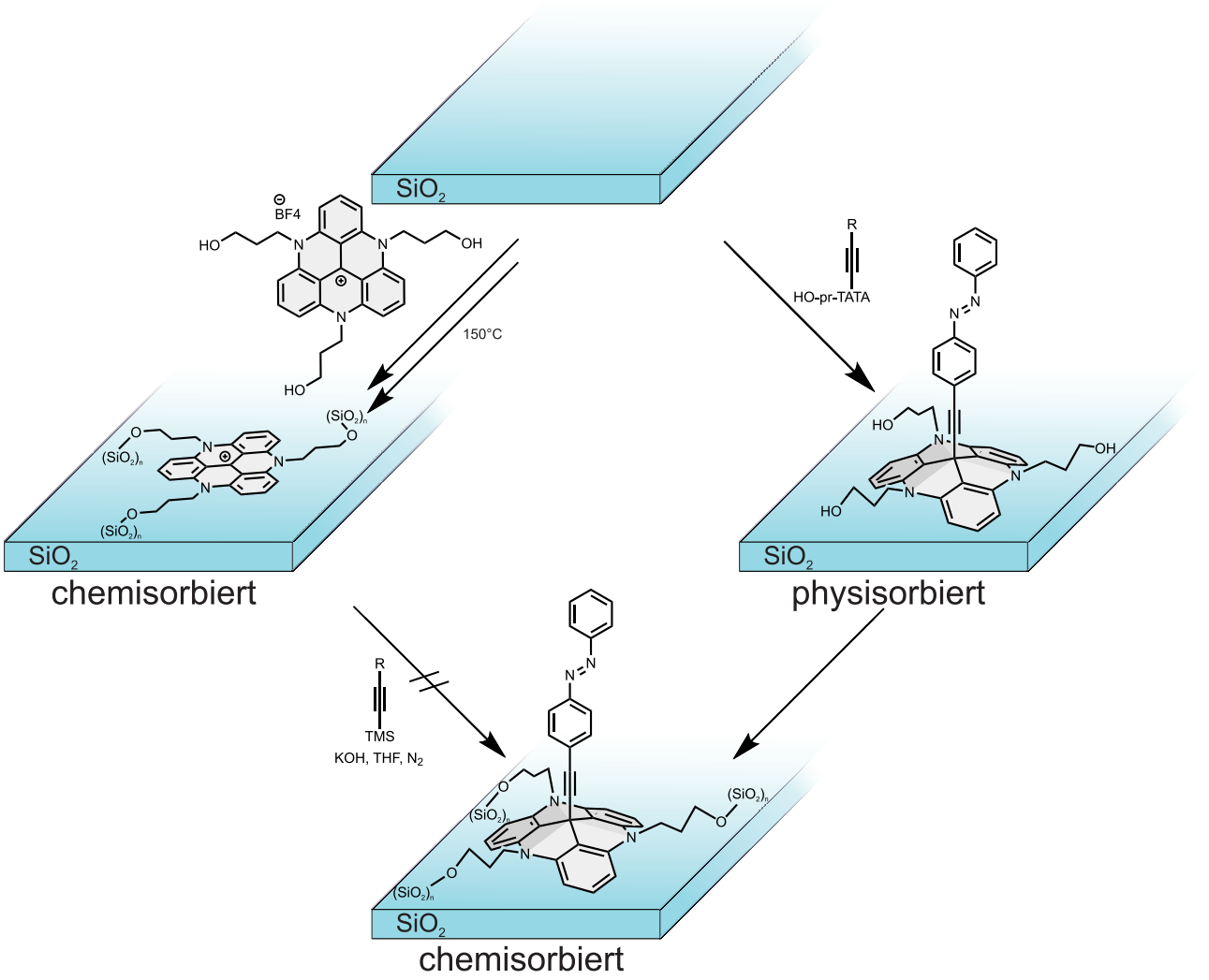
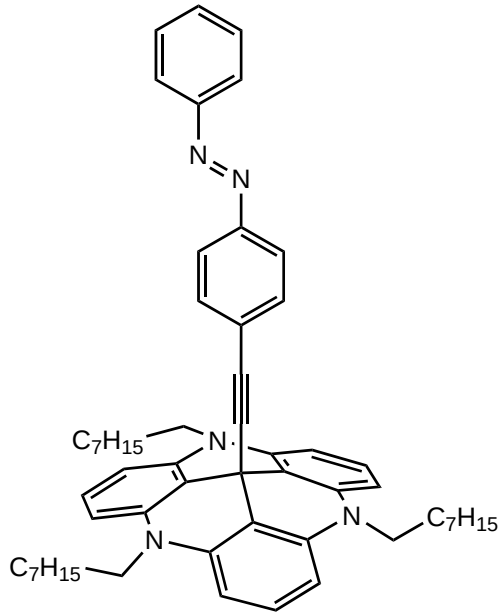


Abb. 3.86: Schema der in dieser Arbeit diskutierten Wege zur Darstellung von kovalent an der Oberfläche gebundenen Plattformmolekülen mit Funktionalisierung in 12c-Position. Der Rest R stellt dabei verschiedene Azobenzole dar, in diesem Fall das Azobenzolstammsystem, das im unteren und rechten Teil, funktionalisiert auf der Plattform, abgebildet ist.

Neben der Chemisorption der TATA-Plattform auf der Oberfläche im ersten Schritt, gefolgt von einer Oberflächensynthese, war es ebenso möglich, erst die Plattform in Lösung zu funktionalisieren, um sie anschließend zu physisorbieren und dann zu chemisorbieren. Dieser Weg bietet den Vorteil, dass der kritische Schritt der Funktionalisierung in Lösung durchgeführt wird. Die Reaktionskontrolle wäre deutlich einfacher durchzuführen und im Gegensatz zur Oberflächensynthese könnte ein Aufreinigungsschritt folgen. Zudem können die Verbindungen als Referenzsubstanzen für Extinktionskoeffizienten verwendet werden. Voraussetzung war, dass keine Zersetzung während der Physisorption oder der Chemisorption stattfindet, da sonst ein Substanzgemisch auf der Oberfläche vorhanden wäre, welches nachträglich nicht aufgereinigt werden könnte.

3.5.9 Physisorption funktionalisierter Plattformen

Um die Stabilität von funktionalisierten Plattformmolekülen auf Quarzoberflächen zu untersuchen, wurden bereits bekannte Moleküle verwendet, die auf Gold stabil und im Arbeitskreis vorhanden waren. Zur Modifikation der Oberfläche wurde die Octyl-TATA-Plattform **83** gewählt. Als Funktion trug sie ein Azobenzol.



83

Abb. 3.87: Darstellung der Azobenzol-Octyl-TATA-Plattform **83**, die für die Physisorption verwendet wurde. Sie sollte keine kovalenten Wechselwirkungen mit der Oberfläche eingehen können.

Dieses Molekül war aufgrund seiner nicht vorhandenen Hydroxylgruppen nicht in der Lage, kovalente Bindungen zur Oberfläche auszubilden. Die Substanz wurde physisorbiert, untersucht und anschließend im zuvor vorgestellten Spülprozess wieder abgespült. Es zeigte sich, dass im Untersuchungszeitraum keine Zersetzung der Plattform festgestellt werden konnte. Das hieß, die Oberfläche war nicht dafür verantwortlich, dass sich funktionalisierte Plattformen im Allgemeinen wieder zersetzen, jedenfalls nicht im Zeitraum der Untersuchung.

Daraus konnte geschlossen werden, dass der Prozess des Bindungsaufbaus bei der Oberflächensynthese zwischen der TATA-Plattform und dem Azobenzol nicht erfolgreich war. Die rein physisorbierte Plattform konnte sehr schnell wieder abgespült werden und neigte nicht dazu, auf dem Stand einer Monolage zu stagnieren. Ein Heizen der Plattformen analog zu den kationischen Propanol-Plattformen

81 führte nicht zu einer Chemisorption und zeigt relativ schnell eine Entstehung der Kationenbande, was für eine Zersetzung der Bindung von Plattform zum Azobenzol sprach.

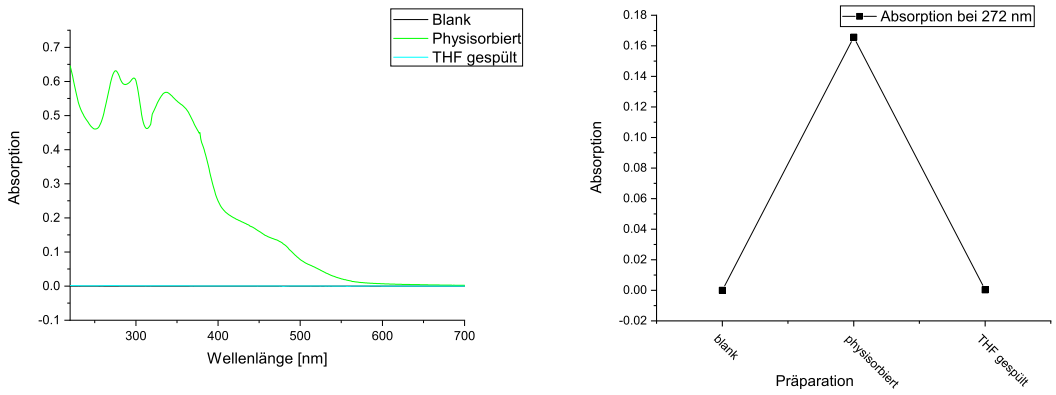


Abb. 3.88: Physisorption der Azobenzol-Octyl-TATA-Plattform auf Quarz. Links sind die UV/Vis-Spektren zu sehen und rechts die jeweiligen korrigierten Absorptionen bei 272 nm.

Im Weiteren sollten funktionalisierte Plattformmoleküle hergestellt werden, die in der Lage waren, kovalente Bindungen auszubilden. Basis hierfür stellte die Propanol-TATA-Plattform **81** dar.

3.5.10 Synthese funktionalisierter Plattformen mit dem Ziel der Chemisorption

Um den Schritt der Oberflächensynthese zu umgehen, sollte eine funktionalisierte Propanol-TATA-Platform **81** in Lösung hergestellt werden. Der direkte Weg entspricht der Standardvorgehensweise zur Funktionalisierung von TATA-Plattformen. Daher wurden vorerst die benötigten Azobenzole hergestellt.

Synthese der Azobenzolverbindungen

Zu den ausgewählten Azobenzolverbindungen gehörte unter anderem das Azobenzolstammsystem mit Trimethylsilyl (TMS)-geschütztem Acetylen in 4-Position **84**. Über diese Acetylenfunktion wurden die Bindungen zur Plattform ausgebildet. Alle verwendeten Azobenzole besaßen diese Verknüpfungseinheit. Des Weiteren wurde das *para*-Fluor-Azobenzol **85**, das *para*-Methoxy-Azobenzol **86** sowie das *para*-Methoxy-Käfig-Azobenzol **87** verwendet.

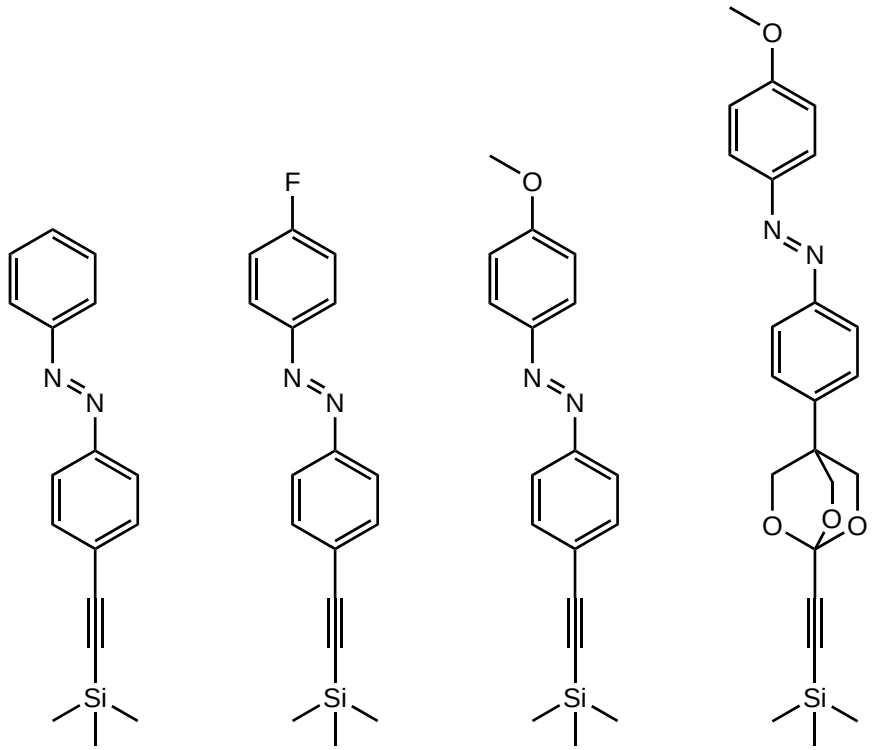


Abb. 3.89: Darstellung der vier verwendeten Azobenzole: das Azobenzol-Stammsystem **84**, das *para*-Fluor-Azobenzol **85**, das *para*-Methoxy-Azobenzol **86** und das *para*-Methoxy-Käfig-Azobenzol **87**.

Das Stammsystem **84** und das *para*-Fluor-Azobenzol **85** waren im Laborbestand vorhanden und wurden von KUBITSCHKE und TELLKAMP hergestellt.[41,100] Zur Synthese der weiteren Targetverbindungen wurde mit der Synthese des *para*-Methoxy-Azobenzols **86** begonnen.

Dies geschah in einer vierstufigen Synthese ausgehend von *para*-Iod-Anilin (**91**) und dem *para*-Fluornitrobenzol (**88**). Die Synthese wurde nach KUBITSCHKE *et al.* durchgeführt.[98]

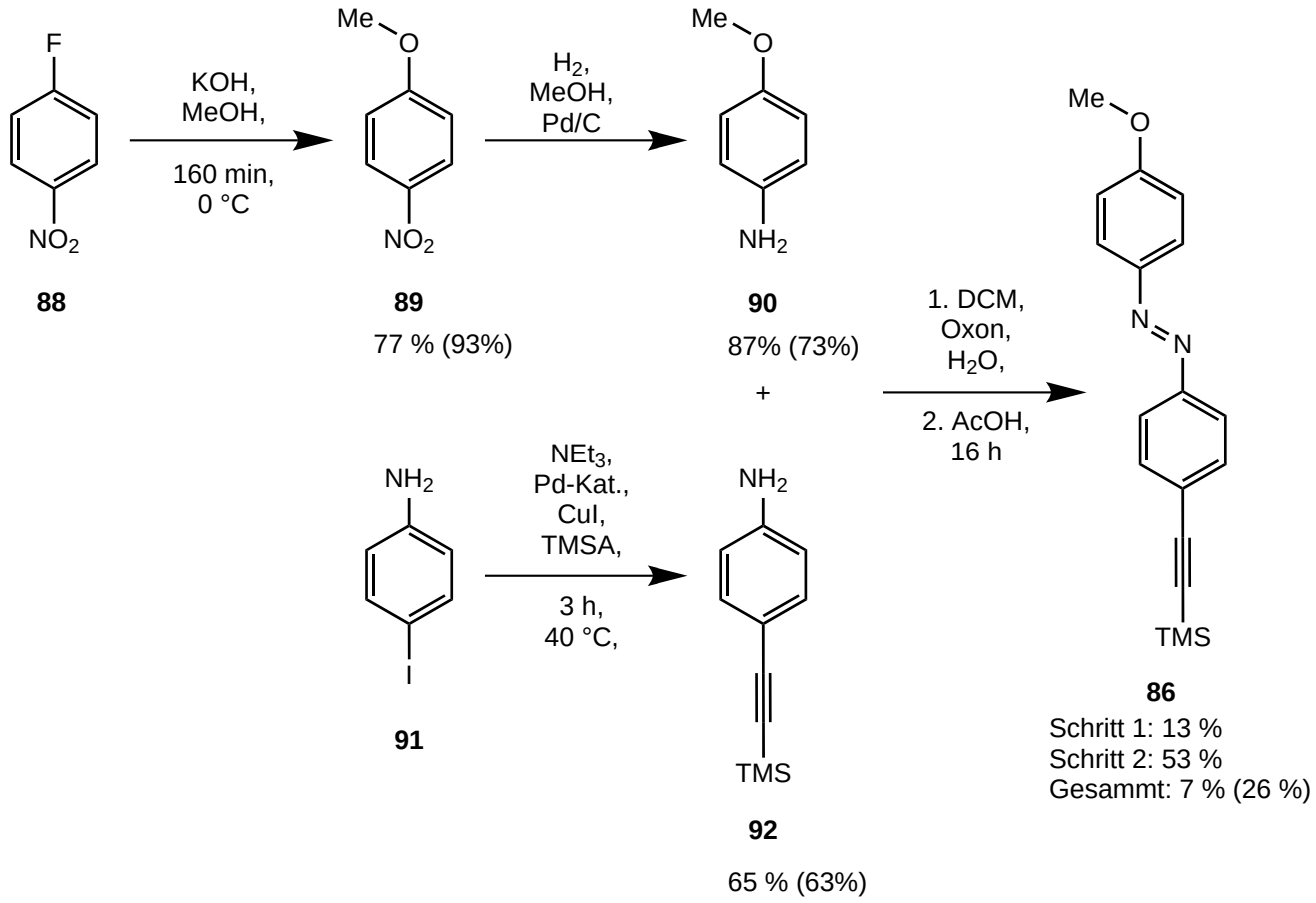


Abb. 3.90: Dargestellt ist die Syntheseübersicht des *para*-Methoxy-Azobenzols **86** für die Funktionalisierung von Plattformmolekülen.

Hierbei wurde ausgehend von *para*-Fluornitrobenzol (**88**) im ersten Schritt durch eine nukleophile Aromatensubstitution eine Methoxygruppe eingeführt und dann die Nitrogruppe zum Amin reduziert, welches anschließend zur Nitrosoverbindung umgesetzt werden konnte. Die erste Reaktion verlief in einer Ausbeute von 77 %, die zweite von 87 %, die Nitrosoverbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht und direkt weiter eingesetzt. Parallel dazu wurde eine TMS-Acetylengruppe in *para*-Position des *para*-Iodaninlins (**91**) mit einer Ausbeute von 65 % eingeführt und danach mit der Nitrosoverbindung umgesetzt. In dieser Baeyer-Mills-Reaktion erfolgte der nukleophile Angriff durch die Aminokomponente und das gewünschte Azobenzol **86** wurde in einer Ausbeute von 53 % erhalten. Der letzte Schritt inklusive der Nitrosoherstellung brachte eine verhältnismäßig geringe Ausbeute hervor, da die Nitrosoverbindung nur in einer sehr geringen Ausbeute von 13 % aus dem Amin **90** erhalten wurde. Es handelt sich dabei um eine aus der Rohsubstanz mittels NMR-Spektroskopie bestimme Ausbeute, so dass dieser Wert nicht mit Literaturwerten verglichen werden konnte. Für ähnliche Reaktionen wurden aber deutlich höhere Ausbeuten erhalten.

Weiterhin wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von MÖLLER nach einer Synthese von TELLKAMP das *para*-Methoxy-Käfig-Azobenzol **87** hergestellt.[100,140]

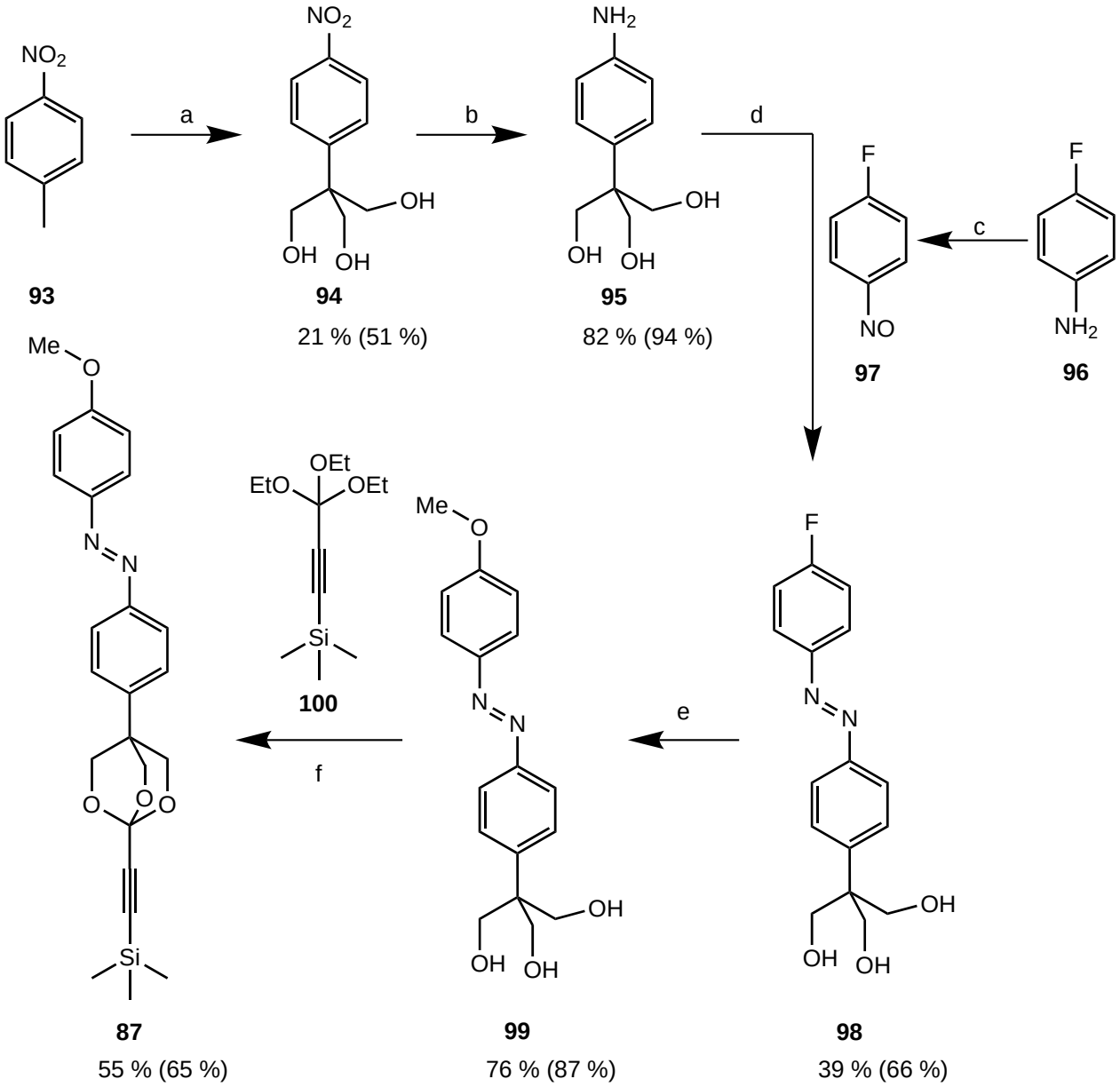


Abb. 3.91: Synthese des Azobenzols mit Käfigspacer **87**. (a: DMSO, Paraformaldehyd, Kaliumhydroxid, 40 °C b: Wasserstoffatmosphäre, Methanol, Palladium auf Aktivkohle (5 %), 20 h c: Dichlormethan, Wasser, Oxon, 3 h d: Eisessig, 18 h e: Methanol, Natrium, 16 h, 80 °C f: Toluol, *para*-Toluolsulfonsäure, 4 h, 120 °C)

Wie in Abbildung 3.91 dargestellt wurde von *para*-Nitrotoluol (**93**), welches dreimal nukleophil Paraformaldehyd angegriffen hat. Das resultierende Triol **94** wurde in einer Ausbeute von 21 % erhalten. Als Nächstes wurde die Nitrogruppe mittels Palladium auf Aktivkohle unter einer Wasserstoffatmo-

sphäre in einer Ausbeute von 82 % zum Amin **95** reduziert, welches anschließend mit der *in situ* erzeugten Nitrosoverbindung **97** in einer sauren Baeyer-Mills-Reaktion zur Azoverbindung **97** in einer Ausbeute von 39 % umgesetzt werden konnte. Diese wurde anschließend durch eine nukleophile Aromatensubstitution zur Methoxyverbindung **100** umgesetzt. Dabei konnte eine Ausbeute von 76 % erreicht werden. Im letzten Schritt wurde der Käfig geschlossen. Hierfür wurde die Methoxyverbindung mit dem Orthoester **100** unter sauer katalytischen Bedingungen umgesetzt. Das Käfigazobenzol **87** konnte in einer Ausbeute von 55 % erhalten werden.

Mit den vier erfolgreich hergestellten Azobenzolen konnten im Folgenden verschiedene Funktionalisierungen der Propanol-TATA-Plattform **81** durchgeführt werden.

Funktionalisierung der Plattformen

Für die anschließende Funktionalisierung der Propanol-TATA-BF_4-Plattform **81** wurde diese zu einer Azobenzol-Lösung gegeben, wie es nach KUBITSCHE etabliert ist.[41]

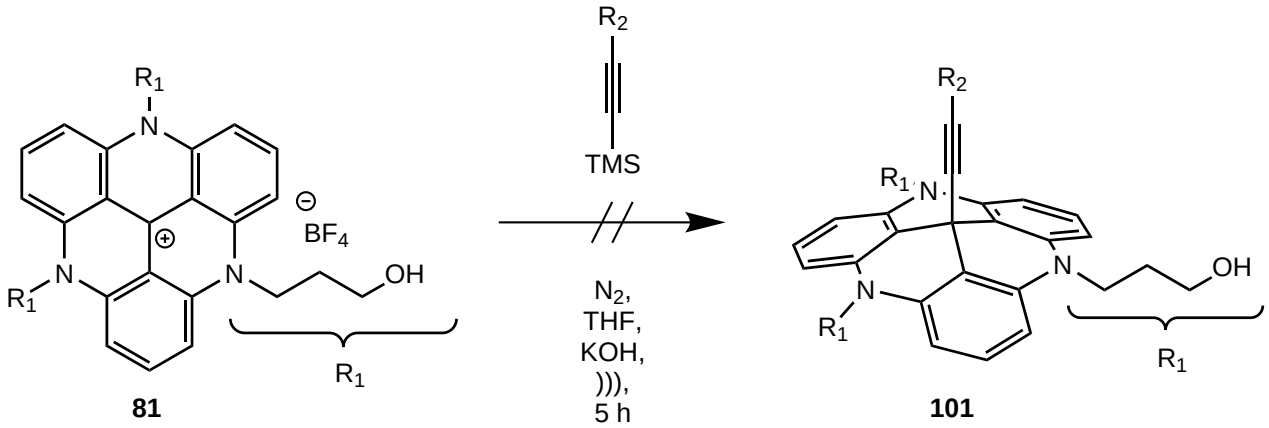


Abb. 3.92: Funktionalisierung der Propanol-TATA-Plattform **81** auf dem etablierten Weg nach KUBITSCHKE mit dem Ultraschallhorn. Der Rest R_2 stellt dabei verschiedene Azobenzole dar. Zum Beispiel kann es sich um das Azobenzolstammsystem handeln.[41]

Zur Funktionalisierung wurde das Azobenzol mit Kaliumhydroxid in Tetrahydrofuran mittels Ultraschallhorn für 30 min behandelt, sodass das Azobenzol entschützt und deprotoniert vorlag. Anschließend wurde die Propanol-TATA-Plattform **81** hinzugegeben und weitere 5 h mit dem Ultraschallhorn behandelt. Nach der Synthese konnte weder mittels Dünnschichtchromatographie noch im NMR oder MALDI-MS ein Nachweis für das Produkt **101** erhalten werden. Der Grund hierfür könnten die freien Hydroxylgruppen der Plattform gewesen sein, die bei der Reaktion des Azobenzolanions mit dem

Kation gestört haben. Die Propanol-TATA-Plattform **81** zeigte zudem eine sehr schlechte Löslichkeit in Tetrahydrofuran. Beide Probleme könnten durch ein Schützen der Hydroxylgruppen der Plattform umgangen werden.

Hier musste jedoch beachtet werden, dass die Schutzgruppe nicht bei der Funktionalisierung abgespalten wird und auch nicht stark sauer abgespalten werden musste, da die Funktionalitäten ebenfalls im Sauren zur Abspaltung neigten. Eine Möglichkeit war die Verwendung einer Benzylschutzgruppe, die hinterher unter reduktiven Bedingungen abgespalten werden konnte. Alternativ kommen Silylschutzgruppen in Betracht, die je nach Variante wahlweise sauer, basisch oder mit Fluorid-Ionen abgespalten werden können. Die Wahl fiel zunächst wegen der leichten Abspaltbarkeit auf die TMS-Schutzgruppe.[147]

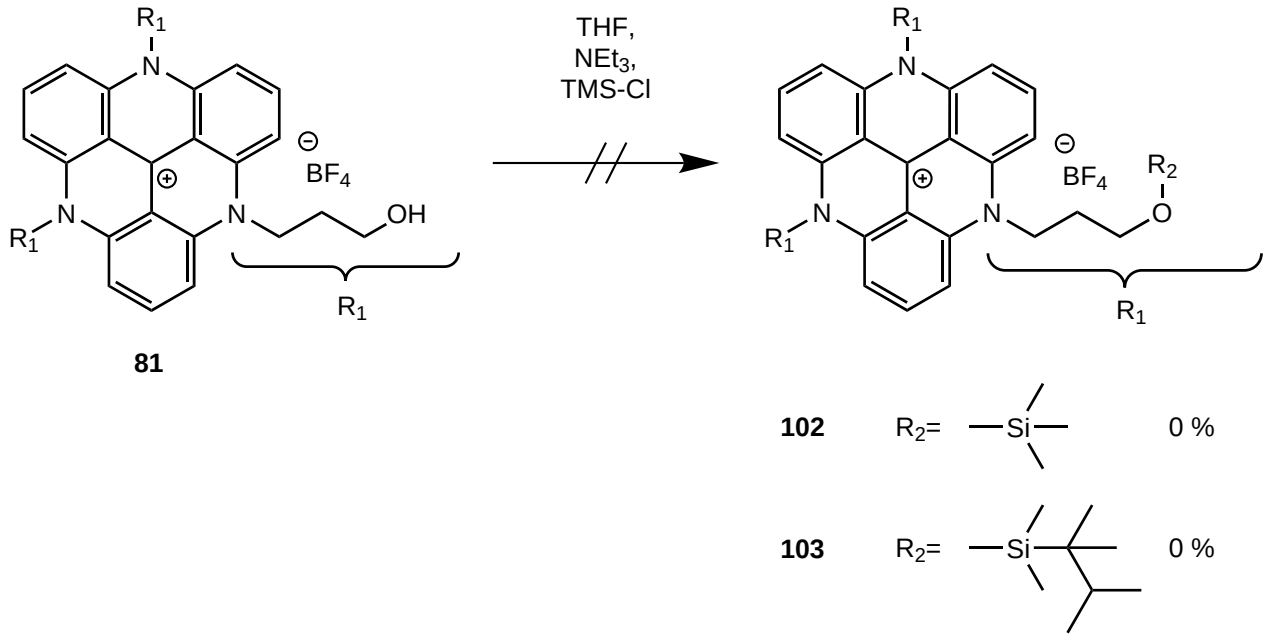
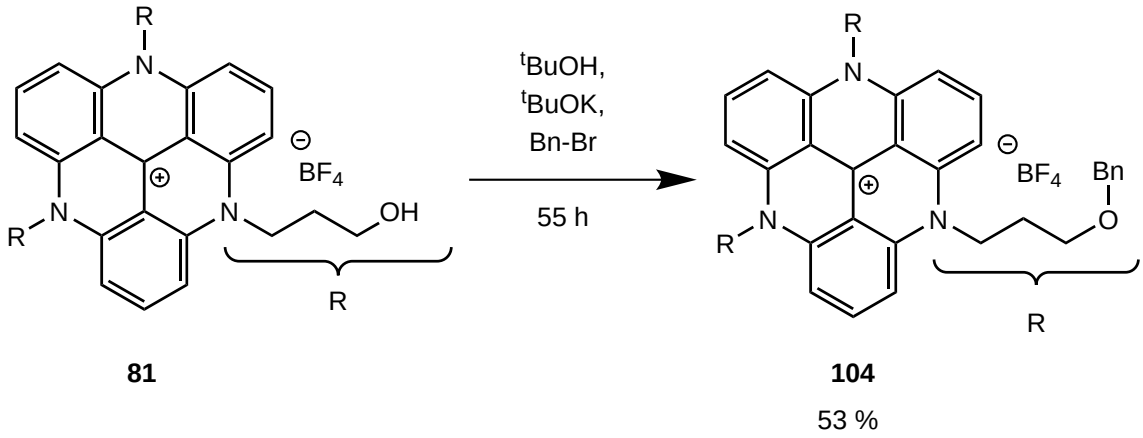


Abb. 3.93: Versuche der TMS- und DMTS-Schützung der Propanol Seitengruppen der Plattform mit Tetrafluorborat **81**.

Zur dreifachen Umsetzung der Hydroxylgruppen zum Silylether **102** wurde die Plattform **81** mit Chlortrimethylsilan unter Anwesenheit von Triethylamin umgesetzt (Abbildung 3.93). Danach konnte jedoch nur die Ausgangssubstanz **81** zurück erhalten werden. Ein Grund für die fehlende Umsetzung könnte die Instabilität des Trimethylsilans sein. Einige Moleküle mit TMS-Schutzgruppe wurden bereits bei geringen Temperaturerhöhungen entschützt. Beim Entfernen des Lösungsmittels mussten leicht erhöhte Temperaturen verwendet werden. Aus diesem Grund wurde eine deutlich stabilere Schutzgruppe verwendet, die Dimethylthexylsilyl (DMTS)-Schutzgruppe. Aufgrund der Sterik war

sie in Gegenwart der meisten Bedingungen deutlich stabiler. Die Synthese wurde analog zur Synthese der Trimethylsilylether-Plattform **102** durchgeführt.

Auch unter Verwendung von Dimethylthexylsilylchlorid konnte keine Umsetzung erfolgen. Anstelle der DMTS-geschützten Propanol-TATA-Plattform **103** wurde lediglich das Edukt **81** zurück erhalten. Anscheinend waren die Silylschutzgruppen inkompatibel mit der TATA-Plattform **81**. Dies kann entweder am ionischen Charakter der Plattform oder am Gegenion liegen. Aus diesem Grund wurde auf die Benzylschutzgruppe zurückgegriffen. Hierfür wurde Kaliumtertbutanolat als Base zum Deprotonierten des Alkohols und *tert*-Butanol als Lösungsmittel verwendet (Abbildung 3.94).[139,147]



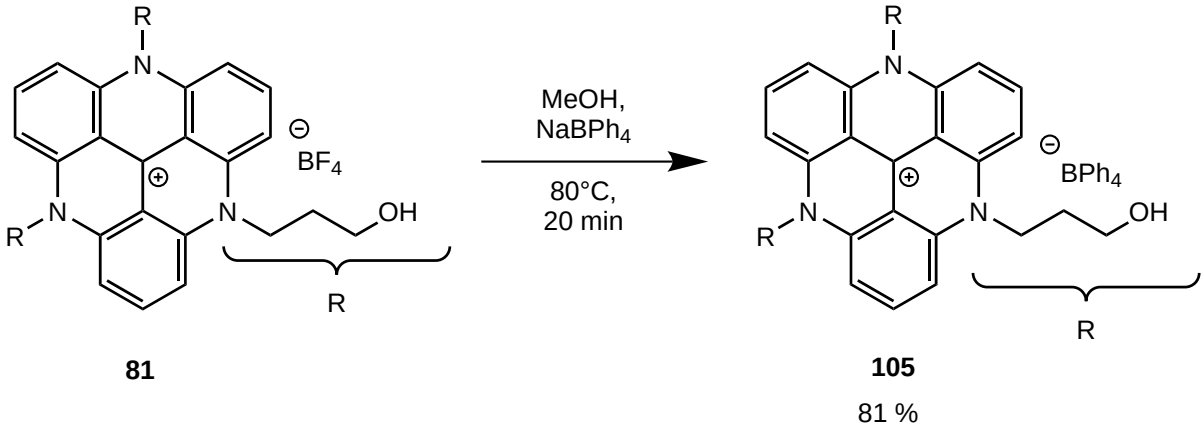
81 **104**

53 %

Abb. 3.94: Benzylschützung der Propanolseitengruppen der Plattform mit Tetrafuorboratgegenion **81**.

Durch die Umsetzung der Plattform **81** mit Benzylbromid in Anwesenheit einer Base konnte die dreifach benzylgeschützte Plattform **104** hergestellt werden. Dementsprechend waren die Alkoholreste reaktiv und die Fehlschläge der Silylschützung lagen möglicherweise an dem Gegenion, welches vier Fluoratome besaß. Fluoridionen sind ebenfalls in der Lage, Silylschutzgruppen zu spalten. Für die Entschützung der Benzylschutzgruppen mussten jedoch relativ harsche Bedingungen verwendet werden, sodass es unwahrscheinlich war, dass die spätere Funktionalität oder die Azofunktion erhalten blieb. Es wurde ein alternativer Weg bevorzugt, um eine Silylschützung zu ermöglichen. Darum lag es nahe, das Gegenion auszutauschen. Durch die Verwendung des großen Gegenions Tetraphenylborat konnte zusätzlich die Löslichkeit der Verbindung gesteigert werden.

Der Austausch des Gegenions erfolgte analog zu einer Vorschrift von LAURSEN *et al.* und ist in Abbildung 3.95 dargestellt.[148]



81 **105**

81 %

Abb. 3.95: Austausch des Gegenions von Tetrafluorborat zu Tetraphenylborat durch Umsetzung mit Natriumtetraphenylborat.

Hierfür wurde die Plattform **81** in siedendem Methanol gelöst und anschließend Natriumtetraphenylborat, ebenfalls in Methanol gelöst, hinzugegeben. Das Produkt **105** fiel als roter Feststoff aus, welcher abfiltriert und anschließend durch Umkristallisation in einer Ausbeute von 81 % und in hoher Reinheit erhalten werden konnte. Dadurch konnte auch eine Kristallstruktur aus Methanol erhalten werden, wie in Abbildung 3.96 abgebildet ist.

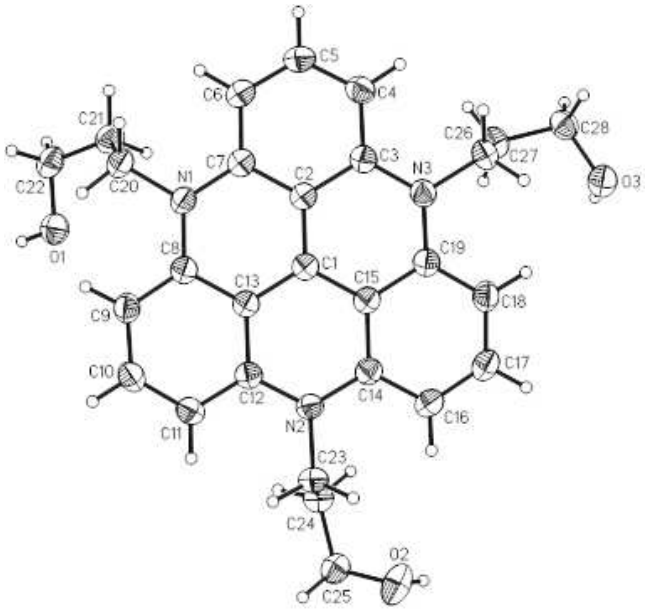


Abb. 3.96: Elementarzelle mit der Einkristallstruktur der Propanol-TATA-Plattform mit Tertraphenylborat als Gegenion. Das Borat ist in dieser Abbildung zur besseren Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt, liegt aber in örtlicher Nähe zur Plattform vor.

Die Löslichkeit der erhaltenen Plattform **105** unterschied sich zur Plattform mit Tetrafluorboratgegenion **81** enorm. Es wurden sehr gute Löslichkeiten in THF, mäßige in Diethylether, geringe in Methanol und keine in Wasser festgestellt. Dies waren beste Voraussetzungen für eine Umsetzung zur funktionalisierten Plattform. Darum sollte ebenfalls die Funktionalisierung untersucht werden und analog zur bereits beschriebenen stattfinden.

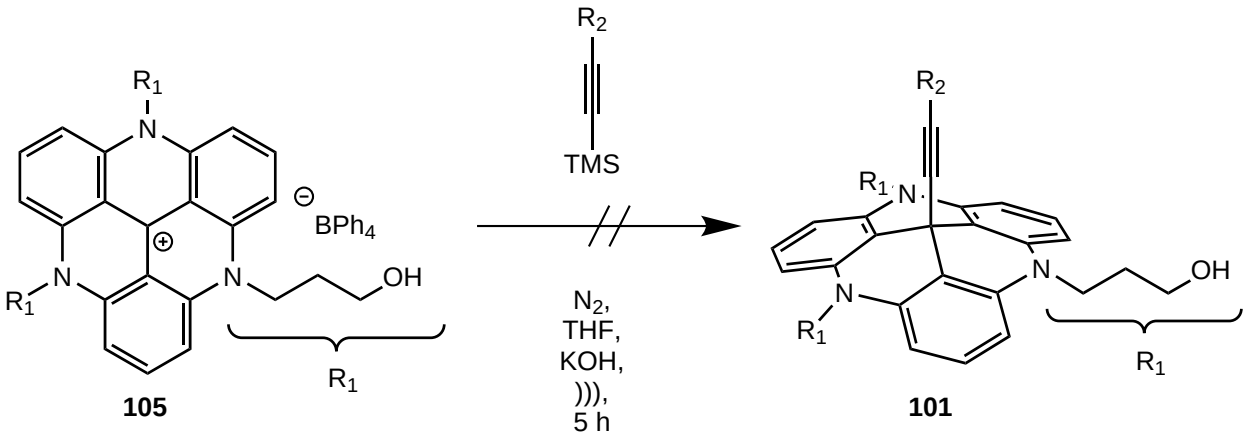


Abb. 3.97: Versuch der Funktionalisierung der zum Tetraphenylborat umgesalzenen Propanol-TATA-Plattform **105** nach KUBITSCHKE.[41]

Bei dieser in Abbildung 3.97 dargestellten Reaktion konnte die Plattform **105** sehr gut in Tetrahydrofuran gelöst zur Reaktionslösung gegeben werden und war anfangs vollständig gelöst. Erst nach etwa dreißig Minuten konnte roter Feststoff am Boden und eine orange Lösung beobachtete werden. Nach dem Aufarbeiten wurde das Lösungsmittel entfernt und alle nicht in Diethylether löslichen Bestandteile filtriert und untersucht, hierbei handelte es sich um die nicht reagierte Propanol-Plattform-BPh_4 **105**. Jedoch war mehr von dem Gegenion vorhanden als von der Plattform. Es zeigte sich, dass große Mengen der Plattform nicht reagiert hatten. Der rote Feststoff während der Reaktion war ebenfalls die Plattform, die möglicherweise an einer Hydroxylgruppe deprotoniert worden ist, somit als Zwitterion vorlag und ausfiel. Nach der vollständigen Aufarbeitung der Reaktion konnte kein erwünschtes Produkt mit einer Funktionalisierung isoliert werden.

Es wurde ein weiterer Versuch unternommen, Silylschutzgruppen einzuführen, um die Hydroxygruppen zu schützen. Hierfür wurde die DMTS-Schutzgruppe gewählt und analog zu den beschriebenen Silylschützungen mit der Propanol-TATA-Plattform **105** umgesetzt.

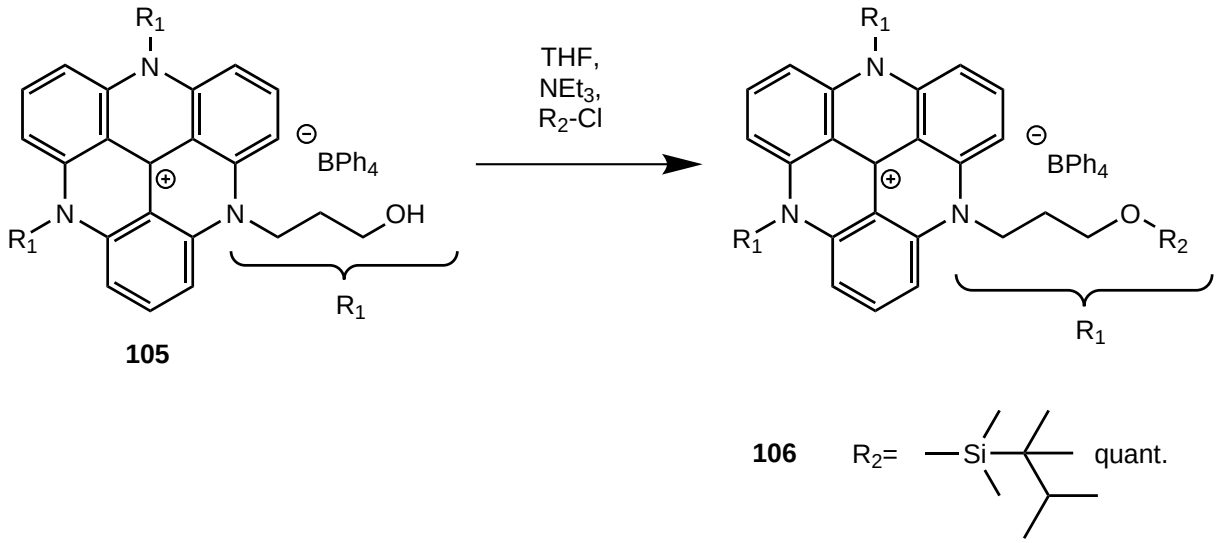


Abb. 3.98: DMTS-Schützung der Propanolseitengruppen der Plattform mit Tetraphenylborat **105**.

Die Silylschützung der Propanol-Plattform **105** mit Chlordimethylthexylsilan war erfolgreich. Bei der Synthese konnte eine quantitative Ausbeute der dreifach geschützten Plattform **106** erhalten werden. Zudem war sie ausreichend stabil gegenüber basischen Bedingungen oder Hitze.

Neben der DMTS-Schutzgruppe sollte untersucht werden, ob andere Silylschutzgruppen ebenfalls verwendet werden können. Dadurch konnte im Nachhinein die Labilität der Gruppen gesteuert werden.

Es sollten die Triethylsilyl (TES)-, Dimethylisopropylsilyl (DMIPS)-, Dimethylethylsilyl (DMES)- und TMS-Schutzgruppen untersucht werden. Die Synthesen sind analog zu der DMTS-Silylschützung durchgeführt worden.

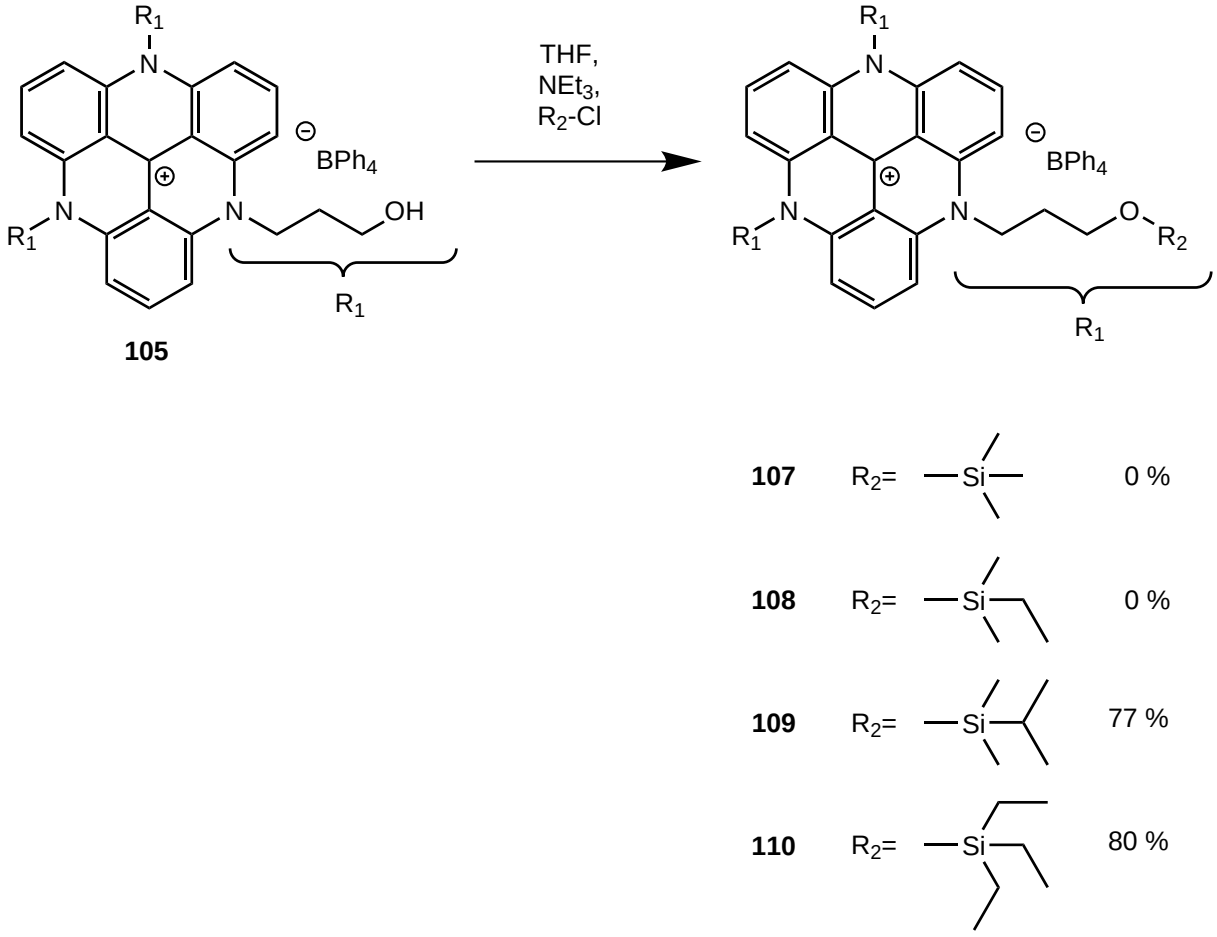


Abb. 3.99: DMES- und DMIPS- und TES-Schützungen der Propanolseitengruppen der Plattform mit Tetraphenylboratgegenion **105**.

In den in Abbildung 3.99 dargestellten Synthesen wurden verschiedene Schutzgruppen verwendet, um die Hydroxylgruppen zu schützen.

Bei der TMS- und DMES-Schutzgruppe zeigte sich keine Umsetzung, sodass nur die Ausgangssubstanz **105** zurückerhalten werden konnte. Im Falle der DMIPS-Schutzgruppe hingegen wurde die Plattform **110** im Rahmen der Bachelorarbeit von MÖLLER in 77 %iger Ausbeute erhalten.[140] Die Umsetzung mit der TES-Schutzgruppe war ebenfalls erfolgreich und lieferte eine Ausbeute von 80 % Daraus ließ sich schließen, dass die DMIPS-Schutzgruppe gerade noch stabil war und die Stabilität wahrscheinlich in Richtung DMTS-Schutzgruppe ansteigt. Das war eine sehr gute Voraussetzung, sodass bei späteren Chemisorptionen die Labilität besser eingestellt werden konnte.

Mit diesem Wissen wurde als nächster Schritt die Funktionalisierung dieser Plattform angestrebt.

Die Funktionalisierung der Plattform **106** wurde ebenfalls analog zu den vorherigen beschriebenen Funktionalisierungen durchgeführt.

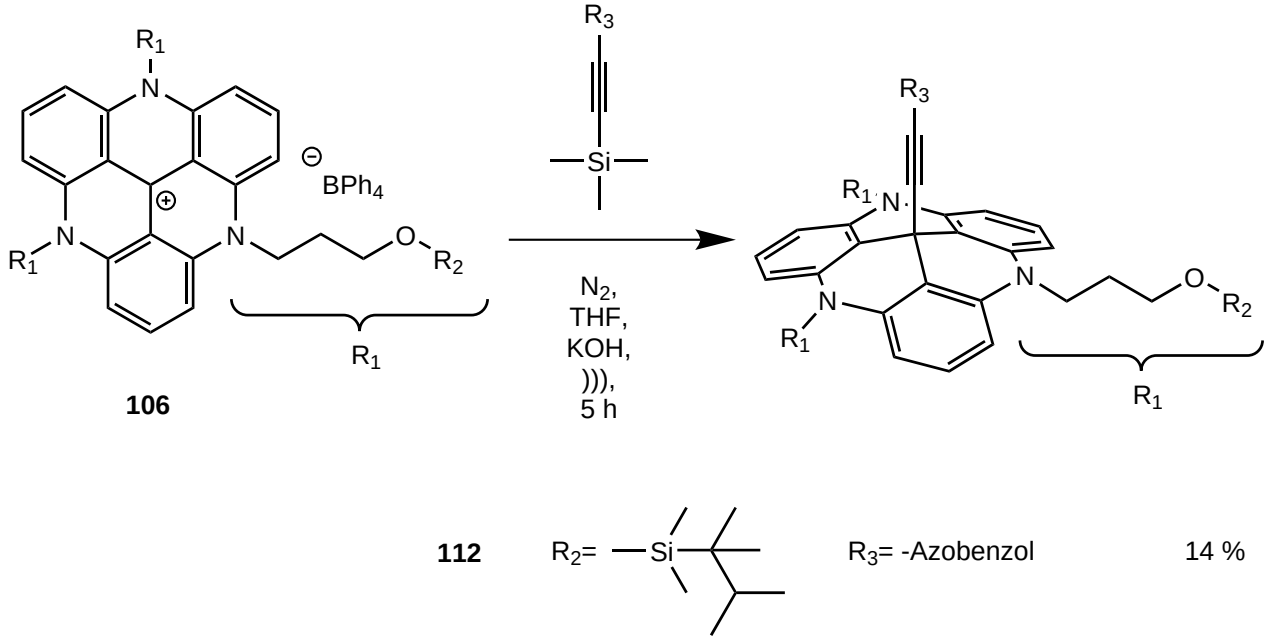


Abb. 3.100: Funktionalisierung der umgesalzenen silylgechützten Propanol-TATA **106** mit einem Azobenzol.

Im Gegensatz zur zuvor beschriebenen Funktionalisierung der Propanaol-TATA-Plattform **105** hat sich in diesem Fall nur wenig Feststoff am Boden gebildet. Zusätzlich dazu wurden weniger Rückstände bei der Extraktion des Feststoffs mit Diethylether erhalten. Auch in diesem Fall handelte es sich um die Ausgangssubstanz, die geschützte Propanol-TATA-Plattform **106**. Durch eine Untersuchung der löslichen Anteile konnte ein Gemisch aus entschütztem Azobenzol und dem gewünschten Produkt **112** identifiziert werden. Hierbei wurde ein Verhältnis von 10:1 von Azobenzol zu Produkt **112** abgeschätzt. Dieses Ergebnis war nicht optimal, da durch einfache Umkristallisation das Produkt nicht erhalten werden konnte, jedoch war die Anwesenheit des Produkts bereits sehr positiv zu vermerken. Durch wiederholte, säulenchromatographische Aufreinigungsschritte konnte letztlich das Produkt isoliert werden. Pro Säule belief sich die Ausbeute an sauberem Produkt auf nur wenige Milligramm. Nach einigen Durchführungen der Reaktion ist die Ausbeute auf 40 mg beziehungsweise 7 % optimiert worden. Die geringe Ausbeute bei der Reaktion lag wahrscheinlich an den sterisch anspruchsvollen Alkylketten. Diese konnten bis über die Plattform reichen und auf diesem Weg die 12c-Position blockieren, sodass die Reaktion mit dem Azobenzol nicht möglich war. Durch einen Überschuss an Azobenzol oder eine Verlängerung der Reaktionszeit wurde keine bessere Ausbeute erreicht. Durch die Verlängerung der Reaktionszeit traten bei der Reaktionskontrolle mittels MALDI-MS vermehrt Zersetzungsprodukte auf. Es handelte sich dabei um die kationische Plattform mit einer oder zwei abgespaltenen Schutzgruppen. Eine Verwendung von kleineren Schutzgruppen wäre ei-

ne sinnvolle Verbesserung des Systems, um die Umsetzung zu verbessern. Es konnte jedoch vorerst mit der erhaltenen Menge an funktionalisierter Plattform gearbeitet werden. Die Kristallisation des Produkts war nicht erfolgreich und es lag bei Raumtemperatur als Öl vor. Mit geringer Hitze war es sehr gut in allen aprotischen Lösungsmitteln löslich oder mischbar. Auf diesem Weg konnte aus Diethylether und Pentan im Eisfach ein gelber Feststoff erhalten werden, der sehr schnell wieder ölig wurde. Demzufolge schienen die Alkylketten die Kristallisation zu verhindern und den Schmelzpunkt deutlich zu senken.

Bei der in Abbildung 3.99 dargestellten Synthese wurde eine ebenfalls gute Ausbeute für die TES-TATA-Plattform **111** erhalten, sodass mit der erhaltenen Substanz im nächsten Schritt die Funktionalisierung angegangen werden konnte. Da bei der geschützten azobenzolfunktionalisierten Plattform **112** der aromatische Bereich des ^{1}H-NMR-Spektrums sehr stark überlagerte, wurden in diesem Fall das *para*-Fluorazobenzol **85** und das *para*-Methoxyazobenzol **86** verwendet. Die Methoxy-Gruppe sorgte für ein weiteres, gut isoliertes Signal zwischen aliphatischem und aromatischem Bereich und vier gut identifizierbare Dubletts im aromatischen Bereich für das Azobenzol. Das Fluorderivat **85** lieferte neben den Signalen im ^{1}H-NMR- ein zusätzliches Signal im ^{19}F-NMR-Spektrum.

Die TES-geschützte Plattform **111** sollte ebenfalls funktionalisiert werden. Hierfür wurden das *para*-Fluor-Azobenzol **85** und das *para*-Methoxy-Azobenzol **86** ausgewählt. Diese Reaktion erfolgte analog zu den bereits beschriebenen Funktionalisierungen.

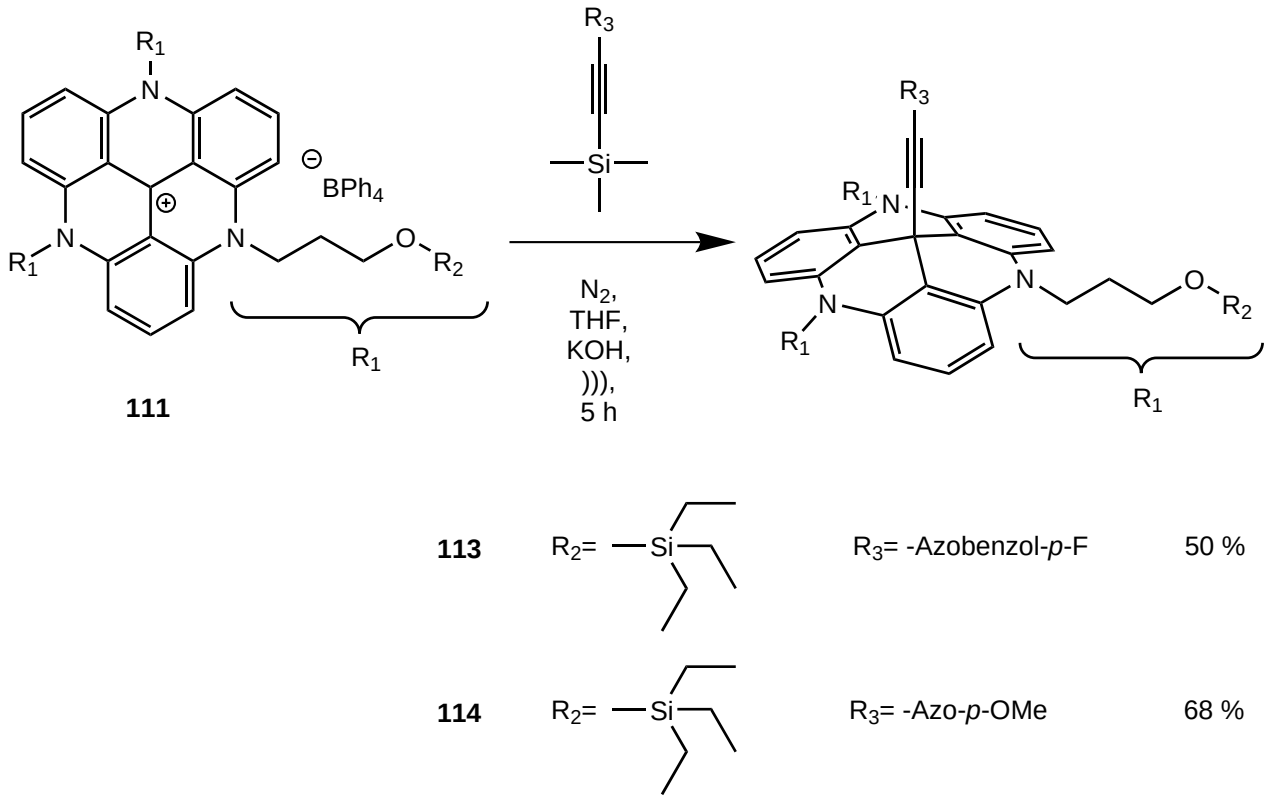


Abb. 3.101: Funktionalisierung der TES-TATA-Plattform **111** mit dem Fluorazobenzol **85** und dem Methoxy-Azobenzol **86**.

Beide in Abbildung 3.101 gezeigten Reaktionen verliefen mit guten Ausbeuten von 50 % und 68 %. Das sind deutliche Verbesserungen zu den vorherigen Synthesen. Es lag nahe, dass die sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe die Funktionalisierung der DMTS-Plattform **106** behinderten. Im Gegensatz dazu scheint die TES-Schutzgruppe ausreichend klein zu sein. Bei der Synthese der Methoxyazobenzol-Plattform **114** wurde neben der angegebenen ebenfalls die Synthese mit Hitze anstelle von Ultraschall erprobt. Es zeigte sich jedoch ein schlechteres Ergebnis. Die Ausbeute war etwas geringer und die Umsetzung dauerte länger, was eher zu Nebenprodukten führte. Aus diesen Gründen ist die Synthese mittels Ultraschall zu bevorzugen. Zudem konnten beide Substanzen als Feststoff erhalten werden, was für einen höheren Schmelzpunkt sprach und somit die Handhabung verbesserte.

Im Folgenden sollte die DMIPS-geschützte Plattform mit dem Azobenzolstammsystem und dem Käfig-Azobenzol **87** funktionalisiert werden. Diese Funktionalisierung verlief analog zu den bereits beschriebenen.

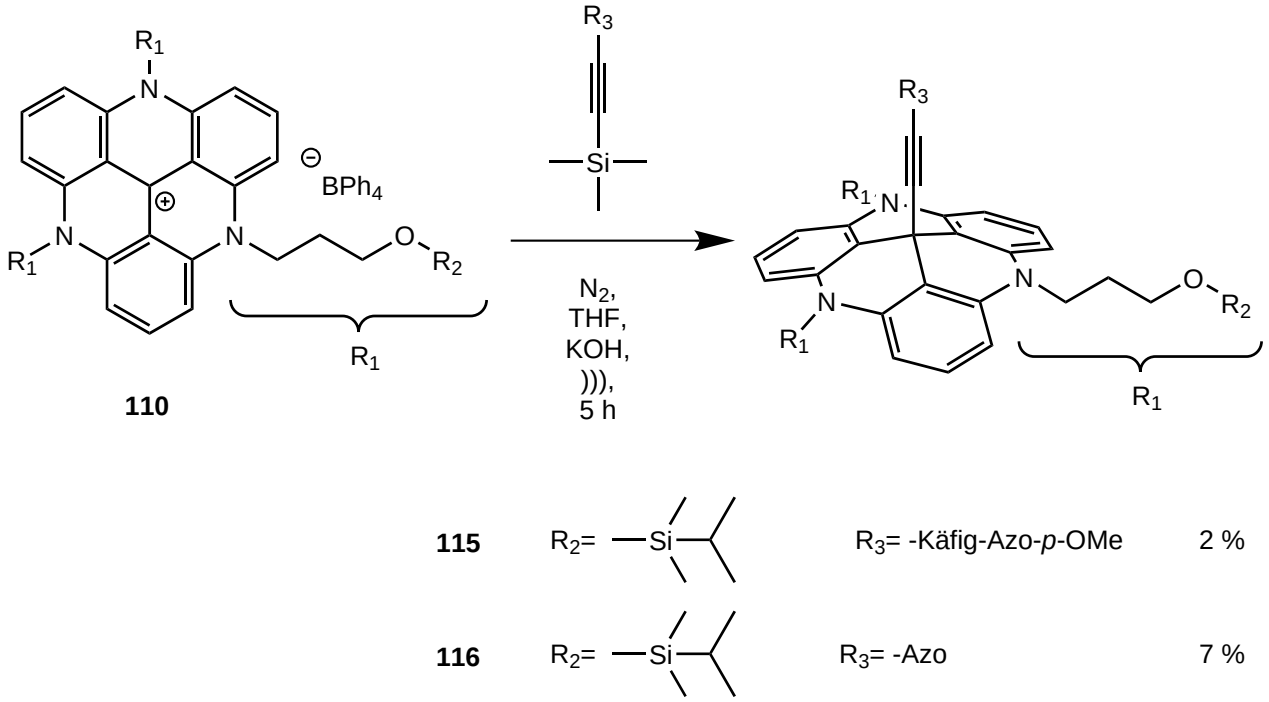


Abb. 3.102: Funktionalisierung der DMIPS-TATA-BPh_4-Plattform **110** mit dem Käfigazobenzol **87** und dem Azobenzolstammsystem. Dadurch entstanden die funktionalisierten TATA-Plattformen **115** und **116**.

Die Synthese der azobenzolkäfigfunktionalisierten Plattformen **115** und **116** konnte erfolgreich durchgeführt werden und es konnten 2 % und 7 % Ausbeute erreicht werden, was vermutlich an der labilen Schutzgruppe lag. Diese geringen Ausbeuten waren nicht zufriedenstellend, jedoch reichte die Menge für erste Versuche aus. Zudem konnten bei der isolierten Verbindung nach wenigen Tagen bereits Zersetzungen festgestellt werden, die durch eine rötliche Farbe und eine weiteren Variante mittels Dünnschichtchromatographie identifiziert werden konnte. Die Synthese wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von MÖLLER durchgeführt.[140]

Das Käfigazobenzol **87** sollte ebenfalls mit der TES-TATA **111** umgesetzt werden. Die Synthese verlief analog zu den bereits beschrieben Synthesen.

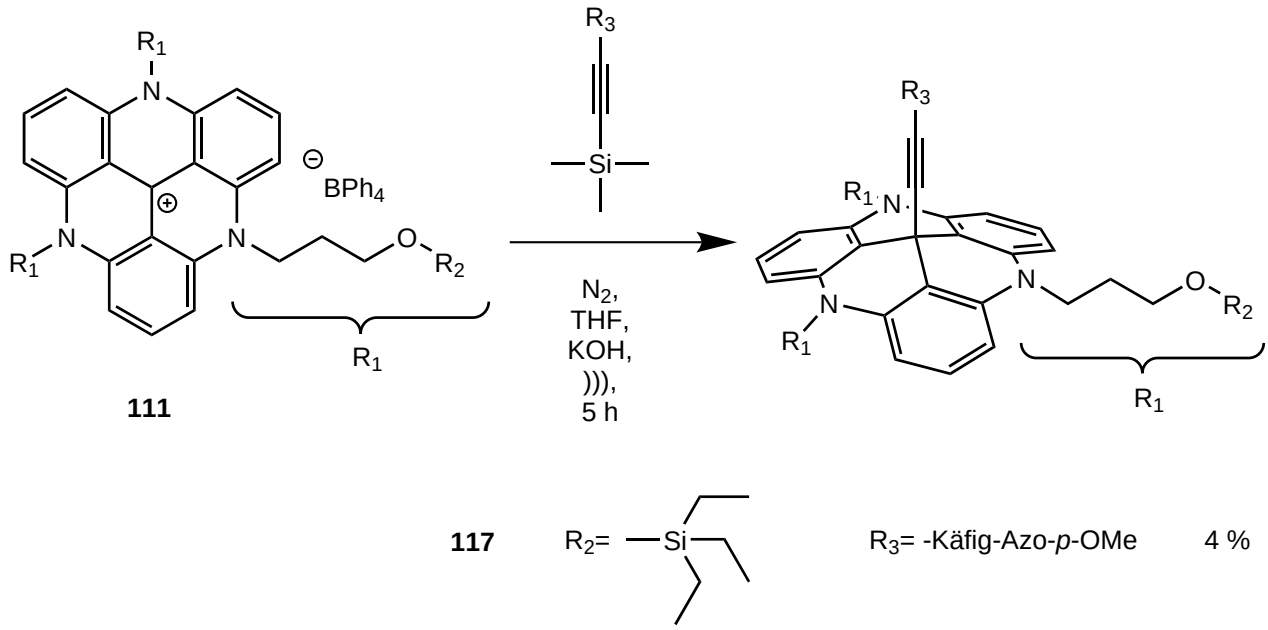


Abb. 3.103: Synthese der käfigazobenzolfunktionalisierten TES-TATA-Plattform **117** ausgehend von dem Käfigazobenzol **87** und der TES-O-pr-TATA-BPh_4-Plattform **111**.

Die Synthese war erfolgreich. Es konnte jedoch ebenfalls nur eine 4 %ige Ausbeute erhalten werden. Die Stabilität der Verbindung zeigte sich als größer als die der DMIPS-geschützten TATA-Plattform **115**. Sie war über Tage stabil, bekam dann jedoch einen leichten Rotschimmer, der auf die kationische Plattform als Zersetzungsprodukt zurückzuführen war. Es waren jedoch einige Physisorptionen und Chemisorptionen der Plattform **117** möglich.

3.5.11 Physisorption funktionalisierter Plattformen mit dem Ziel der Chemisorption

Mit den funktionalisierten Plattformen wurden analog zur kationischen Plattform **81** Physisorptions- und Chemisorptionsexperimente durchgeführt. Der Einfachheit halber wird hier im Weiteren ausschließlich auf die Ergebnisse des Methoxyderivats **114** eingegangen. Diese Verbindung wurde in guten Ausbeuten erhalten, war als Feststoff gut zu handhaben und über den kompletten untersuchten Zeitraum stabil. Für das Fluorderivat **113** trafen diese Eigenschaften ebenfalls zu und auch die Ergebnisse unterschieden sich in der Regel nicht von der *para*-Methoxy-TES-TATA-Plattform **114**. Die Azobenzol-DMTS-TATA-Plattform **112** wurde aufgrund der sehr geringen Ausbeute nicht für eigene Experimente verwendet, sondern direkt an KREKIEHN gegeben.[143] So konnten Physi- und Chemisorptionen im physikalischen Institut analog zu den ersten Chemisorptionen der kationischen

Plattformen durchgeführt werden. Die anderen beiden käfigazobenzolfunktionalisierten Plattformen **115** und **117** konnten auf einem aufwändigen Syntheseweg in schlechten Ausbeuten erhalten werden, sodass sie sich nicht für die ersten Versuche eigneten.

Die Physisorptionen der *para*-Methoxy-Azobenzol-TES-TATA-Plattform **114** verliefen problemlos, ähnlich der kationischen Plattform **81**. Für die Präparation auf Oberflächen wurde statt Ethanol, welches oftmals aufgrund der protischen Eigenschaften für eine Zersetzung von funktionalisierten Plattformen gesorgt hat, absolutes Tetrahydrofuran verwendet. Nach der Präparation konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie eine erfolgreiche Physisorption ohne Zersetzung nachgewiesen werden.

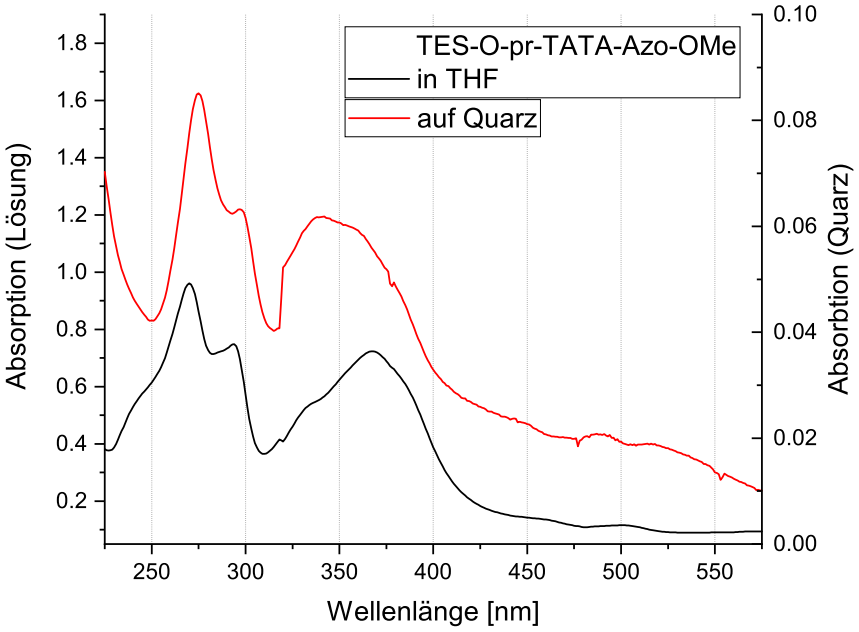


Abb. 3.104: UV/Vis-Spektrum der TES-pr-TATA-Azo-OMe-Plattform **114** in THF verglichen mit einer Multilage auf Quarz.

Anhand von UV/Vis-Messungen in Acetonitril konnte neben der TATA-Bande eine weitere Bande bei 340 nm erhalten werden. Dies ist die $\pi\pi^{\star}$-Bande des Azobenzols und entspricht dem *trans*-Isomer. Sie überlappte leicht mit der TATA-Bande, was deren Auswertung etwas erschwerte. Zudem war die Extinktion der TATA-Bande niedriger als in kationischer Form. Aus diesen Gründen war die Auswertung der Banden, wie es bei dem Kation geschah, hier schwieriger. Der Bereich der Kationen-Bande war jedoch separiert und konnte gut ausgewertet werden. Dies erschwerte die genaue quantitative Auswertung, ermöglichte jedoch eine qualitative Auswertung.

Das Spülen der Oberfläche mit Tetrahydrofuran oder Ethanol lieferte analog zur Physisorption des Kations das erwartete Verringern des Molekülsignals. Es waren nur wenige Spülzyklen notwendig, um die physisorbierten Lagen vollständig zu entfernen, sodass keine Plattform mehr detektiert werden konnte.

Im Falle dieser funktionalisierten Plattform **114** auf der Oberfläche war die Kation-Bande nicht nachweisbar, weshalb von einer Physisorption ohne Zersetzung ausgegangen werden konnte. Auch nach dem Spülen war keine Kation-Bande vorhanden. Das deutet darauf hin, dass die Zersetzung der Plattform auf der Oberfläche ausgeblieben ist, die zur Ablagerung der kationischen Plattform geführt hätte.

Dieses Ergebnis ließ den Schluss zu, dass es möglich war, die funktionalisierte Propanol-TATA-Plattform **81** intakt auf Quarz zu präparieren. Anhand dieser Präparationen konnten Schaltungen des Azobenzols auf der Oberfläche mittels UV-/Vis-Spektroskopie beobachtete werden. Sie waren aber aufgrund des geringen Signals und des Untergrundes nicht zu Quantifizieren. Diese Ergebnisse waren jedoch nicht aussagekräftig, da es sich wahrscheinlich um Multilagen handelte und nicht bekannt war, welche Orientierung die Moleküle zur Oberfläche hatten. Der anschließende Schritt stellte den letzten und wichtigsten dar, in dem die Plattform auf der Oberfläche chemisorbiert werden sollte.

3.5.12 Chemisorption funktionalisierter Plattformen

Um eine Chemisorption des Moleküls **114** durchzuführen, musste vorerst eine geeignete Methode gefunden werden. Die Variante bei 200 °C war vermutlich zu harsch, die Mikrowelle stellte aufgrund der relativ kurzen Einwirkzeit eine mögliche Alternative dar. Die Umsetzung mit gasförmigem Trifluorboretherat bot ebenfalls eine sehr gute Möglichkeit. Hierbei bestand die Hoffnung, dass das gasförmige Fluorderivat in der Lage war, katalytisch die Silylschutzgruppen abzuspalten. Dadurch sollte eine *in situ* Reaktion mit der Oberfläche stattfinden, wodurch die kovalenten Bindungen ausgebildet werden sollten. Im Folgenden sollten die Methoden erprobt werden.

Chemisorption mittels Hitze

Nach der Chemisorption durch Erhitzen auf 200 °C konnte eine klare Änderung im UV/Vis-Spektrum identifiziert werden (Abbildung 3.105). Diese wurde ebenfalls auch optisch mit dem Auge sichtbar. Hier war an der Stelle der blassgelben Farbe ein Rotstich wahrnehmbar gewesen. Die Bande des Azobenzols hatte sich wenig geändert, jedoch war die TATA-Bande stark angestiegen und die Kation-

Bande war nun ebenfalls detektierbar. Nachdem das Substrat mehrere Zyklen mit Tetrahydrofuran gespült wurde, war die Azo-Bande sowie nach dem Spülen mit Ethanol ebenfalls große Teile der TATA- und Kationen-Bande verschwunden. Es blieb ein kleiner Rest, der für eine sehr geringe Submonolage des Kations sprach.[143] Daraus kann geschlossen werden, dass das Erhitzen des Moleküls **114** nicht zur erwünschten Chemisorption geführt hat. Nach dem Spülen sind vor allem kationische Anteile zurückgeblieben die analog zu den erfolgreichen Chemisorptionen der TATA **81** an die Oberfläche gebunden werden konnte. Der geringe Anteil an chemisorbiertem Kationen lässt aber auch darauf schließen, dass die Zersetzung von **114** zum Kation nicht sehr schnell verlaufen ist, weshalb andere Bedingungen sich als erfolgversprechend herausstellen könnten.

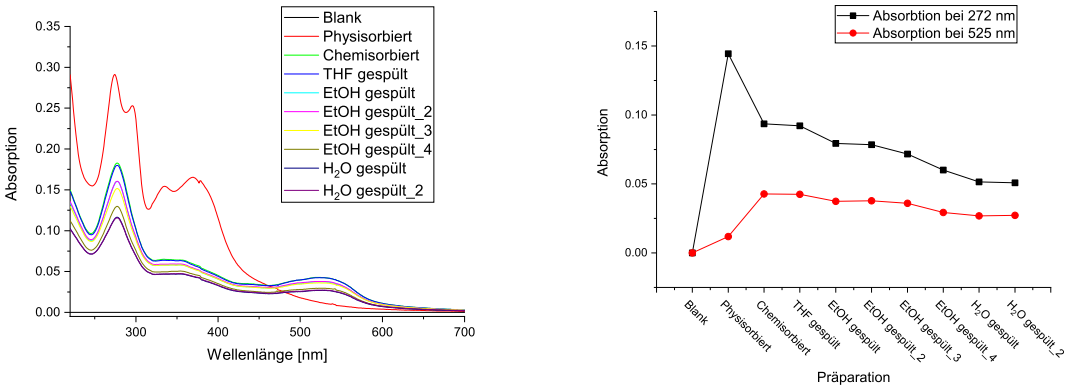


Abb. 3.105: Chemisorption der Methoxy-Azobenzol-TES-TATA-Plattform mittels Hitze auf Quarz. Links sind die UV/Vis-Spektren zu sehen und rechts die jeweiligen korrigierten Absorptionen bei 525 und 272 nm. Der Verlauf der Physisorption gibt die Absorption als Multilage präparierten Substrate an. Der Verlauf der Chemisorption gibt die Absorption direkt nach der Chemisorption bei 200 °C an. Alle weiteren Verläufe sind nach den entsprechenden Spülzyklen mit den angegebenen Lösungsmitteln gemessen.

Chemisorption mittels Trifluorboretherat

Eine weitere Möglichkeit der Chemisorption war die Präparation mit Trifluorboretherat. Hierbei zeigte sich jedoch nach der Behandlung eine leichte Braunfärbung und nach dem Spülen konnte keine Substanz auf den Substraten nachgewiesen werden (Abbildung 3.106).

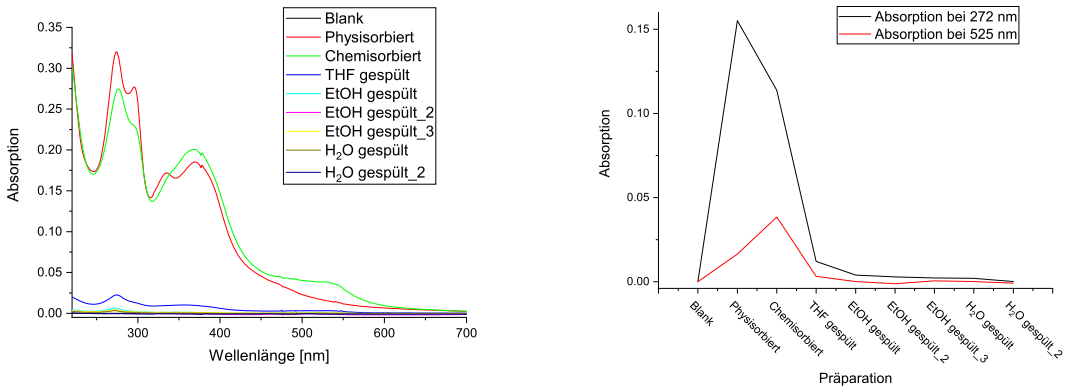


Abb. 3.106: Chemisorption der Methoxy-Azobenzol-TES-TATA-Plattform mittels Bortrifluorid-Diethyletherat auf Quarz. Links sind die UV/Vis-Spektren zu sehen und rechts die jeweiligen korrigierten Absorptionen bei 525 und 272 nm.

Das hieß, auf diesem Weg war es nicht möglich, eine erfolgreiche Chemisorption zu erhalten. Entweder sind die Alkylreste nicht entschützt worden, oder sie haben anschließend nicht mit der Oberfläche reagiert. Bei den Substraten wurde möglichst darauf geachtet, diese in absolut trockenem Zustand mit dem Trifluorboretherat in Kontakt zu bringen.

Im Falle der Käfigazobenzole **87** und **117** wurde ebenfalls die Umsetzung mittels Trifluorboretherat untersucht. Es war ebenfalls nicht möglich, die Plattform durch diese Methode kovalent zu binden, doch das Reagenz war in der Lage, den Käfig anzugreifen und ihn zu öffnen. Als Resultat wurde anscheinend das Azobenzol über die Reste des Käfigs kovalent an die Oberfläche gebunden. So konnte nach einigen Spülvorgängen keine Plattform mittels UV/Vis-Spektren nachgewiesen werden, jedoch zurückbleibendes Azobenzol.

Da die Trifuorboretherat-Methode nicht zur Chemisorption der Plattform geführt hat und der funktionelle Aufbau scheinbar davon angegriffen werden konnte, wurde diese Methode ebenfalls verworfen.

Chemisorption mittels Mikrowellenstrahlung

Im Weiteren sollten Experimente in der Mikrowelle durchgeführt werden. Hierfür wurden die Substrate in eine Lösung der Plattform **114** in Methyltetrahydrofuran eingelegt und für 10 min bei 300 W Leistung bestahlt. Nach der Präparation und dem anschließenden Spülen konnte die Chemisorption jedoch weder bei der funktionalisierten TATA-Plattform **114** noch dem kationischen Zersetzungs-

produkts festgestellt werden. Es wurde höher siedendes *N*-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel verwendet, wodurch die Lösung bis auf 200 °C erhitzt werden konnte. Hierbei konnte jedoch neben einer Zersetzung und geringen Ablagerung der funktionalisierten Plattform auf dem Substrat keine Chemisorption festgestellt werden (Abbildung 3.107). Aufgrund dieser Ergebnisse und der ebenfalls schlechten Chemisorption der kationischen Plattform **81** wurde die Chemisorption mittels Mikrowelle verworfen.

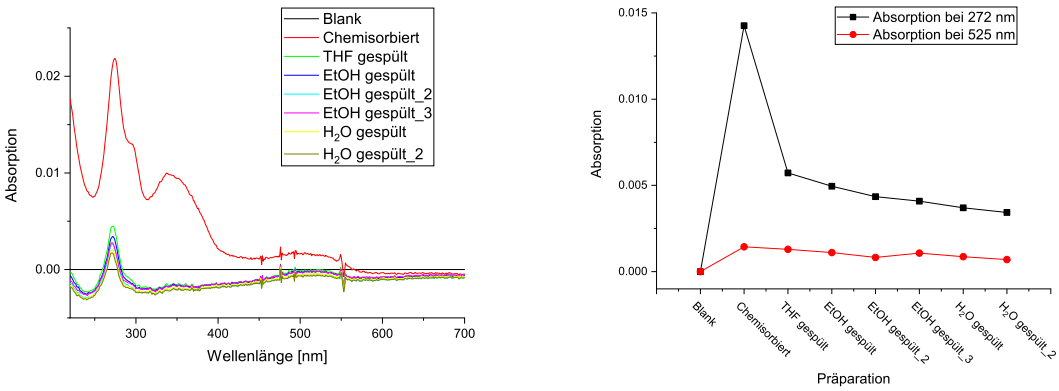


Abb. 3.107: Chemisorption der Methoxy-Azobenzol-TES-TATA-Plattform mittels Mikrowellenstrahlung auf Quarz. Links sind die UV/Vis-Spektren zu sehen und rechts die jeweiligen korrigierten Absorptionen bei 525 und 272 nm.

Chemisorption mittels Hitze bei optimierten Bedingungen

Daher galt es, die Chemisorption in der Hitze zu optimieren. Da bereits kleinste Zersetzungen der Plattform dazu führten, dass sich die kationischen, schlecht löslichen Plattformen an der Oberfläche absetzten, musste sehr darauf geachtet werden, die Chemisorption der Plattform durchzuführen, ohne dass die Funktionalität verloren ging.

Eine Maßnahme zur Optimierung war die Durchführung im Vakuum. Das könnte dazu führen, dass leicht flüchtige Bestandteile schnell abtransportiert werden. Somit wäre die Reaktion schneller und zusätzlich bei geringeren Temperaturen durchführbar. Bei diesen Chemisorptionen könnten die Reaktionsprodukte unter den gegebenen Bedingungen flüchtig sein. Weiterhin könnte die Entfernung von entstandenem oder bereits auf der Oberfläche vorhandenem Wasser einfacher erfolgen.

Um die Zersetzung genauer zu untersuchen, wurde ein Temperaturprogramm durchgeführt und regelmäßig auf entstandenes Kation geachtet (Abbildung 3.108). Benutzt wurde die *para*-Fluorazobenzol-TES-TATA-Plattform **113**. Optimal wäre eine Chemisorption, die unterhalb der Zersetzungstempe-

ratur stattfindet. Die Zersetzungstemperatur kann mittels optischer Spektroskopie durch eine Verfärbung der Substanz detektiert werden, die im Falle von Multilagen bereits mit dem Auge beobachtet werden konnte. Durch die Detektion mittels UV/Vis-Messung konnten sehr sensitive und quantitative Aussagen getroffen werden. Die Messung fand jeweils nach einer Stunde bei der entsprechenden Temperatur statt. Hierbei wurde bereits ab einer Temperatur von 55 °C eine anfängliche Zersetzung beobachtet. Der genaue Verlauf ist in Abbildung 3.108 dargestellt. Zur besseren Identifikation wurden das Spektrum der physisorbierten Multilage von den anderen abgezogen. Hierbei war die Zersetzung über das Anwachsen der Kationen-Bande identifizierbar.

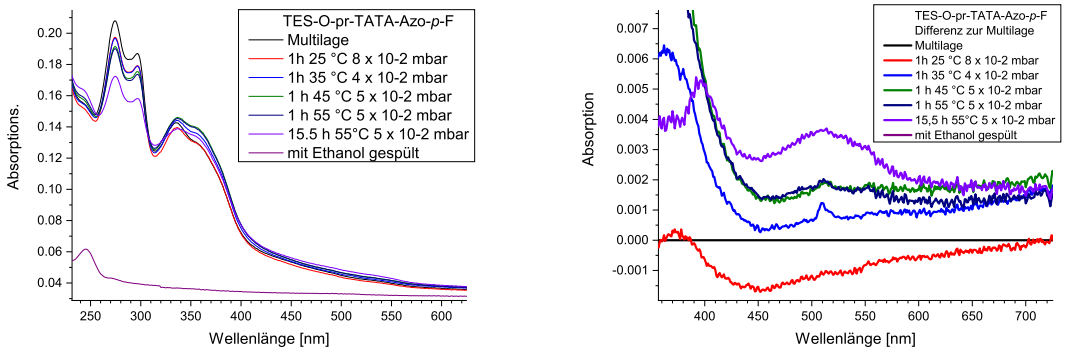


Abb. 3.108: UV/Vis-Spektren der Chemisorptionsversuche bei verschiedenen Bedingungen. Links sind die Spektren eines Substrats bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Rechts ist die Differenz der Spektren im Vergleich zum Ausgangssubstrat vor der Chemisorption aufgetragen mit Zoom auf die Kation-Bande.

Wegen der recht niedrigen Zersetzungstemperatur wurden weitere Untersuchungen zur zeitlichen Stabilität durchgeführt. Die Substrate wurden bei 67 °C und 5 mbar geheizt und in regelmäßigen Abständen vermessen. Die dazugehörigen UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 3.109 dargestellt. Es konnte bereits nach 2 h eine Zersetzung anhand der steigenden Kationen-Bande nachgewiesen werden.

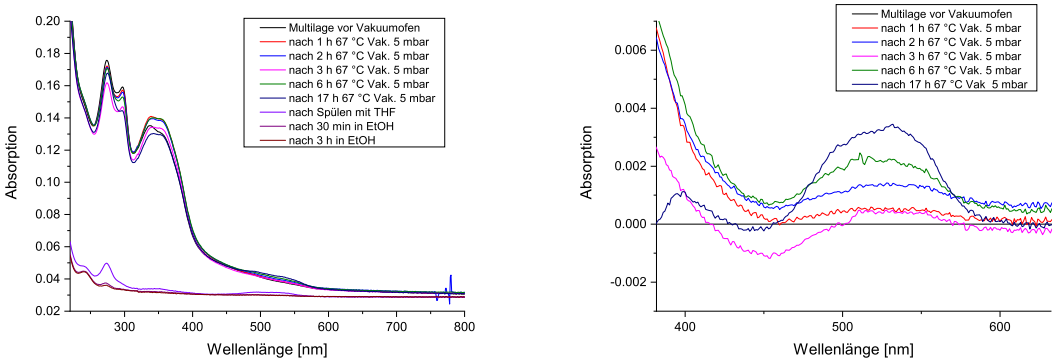


Abb. 3.109: UV/Vis-Spektren der Chemisorptionsversuche bei verschiedenen Bedingungen. Links ist das Spektrum eines Substrats bei 67 °C nach unterschiedlich langer Dauer aufgetragen. Rechts ist die Differenz der Spektren im Vergleich zum Ausgangssubstrat vor der Chemisorption aufgetragen mit Zoom auf die Kation-Bande.

Aus diesen Ergebnissen konnte die maximale Temperatur erhalten werden, die während der Chemisorption erreicht werden darf. Da die Zersetzung bereits bei geringen Temperaturen geschah, wurde zudem untersucht, ab welchen Temperaturen die Chemisorption stattfand. Die kationische Plattform **111** wurde hierfür ebenfalls geheizt und anschließend intensiv gespült. Bei einer Temperatur von 67 °C bei einer Behandlungszeit von 2 h wurden jedoch nur geringe Rückstände erhalten.

Nach 15 h bei 67 °C im Vakuum fand eine Chemisorption statt, die eine vergleichbare Oberflächendichte aufwies wie die bei 150 °C präparierten Substrate und nach weniger als 10 h noch nicht vorhanden war. Das zeigte, dass nicht unbedingt 100 °C notwendig waren. Jedoch sprach das Ergebnis dafür, dass erst die Zersetzung der funktionalisierten Plattform **113** zum Kation stattfindet, bevor die Plattform **111** kovalente Bindungen zur Oberfläche ausbildet und eine chemisorbierte Monolage erhalten wird. Um jedoch reproduzierbar gute Monolagen zu präparieren, wurden Temperaturen von über 100 °C benötigt.

Trotz dieser Diskrepanz zwischen der Zersetzungs- und der Chemisorptionsbedingung wurde eine Chemisorption der funktionalisierten Plattformen mit diesen optimierten Bedingungen untersucht. Hierfür wurde eine verkürzte Zeit gewählt, bei der von einer stark verringerten Belegung auszugehen war.

Die präparierten Substrate wurden nach der Chemisorption und vor dem Spülen direkt an KREKIEHN geliefert, da bei einem Erfolg die geringen Monolagen dort genauer untersucht werden sollten. Nach einigen Präparationen konnte ein Substrat erfolgreich ohne Anzeichen der Zersetzung präpariert und

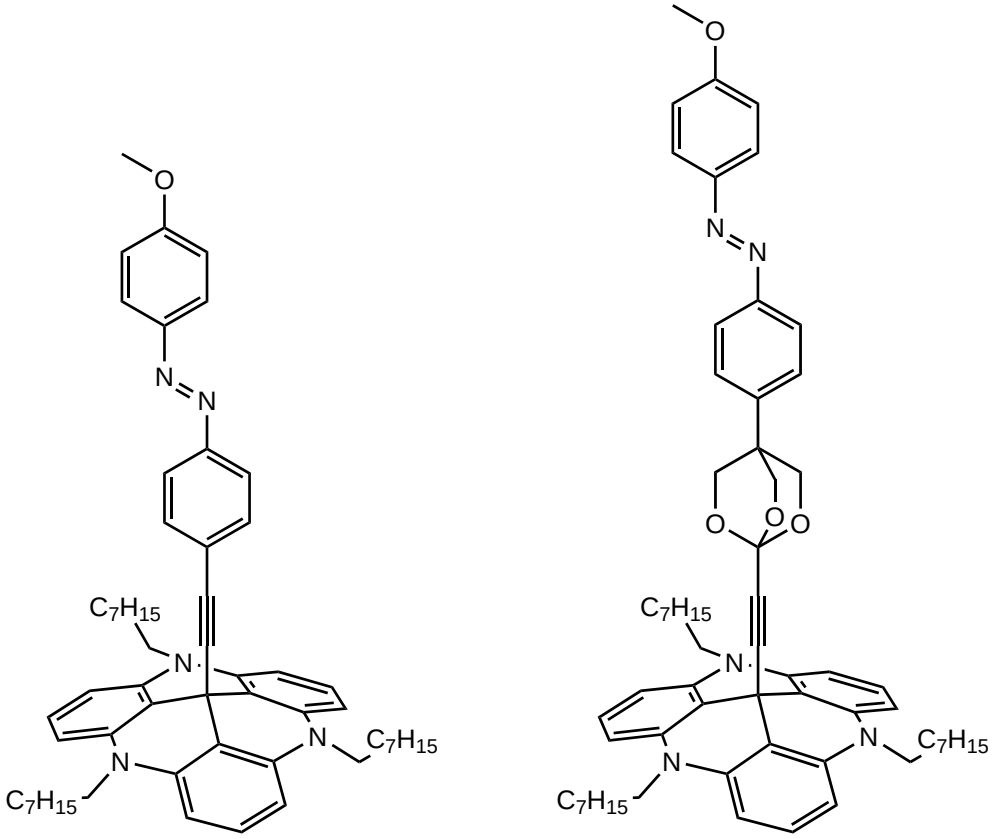
die funktionalisierte Plattform nicht mehr abgespült werden. Hierbei handelte es sich jedoch um ein einmaliges und nicht reproduzierbares Substrat mit einer sehr geringen Oberflächendichte.

Es wurden einige Versuche der Reproduktion der Ergebnisse unternommen, die sich jedoch alle als nicht erfolgreich herausstellten. Dieses war nicht das angestrebte Ergebnis, da zwar gezeigt werden konnte, dass intakte Moleküle auf der Oberfläche präpariert wurden, aber weitere Experimente daran nicht durchgeführt werden konnten, um beispielsweise die Ausrichtung genauer zu untersuchen, da die Belegungsdichte deutlich zu gering ausfiel. Es bestand zudem die Möglichkeit, dass es sich bei den Molekülen um Reste in Kratzern und an Kanten gehandelt hat. Genaueres konnte nicht aus den erhaltenen Messungen erhalten werden. Demnach war es möglich, mit der veränderten Chemisorptionsmethode eine potentiell kovalente Bindung auszubilden. Die Reproduzierbarkeit war jedoch sehr gering, ebenso die erhaltene Oberflächendichte.

Chemisorption von optimierten Plattformmolekülen mittels Hitze

Aufgrund der vielen Fehlschläge und der schlecht reproduzierbaren positiven Probe wurde im Folgenden das Problem aus chemischer Sicht betrachtet. Um die Chemisorptionstemperatur zu senken, musste die Labilität der gewählten Schutzgruppen erhöht werden und um die maximal erreichbare Temperatur ohne Zersetzung zu erhöhen, musste die Stabilität der Funktionalität erhöht werden.

Durch die Verwendung einer anderen Silylschutzgruppe könnte die Labilität der Schutzgruppe erhöht werden. Die Stabilität der funktionellen Gruppe zu erhöhen war hingegen schwieriger. Es war bekannt, dass die Plattformen mit unterschiedlichen Funktionalitäten unterschiedliche Zersetzungspunkte aufwiesen. Beispielsweise wurden die Zersetzungstemperaturen zweier funktionalisierten Plattformen miteinander verglichen. Es handelte sich um die in Abbildung 3.110 dargestellte *para*-Methoxy-Azobenzol auf Octyl-TATA-Plattform **118** und um die *para*-Methoxy-Azobenzol mit Käfigspacer auf Octyl-TATA-Plattform **119**.



118 **119**

Abb. 3.110: Vergleich zweier Octyl-TATA-Plattformen mit verschiedenen funktionellen Gruppen: zum einen ein Azobenzol **118** und zum anderen ein Azobenzol mit Käfig **119**. Das Erste besaß eine Zersetzungstemperatur von 117 °C und das Zweite von 136 °C.

Dies ergab, dass der mittels Schmelzpunktmessgerät bestimmte Zersetzungspunkt der Plattform mit Käfigspacer ca. 20 °C höher lag. Dieses Ergebnis bot gute Aussichten auf eine erfolgreiche Chemisorption vergleichbarer Moleküle. Daher sollte für die folgenden Synthesen das Käfigazobenzol **87** als funktionelle Gruppe verwendet werden.

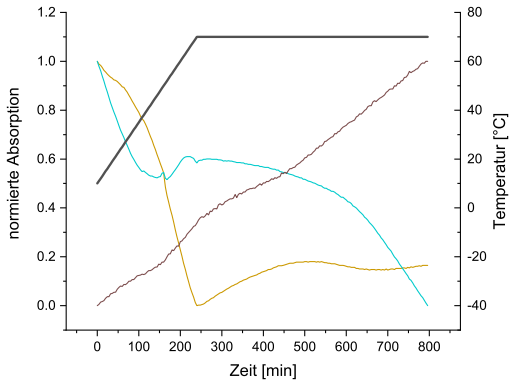
Weiterhin galt es, die Silylschützungen labiler zu wählen. Dafür kam die DMIPS-Schutzgruppe in Frage. Die *para*-Methoxy-Azobenzol-DMIPS-TATA-Plattform **115** entsprach diesen Vorgaben.

Die Physisorption verlief wie erwartet gut, aber die Chemisorption im Vakuum war nicht erfolgreich. Hier zeigte sich bereits bei niedrigen Temperaturen eine Zersetzung unter Bildung des Kations. Um weitere Tests durchführen zu können, bedurfte es größere Substanzmengen. Die Synthese verlief jedoch mit schlechten Ausbeuten. Zudem zeigte sich, dass sich die Schutzgruppen in Lösung teils bereits bei Raumtemperatur abspalteten. Dieser Prozess konnte mittels NMR und MALDI-MS nach-

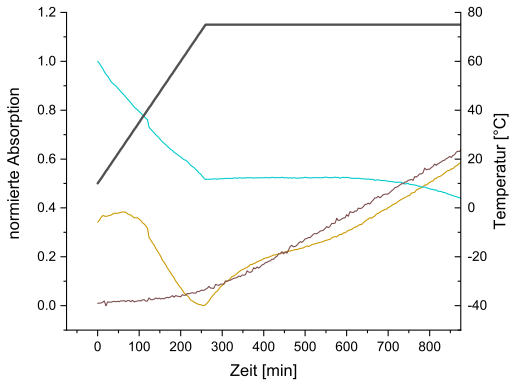
verfolgt werden. Das war die gewünschte Eigenschaft, jedoch spaltete sich die Funktionalisierung im gleichen Zug ebenfalls ab. Wahrscheinlich reichte das Abspalten einer Schutzgruppe, sodass sich ebenfalls die Funktion löste. Das könnte an der freiwerdenden Hydroxyl- oder Hydroxylatgruppe liegen. Genauere Hinweise auf den Grund der Labilität konnten nicht erhalten werden. Da das Molekül bereits nach Tagen Zersetzungserscheinungen aufwies und es in ungenügenden Ausbeuten erhalten wurde, waren keine weiteren Experimente auf Quarzoberflächen durchführbar.

Um genaueres zur Zersetzung in Erfahrung zu bringen und eine Einschätzung der Stabilität verschiedener funktioneller Gruppen zu treffen, wurden verschiedene Plattformmoleküle in temperaturabhängigen Messungen genauer untersucht. Hierfür wurden regelmäßig UV/Vis-Spektren einer temperierten Lösung gemessen. Die Temperatur wurde dabei alle vier Minuten um 1 °C erhöht bis auf 75 °C. Es wurden die Azobenzol-DMIPS-TATA-Plattform **116**, die Methoxy-Käfigazobenzol-Octyl-TATA-Plattform **119** und die Methoxy-Azobenzol-TES-TATA-Plattform **117** hierfür verwendet. Es wurde untersucht, ob Unterschiede bei den Zersetzungstemperaturen vorhanden waren. Interessant war, ob die labile Schutzgruppe einen zersetzungstemperaturverringernden und das Käfigazobenol einen -erhöhenden Effekt zeigten, da diese Eigenschaften im Vorfeld beobachtet oder angenommen wurden. Beide Ergebnisse wurden mit denen der TES-TATA-Plattform **117** verglichen.

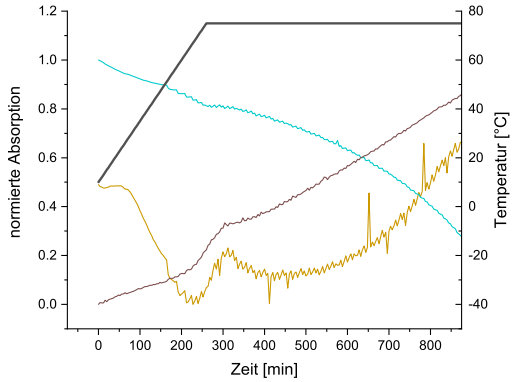
Aus den Spektren wurde im Anschluss anhand der Banden, die für die verschiedenen Spezies stehen, die Veränderung normiert auf das Maximum und Minimum des jeweiligen Bereichs aufgetragen. In Abbildung 3.111 sind diese Spektren dargestellt. Hier sind besonders die TATA-, die Kation- und die Azobenzol-Bande auffällig gewesen. Die Kation-Bande steigt ab einem bestimmten Punkt von Null an. Die TATA-Bande zeigt erst einmal eine Verringerung des Signals, welches für ein Ausdehnen der Lösung und damit für eine Konzentrationsverringerung spricht. Im Anschluss daran beginnt auch diese Bande analog zur Kation-Bande etwa zur gleichen Zeit anzusteigen. Beide Banden steigen bei einer Zersetzung des Moleküls zum Kation an. Die Kation-Bande entsteht neu und die TATA-Bande verschiebt sich leicht und wächst etwa auf das Doppelte an. Die Azobenzol-Bande sinkt ebenfalls anfangs ab und verläuft dann ohne Änderung. Ab einem späteren Zeitpunkt fällt sie dann weiter ab. Dieser zweite Abfall muss mit einer Zersetzung des Azobenzols zusammenhängen. Besonders anhand der Kation-Bande ist sehr gut zu sehen, dass die Zersetzung der funktionalisierten Plattform stattfindet. Das Ablesen des genauen Zeitpunkts ist aufgrund des Untergrundrauschens schwierig. Durch die Kombination aus Kation- und TATA-Bande war der Zeitpunkt aber abschätzbar.



Azobenzol-DMIPS-TATA-Plattform **116**
in Acetonitril



Käfigazobenzol-Octyl-TATA-Plattform **119**
in Acetonitril



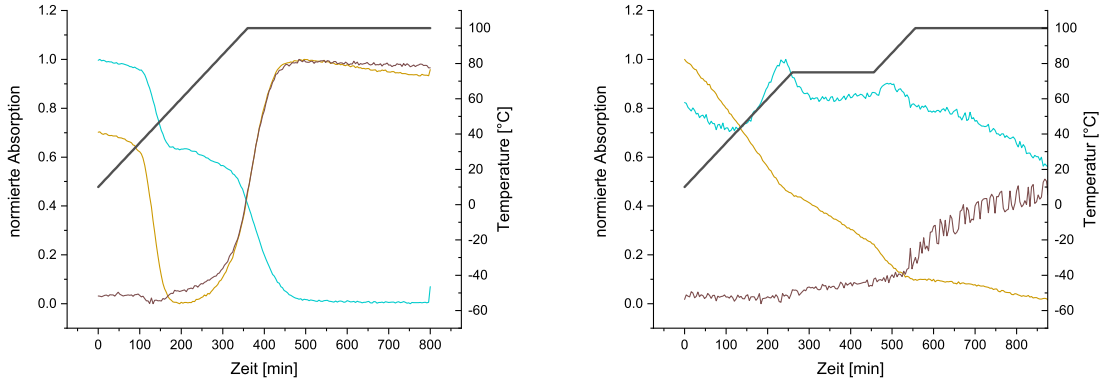
Azobenzol-TES-TATA-Plattform **59**
in Acetonitril

Abb. 3.111: Dargestellt ist die normierte Absorption der TATA- (272 nm, gelb), Kationen- (525 nm, braun) und Azobenzol-Bande (435 nm, blau) sowie die jeweilige Temperatur in schwarz gegen die Zeit aufgetragen. Es handelt sich um eine Lösung in Acetonitril (0.1 mmol/L). Links ist die Azobenzol-DMIPS-TATA-Plattform **116**, rechts die Käfigazobenzol-Octyl-TATA **119** und darunter die Methoxy-Azobenzol-TES-TATA-Plattform **59** dargestellt.

Auch bei diesen Ergebnissen zeigte sich die Zersetzung deutlich vor der erwarteten Chemisorption. Die Auswertung stellte sich jedoch als ungenau heraus. Ausgehend von den Spektren wurde für die Azobenzol-DMIPS-TATA **116** eine Zersetzung bei 47 °C, für die Käfigazobenzol-Octyl-TATA-Plattform **119** bei 50 °C und für die Methoxy-Azobenzol-TES-TATA-Plattform **59** bei 62 °C abgeschätzt. Es zeigte sich, dass das Käfigazobenzol **119** sowie die DMIPS-TATA-Plattform **115** sich tendenziell vor der TES-TATA-Plattform **59** zersetzten. Das heißt, dass für eine erhöhte Stabilität des Kafigazobenzols keine Hinweise gefunden wurden. Zudem zeigte die DMIPS-TATA-Plattform **116** einen niedrigeren Zersetzungspunkt als die TES-TATA-Plattform **59**, was dafür sprach, dass durch die labileren Schutzgruppen ebenfalls die Funktionalität labiler war. Beide Ergebnisse sind vorsichtig

zu verwenden, da die Zersetzungspunkte einerseits alle beieinander lagen und andererseits die Ableseungenauigkeit groß war. Keine der drei Spezies erreichte eine Temperatur, die deutlich über der zuvor identifizierten Zersetzungstemperatur der *para*-Fluorazobenzol-TES-TATA-Plattform **113** auf Quarz lag. Daher war eine Verbesserung der Chemisorption durch die Verwendung diese Substanzen unwahrscheinlich.

Um die Untersuchungen zusätzlich analog auf Quarz durchzuführen, wurden ebenfalls Messungen an Quarzsubstraten durchgeführt. Dafür wurden die Azobenzol-DMIPS-TATA-Plattform **116** und die Methoxy-Käfigazobenzol-Octyl-TATA-Plattform **119** verwendet und als Multilage physisorbiert. Die Methoxy-Azobenzol-TES-TATA-Plattform **117** verhielt sich ähnlich wie die *para*-Fluorazobenzol-TES-TATA-Plattform **113** und wurde nicht erneut vermessen. Hierbei galt zu beachten, dass die Wärmeleitung aufgrund der geringeren Kontaktfläche schlechter war als in Lösung. Durch das sehr langsame Heizen war dieser Effekt jedoch gering. Eine mögliche Konsequenz könnte eine verspätete Reaktion auf die Temperaturerhöhung sein, jedoch waren keine Indizien dafür vorhanden. Die erhaltenen Spektren wurden analog zu den vorherigen (Abbildung 3.111) verarbeitet und in Abbildung 3.112 dargestellt.



Azobenzol-DMIPS-TATA-Plattform **115** auf Quarz

Käfigazobenzol-Octyl-TATA-Plattform **119** auf Quarz

Abb. 3.112: Dargestellt ist die normierte Absorption der TATA- (272 nm, gelb), Kationen- (525 nm, braun) und Azobenzol-Bande (435 nm, blau) sowie die jeweilige Temperatur gegen die Zeit aufgetragen. Es handelt sich um Multilagen auf Quarz. Links ist die Azobenzol-DMIPS-TATA-Plattform **115**, rechts die Käfigazobenzol-Octyl-TATA-Plattform **119** dargestellt.

Es zeigten sich keine großen Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Acetonitrillösung und der Präparation auf Quarz. Ausgehend von den Spektren wurde für die Azobenzol-DMIPS-TATA **116** ein Zersetzungspunkt bei 46 °C und für die Käfigazobenzol-Octyl-TATA **119** bei 69 °C abgeschätzt. Daraus konnte geschlossen werden, dass das Quarz wenig Einfluss auf die Zersetzung der Moleküle hatte.

Aus diesen Ergebnissen konnte geschlussfolgert werden, dass eine potentiell stabilere Funktionalität nicht den erwünschten Effekt lieferte, da die Zersetzungstemperatur noch unterhalb der Chemisorptionstemperatur lag. Zudem ist die Verwendung der labilen Schutzgruppen nur bedingt erfolgversprechend, da sie ebenfalls in Lösung zur Zersetzung der Schutzgruppe sowie der Funktionalität neigen.

Tab. 3.2: Vergleich der Zersetzungstemperaturen verschiedener Plattformen in Acetonitril und auf Quarz.

TATA-Plattform	in Acetonitril	auf Quarz
Azobenzol-TES- **59**	62 °C	—
Azobenzol-DMIPS- **115**	47 °C	46 °C
Käfigazobenzol-Octyl- **119**	50 °C	69 °C

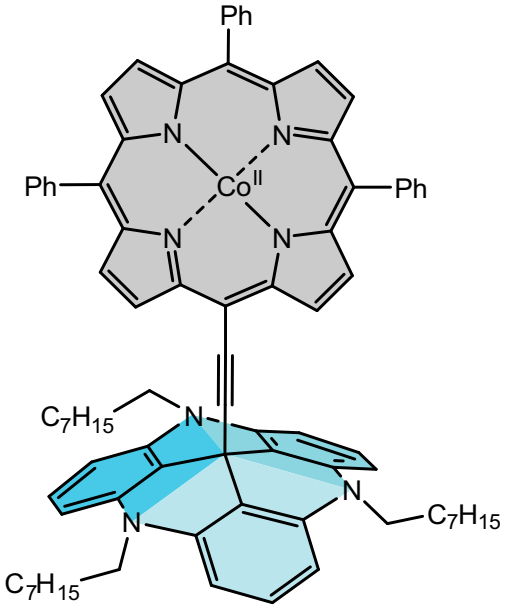
Im Folgenden scheinen für weitere Optimierungen und Tests die *para*-Fluor-Azobenzol-TES-Plattform **113** und die *para*-Methoxy-Azobenzol-TES-Plattform **117** am praktikabelsten zu sein. Sie zeigten gute Ausbeuten, eine Stabilität über eine lange Zeit und konnten als Feststoff erhalten werden. Jedoch konnten auch diese Plattformen nicht reproduzierbar chemisorbiert werden. Mit der verwendeten Methode war die benötigte Temperatur noch immer deutlich zu hoch, sodass die Zersetzung vor der Chemisorption eintrat. Um nun Quarzoberflächen einfach und mit einer großen Menge verschiedener Funktionalitäten kovalent mit allen Vorteilen des Plattformkonzepts zu modifizieren, scheint diese Methode nicht gut geeignet, da die Oberflächendichte in den seltenen, erfolgreichen Fällen sehr gering und die Erfolgsquote sehr schlecht war. Weder durch die Oberflächensynthese noch durch das Aufbringen vorher funktionalisierter Plattformmoleküle wurde ein optimales Ergebnis erhalten. Nur die kationische Plattform lieferte gute, mit Goldoberflächen annähernd vergleichbare Monolagen auf Oberflächen.

Kapitel 4

4 Fazit und Ausblick

Im ersten Teil der Arbeit konnte ein Cobaltporphyrin erfolgreich auf einer Octyl-TATA **18** hergestellt und vollständig untersucht werden. Hierbei handelte es sich um ein paramagnetisches, potentiell katalytisch aktives Molekül. In ersten Anwendungen wurde das Cobaltporphyrin **18** in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe SLABON (Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen) auf verschiedenen Oberflächen aufgebracht und die katalytische Aktivität untersucht. Die bisherigen Ergebnisse ließen jedoch auf eine verschlechterte Aktivität im Vergleich zur reinen aktivierten Oberfläche schließen.

In zukünftigen Experimenten kann das hergestellte Molekül auf weiteren Oberflächen oder für andere Katalysen verwendet und getestet werden. Dieses Konzept bietet die Möglichkeit, neue katalytische Eigenschaften auf Oberflächen zu bringen, sodass auch eine Kombination der Eigenschaften des Plattformkonzepts und eines heterogenen Katalysators erreicht werden kann. Mögliche Anwendungsbereiche für die Zukunft reichen von verschiedenen Oberflächenmodifikationen bis hin zu Katalysen, die einerseits heterogen auf einer Oberfläche stattfinden und andererseits Angriffs- und Koordinationsmöglichkeiten von mehreren Seiten an einem einzelnen Metall- / Übergangsmetallatom bieten.



18

Abb. 4.1: Das abgebildete Co-Porphyrin auf Octyl-TATA **18** wurde auf katalytische Eigenschaften hin von der Arbeitsgruppe von Professor Slabon untersucht.

Im zweiten Teil wurde im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe BERNDT (Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) an molekularen Elektromotoren auf Goldoberflächen gearbeitet. Hierbei wurde die Identität eines Moleküls, welches als Nebenprodukt in der Hydroxy-TOTA-Probe **19** vorlag, geklärt. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Darstellung der Hydroxy-TOTA-Plattform **19** durch Verwendung von herkömmlichen Lösungsmitteln als Nebenprodukt die Ethoxy-TOTA-Plattform **20** entsteht. Dies kann durch schnell ablaufende Substitutionsreaktionen mit Ethanol erklärt werden, welches in Spuren im Lösungsmittel enthalten war. Durch diese Erkenntnis war es möglich, die Hydroxy-TOTA-Plattform **19** rein darzustellen und zu isolieren. Aufbauend darauf konnte eine Synthesestrategie zur Darstellung der Methoxy- **21** und Ethoxy-TOTA-Plattform **20** entwickelt werden. Die Vermessung der Ethoxy-TOTA-Plattform **20** mittels STM zeigte eine gerichtete Rotation der Etoxygruppe, die die funktionelle Gruppe der Plattform darstellt, auf der Oberfläche durch elektrische Anregung und lieferte die Grundlage für die Publikation bei ACS Nano.[91] Weiterhin wurden diese Moleküle mittels DFT-Rechnungen untersucht, wodurch Bedingungen für einen molekularen Rotor abgeleitet werden konnten. Dafür wurden weitere Systeme quantenchemisch mit dem Ziel einer Rotation der funktionellen Gruppe auf Oberflächen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass für diese gerichtete Rotation ein oder mehrere chirale Zentren oberhalb der Sauerstoffatome der Plattform platziert werden mussten, die dann zu einer asymmetrischen Rotationshyperfläche führten. Dadurch kann eine unidirektionale Rotation der funktionellen Gruppe ohne Verschiebung der STM-Spitze ermöglicht werden. Die theoretischen Rechnungen der potentiel-

len Rotationsenergie-Hyperflächen legen nahe, dass eine solche Rotation der funktionellen Gruppe, getrieben durch den Tunnelstrom aus der STM-Spitze möglich ist. Das in Abbildung 4.2 (rechts) dargestellte Molekül **45** stellt die Verbindung mit dem aktuell größten Potential für einen unidirektionalen Rotor dar.

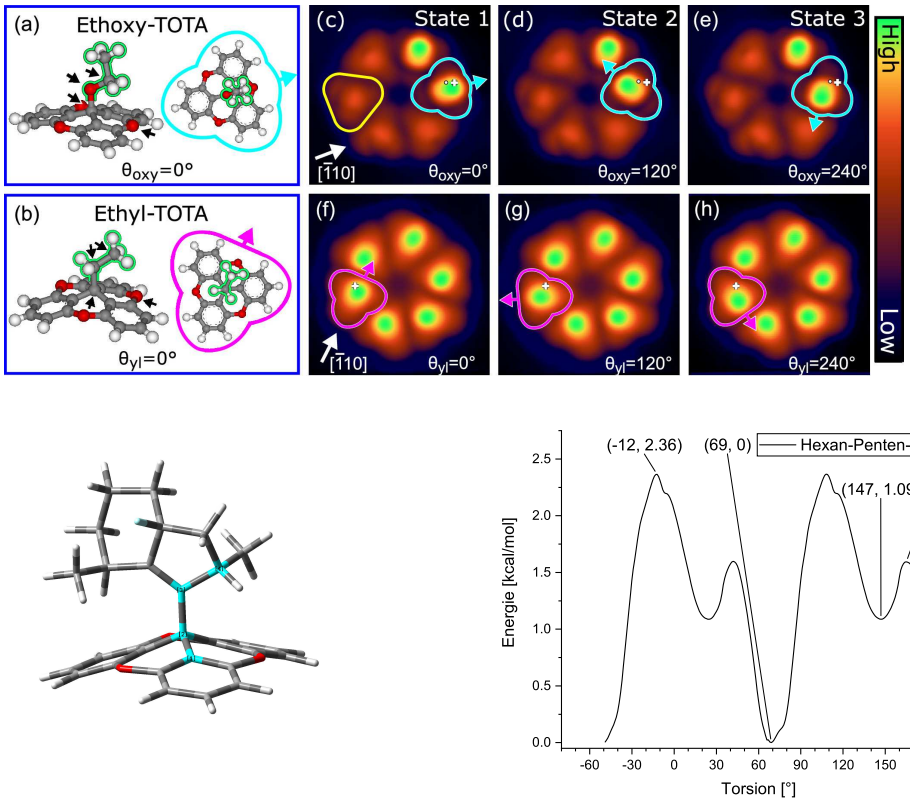


Abb. 4.2: Oben sind die publizierten Ergebnisse der Rotation der Ethyl- **4** und Ethoxy-TOTA-Plattform **20** auf einer Goldoberfläche dargestellt.[91] Darunter ist links das mittels DFT designte Molekül **45** gezeigt, welches die bisher besten theoretischen Voraussetzungen für eine erfolgreiche gerichtete Rotation auf Oberflächen lieferte. Rechts daneben ist der dazugehörige Rotationsscan abgebildet.

Im dritten Teil wurde eine neue Art der Plattform mit einem Boratom in der 12c-Position behandelt. Diese Plattform sollte analog zur TOTA-Plattform Oberflächen belegen, jedoch in der Lage sein, koordinative Wechselwirkungen mit Lewis-Basen einzugehen. Auf diesem Weg sollten neue Funktionen ermöglicht werden, aber auch komplexere Moleküle durch Sublimation im STM unter UHV und einer Temperatur von 4 K *in situ* präpariert werden. Die TOBTA-Plattform **105** wurde erfolgreich hergestellt, gereinigt und auf Sublimationseigenschaften hin getestet. Aufgrund der guten thermischen Stabilität zeigten sich sehr gute Bedingungen für den Zweck der Präparation auf Gold. Zudem wurden Koordinationsexperimente der neuen Plattform mit verschiedenen Lewis-Basen durchgeführt. Dabei konnten jeweils Wechselwirkungen untereinander mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Erste Ergebnisse von STM-Messungen der unfunktionalisierten Plattform **105** konnten bereits im

Utrahochvakuum bei 4 K erhalten werden. Für diese Untersuchungen konnte sie erfolgreich präpariert werden. Zudem zeigte die Plattform **105** eine starke Affinität zu Gold. Diese vielversprechenden Ergebnisse sollten in Zukunft weiter verfolgt werden. So könnten weitere Lewis-Basen eingeführt und in Lösung sowie auf der Oberfläche untersucht werden. Die Donor-Akzeptor (B-N) Verknüpfungsmethode dieses Projekts könnte ebenso verwendet werden, um Aufgaben des Elektromotorthemas lösen zu können, indem chirale Konstruktionen mittels koordinativer Bindung auf der Oberfläche *in situ* präpariert werden. Letztlich kann ebenfalls das Stickstoffderivat der TOBTA-Plattform **120** hergestellt werden, um über die Alkylreste kovalente Bindungen zu Oberflächen einzugehen. Die resultierenden Oberflächen könnten dann als stationäre Lewis-Säuren fungieren (Vergleich 4.3).

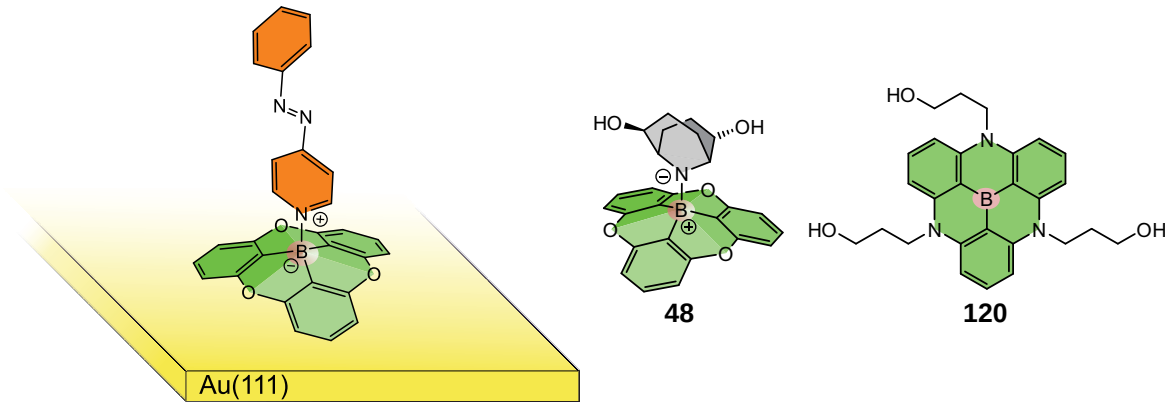


Abb. 4.3: Links ist das angepasste Plattformkonzept für die koordinative Verwendung der TOBTA-Plattform **105** dargestellt. Hierbei sind viele mögliche Anwendungen denkbar. Im Derivat **48** (Mitte) können für die Anwendung als Elektromotor neue Funktionen gefunden werden, die auf anderen Wegen nicht erreichbar wären. Ganz rechts ist eine Funktionalisierung der Plattform für eine andere Anwendung dargestellt, der Absorption auf Quarz. Durch die Nutzung von Aminen können Strukturen erhalten werden, die der TATA-Plattform nachempfunden sind. Dadurch wären auch kovalent gebundene Zentren zum Beispiel auf Glasoberflächen realisierbar, an die Lewis-Basen koordinieren könnten.

Der vierte Teil behandelte eine neuartige Modifikation auf Oberflächen mithilfe des Plattformkonzepts. An der Plattformstruktur wurden Alkoholreste fixiert, die in der Lage waren, kovalente Bindungen zur Oberfläche auszubilden. Diese konnten in zwei aufeinander folgenden Schritten auf Quarz erst physisorbiert und anschließend chemisorbiert werden. Mittels UV/Vis-Experimenten wurden Nachweise über gute Monolagen erhalten, mit Dichten von circa 0.25 Moleküle/nm^2, die auch durch wiederholtes Spülen nicht entfernt werden konnten. Das entspricht weniger als einer Monolage auf Gold und weniger als einer berechneten, zufälligen Belegung der Oberfläche. Diese Abweichung kann durch Unebenheiten, unvollständige Chemisorptionen oder Ablösungen chemisorbierter Moleküle von der Oberfläche erklärt werden, weshalb trotzdem von einer guten Belegung der Oberfläche ausgegangen werden konnte. Zudem konnte mittels winkelabhängiger polarisierter UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass die Plattformen planar auf der Oberfläche liegen. Dies zeigt, dass das

Plattformkonzept auch auf Quarz angewandt werden kann und hier zudem durch die dreifache kovalente Bindung eine starke Fixierung der Plattformen erhalten werden konnte. Des Weiteren konnten Fluoreszenzspektren von den Oberflächen gemessen werden. Dadurch wurde ein Zusammenhang zwischen dem Fluoreszenzmaximum und der Oberflächendichte herausgestellt. So zeigten Multilagen einen stark bathochromen Shift, während Monolagen nur einen geringen Shift aufwiesen. Submonolagen wiesen sogar keinen Shift im Vergleich zur Messung in Lösung auf. Submonolagen wurden nur bei physisorbierten oder intensiv gespülten chemisorbierten Substraten erreicht. Ausgehend von diesen Resultaten konnte anhand von optischen Messungen eine Monolage nachgewiesen werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass Interaktionen der Plattformen untereinander stattfanden, da ein kleiner bathochromer Shift existierte, der bei weiterer Ausdünnung der Belegung verschwand. Diese Wechselwirkung beruht auf der lateralen Nähe der Moleküle. Auf übereinander adsorbierte Moleküle (Stacking) sind sie voraussichtlich nicht zurückzuführen.

Eine anschließende Funktionalisierung der auf der Oberfläche befindlichen Plattformen durch Azobenzoleinheiten wurde auf verschiedenen Wegen anschließend aber nicht erreicht. Die Oberflächensynthese zeigte dabei keine Umsetzung des Kations mit den zur Reaktion gegebenen funktionellen Gruppen. Um die Verknüpfung zur Oberfläche genauer zu untersuchen, wurden fünf unterschiedliche azobenzolfunktionalisierte Moleküle in Lösung hergestellt und in Präparationsexperimenten mit Oberflächen umzusetzen.

Die Funktionalisierung der Moleküle in Lösung wurde durch drei aufeinander folgenden Schritte erreicht. Erst war ein Austausch des Gegenions, dann eine Schützung der Alkoholgruppen und letztlich die Einführung der Funktionalität notwendig. Bei der Untersuchung verschiedener, geeigneter Schutzgruppen zeigte sich, dass die labilsten sich schnell wieder lösten und ebenfalls zu einer Zersetzung der funktionalisierten Moleküle führte. Daher wurden stabilere Gruppen wie der TES- und DMTS-Schutzgruppe bevorzugt. Bei der Chemisorption der funktionalisierten Plattformmoleküle wurde eine zu hohe Temperatur für die Chemisorption benötigt, sodass die Zersetzungstemperatur der Moleküle zuerst erreicht wurde. Daraus folgte, dass der Bindungsbruch zwischen der funktionellen Gruppe und der Plattform vor der Chemisorption stattfand. Obwohl sich Stabilitätsunterschiede in Abhängigkeit zur gewählten Alkoholschutzgruppe zeigten, erwiesen sich dabei letztlich alle fünf funktionalisierten Propanol-TATA-Plattformen als zu labil. Folglich konnten die untersuchten Moleküle nicht reproduzierbar auf der Oberfläche fixiert werden.

Durch die Verwendung von geringerer Hitze im Vakuum war es gelungen, eine zerstörungsfreie Chemisorption durchzuführen. Nach intensivem Spülen wurde eine sehr geringe Oberflächenbelegung erreicht. Weitere Untersuchungen des Substrats und Untersuchungen zur Orientierung der Plattform und der Funktionalität konnten mit diesen Oberflächen jedoch nicht durchgeführt werden, da die

Absorption der TATA-Bande und der Azobenzol-Bande außerhalb des Messbereichs lagen. Eine anschließende Reproduktion dieses Ergebnisses auf Substrate für andere Messungen war nicht erfolgreich. In zukünftigen Projekten könnte die Chemisorption der Plattform auch auf anderen Oberflächen angewandt werden. Hierfür eignen sich quasi alle Metalloxide und Nichtmetalloxide ähnlicher Struktur. So könnten sogar leitende, optisch transparente Materialien verwendet werden und somit eine simultane STM- und UV/Vis-spektroskopische Untersuchung gewährleisten. Es könnten auch weitere Anwendungen an dieser gut funktionierenden Chemisorption auf Quarz und Glas untersucht werden. Eine Untersuchung von weiteren Systemen mit dem Ziel einer Adsorption auf der Oberfläche wäre möglich.

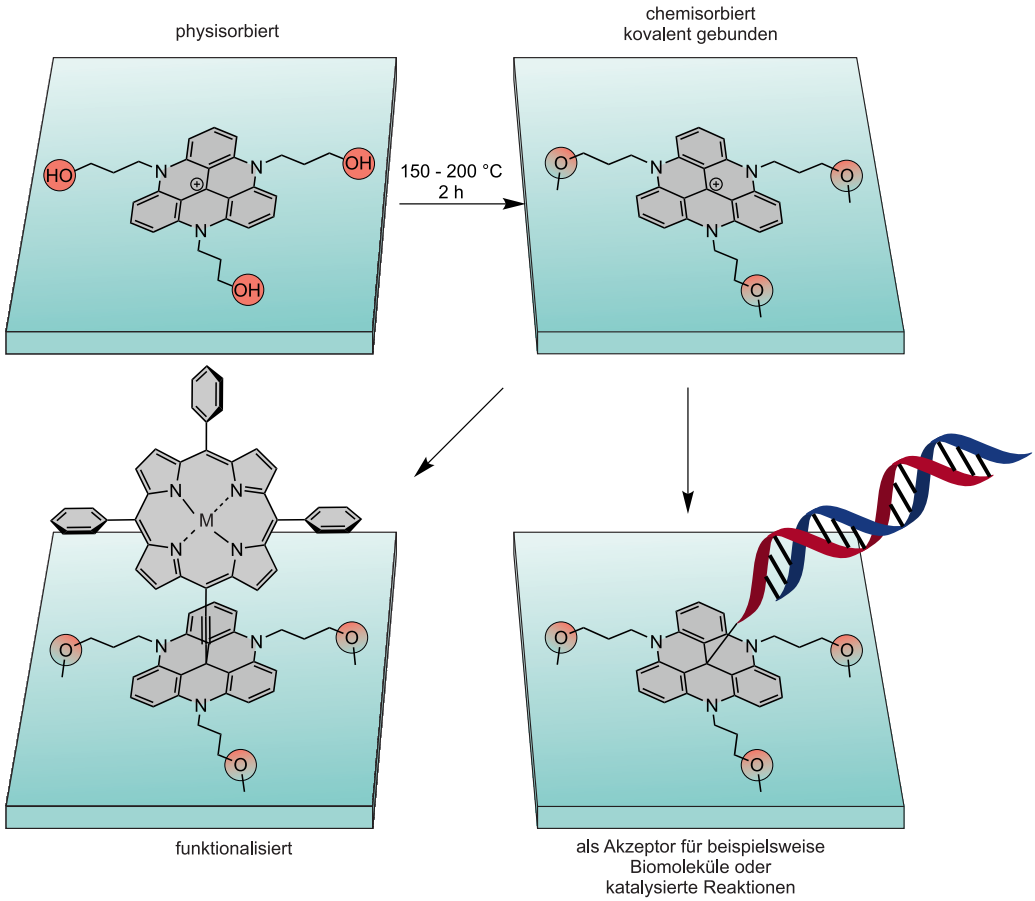


Abb. 4.4: Darstellung der Chemisorption der Propanol-TATA-Plattform parallel zur Oberfläche (erster Reaktionsschritt). Im Anschluss sind viele verschiedene Szenarien denkbar. Hier ist zum einen die Funktionalisierung mit einem Porphyrin aufgeführt. Zum anderen wäre auch eine Adressierung der TATA-Plattform mit Biomolekülen denkbar. Diese könnten auf der Oberfläche fixiert werden und würden dort ausreichend Platz für Interaktionen mit anderen Biomolekülen bieten.

Kapitel 5

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

5.1.1 Massenspektrometrie

Die Elektronenionisations-Massenspektren (HR-EI) wurden bei 70 eV Ionisierungsenergie mit einem AccuTOF 4G Massenspektrometer der Fa. Jeol aufgenommen.

Die MALDI-Massenspektren wurden mit einem MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III oder Autoflex der Fa. Bruker-Daltonics gemessen. Als Matrix wurde 4-Chlor-α-cyanozimtsäure (Cl-CCA) verwendet.

Für die Elektro-Spray-Ionisations-Massenspektren (ESI-MS) wurde ein Q Exactive^{TM} Plus MS mit Hybrid Quadrupol Orbitrap^{TM} der Fa. Thermo Fischer Scientific verwendet.

5.1.2 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden in einseitig geöffneten Schmelzpunktröhrchen mit dem Melting Point M-560 der Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert übernommen.

5.1.3 NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln der Fa. Deutero, Merck oder VWR aufgenommen. Die Spektren wurden nach FULMER *et al.* auf das Lösungsmittelsignal oder auf Tetramethylsilan als internen Standard referenziert.[149]

Zur genaueren Zuordnung der Signale wurden zweidimensionale NMR-Techniken verwendet (COSY, HSQC, HMBC). Bei Bedarf wurden ebenfalls NMR-Spektren von Heteroatomen (^{11}B, ^{19}F, ^{29}Si) aufgenommen.

Die folgende Tabelle gibt sowohl den Deuterierungsgrad des jeweiligen Lösungsmittels als auch das Lösungsmittelsignal . Als interner Standard für ^{1}H-, ^{13}C- und ^{29}Si-NMR wurde Tetramethylsilan verwendet. Bei ^{11}B-NMRs wurde Trifluorborethterat und bei ^{19}F-NMRs Trifluoressigsäure als externer Standard verwendet.

Lösungsmittel	Deuterierungsgrad	^{1}H-Signal / ppm	^{13}C-Signal / ppm
Aceton-d_6	99.8 %	2.05 (Quintett)	29.84 (Septett)
Acetonitril-d_3	99.8 %	1.94 (Quintett)	1.32 (Septett)
Chloroform-d_1	99.8 %	7.26 (Singulett)	77.16 (Triplett)
DMSO-d_6	99.8 %	2.50 (Quintett)	39.52 (Septett)
Dichlormethan-d_2	99.8 %	5.32 (Singulett)	53.84 (Triplett)

Für die Angabe der Multiplizitäten wurden die folgenden Kürzeln verwendet.

Kürzel	Bedeutung
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
qui	Quintett
sext	Sextett
sept	Septett
ps.	pseudo (zusätzliche Beschreibung)

Für die Auswertung der NMR-Spektren wurden die Atomnummerierung nach IUPAC vorgenommen, außer eine Nummerierung ist zwecks Übersicht in der dazugehörigen Abbildung angegeben, dann wurde dieser verwendet.

Folgende Spektrometer wurden verwendet:

	Frequenz / MHz				
Gerätebezeichnung	^{1}H	^{13}C	^{11}B	^{19}F	^{29}Si
Bruker Avance 200	200	-	-	-	-
Bruker AvanceNeo 500	500	125	160	470	200
Bruker Avance 600	600	150	-	-	-

5.1.4 Elementaranalysen

Der Anteil der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel wurde mit dem Vario Micro Cube der Firma Elementar gemessen.

5.1.5 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 1600 Series FT-IR Spektrometer mit A531-G Golden-Gate-Diamond-ATR-Einheit aufgenommen. Die Signale werden mit den Abkürzungen w (*weak*), m (*medium*) und s (*strong*) für schwache, mittlere und starke Intensität beschrieben. Breite Banden erhalten zusätzlich ein br (*broad*).

5.1.6 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem UV/Vis-Spektrometer Lambda 650 der Fa. PerkinElmer unter Verwendung von Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm der Fa. Hellma gemessen. Die verwendeten Lösungsmittel sowie Substanzkonzentrationen sind für die jeweiligen Spektren angegeben. Sofern nicht anders beschrieben, wurden die UV-Vis-Messungen bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

Die Quarzsubstrate wurde ebenfalls in Transmission mithilfe eines Substrathalter der Fa. PerkinElmer vermessen. Eine Temperierung geschah dabei durch die Umgebungsluft (20 bis 25 °C).

5.1.7 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenz-Spektren wurden mit einem Fluoreszenz-Spektrometer LS50b der Fa. PerkinElmer unter Verwendung von Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm und vier transparenten Fenstern der Fa. Hellma gemessen. Die Quarzsubstrate wurde mithilfe von 3D-gedruckten Substrathaltern vermessen. Die Ausrichtung der Substrate konnte durch die Wahl der Substrathalter variiert werden. Da jedoch kein Unterschied detektiert werden konnte, wurden alle Messungen mit einem 12°-Winkel der Substrate zum einfallenden Strahl durchgeführt. Eine Temperierung geschah dabei durch die Umgebungsluft (20 bis 25 °C).

5.1.8 Mikrowelle

Für die Mikrowellensynthesen wurde die Explorer SP mit dem Hybrid Upgrade der Fa. CEM verwendet.

5.1.9 Ultraschall

Für die Ultraschallbehandlung wurde der Sonorex RK 255 H der Fa. Bandelin sowie der Sonifier 450 (Ultraschallhorn) der Fa. Branson verwendet.

5.1.10 Verwendete Lampen

Die Belichtung der Proben erfolgte mit je 12 LEDs des Typs Nichia NCSU033B (365 nm) bzw. Roithner VL-440-Emitter (440 nm) mit einer Leistung von je ca. 300 mW.

5.1.11 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturen wurden im Arbeitskreis NÄTHER im anorganischen Institut der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel mit einem Image Plate Diffraction System IPDS-2 der Fa. STOE & CIE mit Mo-K_α-Strahlung der Wellenlänge 71.03 pm gemessen. Die Kristallstrukturen wurden unter Verwendung der Software SHELXT gelöst und mittels SHELXL-2014 gegen F2 verfeinert.[150] Die C-H-Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen modelliert.

5.1.12 Chromatographieadsorbentien

Für die säulenchromatographische Reinigung der Produkte wurde Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße 0.040 - 0.063 mm) und Florisil der Fa. Arcos Organics verwendet. Mittels einer Membranpumpe der Fa. SCHEGO wurde ein leichter Überdruck angelegt. R_f-Werte wurden mittels Dünnschichtchromatographie an Polygram® Sil G/UV_{254} (0.2 mm Kieselgel), Alugram® Xtra SIL G/UV_{254} Aluminiumfolien oder Polygram® ALOX N/UV_{254} der Fa. Macherey-Nagel bestimmt.

5.1.13 Automatische Flash-Säulenchromatographie

Für die flash-säulenchromatographische Aufreinigung wurde der Typ Isolera One der Firma Biotage genutzt. Dazu wurden SNAP Ultra Säulen der Firma Biotage (Partikelgröße: 25 µm) in den Größen 10 g, 25 g, 50 g und 100 g verwendet. Die Detektion der aromatischen Substanzen erfolgte anhand der Absorption (254 nm und 280 nm) mittels des integrierten UV-Detektors. Das Laufmittelgemisch wurde anhand vorher durchgeführter Dünnschichtchromatographien bestimmt.

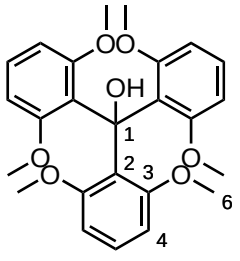
5.1.14 Chemikalien und Lösungsmittel

Die Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Zur Synthese eingesetzte Lösungsmittel und Pyrrol wurden destillativ gereinigt. Tetrahydrofuran und Diethylether wurden über Kaliumhydroxid gelagert. Bei Synthesen mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Intermediaten wurde unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet und wasserfreie Lösungsmittel kommerziell erworben und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die Lösungsmittel Dichlormethan,

Tetrahydrofuran und Diethylether wurden aus der Trocknungsanlage Pure Solv MD-5 von Innovative Technologies erhalten. Benzol wurde an einer Umlaufapparatur über Natrium (Indikator: Benzophenon) getrocknet.

5.2 Plattformen

5.2.1 Synthese von Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (11)



11

Unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C wurden 6.60 mL (51.8 mmol) 1,3-Dimethoxybenzol (**9**), 50 mL Diethylether sowie 200 µL (1.33 mmol) *N*,*N*,*N*',*N*'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) vorgelegt. Nachdem die Lösung 15 min gerührt wurde, wurden 20.0 mL (50.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M Lösung in Hexan) hinzugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren bei 0 °C und 60 min Rühren bei 22 °C wurden 3.64 g (17.0 mmol) Diphenylcarbonat (**10**) und 100 mL Benzol hinzugefügt. Die Lösung wurde 90 h unter Rückfluss gerührt. Daraufhin wurde die Lösung mit 100 mL auf 0 °C gekühltem Wasser gewaschen und dreimal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Der hierbei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt, die Feststoffe vereinigt und aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden farblose, nadelförmige Kristalle erhalten.

Ausbeute: 5.97 g (13.6 mmol, 80 %) (Lit.:[41] 85 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 7.04 (t, ^3J = 8.2 Hz, 3 H, *H*-5), 6.82 (s, 1 H, O*H*), 6.49 (d, ^3J = 8.2 Hz, 6 H, *H*-4), 3.44 (s, 18 H, *H*-6) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 158.6 (*C*-3), 127.0 (*C*-2), 126.2 (*C*-5), 106.1 (*C*-4), 78.3 (*C*-1), 56.3 (*C*-6) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 440.14 (4) $[M]^+$, 423.14 (25) $[M-OH]^+$, 303.09 (32) $[M-C_8H_9O_2]^+$, 165.04 (100) $[C_9H_9O_3]^+$, 151.06 (54) $[C_9H_{11}O_2]^+$.

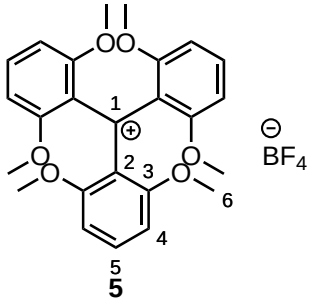
Smp.: 164.5 °C . (Lit.:[100] 166.0 °C)

EA:

$C_{25}H_{28}O_7$	C / %	H / %	N / %
berechnet	68.17	6.41	0.00
gefunden	68.46	6.72	0.00

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3506.2 (m) 2933.0 (m), 2830.1 (w), 2001.1 (w), 1581.1 (s), 1463.1 (s), 1423.9 (m), 1392.3 (w), 1277.8 (w), 1239.4 (s) 1163.8 (w), 1097.6 (s), 1027.1 (w), 999.6 (m), 916.1 (m), 887.1 (m), 866.8 (m), 788.2 (m), 777.6 (m), 730.3 (s), 707.3 (m), 642.3 (w), 611.4 (w), 557.9 (w) cm^{-1}.

5.2.2 Synthese von Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (5)



5

Es wurden bei 22 °C 5.47 g (12.4 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (**11**) in 188 mL Ethanol gelöst. Dazu wurde 2.81 mL (32.0 mmol) Tetrafluorborsäure gegeben. Nach 15 min Rühren wurde 315 mL Diethylether hinzugefügt, der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es wurden grün-schwarze Kristalle erhalten.

Ausbeute: 6.01 g (11.8 mmol, 95 %) (Lit.:[41,151] 97 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 7.59 (t, ^3J = 8.5 Hz, 3 H, *H*-5), 6.53 (d, ^3J = 8.5 Hz, 6 H, *H*-4), 3.59 (s, 18 H, *H*-6) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 162.7 (*C*-3), 142.5 (*C*-5), 125.3 (*C*-2), 104.9 (*C*-4), 56.9 (*C*-6) ppm.

Aufgrund zu geringer Intensitäten der Signale konnte C-1 nicht zugeordnet werden.

^{19}F-NMR (500 MHz, CD_3CN, 300 K): δ = -154.24 (s, 1 F) ppm.

^{11}B-NMR (500 MHz, CD_3CN, 300 K): δ = -0.897 (s, 1 B) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 423.14 (25) $[M]^+$, 151.06 (100) $[C_9H_{11}O_2]^+$, 138.05 (40) $[M-C_8H_9O_2]^+$.

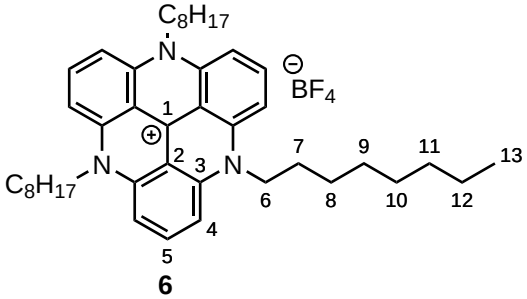
Smp.: 189.4 °C . (Lit.:[100] 195.0 °C)

EA:

$C_{25}H_{27}O_6BF_4$	C / %	H / %	N / %
berechnet	58.84	5.33	0.00
gefunden	58.67	5.41	0.00

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3501.0 (m), 2934.2 (m), 2830.7 (w), 2000.5 (w), 1585.3 (s), 1466.6 (s), 1422.5 (m), 1241.9 (s), 1097.9 (s), 1028.2 (w), 1002.7 (m), 917.6 (m), 883.2 (w), 868.0 (w), 790.5 (m), 742.8 (s), 667.5 (m), 631.2 (m), 579.6 (w), 555.4 (w), 505.3 (w). 493.0 (m) cm^{-1}.

5.2.3 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (6)



6

In einem 250 mL-Einhalskolben wurden 4.00 g (9.45 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**5**), 92.1 mL (556 mmol) *n*-Octylamin (**12**) und 30 mL *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) zusammengegeben und 24 h bei 200 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 150 mL

Diethylether hinzugegeben, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit 1.5 L dest. Wasser sowie 1.5 L Diethylether gewaschen. Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.15 g (5.88 mmol, 62 %) (Lit.:[98,151] 44 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K): δ = 7.99 (t, ^{3}J = 8.6 Hz, 3 H, *H*-5), 7.26 (d, ^{3}J = 8.6 Hz, 6 H, *H*-4), 4.21 (m, 6 H, *H*-6), 1.71 (m, 6 H, *H*-7), 1.53 (m, 6 H, *H*-8), 1.38 (m, 6 H, *H*-9), 1.34 - 1.26 (m, 18 H, *H*-10, 11, 12), 0.87 (ps. t, 9 H, *H*-13) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3CN, 300 K): δ = 141.0 (*C*-3), 138.5 (*C*-4), 111.1 (*C*-2), 106.0 (*C*-5), 48.7 (*C*-6), 32.5 (*C*-10), 30.0 (*C*-9), 29.9 (*C*-11), 27.2 (*C*-8), 25.5 (*C*-7), 23.4 (*C*-12), 14.4 (*C*-13) ppm.

^{19}F-NMR (500 MHz, CD_3CN, 300 K): δ = -154.24 (s, 1 F) ppm.

^{11}B-NMR (500 MHz, CD_3CN, 300 K): δ = -0.897 (s, 1 B) ppm.

MS (MALDI, CI-CCA): *m/z* (%) = 618.57 (100) $[M]^+$.

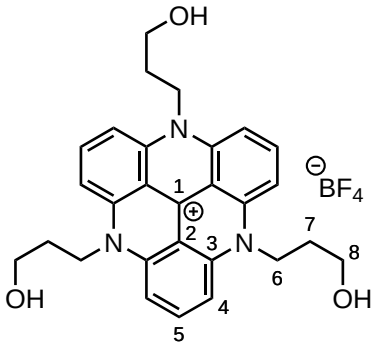
Smp.: >350 °C Zersetzung. (Lit.:[133] >350 °C Zersetzung)

EA:

$C_{43}H_{60}BF_4N_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	73.18	8.57	5.95
gefunden	73.18	8.87	6.28

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 2292.2 (s), 2853.8 (s), 2356.8 (w), 2160.6 (w), 2078.5 (w), 2001.1 (w), 1608.3 (s), 1533.5 (m), 1454.9 (m), 1334.5 (m), 1247.3 (m), 1171.3 (m), 1147.0 (w), 1091.5 (w), 1048.2 (s), 823.6 (m), 761.1 (s), 638.9 (w), 519.56 (m) cm^{-1}.

5.2.4 Synthese von 4,8,12-Tri-3-hydroxypropyl-4,8,12-triazatriangu-leniumtetrafluorborat (81)



81

In einem 100 mL-Einhalskolben wurden 1.00 g (1.96 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**5**) und 5.29 mL 3-Amino-1-propanol (**82**) in 15.0 mL NMP gelöst und 16 h bei 160 °C gerührt. Anschließend wurden 100 mL einer gesättigten Kaliumtetrafluorborat-Lösung in Wasser hinzugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit 800 mL dest. Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff in Acetonitril aufgenommen und mit Diethylether gefällt. Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 400 mg (736 µmol, 13 %) (Lit.:[139] 46 %).

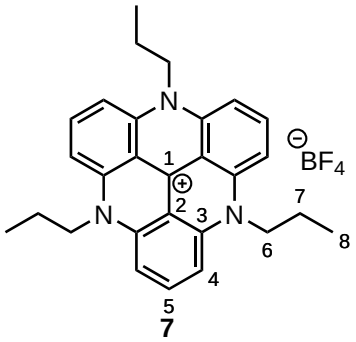
^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6, 300 K): δ = 8.05 (t, ^3J = 8.4 Hz, 3 H, *H*-5), 7.39 (d, ^3J = 8.4 Hz, 6 H, *H*-4), 4.95 (s, 3 H, O-*H*), 4.40 (m, 6 H, *H*-6), 3.68 (m, 6 H, *H*-8), 1.94 (m, 6 H, *H*-7) ppm.

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6, 300 K): δ = 140.0 (*C*-3), 137.6 (*C*-5), 109.9 (*C*-2), 105.0 (*C*-4), 57.8 (*C*-8), 44.7 (*C*-6), 27.7 (*C*-7) ppm.

Das tertiäre Kohlenstoffatom (*C*-1) ist aufgrund zu geringer Intensität nicht identifizierbar.

MS (MALDI-TOF,): *m/z* (%) = 456.4 (100) $[[M-BF_4]^+]^+$.

5.2.5 Synthese von 4,8,12-Tri-n-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (7)



7

In einem 250 mL Kolben wurden 3.83 g (7.51 mmol) Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (**11**), 23.0 mL (146 mmol) *n*-Propylamin, 115 mL NMP und 20.0 g (85.2 mmol) Benzoesäure vorgelegt und 24 h auf 200 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung auf 200 mL Eiswasser gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit je 500 mL Wasser und Diethylether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurde ein rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 3.94 g (2.89 mmol, 39 %) (Lit.:[41] 39 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3CN, 300 K): δ = 7.93 (t, ^{3}J = 8.6 Hz, 3 H, *H*-5), 7.11 (d, ^{3}J = 8.6 Hz, 6 H, *H*-4), 4.06 (t, ^{3}J = 8.2 Hz, 6 H, *H*-6), 1.81 (ps. 6, ^{3}J = 8.2 Hz, 6 H, *H*-7), 1.13 (t, ^{3}J = 7.4 Hz, 9 H, *H*-8) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3CN, 300 K): δ = 141.0 (*C*-3), 138.5 (*C*-5), 111.0 (*C*-2), 106.0 (*C*-4), 49.9 (*C*-6), 18.9 (*C*-7), 10.9 (*C*-8) ppm.

Aufgrund zu geringer Intensitäten der Signale konnte C-1 nicht zugeordnet werden.

^{19}F-NMR (500 MHz, CD_3CN, 300 K): δ = -151.84 (s, 1 F) ppm.

^{11}B-NMR (500 MHz, CD_3CN, 300 K): δ = -1.17 (s, 1 B) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 408.18 (100) $[M-BF_4]^+$.

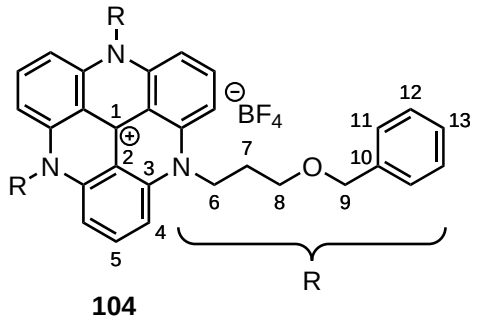
Smp.: >350 °C Zersetzung. (Lit.:[133] >350 °C Zersetzung)

EA:

$C_{28}H_{30}BF_4N_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	67.89	6.10	8.48
gefunden	67.22	6.41	8.73

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 2963.8 (m), 2877.6 (w), 2160.5 (w), 1984.8 (w), 1609.9 (s), 1532.9 (w), 1454.7 (m), 1362.4 (w), 1335.3 (m), 1250.8 (m), 1179.1 (m), 1148.8 (m), 1091.6 (w), 1039.2 (s), 899.3 (w), 821.5 (m), 760.7 (s), 642.5 (w), 518.8 (m) cm^{-1}.

5.2.6 Synthese von 4,8,12-Tri-(3-benzyloxy)-propyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (104)



104

In einem 50 mL Kolben wurden 100 mg (184 µmol) 4,8,12-Tri-3-hydroxypropyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**81**), 30 mL ^{t}Butanol und 62.0 mg (280 µmol) Kalium-^{t}butanolat unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und für 30 min bei 26 °C gerührt. Anschließend wurden 44.0 µL (370 µmol) Benzylbromid hinzugegeben und für 55 h bei 26 °C gerührt. Zur Reaktionslösung wurden 100 mL Wasser und 100 mL Dichlormethan gegeben. Die wässr. Phase wurde zweimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert und die org. Phase dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde eine rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 80.0 mg (98.3 µmol, 53 %).

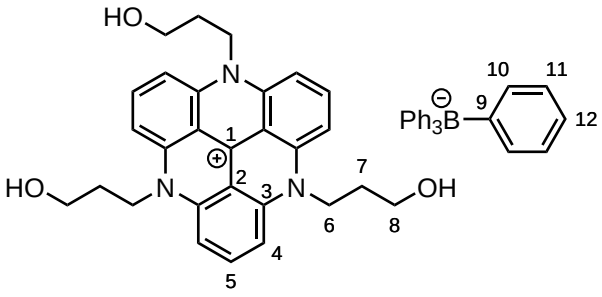
^{1}H-NMR (200 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 7.96 (t, ^3J = 8.5 Hz, 3 H, *H*-5), 7.44 (d, ^3J = 8.5 Hz, 6 H, *H*-4), 7.38 - 7.30 (m, 21 H, *H*-11, 12), 7.27 (m, 3 H, *H*-13),4.60 - 4.53 (m, 12 H, *H*-6, 9), 3.76 (t, ^3J = 5.4 Hz, 6 H, *H*-8), 2.30 - 2.21 (m, 6 H, *H*-7) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO−d_6, 300 K, TMS): δ = 139.8 (*C*-3), 138.4 (*C*-10), 137.4 (*C*-5), 128.2 (*C*-12), 127.4 (*C*-13), 127.3 (*C*-11), 109.6 (*C*-2), 104.9 (*C*-4), 72.1 (*C*-9), 66.9 (*C*-8), 44.5 (*C*-6), 25.1 (*C*-7) ppm.

Das tertiäre Kohlenstoffatom (*C*-1) ist aufgrund zu geringer Intensität nicht identifizierbar.

MS (MALDI-TOF,): *m/z* (%) = 726.6 (100) $[M]^+$, 636.6 (95) $[C_{42}H_{42}N_3O_3]^+$.

5.2.7 Synthese von 4,8,12-Tri-3-hydroxypropyl-4,8,12-triazatriangu-leniumtetraphenylborat (105)



105

In einem 2 L Kolben wurden 4.93 g (9.07 mmol) 4,8,12-Tri-3-hydroxypropyl-4,8,12-triazatriangu-leniumtetrafluorborat(**81**) in 1.00 L Methanol gegeben. Die Suspension wurde 20 min unter Rückfluss gerührt bis eine Lösung erhalten wurde. Dazu wurden in der Hitze 6.21 g (18.1 mmol) Natriumtetra-phenylborat (gelöst in 250 mL Methanol) gegeben und 20 min unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtep. abgekühlt für 16 h stehen gelassen. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit 200 mL kaltem Methanol gewaschen. Es wurde ein rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 5.86 g (7.55 mmol, 84 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO−d_6, 300 K, TMS): δ = 8.02 (t, ^3J = 8.5 Hz, 3 H, *H*-2), 7.34 (d, ^3J = 8.5 Hz, 6 H, *H*-1), 7.17 (m, 8 H, *H*-10), 6.92 (t, ^3J = 7.4 Hz, 8 H, *H*-11), 6.78 (t, ^3J = 7.4 Hz, 4 H, *H*-12), 4.95 (m, 3 H, O-*H*), 4.33 (m, 6 H, *H*-6), 3.67 (m, 6 H, *H*-8), 1.91 (m, 6 H, *H*-7) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO−D_6, 300 K, TMS): δ = 163.7 (*C*-9), 139.7 (*C*-3), 137.5 (*C*-5), 135.4 (*C*-10), 125.2 (*C*-11), 121.4 (*C*-12), 109.6 (*C*-2), 104.8 (*C*-4), 57.7 (*C*-8), 44.5 (*C*-6), 27.6 (*C*-7) ppm.

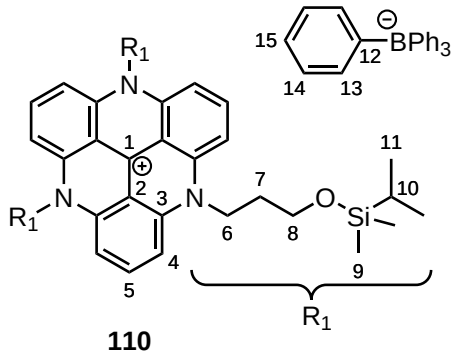
Das tertiäre Kohlenstoffatom (*C*-1) ist aufgrund zu geringer Intensität nicht identifizierbar.

^{11}B-NMR (125 MHz, DMSO−d_6, 300 K, TMS): δ = -6.69 (m, 1 B, *B*-Ph) ppm.

MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 456.4 (100) $[M-BPh_4]^+$.

Smp.: 271.3 °C.

5.2.8 Synthese von 4,8,12-Tri-(3-((dimethylisopropylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (111)



110

In einem 250 mL Mehrhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 2.00 g (2.58 mmol) 4,8,12-Tri-3-hydroxypropyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**105**) in 50 mL Dimethylformamid gelöst. Dazu wurden 3.59 mL (25.8 mmol) Triethylamin und 2.44 mL (15.5 mmol) Chlordimethylisopropylsilan gegeben und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 mL THF und 200 mL Diethylether gegeben und dreimal mit je 200 mL halbkonzentrierter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach dem Umkristallisieren aus 1 L Methanol wurde ein rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 2.08 g (1.93 mmol, 77 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton−d_6, 298 K, TMS): δ = 8.04 (t, ^3J = 8.5 Hz, 3 H, *H*-5), 7.46 (d, ^3J = 8.5 Hz, 6 H, *H*-4), 7.33 - 7.30 (m, 8 H, *o*-Ph-*H*)6.89 (t, ^3J = 7.4 Hz, 8 H, *m*-Ph-*H*), 6.75 (t,

^3J = 7.1 Hz, 4 H, *p*-Ph-*H*), 4.53 (t7.5, 6 H, *H*-C-N), 3.92 (t, ^3J = 5.3 Hz, 6 H, *H*-C-O), 2.13 (m, 6 H, *H*-C-C-O), 1.06 (d, ^3J = 7.0 Hz, 18 H, *H*-C-C-Si), 1.01 - 0.92 (m, 18 H, *H*--C-Si), 0.16 (s, 18 HCH2-Si) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton−d_6, 298 K, TMS): δ = 141.5 (*C*-3), 138.6 (*C*-5), 137.1 (*C*-, *o*-Ph-*C*), 129.7 (*C*-, *m*-Ph-*C*), 126.0 (*C*--B), 122.2 (*C*-, *p*-Ph-*C*), 111.4 (*C*-2), 106.1 (*C*-4), 60.4 (*C*--O), 45.8 (*C*--N), 29.0 (*C*-C-N), 17.4 (*C*-C-Si), 15.3 (*C*-CH-Si), -4.3 (*C*-Si-CH3) ppm.

C-12c konnte aufgrund zu geringer Intensität nicht identifiziert werden.

^{11}B-NMR (160.5 MHz, DMSO-d_6, 298 K, BF_3): δ = -5.81 (s1, B)ppm.

^{29}Si-NMR (99.4 MHz, DMSO-d_6, 298 K, TMS): δ = 19.78 (s1, Si)ppm.

MS (ESI-TOF,): *m/z* (%) = 756 (100) $[M]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{43}H_{66}N_3O_3Si_3$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	756.44065		
gemessen	756.43868	-2.61	$C_{43}H_{66}N_3O_3Si_3$

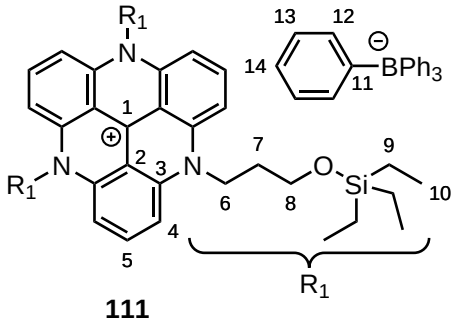
FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3319.1 (br), 1607.0 (m), 1477.1 (w), 1452.7 (w), 1331.8 (m), 1252.5 (m), 1167.8 (m), 1046.7 (m), 820.9 (w), 754.0 (s), 707.9 (s), 611.5 (m), 473.9 (m), 436.9 (m), 408.7 (m) cm^{-1}.

EA:

$C_{43}H_{66}N_3O_3Si_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	74.75	8.05	3.90
gefunden	74.92	7.90	3.88

Smp.: 204 °C.

5.2.9 Synthese von 4,8,12-Tri-(3-((triethylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (111)



111

In einem 250 mL Mehrhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 2.00 g (2.58 mmol) 4,8,12-Tri-3-hydroxypropyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**105**) in 60 mL Dimethylformamid gelöst. Dazu wurden 2.59 mL (15.5 mmol) Triethylamin und 2.73 mL (15.5 mmol) Chlortriethylsilan gegeben und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 mL THF und 200 mL Diethylether gegeben und dreimal mit je 200 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach dem Umkristallisieren aus 1 L Methanol wurde ein rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 2.30 g (2.06 mmol, 80 %).

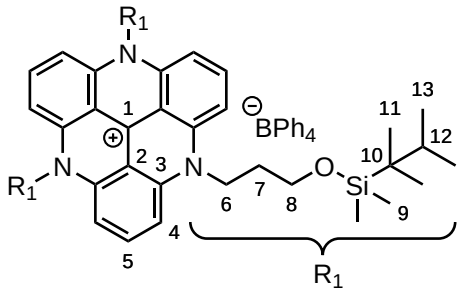
^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 8.10 (t, ^3J = 8.6 Hz, 3 H, *H*-5), 7.56 (d, ^3J = 8.6 Hz, 6 H, *H*-4), 7.34 (m, 8 H, *o*-Ph-*H*)6.92 (t, ^3J = 7.3 Hz, 8 H, *m*-Ph-*H*), 6.77 (t, ^3J = 7.3 Hz, 4 H, *p*-Ph-*H*), 4.65 (t7.9, 6 H, *H*-C-N), 3.99 (t, ^3J = 5.5 Hz, 6 H, *H*-C-O), 2.20 (m, 6 H, *H*-C-C-O)1.05 (t, ^3J = 7.8 Hz, 27 H, *H*-C-Si), 0.73 (q, ^3J = 7.8 Hz, 18 H, *H*-CH_2) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 141.63 (*C*-3), 138.54 (*C*-5), 137.06 (*C*-, *o*-Ph-*C*), 125.98 (*C*-, *m*-Ph-*C*), 122.21 (*C*-, *p*-Ph-*C*), 111.45 (*C*-2), 106.12 (*C*-4), 60.54 (*C*-8), 45.82 (*C*-6), 29.11 (*C*-7), 7.20 (*C*-Si), 5.03 (*C*-C-Si) ppm.

MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 164.08 (100) [BPh_2], 242.13 (40) [BPh_3], 625.35 (20) [M−$C_9H_{21}OSi$]$^+$, 789.48 (10) [M]$^+$.

Smp.: 217.8 °C.

5.2.10 Synthese von 4,8,12-Tri-(3-((dimethylthexylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (106)



106

In einem 250 mL Mehrhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.03 g (1.33 mmol) 4,8,12-Tri-3-hydroxypropyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**105**) in 100 mL Dimethylformamid gelöst und 5.20 mL (37.5 mmol) Triethylamin und 1.57 mL (8.00 mmol) Chlordimethylthexylsilan zugegeben. Anschließend wurde die Suspension 1.5 h bei Raumtemp. gerührt und dann innerhalb von 1 h auf 150 °C erhitzt. Zur Suspension wurden dann 455 mg (1.33 mmol) Natriumtetraphenylborat gegeben und weitere 6.8 d bei 150 °C gerührt. Die Suspension wurde auf 400 mL Diethylether und 200 mL THF gegeben und dreimal mit je 500 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach dem Umkristallisieren aus ca. 50 mL Methanol wurde ein rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 1.61 g (1.33 mmol, 100 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 8.06 (t, ^{3}J = 8.5 Hz, 3 H, *H*-5), 7.560 (d, ^{3}J = 8.5 Hz, 6 H, *H*-4), 7.33 (m, 8 H, *H*-*o*-Ph-*H*), 6.91 (t, ^{3}J = 7.3 Hz, 8 H*m*-Ph-*H*), 6.76 (t, ^{3}J = 7.3 Hz, 4 H*p*-Ph-*H*), 4.59 (t, ^{3}J = 7.6 Hz, 6 H, *H*-6), 3.96 (t, ^{3}J = 5.1 Hz, 6 H, *H*-8), 2.18 (m, 6 H, *H*-7) 1.76 (7, ^{3}J = 6.9 Hz, 3 H, *H*-12), 1.00 (d, ^{3}J = 6.9 Hz, 18 H, *H*-13), 0.98 (s, 18 H, *H*-11), 0.22 (s, 18 H, *H*-9) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO−d_6, 300 K, TMS): δ = 163.3 (*C*-*ipso*-Ph), 139.8 (*C*-3), 137.1 (*C*-5), 135.4 (*C*-*ortho*-Ph), 125.2 (*C*-*meta*-Ph), 121.4 (*C*-*para*-Ph), 109.7 (*C*-2), 104.8 (*C*-4), 59.4 (*C*-8), 44.3 (*C*-6), 33.7 (*C*-12), 27.6 (*C*-7), 24.5 (*C*-10), 20.1 (*C*-11), 18.3 (*C*-13), -3.6 (*C*-9) ppm.

MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 681.32 (100) $[M-C_{11}H_{25}OSi]^{+}$, 882.46 (40) $[M-BPh_4^{-}]$, 242.09 (35) BPh_3.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{52}H_{84}N_3O_3Si_3$):

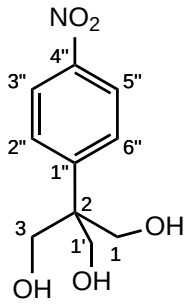
	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	882.58205		
gemessen	882.57910	2.95	$C_{52}H_{84}N_3O_3Si_3$

MS (MALDI-MS, Cl-CCA): *m/z* (%) = 882.8 (100) $[M-BPh_4^-]$, 740.7 (15) $[C_{44}H_{66}N_3O_3Si_2]$.

Smp.: 314.0 °C.

5.3 Azobenzole

5.3.1 Synthese von 2-(Hydroxymethyl)-2-(4-nitrophenyl)propan-1,3-diol (94)



94

In 240 mL abs. DMSO wurden 43.2 g (315 mmol) p-Nitrotoluol (**93**) gelöst. Nach Zugabe von 76.0 g (2.52 mol) Paraformaldehyd und 1.77 g (31.6 mmol) Kaliumhydroxid wurde das Reaktionsgemisch 22 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch in 240 mL ges. Natriumchloridlösung gegeben und sechsmal mit jeweils 170 mL Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Dichlormethan/Methanol, 9:1, R_f = 0.17). Nach Zugabe von 300 mL Methanol und 3 mL konz. Salzsäure, wurde 4 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und anschließend erneut säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Dichlormethan/Methanol, 9:1, R_f = 0.17). Folgend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt (100 °C, 0.36 mbar) und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Dichlormethan/Methanol, 9:1, R_f = 0.17). Es kristallisierte ein Feststoff aus, welcher aus Dichlormethan umkristallisiert wurde. Als Produkt wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 14.9 g (65.8 mmol, 21 %) (Lit.:[152] 51 %).

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 8.14 (d, ^3J = 9.2 Hz, 2 H, *H*-3“,5“), 7.71 (d, ^3J = 9.2 Hz, 2 H, *H*-2“,6“), 4.57 (t, ^3J = 5.2 Hz, 3 H, *H*-O), 3.74 (s, 6 H, *H*-1,3,1‘) ppm.

^{13}C-NMR (150.9 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 151.9 (*C*-1”), 145,5 (*C*-4”), 129.3 (*C*-2”, 6”), 122.4 (*C*-3”,5”), 62.3 (*C*-1,3,1’), 50.3 (*C*-2) ppm.

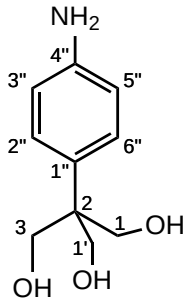
FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3471.2 (w), 3402.0 (br), 3340.8 (br), 3069.9 (w), 2927.0 (w), 2892.7 (w), 1597.0 (w), 1513.1 (m), 1477.3 (m), 1401.5 (m), 1342.9 (s), 1252.6 (w), 1219.4 (m), 1110.1 (m), 1058.9 (m), 1004.3 (s), 927.4 (w), 852.8 (m), 747.7 (m), 702.7 (s), 604.6 (m), 530.9 (m), 410.8 (m) cm^{-1}.

EA:

$C_{10}H_{13}NO_5$	C / %	H / %	N / %
berechnet	52.86	5.77	6.16
gefunden	52.70	5.56	6.05

Smp.: 113 °C . (Lit.:[152] k.A.)

5.3.2 Synthese von 2-(4-Aminophenyl)-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (95)



95

In einem Schikanekolben wurden 14.6 g (64.3 mmol) 2-(Hydroxymethyl)-2-(4-nitrophenyl)propan-1,3-diol (**94**) in 560 mL entgastem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 708 mg (333 µmol) Pd/C (5 %) wurde 20 h unter Wasserstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10.4 g (52.7 mmol, 82 %) (Lit.:[152] 94 %).

^{1}H-NMR (500.1 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 7.05 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-2",6"), 6.47 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-3",5"), 4.76 (s, 2 H, NH_2) ppm.

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 146.1 (*C*-4"), 129.6 (*C*-1"), 127.7 (*C*-2",6"), 113.6 (*C*-3",5"), 63.9 (*C*-1,3,1'), 4.7 (*C*-2) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 197 (32) $[M]^+$, 166 (23) $[M-CH_3O]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{10}H_{15}NO_3$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	197.10519		
gemessen	197.10513	-0.06	$C_{10}H_{15}NO_3$

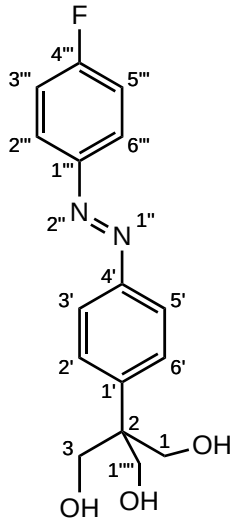
FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3473.7 (w), 3353.1 (br), 3070.9 (w), 2894.8 (w), 1599.0 (m), 1515.1 (m), 1477.5 (w), 1403.2 (w), 1352.7 (m), 1296.4 (m), 1248.9 (m), 1180.1 (w), 1109.9 (m), 1076.4 (m), 1007.5 (s), 852.6 (s), 749.9 (m), 703.0 (m), 602.9 (m), 530.9 (m), 414.9 (m) cm^{-1}.

EA:

$C_{10}H_{15}NO_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	60.90	7.67	7.10
gefunden	60.24	7.38	6.86

Smp.: 111 °C . (Lit.:[100,152] k.A.)

5.3.3 Synthese von (*E*)-2-4-[(4-fluorphenyl)diazenyl]phenyl-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (98)



98

Zur Herstellung von 4-Fluornitrosobenzol (**97**) wurden 3.55 mL (37.5 mmol) 4-Fluoranilin (**96**) in 340 mL Dichlormethan und 57.6 g (93.8 mmol) Oxon in 340 mL Wasser gelöst und zusammengegeben. Das Gemisch wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend die org. Phase von der wässr. Phase getrennt und die wässrige dreimal mit jeweils 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde die Flüssigkeit über Kieselgel filtriert (Dichlormethan). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und eine gelb/grüne Flüssigkeit erhalten. Diese wurde ohne weitere Aufreinigung in der Reaktion eingesetzt. In 250 mL Eisessig wurden 5.00 g (25.4 mmol) 2-(4-Aminophenyl)-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (**95**) und das Nitrosobenzol **97** gelöst und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 1 L Wasser zum Reaktionsgemisch gegeben, anschließend mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Nachfolgend wurde neunmal mit jeweils 400 mL Ethylacetat extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan/Methanol, Methanol: 2 % $\rightarrow$ 20 %, R_f = 0.25 (Dichlormethan/Methanol, 9:1)). Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.00 g (9.85 mmol, 39 %) (Lit.:[100] 66 %).

^{1}H-NMR (500.1 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 7.97 - 7.94 (m, 2 H, *H*-2"',6"'), 7.81 (d, ^{3}J = 8.8 Hz, 2 H, *H*-3',5'), 7.65 (d, ^{3}J = 8.6 Hz, 2 H, *H*-2',6'), 7.43 (m, 2 H, *H*-3"',5"'), 4.51 (s, 3 H, *H*-O), 3.77 (s, 6 H, *H*-1,3,1"") ppm.

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 162.5 (*C*-4"'), 149 (*C*-4'), 148.7 (*C*-1"'), 128.7 (*C*-2',6'), 124.7 (d, ^{2}J = 9.1 Hz, *C*-2"',6"') 121.6 (*C*-3',5'), 116.3 (*C*-3"',5"'), 63.0 (*C*-1,3,1""), 49.7 (*C*-2) ppm.

^{19}F-NMR (470.6 MHz, DMSO−d_6, 298 KCCl_3F): δ = 109.15 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 304 (18) $[M]^+$, 95 (100) $[C_6H_4F]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{16}H_{17}FN_2O_3$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	304.12232		
gemessen	304.12224	-0.08	$C_{16}H_{17}FN_2O_3$

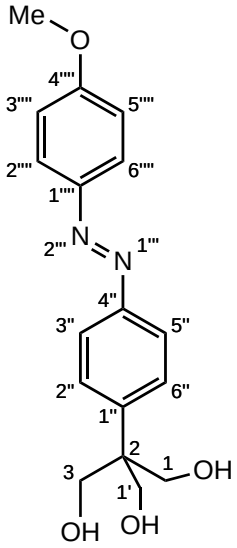
FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3251.8 (br), 2893.7 (br), 1719.0 (w), 1600.6 (w), 1497.2 (m), 1466.5 (w), 1381.1 (w), 1292.9 (m), 1228.8 (m), 1206.9 (m), 1139.9 (m), 1029.2 (m), 991.5 (m), 842.9 (s), 760.9 (m), 696.0 (br), 640.8 (s), 566.7 (m), 547.0 (m), 507.8 (m), 404.3 (m) cm^{-1}.

EA:

$C_{16}H_{17}FN_2O_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	63.15	5.63	9.21
gefunden	62.61	5.63	8.89

Smp.: 158 °C . (Lit.:[100] 162 °C)

5.3.4 Synthese von (*E*)-2-(Hydroxymethyl)-2-4-[(4-methoxyphenyl)-diazenyl]phenyl-propan-1,3-diol (99)



99

In 760 mL Methanol wurden 40.2 g (1.75 mol) Natrium gelöst und anschließend 2.50 g (8.21 mmol) des Fluorazobenzols **98** hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Zugabe von 1.5 L Wasser wurde sechsmal mit jeweils 400 mL Ethylacetat extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, Methanol: 2 % $\rightarrow$ 20 %, R_f = 0.27 (Dichlormethan/Methanol, 9:1)). Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.98 g (6.24 mmol, 76 %) (Lit.:[100] 87 %).

^{1}H-NMR (500.1 MHz, DMSO$-$d$_6$, 298 K, TMS): δ = 7.88 (d, ^3J = 9.3 Hz, 2 H, *H*-2””,6””), 7.76 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, *H*-3”,5”), 7.62 (d, ^3J = 9.0 Hz, 2 H, *H*-2“,6“), 7.13 (d, ^3J = 9.0 Hz, 2 H, *H*-3““,5““), 4.50 (t, ^3J = 5.4 Hz, 3 H, O-*H*), 3.86 (s, 3 H, C-*H*$_3$), 3.76 (d, ^3J = 5.4 Hz, 6 H, *H*-1,3,1’) ppm.

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO$-$d$_6$, 298 K, TMS): δ = 161.7 (*C*-4””), 149.9 (*C*-4”), 146.5 (*C*-1”), 146.2 (*C*-1””), 128.6 (*C*-2”,6”), 124.3 (*C*-2””,6””), 121.3 (*C*-3”,5”), 114.5 (*C*-3””,5””), 63.1 (*C*-2), 55.5 (*C*-H$_3$) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 316 (18) $[M]^+$, 135 (44) $[C_7H_7N_2O]^+$, 107 (100) $[C_7H_7O]^+$. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316 (18) [M]+, 135 (44) [C7H7N2O]+, 107 (100) [C7H7O]+.

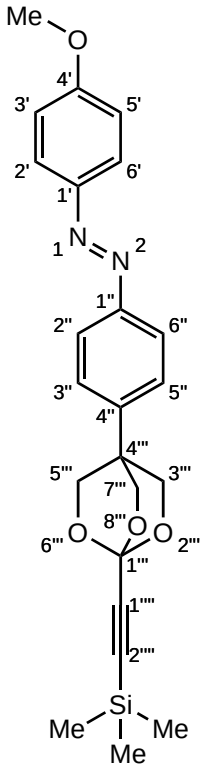
HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{17}H_{20}N_2O_4$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	316.14231		
gemessen	316.12164	-0.67	$C_{17}H_{20}N_2O_4$

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3193.3 (br), 1599.4 (m), 1496.6 (Schwingung), 1295.0 (w), 1246.1 (s), 1136.3 (m), 1019.4 (s), 837.2 (s), 771.9 (w), 656.8 (m), 582.2 (m), 553.0 (m), 526.3 (m) cm^{-1}.

Smp.: 178 °C . (Lit.:[100] 201 °C)

5.3.5 Synthese von (*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-4-(1-[(trimethylsilyl)-ethinyl]-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan-4-yl)phenyldiazen (87)



87

In 500 mL heißem Toluol wurden 1.90 g (6.00 mmol) des Methoxyazobenzols **99** gelöst. Danach wurden 1.50 g (6.13 mmol) des Orthoesters **100** und 3 mg (kat. Mengen) *para*-Toluolsulfonsäure hinzugegeben. Um Ethanol zu entfernen, wurde mit Toluol codestilliert. Über 4 h wurden insgesamt 355 mL frisches Toluol hinzugegeben. Anschließend wurden 5.25 mL Triethylamin hinzugegeben und das Gemisch neunmal mit jeweils 320 mL ges. Natriumcarbonatlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Dichlormethan, R_f = 0.54 (Dichlormethan)). Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.40 g (3.31 mmol, 55 %) (Lit.:[100] 65 %).

^{1}H-NMR (500.1 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 7.89 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2 H, *H*-2',6'), 7.82 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2 H, *H*-2",6"), 7.50 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2 H, *H*-3",5"), 7.13 (d, ^3J = 9.0 Hz, 2 H, *H*-3',5'), 4.35 (s, 6 H, *H*-3"',5"',8"'), 3.86 (s, 3 H, CH_3), 0.17 (s, 9 H, Si-CH_3) ppm.

^{13}C-NMR (125.8 MHz, Aceton−d_6, 298 K, TMS): δ = 162.3 (*C*-4'), 152.3 (*C*-1"), 146.9 (*C*-1'), 137.0 (*C*-4"), 127.6 (*C*-3",5"), 126.0 (*C*-3",5"), 124.9 (*C*-2",6"), 114.3 (*C*-3',5'), 101.6 (*C*-1"'), 95.7 (*C*-1""), 88.4 (*C*-2""), 71.9 (*C*-3"',5"',8"'), 55.6 (*C*-H_3), 36.7 (*C*-4"'), -0.6 (*C*-Si-*C*H_3) ppm.

^{29}Si-NMR (99.4 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = −16.37 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 422 (6) $[M]^+$, 392 (24) $[M-C_3H_6]^+$, 135 (62) $[C_7H_7N_2O]^+$, 107 (100) $[C_7H_7O]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{10}H_{15}NO_3$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	422.16618		
gemessen	422.16376	-2.42	$C_{10}H_{15}NO_3$

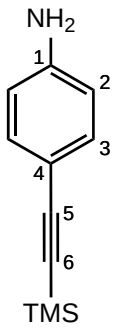
FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 2961.7 (w), 2898.0 (w), 1599.6 (m), 1497.9 (m), 1439.9 (w), 1353.9 (w), 1293.4 (m), 1243.3 (s), 1178.8 (w), 1138.0 (m), 1008.5 (s), 965.3 (m), 840.0 (s), 761.1 (m), 657.0 (m), 565.1 (m), 518.5 (w), 459.3 (w) cm^{-1}.

EA:

$C_{17}H_{20}N_2O_4$	C / %	H / %	N / %
berechnet	64.54	6.37	8.85
gefunden	65.32	6.13	6.63

Smp.: 279 °C . (Lit.:[100] 276 °C)

5.3.6 Synthese von *p*-((Triethylsilyl)ethinyl)anilin (92)



92

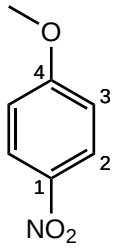
Unter Stickstoffatmosphäre wurden *p*-Iodanilin (**91**, 12.0 g, 54.8 mmol) in Triethylamin 200 mL vorgelegt. Nach Zugabe von Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid 721 mg (1.10 mmol), Kupfer(I)iodid 224 mg (1.10 mmol) und Trimethylsilylacetylen (8.6 mL, 60.3 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 3 h bei 40 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether 75 mL gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit Diethylether aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Cyclohexan umkristallisiert. Es wurden ein hellbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.73 g (35.5 mmol, 65 %) (Lit.:[41] 63 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 7.15 (d, ^{3}J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-3), 6.62 (d, ^{3}J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-2), 5.03 (s, 2 H, NH_2), 0.17 (s, 9 H, CH_3) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 150.2 (*C*-1), 133.9 (*C*-3), 114.6 (*C*-2), 111.0 (*C*-4), 107.8 (*C*-5), 90.5 (*C*-6), 0.22 (*C*-Si) ppm.

5.3.7 Synthese von *p*-Methoxynitrobenzol (89)



89

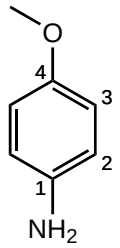
In Methanol 15 mL wurden Kaliumhydroxid 2.12 g (37.8 mmol) vorgelegt. Bei 0 °C wurden *p*-Fluornitrobenzol (**88**, 4.33 g, 34.3 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei 0 °C, 30 min bei Raumtemperatur und 2 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Methanol 5 mL gewaschen. Es wurden farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 4.06 mg (26.0 mmol, 77 %) (Lit.:[41] 93 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 8.23 (d, ^{3}J = 9.3 Hz, 2 H, *H*-3), 7.15 (d, ^{3}J = 9.3 Hz, 9.3 H, *H*-2), 3.97 (s, 3 H, C-H_3) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 165.7 (*C*-4), 142.5 (*C*-1), 126.6 (*C*-3), 115.3 (*C*-2), 56.7 (*C*-H_3) ppm.

5.3.8 Synthese von *p*-Methoxyanilin (90)



90

Unter Wasserstoffatmosphäre wurde p-Methoxynitrobenzol (**89**, 4.06 g, 26.5 mmol) in Methanol 230 mL vorgelegt. Nach der Zugabe von Paladium 20 mg auf Aktivkohle (10 %) wurde das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde über Celite abfiltriert und mit Methanol 100 mL gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Es wurden hellbraune Kristalle erhalten.

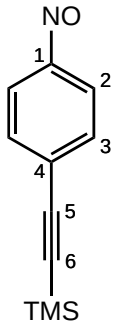
Ausbeute: 2.83 g (23.0 mmol, 87 %) (Lit.:[41] 73 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K, TMS): δ = 6.74 (d, ^{3}J = 9.0 Hz, 2 H, *H*-3), 6.64 (d, ^{3}J = 9.0 Hz, 2 H, *H*-2), 3.73 (s, 3 H, CH_3), 3.27 (s, 2 H, NH_2) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 300 K, TMS): δ = 152.9 (*C*-4), 139.9 (*C*-1), 116.4 (*C*-2), 114.8 (*C*-3), 55.8 (*C*-H_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 123.07 (100) $[M]^+$.

5.3.9 Synthese von 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)-1-nitrosobenzols (121)



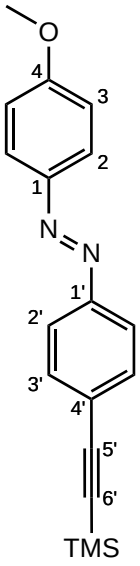
121

Zu einer Lösung von *p*-((Trimethylsilyl)ethinyl)anilin (**92**, 4.29 g, 22.7 mmol) in Dichlormethan 100 mL wurde eine Lösung von Oxon 7.28 g (58.2 mmol) in Wasser 60 mL gegeben und 5 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, 3:1) gereinigt. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 593 mg (2.92 mmol, Rohprodukt, 13 %) (Lit.:[41] 31 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 7.92 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, *H*-3), 7.79 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, *H*-2), 0.28 (s, 9 H, CH_3) ppm.

5.3.10 Synthese von (*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)-ethinyl)phenyl)diazen (86)



86

Zu einer Lösung von *p*-(Methoxy)anilin (**90**, 407 mg, 3.31 mol) in Essigsäure 60 mL wurden das erhaltene 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)-1-nitrosobenzol (**121**, 593 mg, 2.92 mmol) gegeben und für 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ein oranger Feststoff wurde erhalten.

Ausbeute: 480 mg (1.56 mmol, 53 %) (Lit.:[41] 26 %).

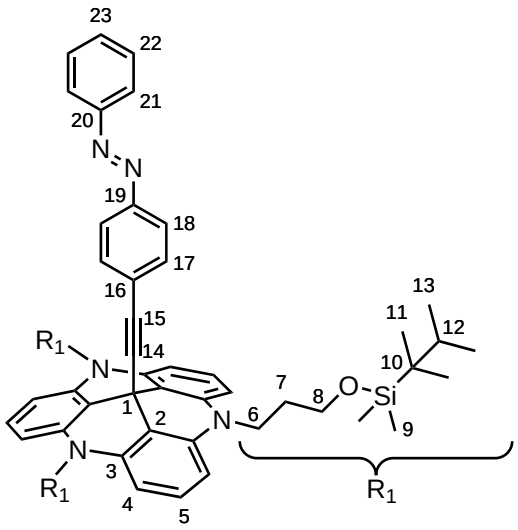
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCL_3$, 300 K, TMS): δ = 7.92 (d, ^3J = 9.0 Hz, 2 H, *H*-2), 7.82 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, *H*-2'), 7.58 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, *H*-3'), 7.01 (d, ^3J = 9.0 Hz, 2 H, *H*-3), 3.89 (s, 3 H, O-CH_3), 0.28 (s, 9 H, SI-CH_3) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 300 K, TMS): δ = 162.4 (*C*-4), 152.2 (*C*-1'), 147.1 (*C*-1), 132.8 (*C*-3'), 125.1 (*C*-4'), 125.0 (*C*-2), 122.6 (*C*-2'), 114.3 (*C*-3), 104.9 (*C*-5'), 96.7 (*C*-6'), 55.7 (*C*-(O)-H_3), 0.0 (*C*-(Si)-H_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 308.13 (100) $[M]^+$.

5.4 Funktionalisierte TATA-Plattformen

5.4.1 Synthese von (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-(3-((dimethylthexylsilyl)oxy)-propyl)-4,8,12-triazatriangulen (112)



112

In einem 100 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 169 mg (606 µmol) (*E*)-1-Phenyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazen (**84**) in 40 mL THF mit 300 mg (5.35 mmol) frisch gemörsertem Kaliumhydroxid vorgelegt und 20 min mit einem Ultraschallhorn (Stufe 4) unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung behandelt. Anschließend wurden 731 mg (608 mg) 4,8,12-Tri-(3-((dimethylthexylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**106**) hinzugegeben und 5 h mit dem Ultraschallhorn (Stufe 4) unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung behandelt. Anschließend wurden 100 mL Diethylether hinzugegeben, dreimal mit 100 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit Diethylether über Florisil und über Aluminiumoxid (basisch) filtriert. Anschließend wurde mittels Säulenchromatographie (Aluminiumoxid (basisch), Cyc / EE, 5 : 1, R_f = 0.85) ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 44.0 mg (40.4 µmol, 7 %).

MS (MALDI-MS, Cl-CCA): *m/z* (%) = 882.4 (100) $[C_{52}H_{84}N_3O_3Si_3]^+$, 1087.4 (10) [M].

MS (ESI,): *m/z* (%) = 882.57888 (100) $[C_{52}H_{84}N_3O_3Si_3]^+$, 1088.66500 (1) [M].

MS (ESI): *m/z* (%) ($C_{66}H_{94}O_3N_5Si_3$):

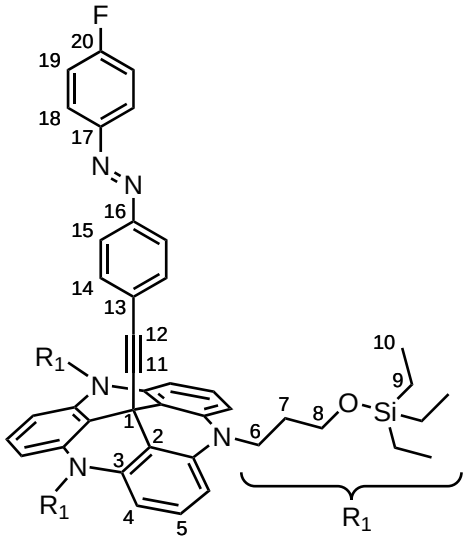
	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	1088.66590		
gemessen	1088.66493	0.97	$C_{66}H_{94}O_3N_5Si_3$

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6, 300 K, TMS): δ = 7.88 (m, 2 H, *H*-21), 7.76 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-18), 7.59 - 7.52 (m, 3 H, *H*-22, 23), 7.27 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-17), 7.21 (t, ^3J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-5), 6.81 (d, ^3J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-4), 4.19 (t, ^3J = 7.6 Hz, 6 H, *H*-6), 3.87 (t, ^3J = 5.5 Hz, 6 H, *H*-8), 2.07 (m, 6 H, *H*-7) 1.72 (7, ^3J = 6.9 Hz, 3 H, *H*-12), 0.96 (d, ^3J = 6.9 Hz, 18 H, *H*-13), 0.93 (s, 18 H, *H*-11), 0.12 (s, 18 H, *H*-9) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6, 300 K, TMS): δ = 152.2 (*C*-19), 141.5 (*C*-3), 133.1 (*C*-17), 132.3 (*C*-23), 130.2 (*C*-22), 129.4 (*C*-5), 127.4 (*C*-16) 123.6 (*C*-21), 123.5 (*C*-18), 110.7 (*C*-2), 106.3 (*C*-4), 84.2 (*C*-15) 60.9 (*C*-8), 43.6 (*C*-6), 35.1 (*C*-12) 30.0 (*C*-7), 25.8 (*C*-10) 20.8 (*C*-11), 19.0 (*C*-13), -3.3 (*C*-9) ppm.

C-1 und C-14 konnten aufgrund geringer Intensität und zu weniger Kopplungspartner nicht eindeutig identifiziert werden, ein Signal wird aber bei 75.7 ppm angenommen, ist aber keinem der beiden eindeutig zuzuordnen.

5.4.2 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-Fluorphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-(3-((triethylsilyl)oxy)-propyl)-4,8,12-triazatriangulen (113)



113

In einem 100 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 178 mg (600 µmol) (*E*)-1-(4-Fluorphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazen (**85**) in 40 mL THF mit 300 mg (5.35 mmol) frisch gemörsertem Kaliumhydroxid vorgelegt und 30 min mit einem Ultraschallhorn (Stufe 4) unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung behandelt. Anschließend wurden 671 mg (600 mg) 4,8,12-Tri-(3-((triethylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**111**) und 20 mL THF hinzugegeben und 5 h mit dem Ultraschallhorn (Stufe 4) unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung behandelt. Anschließend wurden 100 mL THF und 200 mL Diethylether hinzugegeben, dreimal mit je 100 mL halbkonz. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit Diethylether aufgenommen und über Florisil filtriert. Anschließend wurde mittels Säulenchromatographie (Aluminiumoxid (basisch), Cyc / EE, 2 : 1, $R_f = 0.86$) ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 308 mg (301 µmol, 50 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6, 300 K, TMS): $\delta =$ 7.96 (dd, $^3J = 9.1$ Hz, $^4J = 5.3$ Hz, 2 H, *H*-18), 7.75 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, *H*-15), 7.33 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^3J = 9.1$ Hz, 2 H, *H*-19), 7.27 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, *H*-14), 7.21 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 3 H, *H*-5), 6.82 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 6 H, *H*-4), 4.2 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 6 H,

H-6), 3.89 (t, ^3J = 5.6 Hz, 6 H, *H*-8), 2.07 (m, 6 H, *H*-7), 1.00 (t, ^3J = 7.9 Hz, 27 H, *H*-10), 0.65 (q, ^3J = 7.9 Hz, 18 H, *H*-9) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6, 300 K, TMS): δ = 165.4 (d, ^1J = 245 Hz, *C*-20), 152.0 (*C*-16), 150.1 (*C*-17), 141.5 (*C*-3), 133.1 (*C*-14), 129.4 (*C*-5), 127.5 (*C*-13), 125.9 (d, ^3J = 9.2 Hz, *C*-18), 123.5 (*C*-15), 117.0 (d, ^2J = 23.2 Hz, *C*-19), 110.7 (*C*-2), 106.3 (*C*-4), 84.2 (*C*-12) 60.9 (*C*-8), 43.5 (*C*-6), 29.9 (*C*-7), 29.3 (*C*-1), 7.2 (*C*-10), 5.0 (*C*-9) ppm.

MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 798.48646 (100) $[C_{46}H_{73}N_3O_3Si_3]^+$, 1022.55964 (100) $[M]^+$.

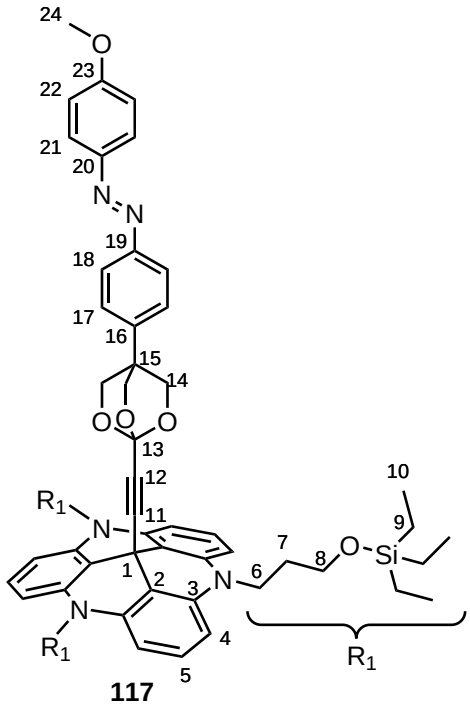
MS (ESI): *m/z* (%) ($C_{60}H_{80}FN_5O_3Si_3$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	1021.55475		
gemessen	1021.55372	1.03	$C_{60}H_{80}FN_5O_3Si_3$

MS (ESI): *m/z* (%) ($C_{60}H_{81}FN_5O_3Si_3$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	1022.56258		
gemessen	1022.55959	2.99	$C_{60}H_{81}FN_5O_3Si_3$

5.4.3 Synthese von (*E*)-4,8,12-Tris(3-((triethylsilyl)oxy)propyl)-12c-((4-(4-((4-methoxyphenyl)-diazenyl)phenyl)-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octan-1-yl)ethinyl))-4,8,12-triazatriangulen (117)



117

In einem 100 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 254 mg (600 µmol) Methoxy-Käfigazobenzol **87** in 40 mL THF gelöst und mit 300 mg (5.35 mmol) frisch gemörsertem Kaliumhydroxid versetzt und 30 min mit einem Ultraschallhorn (Stufe 4) unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung behandelt. Anschließend wurden 671 mg (600 mg) 4,8,12-Tri-(3-((triethylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**111**) hinzugegeben und 5 h mit dem Ultraschallhorn (Stufe 4) unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung behandelt. Danach wurden 200 mL Diethylether hinzugegeben, dreimal mit je 100 mL halbkonz. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 100 mL Diethylether aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats i.Vak. wurde das Produkt zweimal mittels Säulenchromatographie (Aluminiumoxid (basisch), Cyc / EE, 2 : 1, $R_f = 0.76$) und (Aluminiumoxid (basisch), Cyc / EE, 3 : 1, $R_f = 0.76$) gereinigt. Dann wurde mit einer 365 nm-LED sechsmal 2 min unter Luftkühlung belichtet und ein weiteres Mal mittels Säulenchromatographie (Aluminiumoxid (basisch), Cyc / EE, 3 : 1, $R_f = 0.69$) aufgereinigt und ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 25.0 mg (24.2 µmol, 4 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6, 300 K, TMS): δ = 7.90 (d, ^{3}J = 9.2 Hz, 2 H, *H*-21), 7.83 (d, ^{3}J = 8.8 Hz, 2 H, *H*-18), 7.39 (d, ^{3}J = 8.8 Hz, 2 H, *H*-17), 7.21 (t, ^{3}J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-5), 7.10 (d, ^{3}J = 9.2 Hz, 2 H, *H*-22), 6.82 (d, ^{3}J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-4), 4.18 (s, 6 H, *H*-14), 4.20 4.12 (m, 6 H, *H*-6), 3.91 3.89 (m, 6 H, *H*-8), 3.9 (s, 3 H, *H*-24), 2.06 (m, 6 H, *H*-7), 1.04 (t, ^{3}J = 7.9 Hz, 27 H, *H*-10), 0.70 (q, ^{3}J = 7.9 Hz, 18 H, *H*-9) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6, 300 K, TMS): δ = 141.6 (*C*-3), 129.6 (*C*-5), 127.3 (*C*-17), 125.4 (*C*-21), 123.7 (*C*-18), 115.4 (*C*-22), 109.2 (*C*-2), 105.9 (*C*-4), 71.9 (*C*-14), 61.0 (*C*-8), 56.1 (*C*-24), 43.8 (*C*-6), 29.4 (*C*-7), 7.2 (*C*-10), 5.07 (*C*-9) ppm.

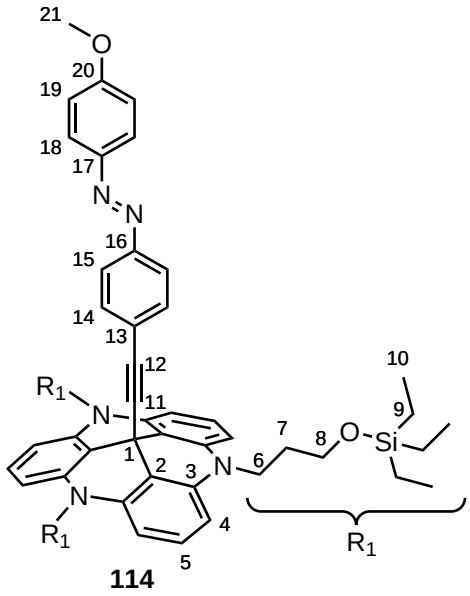
^{29}Si-NMR (100 MHz, Aceton$-d_6$, 300 K, TMS): δ = 18.52 (s, 3 Si) ppm.

MS (ESI-MS,): *m/z* (%) = 1148.61 (1) $[M]^+$, 789.49 (100) $[C_{46}H_{72}N_3O_3Si_3]^+$.

MS (ESI): *m/z* (%) ($C_{66}H_{89}N_5O_7Si_3$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	1147.60698		
gemessen	1147.60498	2.00	$C_{66}H_{89}N_5O_7Si_3$

5.4.4 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-(Methoxy)phenyldiazenyl)phenyl)-ethinyl-4,8,12-n-propoxytriethylsilyl-4,8,12-triazatriangulen (114)



114

Es wurden 300 mg (5.35 mmol) Kaliumhydroxid zu einer Lösung aus 185 mg (600 µmol) (*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**86**) in 64 mL Tetrahydrofuran gegeben und das Reaktionsgemisch 30 min mit einem Ultraschallhorn (Stufe 4) unter Eiskühlung behandelt. Nach Zugabe von 671 mg (600 µmol) 4,8,12-Tris(3-((triethylsilyl)oxy)propyl)-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat wurde das Reaktionsgemisch weitere 5 h mit dem Ultraschallhorn (Stufe 4) unter Eiskühlung behandelt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 mL Diethylether gegeben und zweimal mit jeweils 150 mL einer halbkonzentrierten Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Aluminiumoxid (basisch), Cyc / EE, 3 : 1, R_f = 0.78) gereinigt. Ein oranges Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 408 mg (395 µmol, 68 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6, 300 K, TMS): δ = 7.87 (d, ^3J = 9.1 Hz, 2 H, *H*-18), 7.70 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-15), 7.25 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-14), 7.21 (t, ^3J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-5), 7.09 (d, ^3J = 9.1 Hz, 2 H, *H*-19), 6.82 (d, ^3J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-4), 4.20 (t, ^3J = 7.5 Hz, 6 H, *H*-6), 3.90 (m, 9 H, *H*-21, 8), 2.11-2.07 (m, 5 H, *H*-7), 1.00 (t, ^3J = 7.9 Hz, 27 H, *H*-10), 0.65 (q, ^3J = 7.9 Hz, 18 H, *H*-9) ppm.

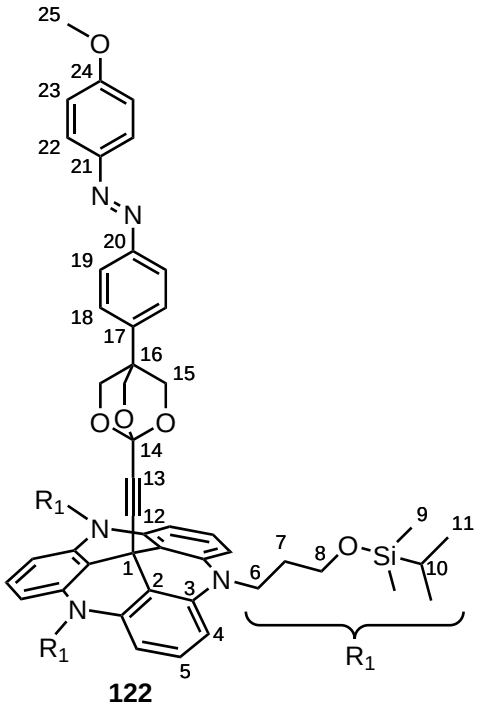
^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6, 300 K, TMS): δ = 163.6 (*C*-20), 152.3 (*C*-16), 147.7 (*C*-17), 141.5 (*C*-3), 133.0 (*C*-14), 129.4 (*C*-5), 126.7 (*C*-13), 125.6 (*C*-18), 123.2 (*C*-15), 115.3 (*C*-19), 110.8 (*C*-2), 106.2 (*C*-4), 84.2 (*C*-12), 60.9 (*C*-8), 56.1 (*C*-21), 43.5 (*C*-6), 29.9 (*C*-7), 29.2 (*C*-1), 7.2 (*C*-10), 5.1 (*C*-9) ppm.

C-11 konnte aufgrund geringer Intensität und zu weniger Kopplungspartner nicht eindeutig identifiziert werden, wird aber bei 75.7 ppm angenommen.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): *m/z* (%) = 1034.1 (100) $[M+H]^+$.

Smp.: 135.8 °C.

5.4.5 Synthese von (*E*)-4,8,12-Tris(3-((*iso*-propyldimethylsilyl)oxy)propyl)-12c-((4-(4-((4-methoxyphenyl)-diazenyl)phenyl)-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octan-1-yl)ethinyl))-4,8,12-triazatriangulen (115)



122

254 mg (600 µmol) des TMS-geschützten Käfigazobenzols **87** wurde unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. 300 mg (5.35 mmol) gemörsertes Kaliumhydroxid und 40 mL trockenes THF wurden unter Stickstoffatmosphäre hinzugegeben. Anschließend wurde das Gemisch für 30 min mit dem Ultraschallhorn auf Stufe 4 unter Eiskühlung behandelt. Danach wurden 646 mg (600 µmol) der DMIPS-propanol-TATA **110** hinzugegeben und weitere 5 h mit dem Ultraschallhorn auf Stufe 4 unter Eiskühlung behandelt. Es wurden 200 mL Diethylether zugegeben und dreimal mit je 200 mL halbkonzentrierter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Feststoff wurde in Diethylether aufgenommen und alle unlöslichen Rückstände abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal mittels Säulenchromatographie (Aluminiumoxid (basisch), Cyclohexan / Ethylacetat, 3 : 1, R_f = 0.71 (*trans*), 0.55 (*cis*); Aluminiumoxid (basisch), Cyclohexan / Ethylacetat, 6 : 1, R_f = 0.47 (*trans*), 0.18 (*cis*)) gereinigt. Es wurde ein orangefarbenes Öl erhalten.

Ausbeute: 14.7 mg (13.8 µmol, 2 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6, 300 K, TMS): δ = 7.88 (d, ^3J = 9.2 Hz, 2 H, *H*-22), 7.81 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H, *H*-19), 7.36 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-18), 7.21 (t, ^3J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-5), 7.08 (d, ^3J = 9.1 Hz, 2 H, *H*-23), 6.79 (d, ^3J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-4), 4.17 (s, 6 H, *H*-15), 4.13 (t, ^3J = 7.6 Hz, 6 H, *H*-6), 3.88 (s, 3 H, *H*-25), 3.86 (t, ^3J = 5.5 Hz, 6 H, *H*-8), 1.98 (m, 6 H, *H*-7), 1.04 (d, ^3J = 7.1 Hz, 18 H, *H*-11), 0.96-0.86 (m, 3 H, *H*-10), 0.11 (s, 18 H, *H*-9) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6, 300 K, TMS): δ = 163.6 (*C*-21), 152.8 (*C*-14), 147.4 (*C*-24), 141.4 (*C*-3), 139.3 (*C*-20), 129.6 (*C*-5), 127.4 (*C*-18), 125.6 (*C*-2), 123.7 (*C*-19), 115.3 (*C*-23), 109.4 (*C*-2), 106.1 (*C*-4), 103.3 (*C*-14), 85.7 (*C*-12), 78.9 (*C*-13), 71.9 (*C*-15), 60.9 (*C*-8), 56.1 (*C*-25), 43.7 (*C*-6), 37.3 (*C*-16), 28.4 (*C*-1) 20.7 (*C*-7), 17.4 (*C*-11), 15.4 (*C*-10), -4.3 (*C*-9) ppm.

C-12c konnte aufgrund zu geringer Intensität nicht identifiziert werden.

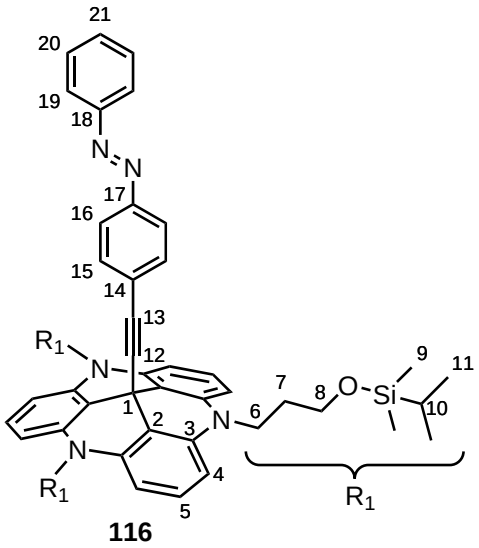
MS (MALDI-TOF,): *m/z* (%) = 11062 $[M]^+$, 1006100 $[M-DMiPS]^+$, 90620 $[M-2\cdot DMiPS]^+$, 8062 $[M-3\cdot DMIPS]^+$.

MS (ESI-TOF,): *m/z* (%) = 1006 (11) $[M\text{-}DMiPS]^+$, 656 (100) $[M\text{-}Azo\text{-}DMiPS]^+$, 556 (61) $[M\text{-}Azo\text{-}_2\cdot DMiPS]^+$, 456 (48) $[M\text{-}Azo\text{-}_3\cdot DMiPS]^+$.

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 2961.7 (w), 2898.0 (w), 1599.6 (m), 1581.9 (m), 1497.9 (m), 1439.9 (w), 1417.8 (w), 1353.9 (w), 1293.4 (w), 1243.3 (s), 1178.8 (w), 1138.0 (m), 1085.5 (m), 965.3 (m), 840.0 (s), 761.1 (m), 656.9 (m), 565.1 (m), 547.1 (m), 459.3 (w), 413.2 (w) cm^{-1}.

UV/Vis (THF (abs.)): λ_{max} (lg ε) = 271 (4.64), 295 (4.52) nm.

5.4.6 Synthese von (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tris(3-((*iso*-propyldimethylsilyl)oxy)propyl)-4,8,12-triazatriangulen (116)



116

184 mg (660 µmol) des (*E*)-1-Phenyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazens (**84**) wurden unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und 300 mg (5.35 mmol) gemörsertes Kaliumhydroxid und 40 mL trockenes THF unter Stickstoffatmosphäre hinzugegeben. Anschließend wurde das Gemisch für 30 min mit dem Ultraschallhorn auf Stufe 4 unter Eiskühlung behandelt. Danach wurden 646 mg (600 µmol) der DMIPS-propanol-TATA **110** hinzugegeben und weitere 2 h mit dem Ultraschallhorn auf Stufe 4 unter Eiskühlung behandelt. Es wurden 200 mL Diethylether zugegeben und dreimal mit je 200 mL halbkonzentrierter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Feststoff wurde in Diethylether aufgenommen und alle unlöslichen Rückstände abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Aluminiumoxid (basisch), Cyclohexan / Ethylacetat, 3 : 1, R_f = 0.85) gereinigt Das Lösungsmittel des Rohprodukts wurde dreimal mit je 100 mL *n*-Pentan i. Vak. codestilliert. Es wurde ein orangefarbenes Öl erhalten.

Ausbeute: 78.0 mg (81.0 µmol, 7 %).

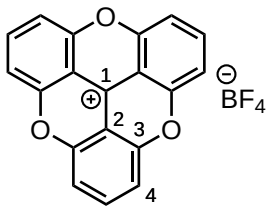
^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6, 300 K, TMS): δ = 7.87 (dd, ^{3}J = 8.0 Hz, , ^{4}J = 1.6 Hz, 2 H, *H*-19), 7.76 (d, ^{3}J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-16), 7.58 - 7.50 (m, 3 H, *H*-20, 21), 7.28 (d, ^{3}J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-15), 7.21 (t, ^{3}J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-5), 6.81 (d, ^{3}J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-4), 4.18 (t, ^{3}J = 7.4 Hz, 6 H, *H*-6), 3.86 (t, ^{3}J = 5.6 Hz, 6 H, *H*-8), 2.06 (m, 6 H, *H*-7), 1.01 (d, ^{3}J = 7.3 Hz, 18 H, *H*-11), 0.87 (7, ^{3}J = 7.7 Hz, 3 H, *H*-10) 0.07 (s, 18 H, *H*-9) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6, 300 K, TMS): δ = 153.4 (*C*-18), 152.2 (*C*-17), 141.5 (*C*-3), 133.1 (*C*-15), 132.3 (*C*-21), 130.2 (*C*-20), 129.4 (*C*-5), 127.4 (*C*-14), 123.6 (*C*-19), 123.5 (*C*-16), 110.8 (*C*-2), 106.3 (*C*-6), 97.4 (*C*-12), 84.1 (*C*-13), 60.7 (*C*-8), 43.4 (*C*-6), 29.8 (*C*-7), 29.3 (*C*-1), 17.3 (*C*-11), 15.3 (*C*-10), -4.3 (*C*-9) ppm.

MS (MALDI-TOF,): *m/z* (%) = 961 (20) $[M]^{+}$, 860 (100) $[M\text{-}DMiPS]^{+}$.

5.5 TOTA-Derivate

5.5.1 Synthese von 4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat (8)



8

In einem 250 mL-Einhalskolben wurden 20.0 g Pyridinhydrochlorid in der Hitze verflüssigt und anschließend 4.00 g (7.84 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**82**) hinzugegeben und 2 h bei 220 °C gerührt. Nach 10 min Abkühlen wurde 1.00 L dest. Wasser hinzugegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 6.00 mL (94.3 mmol) Tetrafluorborsäure angesäuert, bis ein gelber Feststoff ausfiel, der abfiltriert und mit *n*-Pentan gewaschen wurde.

Ausbeute: 747 mg (2.00 mmol, 25 %) (Lit.:[153] 37 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO$-d_6$, 300 K): δ = 8.57 (t, ^{3}J = 8.5 Hz, 3 H, *H*-5), 7.99 (d, ^{3}J = 8.5 Hz, 6 H, *H*-4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO$-d_6$, 300 K): δ = 153.0 (*C*-3), 145.6 (*C*-1), 143.5 (*C*-5), 112.5 (*C*-4), 106.3 (*C*-2) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, DMSO$-d_6$, 300 K): δ = -1.31 (s, 1 B, *B*-F_4) ppm.

^{19}F-NMR (470 MHz, DMSO$-d_6$, 300 K): δ = -148.3 (m, 0.2 F, *F*-^{10}B), -148.3 (m, 0.8 F, *F*-^{11}B) ppm.

MS (MALDI-TOF,): *m/z* (%) = 285.1 (100) $[M-BF_4]^+$.

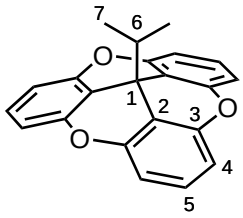
FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3092 (w), 1981.34 (w), 1623.40 (s), 1465.29 (m), 1337.24 (s), 1252.74 (m), 1239.64 (m), 1164.35 (w), 1093.58 (m), 1048.19 (s), 1036.78 (s), 1020.59 (s), 881.52 (w), 817.60 (s), 780.36 (s), 737.48 (w), 662.43 (w), 629.30 (w), 559.01 (s), 519.03 (m) cm^{-1}.

Smp.: 340 °C (Zersetzung).

EA:

$C_{19}H_9BF_4O_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	61.33	2.44	0.00
gefunden	60.99	2.38	0.00

5.5.2 Synthese von 12c-*i*-Propyl-4,8,12-trioxatriangulen (22)



22

In einem 250 mL-Dreihalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 100 mg (4.00 mmol) Magnesium in 40.0 mL Diethylether vorgelegt und dazu 376 µL (4.00 mmol) *i*-Propylbromid (**50**) gegeben. Nach 1 h Rühren bei 22 °C und 2 h Erhitzen auf 70 °C war eine starke Trübung zu erkennen, woraufhin 372 mg (1.00 mmol) 4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat **8** hinzugegeben wurden. Nach 1 h Rühren bei 22 °C wurde die Reaktionslösung mit 100 mL Diethylether auf 50.0 mL einer Ammoniumchloridlösung gegeben. Die org. Phase wurde dreimal mit je 100 mL Ammoniumchloridlösung gewaschen, anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 325 mg (1.00 mmol, quant.).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton−d_6, 300 K): δ = 7.36 (t, ^3J = 8.2 Hz, 3 H, *H*-5), 7.00 (d, ^3J = 8.2 Hz, 6 H, *H*-4), 2.00 (7, ^3J = 6.9 Hz, 1 H, *H*-6), 0.76 (d, ^3J = 6.9 Hz, 6 H, *H*-7) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton−d_6, 300 K): δ = 153.9 (*C*-3), 129.6 (*C*-5), 113.0 (*C*-2), 112.1 (*C*-4), 43.4 (*C*-6), 33.3 (*C*-1), 16.7 (*C*-7) ppm.

MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 285.05 (100) $[M-C_3H_7]^+$, 327.09 (0.32) $[M-H]^+$, 327.09 (0.11) $[M]^+$.

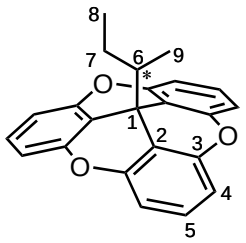
HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{22}H_{15}O_3$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	327.10212		
gemessen	327.10273	0.61	$C_{22}H_{15}O_3$

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 2972.71 (w), 2348.15 (w), 2161.93 (w), 2020.60 (w), 1608.51 (s), 1480.74 (m), 1454.82 (s), 1258.47 (s), 1102.71 (m), 1063.92 (m), 1011.62 (s), 953.85 (m), 863.98 (m), 777.59 (s), 722.43 (s), 557.30 (m) cm^{-1}.

Smp.: 223.9 °C.

5.5.3 Synthese von 12c-*sec*-Butyl-4,8,12-trioxatriangulen (24)



24

In einem 100 mL Mehrhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 100 mg (4.00 mmol) Magnesiumspäne in 40 mL entgastem Diethylether vorgelegt. Dazu wurden bei 0 °C 548 mg (435 µL, 4.00 mmol) 2-Brombutan (**54**)gegeben. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, 1 h unter Rückfluss gerührt und erneut 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 372 mg (1.14 mmol) 4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat-(**8**) und 50 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran hinzugegeben und 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in 50 mL Diethylether aufgenommen und über Florisil®filtriert. Nach dem Entfernen der Lösungsmittels i. Vak. wurde ein gelb-cremefarbenes Pulver erhalten.

Ausbeute: 380 mg (3.90 mmol, 97 %).

Weitere mögliche Aufreinigung:
Sublimation: 0.006 mbar bei 120 °C.

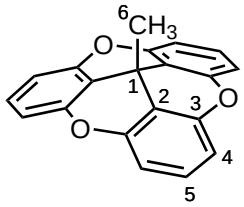
^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 7.35 (t, ^{3}J = 8.2 Hz, 3 H, *H*-5), 6.99 (d, ^{3}J = 8.2 Hz, 6 H, *H*-4), 1.70 (dqd, ^{3}J = 11.1 Hz, ^{3}J = 6.8 Hz, ^{3}J = 3.0 Hz, 1 H, *H*-6), 1.51 (dqd, ^{2}J = 13.3 Hz, ^{3}J = 7.4 Hz, ^{3}J = 3.0 Hz, 1 H, *H*-7), 0.91 (ddq, ^{2}J = 13.3 Hz, ^{3}J = 11.1 Hz, ^{3}J = 7.4 Hz, 1 H, *H*-7), 0.75 (d, ^{3}J = 6.8 Hz, 3 H, *H*-9), 0.68 (t, ^{3}J = 7.4 Hz, 3 H, *H*-8) ppm.

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 153.9, d (*C*-3), 129.6 (*C*-5), 113.2 (*C*-2), 112.1, d (*C*-4), 50.4 (*C*-6), 33.8 (*C*-1), 23.0 (*C*-7), 12.4 (*C*-9), 12.3 (*C*-8) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): *m/z* (%) = 285.1 (100) $[M-C_4H_9]^+$, 341.2 (70) [M].

Smp.: 185.4 °C.

5.5.4 Synthese von 12c-Methyl-4,8,12-trioxatriangulen (1)



1

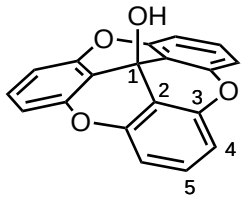
In einem 100 mL Mehrhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 250 mg (672 µmol) 4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat (**8**) in 100 mL Tetrahydrofuran mit einem Ultraschallbad suspendiert. Dazu wurden bei 0 °C 3.00 mL (4.80 mmol) Methyllithium (1.6 M in Hexan) gegeben und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 200 mL Diethylether aufgenommen und mit 200 mL ges. wässr. Ammoniumchloridlösung und mit 100 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend in Diethylether aufgenommen und über Florisil®filtriert. Es wurde ein farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 154 mg (513 µmol, 76 %) (Lit.:[116,117] 73 %).

Weitere mögliche Aufreinigung:
Sublimation: 0.006 mbar bei 120 °C - 140 °C.

^{1}H-NMR (200 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 7.34 (t, ^3J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-5) 7.00 (d, ^3J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-4) 1.49 (s, 3 H, *H*-6) ppm.

5.5.5 Synthesis of 12c-Hydroxy-4,8,12-trioxatriangulene (19)



19

In einem 1 L Kolben wurden 300 mg (806 µmol) 4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat (**8**) in 300 mL Reinstwasser suspendiert. Dazu wurden 50 mL (50 mmol) Kaliumhydroxid (1M in Reinstwasser) gegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 100 mL wasserfreier Diethylether zugegeben, weitere 5 min bei Raumtemp. gerührt und dann dreimal mit je 200 mL wasserfreiem Diethylether extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden mit 200 mL Reinstwasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 183 mg (605 mmol, 75 %).

Zur weiteren Aufreinigung wurde eine Sublimation bei 7.5×10^{-2} mbar und 190 °C durchgeführt.

Ausbeute: 56.0 mg (185 mmol, 23 %).

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO−d_6, 300 K, TMS): δ = 7.47 (t, ^3J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-5), 7.15 (d, ^3J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-4), 6:35 (s, 1 H, *H*-O) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, DMSO−d_6, 300 K, TMS): δ = 151.6 (*C*-3), 129.6 (*C*-5), 111.3 (*C*-1), 111.0 (*C*-4), 47.7 (*C*-2) ppm.

MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 285.03 (100) $[C_{19}H_9O_3]^+$, 302.03 (2) $[M]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{19}H_{10}O_4$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	302.05791		
gemessen	302.05825	0.34	$C_{19}H_{10}O_4$

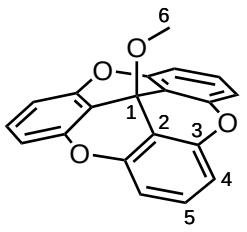
EA:

$C_{19}H_{10}O_4$	C / %	H / %	N / %
berechnet	75.49	3.33	0
gefunden	74.656	3.335	0

Smp.: 290.0 °C (Zersetzung).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3471.69 (w), 3397.84 (w), 1616.02 (s), 1488.38 (m), 1457.90 (s), 1263.62 (s), 1200.66 (m), 1064.88 (m), 1014.73 (s), 976.36 (m), 927.41 (s), 788.54 (m), 760.30 (s), 739.35 (s) cm^{-1}.

5.5.6 Synthesis of 12c-Methoxy-4,8,12-trioxatriangulene (21)



21

In einem 250 mL Kolben wurden 100 mL Methanol unter Eiskühlung vorgelegt, dazu 390 mg (16.7 mmol) Natrium gegeben und 20 min gerührt. Anschließend wurden 100 mg (269 µmol) 4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat (**8**) hinzugegeben, 20 min im Ultraschallbad behandelt und 55 min bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde auf 20 mL eingeengt und in 300 mL wasserfreiem Diethylether aufgenommen. Die Lösung wurde dreimal mit je 150 mL dest. Wasser gewaschen. Die wässr.

Phasen wurde einmal mit 150 mL wasserfreiem Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. anschließend wurde eine Sublimation bei 1.2×10^{-2} mbar und 150 °C durchgeführt. Es wurde ein farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 30.0 mg (94.8 µmol, 35 %).

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 7.52 (t, ^{3}J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-5), 7.14 (d, ^{3}J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-4), 2.79 (s, 3 H, *H*-6) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 153.8 (*C*-3), 131.2 (*C*-5), 112.0 (*C*-4), 109.0 (*C*-2), 56.0 (*C*-1), 49.1 (*C*-6) ppm.

MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 285.05 (100) $[C_{19}H_9O_3]^+$, 316.07 (0.5) $[M]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{20}H_{12}O_4$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	316.07356		
gemessen	316.07346	0.32	$C_{20}H_{12}O_4$

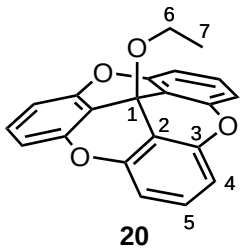
EA:

$C_{20}H_{12}O_4$	C / %	H / %	N / %
berechnet	75.94	3.82	0
gefunden	74.981	3.915	0.016

Smp.: 212.0 °C.

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3075.15 (w), 2938.51 (w), 2820.04 (w), 2245.37 (w), 2035.33 (w), 1615.84 (s), 1486.68 (s), 1457.52 (s), 1342.76 (w), 1308.55 (w), 1263.38 (s), 1199.68 (m), 1177.98 (w), 1068.01 (m), 1040.57 (m), 1013.34 (s), 946.52 (m), 935.21 (m), 901.57 (s), 877.05 (m), 776.01 (s), 759.10 (m), 732.47 (s), 665.48 (w) cm^{-1}.

5.5.7 Synthesis of 12c-Ethoxy-4,8,12-trioxatriangulene (20)



20

In einem 250 mL Kolben wurden 100 mL Ethanol unter Eiskühlung vorgelegt, dazu 390 mg (16.7 mmol) Natrium gegeben und 1 h gerührt. Anschließend wurden 100 mg (269 µmol) 4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat (**8**) hinzugegeben, 20 min im Ultraschallbad behandelt und 17 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 20 mL eingeengt und mit 300 mL wasserfreiem Diethylether aufgenommen. Die Lösung wurde dreimal mit je 200 mL dest. Wasser gewaschen. Die wässr. Phasen wurde einmal mit je 200 mL Diethylether extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Anschließend wurde eine Sublimation bei 1.2×10^{-2} mbar und 170 °C durchgeführt. Es wurde ein farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 42.0 mg (127 mmol, 47 %).

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 7.51 (t, ^{3}J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-2, 6, 10), 7.13 (d, ^{3}J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-1, 3, 5, 7, 9, 11), 3.04 (q, ^{3}J = 7.0 Hz, 2 H, C−H_2), 0.82 (t, ^{3}J = 7.0 Hz, 3 H, C−H_3) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, Aceton−d_6, 300 K, TMS): δ = 153.8 (*C*-3a, 4a, 7a, 8a, 11a, 12a), 131.1 (*C*-2, 6, 10), 112.0 (*C*-1, 3, 5, 7, 9, 11), 109.7 (*C*-7b, 11b, 12b), 57.4 (*C*-H_3), 55.6 (*C*-12c), 15.4 (*C*-H_2) ppm.

MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 285.05 (100) $[C_{19}H_9O_3]^+$, 330.09 (0.5) $[M]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{21}H_{14}O_4$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	330.08921		
gemessen	330.08915	0.06	$C_{21}H_{14}O_4$

EA:

$C_{21}H_{14}O_4$	C / %	H / %	N / %
berechnet	76.36	4.27	0
gefunden	75.829	4.004	0.003

Smp.: 235.3 °C.

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 2976.35 (w), 2324.29 (w), 2014.61 (w), 1615.44 (s), 1486.14 (s), 1456.42 (s), 1386.93 (w), 1341.62 (w), 1308.22 (w), 1260.34 (s), 1199.69 (m), 1159.52 (w), 1116.12 (w), 1067.35 (s), 1053.98 (m), 1013.23 (s), 957.27 (m), 943.30 (s), 902.46 (m), 882.00 (m), 785.23 (s), 774.61 (s), 759.51 (s), 737.88 (s), 664.74 (w) cm^{-1}.

5.6 E-Motoraufbauten

5.6.1 Synthese von 2-Brom-1,1,1-trifluorpropan (52)



52

In einem 100 mL-Dreihalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 4.00 mL (44.2 mmol) 1,1,1-Trifluorpropan-2-ol (**51**) und 23.5 g (70.9 mmol) Tetrabrommethan in 60.0 mL abs. Toluol bei 0 °C gelöst. Zu der Lösung wurden 14.5 g (55.3 mmol) Triphenylphosphin gegeben und 1 h bei 22 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde aus dem Reaktionskolben bei 70 °C und Atmosphärendruck destilliert, festes Natriumhydrogencarbonat hinzugegeben und ein weiteres Mal bei Atmosphärendruck bei 48 °C destilliert. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die laut ^{1}H-NMR-Auswertung 2 % Toluol enthält. Für die Ausbeute wurde der Toluolanteil berücksichtigt.

Ausbeute: 4.86 g (27.4 mmol, 62 %) (Lit.:[131] 85 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 4.21 (sept, ^{3}J = 7.0 Hz, 1 H, *H*-2), 1.81 (d, ^{3}J = 7.0 Hz, 3 H, *H*-3) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 124.0 (*C*-1), 40.7 (*C*-2), 18.8 (*C*-3) ppm.

^{19}F-NMR (470 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = -74.5 (s, 3 F, *F*-1) ppm.

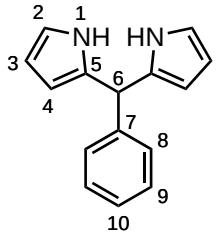
MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 175.95 (100) $[M]^+$,97.02 (92) $[M-Br]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_3H_4Br_1F_3$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	177.94280		
gemessen	177.94283	0.03	$C_3H_4Br_1F_3$

5.7 Porphyrine auf Plattformen

5.7.1 Synthese von 5-Phenyldipyrromethan (14)



14

In einem 25 mL Zweihalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 12.0 mL (174 mmol) Pyrrol (**13**) und 2.50 g (23.6 mmol) Benzaldehyd (**12**) vorgelegt und dazu 453 μL (5.88 mmol) Trifluoressigsäure gegeben. Nach 50 min Rühren bei 22 °C wurden 50 mL Dichlormethan hinzugegeben, viermal mit je 50 mL Natriumhydroxidlösung (0.1 M) und zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produkt destillativ bei 190 °C und einem Druck von 0.50 mbar aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.00 g (9.02 mmol, 38 %) (Lit.:[112] 53 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, 300 K): δ = 8.02 (s, br, 2 H, *H*-1), 7.33 (m, 2 H, *H*-9), 7.26 (m, 1 H, *H*-10), 7.22 (m, 2 H, *H*-8), 6.69 (m, 2 H, *H*-2), 6.12 (m, 2 H, *H*-3), 5.87 (m, 2 H, *H*-4), 5.46 (s, 1 H, *H*-6) ppm.

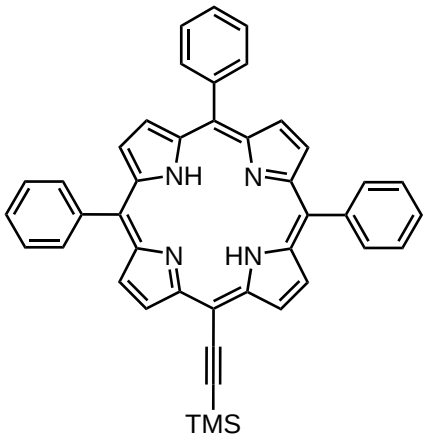
^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2, 300 K): δ = 142.9 (*C*-7), 132.9 (*C*-5), 129.0 (*C*-9), 128.7 (*C*-8), 127.3 (*C*-10), 117.5 (*C*-2), 108.7 (*C*-3), 107.3 (*C*-4), 44.4 (*C*-6) ppm.

MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 222.11 (100) $[M]^+$,156.08 (45) $[M-C_4H_4N]^+$,145.07 (92) $[M-C_6H_5]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{15}H_{14}N_2$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	222.11570		
gemessen	222.11518	0.52	$C_{15}H_{14}N_2$

5.7.2 Synthese von 5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrin (16)



16

In einem 500 mL Dreihalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 702 mg (3.16 mmol) 5-Phenyldipyrromethan (**14**), 112 µL (1.11 mmol) Benzaldehyd (**12**) und 231 µL (1.58 mmol) Trimethylsilylpropinal (**15**) in 350 mL Chloroform vorgelegt und dazu 132 µL (1.07 mmol) Trifluorboretherat gegeben. Nach 1 h Rühren bei 22 °C wurden 507 mg (2.32 mmol) *p*-Chloranil hinzugegeben und 2 h an Luftatmosphäre gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, die Rückstände in 500 mL Dichlormethan aufgenommen und der unlösliche Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan / Cyclohexan, 1 : 2; Dichlormethan / *n*-Hexan, 1 : 2, $R_f = 0.37$; Dichlormethan / *n*-Hexan, 1 : 1) aufgereinigt. Es entstand ein violett Feststoff.

Ausbeute: 67.1 mg (106 µmol, 10 %) (Lit.:[154] 13 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 9.66 (d, ^3J = 4.7 Hz, 2 H, *H*-2), 8.89 (d, ^3J = 4.7 Hz, 2 H, *H*-3), 8.77 (s, 4 H, *H*-7, 8), 8.21 - 8.16 (m, 6 H, *H*-13, 17), 7.81 - 7.72 (m, 10 H, *H*-14, 15, 18, 19), 0.61 (s, 9 H, *H*-22), -2.41 (s, br, 2 H, *H*-N) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 142.1 (*C*-5, 10), 141.9 (*C*-5, 10), 134.7 (*C*-13, 17), 134.5 (*C*-13, 17), 128.0 (*C*-14, 15, 18, 19), 126.9 (*C*-14, 15, 18, 19), 126.8 (*C*-14, 15, 18, 19), 122.2 (*C*-13, 17), 121.2 (*C*-13, 17), 107.2 (*C*-11), 102.1 (*C*-20), 99.1 (*C*-21), 0.5 (*C*-22) ppm.

MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 695.09 (53) $[M+Cu]^+$, 634.18 (100) $[M]^+$.

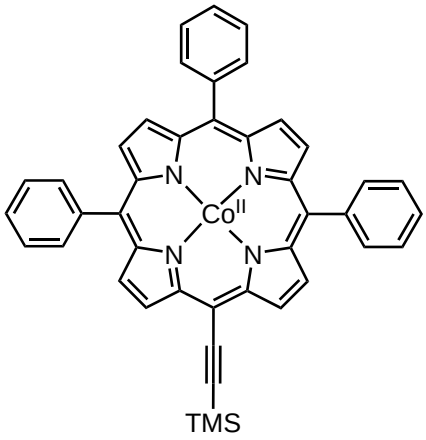
HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{43}H_{32}N_4Si$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	634.23647		
gemessen	634.23240	4.06	$C_{43}H_{32}N_4Si$

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 2326.50 (w), 2141.66 (w), 1976.80 (w), 1474.00 (w), 1347.70 (w), 1247.02 (w), 1068.40 (w), 1051.40 (w), 1032.00 (w), 971.25 (m), 839.21 (s), 795.79 (s), 749.96 (s), 729.12 (s), 700.55 (s), 640.57 (m) cm^{-1}.

Smp.: 358.7 °C.

5.7.3 Synthese von (5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Cobald(II) (17)



17

In einem 100 mL Kolben wurden 197 mg (310 mmol) 5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrin (**16**) in 70 mL Chloroform gelöst und dazu 1.55 g (6.21 mmol) Cobald(II)acetat gegeben und 24 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wurde dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan / *n*-Pentan, 1 : 2, $R_f = 0.37$) ein schwarzer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 215 mg (310 mmol, 100 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCL_3$, 300 K, TMS): δ = 16.61 (m, 2 HPosition), 16.10 - 15.30 (m, 6 H), 13.04 (m, 4 H), 12.77 (m, 2 H), 9.92 (m, 4 H), 9.79 (m, 2 H), 9.70 (m, 1 H), 2.28 (s, 9 H, *H*-CH2-Si) ppm.

Aufgrund des Paramagnetismusses waren die Signale verbreitert und weder ^{13}C-NMR noch 2D-Spektren konnten gemessen werden. Darum war eine genaue Zuordnungen nicht möglich gewesen.

MS (ESI-MS,): *m/z* (%) = 691.17 (50) $[M]^+$.

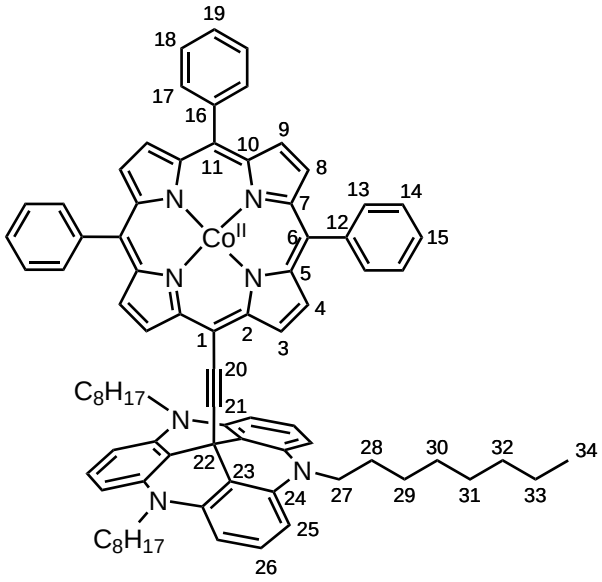
MS (ESI): *m/z* (%) ($C_{43}H_{32}C_0N_4Si$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	691.17282		
gemessen	691.17107	1.75	$C_{43}H_{32}C_0N_4Si$

EA:

$C_{43}H_{32}CoN_4Si$	C / %	H / %	N / %
berechnet	74.66	4.66	8.10
gefunden	74.396	4.695	8.25

5.7.4 Synthese von (5-((4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Cobald(II) (18)



18

In einem 100 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 73.3 mg (106 µmol) (5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Cobald(II) (**17**), 556 mg (9.91 mmol) frisch gemörsertes Kaliumhydroxyd in 40 mL wasserfreiem THF suspendiert und 30 min mit einem Ultraschallhorn (Stufe 4) unter Eiskühlung behandelt. Anschließend wurden 75.0 mg (100 µmol) 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat-(**6**) hinzugegeben und weitere 6.5 h mit dem Ultraschallhorn (Stufe 4) unter Eiskühlung behandelt. Anschließend wurden 100 mL ges. Natriumchloridlösung hinzugegeben und die wässr. Phase einmal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (Aluminiumoxid (basisch), Cyc / EE, 2 : 1, $R_f = 0.94$) und anschließender Fällung aus Diethylether mit *n*-Pentan aufgereinigt. Es wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 51.0 mg (41.2 µmol, 41 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton$-d_6$, 300 K, TMS): δ = 14.60 - 13.30 (m, 8 H), 11.12 (m, 6 H), 9.30 - 9.10 (m, 6 H), 9.02 - 8.88 (m, 3 H), 7.73 (m, 3 H), 7.38 (m, 6 H), 4.77 (m, 6 H), 2.47 (m, 6 H), 1.77 (m, 6 H), 0.86 (m, 6 H), -0.02 (m, 6 H), -1.03 (m, 9 H), -1.24 (m, 6 H), -2.42 (m, 6 H), ppm.

Aufgrund des Paramagnetismusses waren die Signale verbreitert und weder ^{13}C-NMR noch 2D-Spektren konnten gemessen werden, deshalb waren keine Zuordnungen möglich.

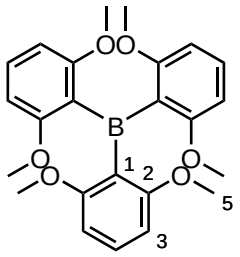
EA:

$C_{83}H_{83}CoN_7$	C / %	H / %	N / %
berechnet	80.55	6.76	7.92
gefunden	78.711	6.355	7.904

MS (MALDI-TOF,): *m/z* (%) = 1236.6 (2) $[M]^+$, 618.7 (100) $[Octyl-TATA]^+$.

5.8 Plattformen auf Borbasis

5.8.1 Synthese von Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)boran (68)



68

In einem 250 mL Mehrhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C 5.70 mL (45.0 mmol) 1,3-Dimethoxybenzol, 200 µL (1.33 mmol) TMEDA in 50 mL wasserfreiem Diethylether vorgelegt und dazu 18.0 mL (45.0 mmol) *n*-Buthyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) gegeben. Nach 3 h Rühren bei 0 °C wurden 2.13 g (2.00 mL, 15.0 mmol) Bortrifluoriddiethyletherat in 50 mL Benzol hinzugegeben und 11 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 15 mL Methanol hinzugegeben und der Feststoff abfiltriert und mit 100 mL Diethylether gewaschen. Es wurde ein farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.78 g (6.58 mmol, 44 %) (Lit.:[135] 54 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K, TMS): δ = 7.19 (t, ^{3}J = 8.2 Hz, 3 H, *H*-5), 6.49 (d, ^{3}J = 8.2 Hz, 6 H, *H*-4), 3.46 (s, 18 H, *H*-6) ppm.

^{11}B-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K, TMS): δ = 68.9 (s, 1 B) ppm.

MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 284.09 (100) $[M-3\cdot C_2H_6O]^+$, 422.15 (95) $[M]^+$.

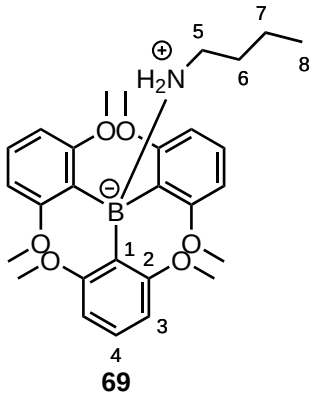
HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{24}H_{27}B_1O_6$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	422.19007		
gemessen	422.19042	0.35	$C_{24}H_{27}B_1O_6$

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{16}H_{17}BO_4$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	284.12254		
gemessen	284.12243	0.11	$C_{16}H_{17}BO_4$

5.8.2 Synthese von *B*-Propylamino-tris-(2,6-dimethoxyphenyl)borat (69)



69

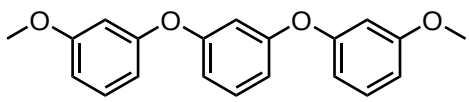
In einem NMR-Röhrchen wurden 14.0 mg (33.2 µmol) Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)boran (**68**) in 500 µL Aceton-d_6 vorgelegt und die Signale mittels NMR-Spektroskopie dokumentiert. Anschließend wurden 1.36 µL (16.6 µmol) *n*-Propylamin (0.5 Äquivalente) hinzugegeben und die Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Danach wurde erst weitere 0.5 Äquivalente *n*-Propylamin und dann ein weiteres Äquivalent *n*-Propylamin hinzugegeben und mittels NMR-Spektroskopie dokumentiert. Es konnte ein signifikanter Shift im ^{1}H-NMR-Spektrum sowie im ^{11}B-NMR detektiert werden.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K, TMS): δ = 6.88 (t, ^3J = 8.1 Hz, 3 H, *H*-5), 6.33 (d, ^3J = 8.1 Hz, 6 H, *H*-4), 5.85 (s, 1.5 H, *H*-N), 3.40 (s, 18 H, *H*-6), 2.40 (m, 2 H, *H*-7), 1.58 (6, ^3J = 7.4 Hz, 2 H, *H*-8), 0.84 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3 H, *H*-9) ppm.

^{11}B-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K, TMS): δ = -25.0 (s, 1 B) ppm.

Die Protonen am Stickstoff tauschten mit dem Wasser im Lösungsmittel aus und lieferten dadurch nicht das erwartete Integral.

5.8.3 Synthese von 1,3-Bis-(3-methoxyphenoxy)benzol (72)



72

In einem 250 mL Mehrhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 34.8 g (107 mmol) Cäsiumcarbonat, 3.53 g (35.6 mmol) Kupfer(I)chlorid, 25.0 g (107 mmol) 2-Iodanisol, 3.92 g (35.6 mmol) Resorcin und 1.31 g (7.12 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion in 167 mL NMP gelöst und 21 h bei 110 °C gerührt. Nach Zugabe von 300 mL Dichlormethan wurde die Reaktionslösung zweimal über Celite filtriert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan / *n*-Pentan, 1 : 2, $R_f = 0.61$) ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 10.3 g (31.8 mmol, 89 %) (Lit.:[138] 95 %).

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCL_3$, 298 K, TMS): δ = 7.26 (t, ^3J = 8.1 Hz, 1 H, *H*-5), 7.22 (t, ^3J = 8.2 Hz, 2 H, *H*-5', 5"), 6.74 (dd, ^3J = 8.1 Hz, ^4J = 2.3 Hz, 2 H, *H*-4, 6), 6.70 (t, ^4J = 2.3 Hz, 1 H, *H*-2), 6.66 (ddd, ^3J = 8.2 Hz, ^4J = 2.3 Hz, ^4J = 0.7 Hz, 2 H, *H*-6', 6"), 6.60 (ddd, ^3J = 8.2 Hz, ^4J = 2.3 Hz, ^4J = 0.4 Hz, 2 H, *H*-4', 4"), 6.58 (t, ^4J = 2.3 Hz, 2 H, *H*-2', 2"), 3.78 (s, 6 H, *H*-CH_2-O) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, $CDCl_3$, 300 K, TMS): δ = 161.0 (*C*-3', 3"), 158.9 (*C*-1, 3), 157.9 (*C*-1', 1"), 130.4 (*C*-5), 130.2 (*C*-5', 5"), 113.5 (*C*-4, 6), 111.2 (*C*-4', 4"), 109.7 (*C*-2), 109.2 (*C*-6', 6"), 105.1 (*C*-2', 2"), 55.4 (*C*-H_3) ppm.

MS (EI, 40 eV): *m/z* (%) = 322.11 (57) $[M]^+$, 315.07 (7) $[M-C_7H_7O]^+$, 107.05 (20) $[C_7H_7O]^+$.

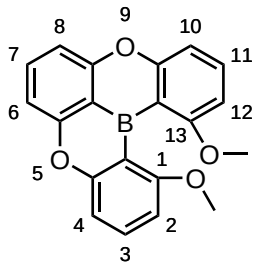
HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{20}H_{18}O_4$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	322.12051		
gemessen	322.12054	0.04	$C_{20}H_{18}O_4$

EA:

$C_{20}H_{18}O_4$	C / %	H / %	N / %
berechnet	74.52	5.63	0.00
gefunden	74.15	5.73	0.00

5.8.4 Synthese von 1,13-Dimethoxy-5,9-dioxa-13b-bora[3,2,1-*de*]naphthoanthracen (123)



123

In einem 500 mL Mehrhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 5.15 g (16.0 mmol) 1,3-Bis-(3-methoxyphenoxy)benzol(**72**) in 140 mL wasserfreiem THF gelöst und dazu bei 0 °C 4.05 mL (27.2 mmol) TMEDA und 20.5 mL (51.3 mmol) *n*-Buthyllithium tropfenweise hinzugegeben. Anschließend wurde 30 min bei 0 °C und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abkühlen auf −40 °C wurden 3.00 mL (32.0 mmol) Trifluorboretherat in 75 mL Benzol hinzugegeben, 2 h bei Raumtemp. und 20 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, 80 mL Dichlormethan hinzugegeben und dreimal mit je 80 mL verdünnte Salzsäure (1 M) und dreimal mit je 810 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel(50 g), *n*-Pentan / Dichlormethan, 90 : 10 → 14 : 86, R_f = 0.47 (bei *n*-Pentan / DCM, 4 : 3)) und anschließendem Fällen aus Dichlormethan mit *n*-Pentan (insgesamt ca. 10 mL) farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 250 mg (757 µmol, 5 %) (Lit.:[138] 22 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCL_3$, 298 K, TMS): δ = 7.66 (t, ^3J = 8.1 Hz, 1 H, *H*-7), 7.57 (t, ^3J = 8.2 Hz, 2 H, *H*-3, 11), 7.16 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2 H, *H*-6, 8), 7.10 (dd, ^3J = 8.2 Hz, ^4J = 0.7 Hz, 2 H, *H*-4, 10), 6.72 (dd, ^3J = 8.2 Hz, ^4J = 0.7 Hz, 2 H, *H*-2, 12), 3.85 (s, 6 H, *H*-CH_2−O) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K, TMS): δ = 164.3 (*C*-1,13), 161.2 (*C*-4a, 9a), 156.2 (*C*-5a, 8a), 133.7 (*C*-3, 11), 133.5 (*C*-7), 110.0 (*C*-4, 10), 108.3 (*C*-6, 8), 103.2 (*C*-2, 12), 55.5 (*C*-H_3) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$, 298 K, BF_3): δ = 40.0 (s, 1 B) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 330.106 (100) $[M]^+$, 299.09 (25) $[C_{19}H_{12}BO_3]^+$.

Smp.: 228.0 °C . (Lit.:[138] 226.1 - 226.5 °C)

EA:

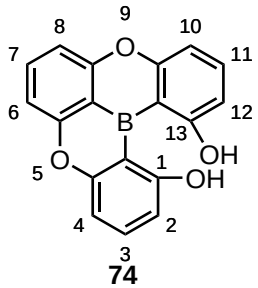
$C_{20}H_{15}BO_4$	C / %	H / %	N / %
berechnet	72.76	4.58	0.00
gefunden	72.59	4.58	0.00

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{20}H_{15}BO_4$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	330.10634		
gemessen	330.10627	-0.07	$C_{20}H_{15}BO_4$

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3000.0 (w), 2833.1 (w), 2274.0 (w), 2191.3 (w), 1738.4 (br), 1620.0 (m), 1585.9 (s), 1567.4 (m), 1463.1 (s), 1455.8 (s), 1434.6 (m), 1417.6 (m), 1316.5 (m), 1287.2 (s), 1250.4 (s), 1215.1 (s), 1182.5 (m), 1088.0 (s), 1074.4 (s), 1023.8 (s), 947.1 (m), 898.0 (m), 844.6 (m), 791.8 (s), 749.7 (s), 717.9 (m), 614.3 (m), 558.3 (m), 498.0 (m), 456.0 (m), 434.3 (m) cm^{-1}.

5.8.5 Synthese von 1,13-Dihydroxy-5,9-dioxa-13b-bora[3,2,1-*de*]naphthoanthracen (74)



74

In einem 100 mL Mehrhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 631 mg (1.91 mmol) 1,13-Dihydroxy-5,9-dioxa-13b-bora[3,2,1-*de*]naphthoanthracen (**74**) in 55 mL Dichlormethan gelöst und dazu bei −78 °C 4.00 mL (4.01 mmol) Bortribromid hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren in 2 h auf Raumtemp. aufgewärmt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 200 mL Ethylacetat gelöst und mit 200 mL ges. Ammoniumchloridlösung und 200 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Feststoff wurde aus 100 mL Dichlormethan und 100 mL *n*-Hexan umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 261 mg (864 µmol, 45 %) (Lit.:[138] 94 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, THF, 298 K, TMS): δ = 10.3 (br, 2 H, *H*-O), 7.70 (t, ^{3}J = 8.1 Hz, 1 H, *H*-7), 7.52 (t, ^{3}J = 8.2 Hz, 2 H, *H*-3, 11), 7.14 (d, ^{3}J = 8.1 Hz, 2 H, *H*-6, 8), 7.07 (dd, ^{3}J = 8.2 Hz, ^{4}J = 0.7 Hz, 2 H, *H*-4, 10), 6.81 (dd, ^{3}J = 8.2 Hz, ^{4}J = 0.7 Hz, 2 H, *H*-2, 12) ppm.

^{13}C-NMR (151 MHz, THF, 300 K, TMS): δ = 161.0 (*C*-4a, 9a), 160.8 (*C*-1, 13), 156.0 (*C*-5a, 8a), 133.5 (*C*-7), 133.4 (*C*-3, 11), 110.3 (*C*-2, 12), 109.4 (*C*-4, 10), 107.6 (*C*-6, 8) ppm.

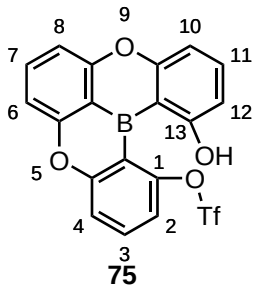
^{11}B-NMR (160 MHz, THF, 300 K, TMS): δ = 38.3 (s, 1 B) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 302.07 (100) $[M]^{+}$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{18}H_{11}BO_4$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	302.07504		
gemessen	302.07502	-0.02	$C_{18}H_{11}BO_4$

5.8.6 Synthese von 1-Trifluormethansulfonyloxy-13b-hydroxy-5,9-dioxa-13b-bora[3,2,1-*de*]naphthoanthracen (75)



75

In einem 250 mL Mehrhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 366 mg (1.19 mmol) 1,13-Dihydroxy-5,9-dioxa-13b-bora[3,2,1-*de*]naphthoanthracen (**74**) und 249 µmol (1.43 mmol) Diisopropylethylamin in 60 mL wasserfreiem Dichlormethan vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf −78 °C wurden 200 µL (1.19 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid hinzugegeben. Nach 100 min Rühren bei −78 °C wurde die Reaktion auf 0 °C erwärmt und nach weiteren 75 min auf 40 °C erwärmt und 2.5 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionslösung dreimal mit je 200 mL Ammoniumchloridlösung und einmal mit 200 mL Bine gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 469 mg (1.08 mmol, 91 %) (Lit.:[138] 94 %).

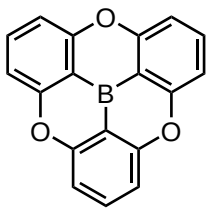
^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, 300 K, TMS): δ = 7.77 (t, ^3J = 8.6 Hz, 1 H, *H*-7), 7.72 (t, ^3J = 8.4 Hz, 1 H, *H*-3), 7.59 (d, ^3J = 8.4 Hz, 1 H, *H*-2), 7.56 (t, ^3J = 8.1 Hz, 1 H, *H*-11), 7.25 (d, ^3J = 8.2 Hz, 3 H, *H*-6,8),7.17 (d, ^3J = 8.6 Hz, 1 H, *H*-10) 7.12 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1 H, *H*-4), 6.73 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1 H, *H*-12), 5.66 (s, 1 H, *H*-O) ppm.

^{19}F-NMR (470 MHz, CD_2Cl_2, 300 K, TMS): δ = -73.2 (s, 3 F) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$, 300 K, TMS): δ = 40.1 (s, 1 B) ppm.

MS (MALDI-TOF,): *m/z* (%) = 434.9 (50) $[M]^+$.

5.8.7 Synthese von 4,8,12-Trioxa-12c-boratriangulen (66)



66

In einem 35 mL Mikrowellengefäß wurden unter Stickstoffatmosphäre 450 mg (1.04 mmol) 1-Trifluormethansulfonyloxy-13b-hydroxy-5,9-dioxa-13b-bora[3,2,1-*de*]naphthoanthracen (**75**) und 465 µL (3.11 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en in 12 mL *N*,*N*-Dimethylformamid gelöst. Das Gefäß wurde 4 h in der Mikrowelle in dem dynamischen Modus bei 240 °C mit max. 10 bar und max. 300 W gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und mit THF codestilliert. Anschließend wurde der Feststoff in 20 mL THF aufgenommen und mit 40 mL verdünnter Salzsäure (2 M) bei 0 °C versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser und *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 230 mg (810 µmol, 78 %) (Lit.:[138] 87 %).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, 300 K, TMS): δ = 7.78 (t, ^3J = 8.2 Hz, 3 H, *H*-2, 6, 10), 7.24 (d, ^3J = 8.2 Hz, 6 H, *H*-1, 3, 5, 7, 9, 11) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2, 300 K, TMS): δ = 159.6 (*C*-3a, 4a, 7a, 8a, 11a, 12a), 136.3 (*C*-2, 6, 10), 110.7 (*C*-1, 3, 5, 7, 9, 11) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, CD_2Cl_2, 300 K, TMS): δ = 33.8 (s1, B)ppm.

MS (MALDI, Cl-CCA): *m/z* (%) = 284.9 (100) $[M]^+$.

Smp.: 316.8 °C.

5.9 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
Äq.	Äquivalte
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic/scanning force microscopy*)
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BAr^F	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
Cyc	Cyclohexan
dest.	destilliert
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMES	Dimethylethylsilyl
DMIPS	Dimethylisopropylsilyl
DMTS	Dimethylthexylsilyl
DC	Dünnschichtchromatographie
EI	Elektronenionisation
eV	Elektronenvolt

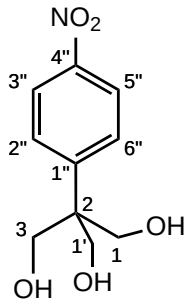
ESI	Elektrosprayionisation
EA	Elementaranalyse
EE	Ethylacetat
Fa.	Firma
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot(spektroskopie)
Lit.	Literatur
LDA	Lithiumdiisopropylamid
MS	Massenspektrometrie
MALDI	Matrix-assisted laser desorbtion/ionisation
MeOH	Methanol
NMP	*N*-Methyl-2-pyrrolidon
OFS	Oberflächensynthese
Octyl-TATA	4,8,12" Tris-*n*-octyl-4,8,12-triaza"-triangulenium"-tetrafluorborat
org.	organisch(e)
ppm	parts per million
Propyl-TATA	4,8,12" Tris-*n*-propyl-4,8,12-triaza"-triangulenium"-tetrafluorborat
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy*)
$\boldsymbol{R}_f$	Retentionsfaktor

NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. *near-edge x-ray absorption fine structure*)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*)
Schmp.	Schmelzpunkt
SAM	selbstangeordnete Monolagen (engl. *self-assembled monolayer*)
h	Stunden
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TMEDA	*N*,*N*,*N*',*N*'-Tetramethylethylendiamin
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Time of Flight
TATA	4,8,12-Triazatriangulenium
TES	Triethylsilyl
TFA	Trifluoressigsäure
TMS	Trimethylsilyl
TOBTA	4,8,12-Trioxa-12c-bortriangulenium
TOTA	4,8,12-Trioxatriangulenium
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
UV/Vis	Ultra-Violettes bis sichtbares Licht

wässr. wässrig(e)

5.10 Von Bachelor- und Master-Studenten durchgeführte Synthesen zu diesem Thema

5.10.1 Synthese von 2-(Hydroxymethyl)-2-(4-nitrophenyl)propan-1,3-diol (94)



94

In 240 mL abs. DMSO wurden 43.2 g (315 mmol) p-Nitrotoluol (**93**) gelöst. Nach Zugabe von 76.0 g (2.52 mol) Paraformaldehyd und 1.77 g (31.6 mmol) Kaliumhydroxid wurde das Reaktionsgemisch 22 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch in 240 mL ges. Natriumchloridlösung gegeben und sechsmal mit jeweils 170 mL Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Dichlormethan/Methanol, 9:1, R_f = 0.17). Nach Zugabe von 300 mL Methanol und 3 mL konz. Salzsäure wurde 4 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und anschließend erneut säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Dichlormethan/Methanol, 9:1, R_f = 0.17). Folgend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt (100 °C, 0.36 mbar) und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Dichlormethan/Methanol, 9:1, R_f = 0.17). Es kristallisierte ein Feststoff aus, welcher aus Dichlormethan umkristallisiert wurde. Als Produkt wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 14.9 g (65.8 mmol, 21 %) (Lit.:[152] 51 %).

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 8.14 (d, ^3J = 9.2 Hz, 2 H, *H*-3“,5“), 7.71 (d, ^3J = 9.2 Hz, 2 H, *H*-2“,6“), 4.57 (t, ^3J = 5.2 Hz, 3 H, *H*-O), 3.74 (s, 6 H, *H*-1,3,1‘) ppm.

^{13}C-NMR (150.9 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 151.9 (*C*-1”), 145,5 (*C*-4”), 129.3 (*C*-2”, 6”), 122.4 (*C*-3”,5”), 62.3 (*C*-1,3,1’), 50.3 (*C*-2) ppm.

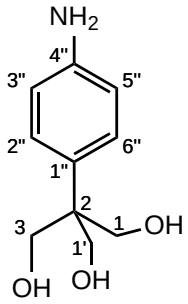
FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3471.2 (w), 3402.0 (br), 3340.8 (br), 3069.9 (w), 2927.0 (w), 2892.7 (w), 1597.0 (w), 1513.1 (m), 1477.3 (m), 1401.5 (m), 1342.9 (s), 1252.6 (w), 1219.4 (m), 1110.1 (m), 1058.9 (m), 1004.3 (s), 927.4 (w), 852.8 (m), 747.7 (m), 702.7 (s), 604.6 (m), 530.9 (m), 410.8 (m) cm^{-1}.

EA:

$C_{10}H_{13}NO_5$	C / %	H / %	N / %
berechnet	52.86	5.77	6.16
gefunden	52.70	5.56	6.05

Smp.: 113 °C . (Lit.:[152] k.A. °C)

5.10.2 Synthese von 2-(4-Aminophenyl)-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (95)



95

In einem Schikanekolben wurden 14.6 g (64.3 mmol) 2-(Hydroxymethyl)-2-(4-nitrophenyl)propan-1,3-diol (**94**) in 560 mL entgastem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 708 mg (333 µmol) Pd/C (5 %) wurde 20 h unter Wasserstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10.4 g (52.7 mmol, 82 %) (Lit.:[152] 94 %).

^{1}H-NMR (500.1 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 7.05 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-2",6"), 6.47 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, *H*-3",5"), 4.76 (s, 2 H, NH_2) ppm.

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 146.1 (*C*-4"), 129.6 (*C*-1"), 127.7 (*C*-2",6"), 113.6 (*C*-3",5"), 63.9 (*C*-1,3,1'), 4.7 (*C*-2) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 197 (32) $[M]^+$, 166 (23) $[M-CH_3O]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{10}H_{15}NO_3$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	197.10519		
gemessen	197.10513	-0.06	$C_{10}H_{15}NO_3$

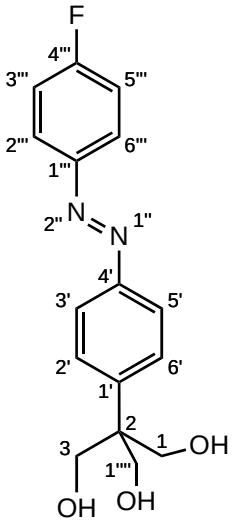
FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3473.7 (w), 3353.1 (br), 3070.9 (w), 2894.8 (w), 1599.0 (m), 1515.1 (m), 1477.5 (w), 1403.2 (w), 1352.7 (m), 1296.4 (m), 1248.9 (m), 1180.1 (w), 1109.9 (m), 1076.4 (m), 1007.5 (s), 852.6 (s), 749.9 (m), 703.0 (m), 602.9 (m), 530.9 (m), 414.9 (m) cm^{-1}.

EA:

$C_{10}H_{15}NO_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	60.90	7.67	7.10
gefunden	60.24	7.38	6.86

Smp.: 111 °C . (Lit.:[100,152] k.A. °C)

5.10.3 Synthese von (*E*)-2-4-[(4-fluorphenyl)diazenyl]phenyl-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (98)



98

Zur Herstellung von 4-Fluornitrosobenzol (**97**) wurden 3.55 mL (37.5 mmol) 4-Fluoranilin (**96**) in 340 mL Dichlormethan und 57.6 g (93.8 mmol) Oxon in 340 mL Wasser gelöst und zusammengegeben. Das Gemisch wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend die org. Phase von der wässr. Phase getrennt und die Wässrige dreimal mit jeweils 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde die Flüssigkeit über Kieselgel filtriert (Dichlormethan). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und eine gelb/grüne Flüssigkeit erhalten. Diese wurde ohne weitere Aufreinigung in der Reaktion eingesetzt. In 250 mL Eisessig wurden 5.00 g (25.4 mmol) 2-(4-Aminophenyl)-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (**95**) und das Nitrosobenzol **97** gelöst und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 1 L Wasser zum Reaktionsgemisch gegeben, anschließend mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Nachfolgend wurde neunmal mit jeweils 400 mL Ethylacetat extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan/Methanol, Methanol: 2 % $\rightarrow$ 20 %, R_f = 0.25 (Dichlormethan/Methanol, 9:1)). Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.00 g (9.85 mmol, 39 %) (Lit.:[100] 66 %).

^{1}H-NMR (500.1 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 7.97 - 7.94 (m, 2 H, *H*-2"',6"'), 7.81 (d, ^{3}J = 8.8 Hz, 2 H, *H*-3',5'), 7.65 (d, ^{3}J = 8.6 Hz, 2 H, *H*-2',6'), 7.43 (m, 2 H, *H*-3"',5"'), 4.51 (s, 3 H, *H*-O), 3.77 (s, 6 H, *H*-1,3,1"") ppm.

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 162.5 (d, ^{1}J = 250.1 Hz, *C*-4"'), 149 (*C*-4'), 148.7 (*C*-1"'), 128.7 (*C*-2',6'), 124.7 (d, ^{3}J = 9.1 Hz, *C*-2"',6"'), 121.6 (*C*-3',5'), 116.3 (d, ^{2}J = 22.9 Hz, *C*-3"',5"') 63.0 (*C*-1,3,1""), 49.7 (*C*-2)

ppm.

^{19}F-NMR (470.6 MHz, DMSO−d_6, 298 KCCl_3F): δ = 109.15 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 304 (18) $[M]^+$, 95 (100) $[C_6H_4F]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{16}H_{17}FN_2O_3$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	304.12232		
gemessen	304.12224	-0.08	$C_{16}H_{17}FN_2O_3$

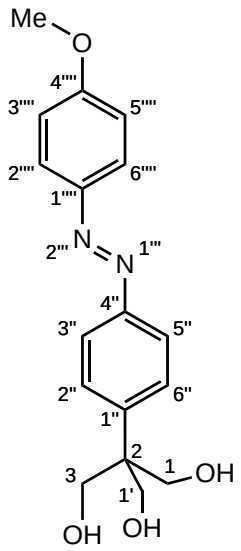
FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3251.8 (br), 2893.7 (br), 1719.0 (w), 1600.6 (w), 1497.2 (m), 1466.5 (w), 1381.1 (w), 1292.9 (m), 1228.8 (m), 1206.9 (m), 1139.9 (m), 1029.2 (m), 991.5 (m), 842.9 (s), 760.9 (m), 696.0 (br), 640.8 (s), 566.7 (m), 547.0 (m), 507.8 (m), 404.3 (m) cm^{-1}.

EA:

$C_{16}H_{17}FN_2O_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	63.15	5.63	9.21
gefunden	62.61	5.63	8.89

Smp.: 158 °C . (Lit.:[100] 162 °C)

5.10.4 Synthese von (*E*)-2-(Hydroxymethyl)-2-4-[(4-methoxyphenyl)-diazenyl]phenyl-propan-1,3-diol (99)



99

In 760 mL Methanol wurden 40.2 g (1.75 mol) Natrium gelöst und anschließend 2.50 g (8.21 mmol) des Fluorazobenzols **98** hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Zugabe von 1.5 L Wasser wurde sechsmal mit jeweils 400 mL Ethylacetat extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, Methanol: 2 % $\rightarrow$ 20 %, R_f = 0.27 (Dichlormethan/Methanol, 9:1)). Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.98 g (6.24 mmol, 76 %) (Lit.:[100] 87 %).

^{1}H-NMR (500.1 MHz, DMSO$-d_6$, 298 K, TMS): δ = 7.88 (d, ^3J = 9.3 Hz, 2 H, *H*-2'''',6''''), 7.76 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, *H*-3'',5''), 7.62 (d, ^3J = 9.0 Hz, 2 H, *H*-2'',6''), 7.13 (d, ^3J = 9.0 Hz, 2 H, *H*-3'''',5''''), 4.50 (t, ^3J = 5.4 Hz, 3 H, O-*H*), 3.86 (s, 3 H, C-H_3), 3.76 (d, ^3J = 5.4 Hz, 6 H, *H*-1,3,1') ppm.

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO$-d_6$, 298 K, TMS): δ = 161.7 (*C*-4''''), 149.9 (*C*-4''), 146.5 (*C*-1''), 146.2 (*C*-1''''), 128.6 (*C*-2'',6''), 124.3 (*C*-2'''',6''''), 121.3 (*C*-3'',5''), 114.5 (*C*-3'''',5''''), 63.1 (*C*-2), 55.5 (*C*-H_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 316 (18) $[M]^+$, 135 (44) $[C_7H_7N_2O]^+$, 107 (100) $[C_7H_7O]^+$. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316 (18) [M]+, 135 (44) [C7H7N2O]+, 107 (100) [C7H7O]+.

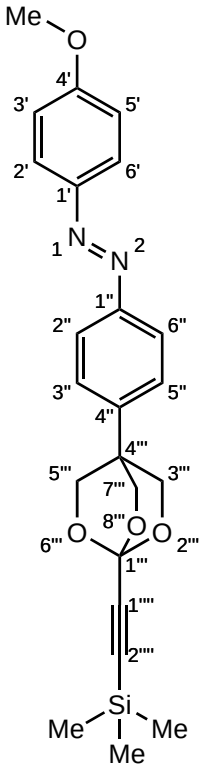
HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{17}H_{20}N_2O_4$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	316.14231		
gemessen	316.12164	-0.67	$C_{17}H_{20}N_2O_4$

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 3193.3 (br), 1599.4 (m), 1496.6 (Schwingung), 1295.0 (w), 1246.1 (s), 1136.3 (m), 1019.4 (s), 837.2 (s), 771.9 (w), 656.8 (m), 582.2 (m), 553.0 (m), 526.3 (m) cm^{-1}.

Smp.: 178 °C . (Lit.:[100] 201 °C)

5.10.5 Synthese von (*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-4-(1-[(trimethylsilyl)-ethinyl]-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan-4-yl)phenyldiazen (87)



87

In 500 mL heißem Toluol wurden 1.90 g (6.00 mmol) des Methoxyazobenzols **99** gelöst. Danach wurden 1.50 g (6.13 mmol) des Orthoesters **100** und 3 mg (kat. Mengen) *para*-Toluolsulfonsäure hinzugegeben. Um Ethanol zu entfernen, wurde mit Toluol codestilliert. Über 4 h wurden insgesamt 355 mL frisches Toluol hinzugegeben. Anschließend wurden 5.25 mL Triethylamin hinzugegeben und das Gemisch neunmal mit jeweils 320 mL ges. Natriumcarbonatlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Dichlormethan, R_f = 0.54 (Dichlormethan)). Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.40 g (3.31 mmol, 55 %) (Lit.:[100] 65 %).

^{1}H-NMR (500.1 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = 7.89 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2 H, *H*-2',6'), 7.82 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2 H, *H*-2",6"), 7.50 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2 H, *H*-3",5"), 7.13 (d, ^3J = 9.0 Hz, 2 H, *H*-3',5'), 4.35 (s, 6 H, *H*-3"',5"',8"'), 3.86 (s, 3 H, CH_3), 0.17 (s, 9 H, Si-CH_3) ppm.

^{13}C-NMR (125.8 MHz, Aceton−d_6, 298 K, TMS): δ = 162.3 (*C*-4'), 152.3 (*C*-1"), 146.9 (*C*-1'), 137.0 (*C*-4"), 127.6 (*C*-3",5"), 126.0 (*C*-3",5"), 124.9 (*C*-2",6"), 114.3 (*C*-3',5'), 101.6 (*C*-1"'), 95.7 (*C*-1""), 88.4 (*C*-2""), 71.9 (*C*-3"',5"',8"'), 55.6 (*C*-H_3), 36.7 (*C*-4"'), -0.6 (*C*-Si-*C*H_3) ppm.

^{29}Si-NMR (99.4 MHz, DMSO−d_6, 298 K, TMS): δ = −16.37 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 422 (6) $[M]^+$, 392 (24) $[M-C_3H_6]^+$, 135 (62) $[C_7H_7N_2O]^+$, 107 (100) $[C_7H_7O]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (%) ($C_{10}H_{15}NO_3$):

	Masse [*m/z*]	Abweichung [mDa]	berechnete Summenformel
berechnet	422.16618		
gemessen	422.16376	-2.42	$C_{10}H_{15}NO_3$

FT-IR: $\tilde{\nu}$ = 2961.7 (w), 2898.0 (w), 1599.6 (m), 1497.9 (m), 1439.9 (w), 1353.9 (w), 1293.4 (m), 1243.3 (s), 1178.8 (w), 1138.0 (m), 1008.5 (s), 965.3 (m), 840.0 (s), 761.1 (m), 657.0 (m), 565.1 (m), 518.5 (w), 459.3 (w) cm^{-1}.

EA:

$C_{17}H_{20}N_2O_4$	C / %	H / %	N / %
berechnet	64.54	6.37	8.85
gefunden	65.32	6.13	6.63

Smp.: 279 °C . (Lit.:[100] 276 °C)

Supporting Information: Rotation of Ethoxy and Ethyl Moieties on a Molecular Platform on Au(111)

Torben Jasper-Toennies,[*,†] Manuel Gruber,[*,†] Sven Johannsen,[†] Thomas Frederiksen,[‡,¶] Aran Garcia-Lekue,[‡,¶] Torben J kel,[§] Fynn Roehricht,[§] Rainer Herges,[§] and Richard Berndt[†]

†*Institut f r Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universit t, 24098 Kiel, Germany*

‡*Donostia International Physics Center, DIPC, Paseo Manuel de Lardizabal 4, E-20018 Donostia-San Sebasti n, Spain*

¶*IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, E-48013 Bilbao, Spain*

§*Otto-Diels-Institut f r Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universit t, 24098 Kiel, Germany*

E-mail: jasper-toennies@physik.uni-kiel.de; gruber@physik.uni-kiel.de

1 Action Spectroscopy

1.1 Fit Function

The action spectra in the manuscript have been tted using: [S1]

$$Y(V) = \sum_{\Omega} Y_{\Omega}(V), \tag{S1}$$

where the sum is over the vibrational modes of energy $\hbar\Omega$ ($\hbar$: reduced Planck constant) involved in the rotation. In the present cases of ethoxy-TOTA and ethyl-TOTA these are only two modes and one, respectively. For a given vibrational mode with energy $\hbar\Omega$, the reaction yield Y_{Ω}, *i.e.*, the probability to induce a rotation per electron, reads:[S1]

$$Y_{\Omega}(V) = K(\Omega)\left[1 + \frac{|eV| - \hbar\Omega}{|eV|}E_G(|eV| - \hbar\Omega) - \frac{|eV| + \hbar\Omega}{|eV|}E_G(|eV| + \hbar\Omega) + \frac{\rho_v(|eV|)\sigma_G^2}{|eV|}\right], \tag{S2}$$

$$E_G(X) = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{Erf}(X/\sqrt{2}\sigma_G)}{\mathrm{Erf}(\Omega/\sqrt{2}\sigma_G)}, \tag{S3}$$

where $K(\Omega)$ is a dimensionless prefactor, $\mathrm{Erf}(X)$ the error function, V the applied sample voltage and e the elementary charge. Equation S2 assumes Gaussians with a standard deviation σ_G centered at $\pm\hbar\Omega$ for the vibrational density of states (vDOS) of the relevant modes:

$$\rho_v(\omega) = \frac{1}{\sigma_G\sqrt{2\pi}}\frac{1}{\mathrm{Erf}(\Omega/\sqrt{2}\sigma)}\left\{\exp\left(-\frac{(\hbar\omega - \hbar\Omega)^2}{2\sigma_G^2}\right) - \exp\left(-\frac{(\hbar\omega + \hbar\Omega)^2}{2\sigma_G^2}\right)\right\}, \tag{S4}$$

which takes into account all broadening eects encountered in practice like, *e. g.*, thermal, noise/instrumental and intrinsic lifetime broadening.[S2]

Equation S2 depends on three parameters: Ω, $K(\Omega)$ and σ_G. Therefore, tting experi-

mental action spectra requires three t parameters per vibrational mode.

1.2 Interpretation and Simplication of the Fit Function

The width σ_G of the vibrational modes is typically on the order of 10 meV in our experiments. The last term in Equation S2 can be neglected for $|eV| > \hbar\Omega + 3\,\sigma_G$ because $\rho_\nu(eV)\,\sigma_G$ converges to zero (less than 1.2 % deviation). Moreover, $E_G(|eV| - \hbar\Omega)$ and $E_G(|eV| + \hbar\Omega)$ eectively converge to 1/2 (less than 0.5 % deviation). Equation S2 simplies to:

$$Y_\Omega(V) = K(\Omega)\,\frac{|eV| - \hbar\Omega}{|eV|}\,\theta(|eV| - \hbar\Omega), \tag{S5}$$

where θ is the step function, which allows to extend the denition of Equation S5 to voltages $|eV| < \hbar\omega$. Equation S5 corresponds to the reaction yield due to single vibrational mode with a vDOS described by a Dirac δ-function.[S2] Related expressions have been used to describe the inelastic excitations in solid-state tunneling junctions.[S3]

We would like to emphasize that the derivation of Equation S2 is done in the wide-band limit, where the densities of states of the tip and adsorbate+surface are assumed to be independent of the energy. Under these conditions, the factor $(|eV| - \hbar\Omega)/|eV|$ gives the proportion of tunneling electrons whose energy is sucient to excite the vibrational mode of energy $\hbar\Omega$. The prefactor $K(\Omega)$ describes the combined probability of (i) a tunneling electron with sucient energy to excite the vibrational mode of interest and (ii) the mode to decay into the reaction of interest, *e.g.*, a rotation.

Figure S1 illustrates that Equation S5 is a very good approximation of the yield, except close to the excitation energy. The deviation between the yields given by Equations S2 and S5 becomes more pronounced when the broadening of the vibrational mode σ_G is increased. However, the relative dierence decays rapidly and is on the order of 1 % for sample voltages $|eV| - \hbar\Omega > 2\sigma_G$ (Fig. S1b). This rapid decay also occurs when Lorentzians ρ_L are assumed for the vibrational DOS (cf. Equation S4). Considering that yields for $|eV| < \hbar\Omega + 2\sigma_G$ are

usually low and may be barely experimentally measurable within a resonable time, Equation S5 is generally well suited to t experimental action spectra for $|eV| - \hbar\Omega > 2\sigma_G$. It neglects broadening eects and reduces the t parameters to the energy of the vibrational mode $\hbar\Omega$ and the prefactor.

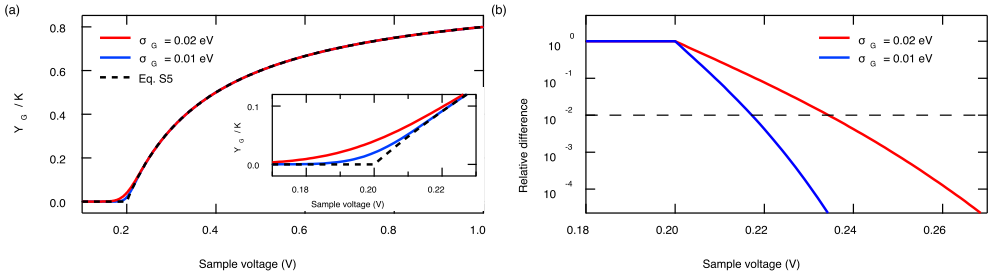


Figure S1: (a) Yields inferred from Equation S2 for a vibrational mode at $\hbar\Omega = 0.2$ eV with a gaussian broadening $\sigma_G = 0.02$ eV (red) and $\sigma_G = 0.01$ eV (blue). The dashed black curve corresponds to the yield given by the simplied Equation S5. The inset is a zoom for sample voltages close to the excitation energy of the vibrational mode. (b) Relative dierence between the yields given by Equations S2 and S5.

1.3 Discussion of the Prefactor *K*

The probability of an electron with sucient energy to induce vibrational excitation depends on the electron-phonon coupling. This probability can be on the order of 1 to 10 %.[S4S6] Although K is the combined probability of (i) excitation of a given vibrational mode and (ii) decay of this mode into the reaction of interest, we will see that K is eectively independent of the electron-phonon coupling.

The reaction yield may be rewritten as:[S2]

$$Y_\Omega(V) = \tilde{K}(\Omega)\,\frac{I_{in}(V,\Omega)}{I(V)}, \tag{S6}$$

where $\tilde{K}(\Omega)$ is a prefactor describing the eciency of the excited mode with energy $\hbar\Omega$ in inducing the reaction. $I_{in}(V,\Omega)/I(V)$ is the related inelastic proportion of the tunneling current, *i. e.* the fraction of tunneling electrons exciting the vibrational mode $\hbar\Omega$. It may be

worth mentioning that a larger electron-phonon coupling increases the ratio $I_{in}(V,\Omega)/I(V)$. The prefactor $\tilde{K}(\Omega)$ is actually included in the factor $K(\Omega)$ in Equations S2 and S5.

For an over-barrier process, *i.e.*, when enough energy is transferred to the system to overcome the reaction barrier (in contrast to tunneling processes), the prefactor is determined by:[S2]

$$\tilde{K}(\Omega) \cong \frac{\gamma_{RC}(\Omega)}{\gamma_{eh}(\Omega)}, \tag{S7}$$

where $\gamma_{RC}(\Omega)$ is the conversion rate of the vibrational mode $\hbar\Omega$ into decay channels that induce the reaction and $\gamma_{eh}(\Omega)$ is the rate at which the vibrational mode decays into other channels. The predominant decay channel very often is electron-hole pair creation,[S2] which is also related to the electron-phonon coupling. Therefore, while a large electron-phonon coupling leads to a larger proportion of electrons exciting the vibrational mode of energy $\hbar\Omega$, it eectively does not aect the yield because γ_{eh} increases in the same proportion (cf. Equations S6 and S7).

Following the derivations in Ref. S2,

$$K(\Omega) = \frac{\gamma_{eh}(\Omega)\,\tilde{K}(\Omega)}{2\Omega\rho_a(E_F)\,\Gamma} \cong \frac{\gamma_{RC}(\Omega)}{2\Omega\rho_a(E_F)\,\Gamma}, \tag{S8}$$

where $\rho_a(E_F)$ is the DOS of the adsorbate at the Fermi energy E_F and Γ is the width of the electronic resonance. Thus, K depends on the conversion rate γ_{RC} of the vibrational mode into the reaction and on the system parameters $\rho_a(E_F)$ and Γ.

In the o-resonant tunneling regime, relevant for the ethoxy-TOTA and ethyl-TOTA molecules, the position of the current-carrying orbital E_a with respect to E_F satises the relation $|E_a - E_F| \gg \Gamma/2$, and one has $\rho_a(E_F) \approx \Gamma/(2\pi(E_a - E_F)^2)$. Consequently, the prefactor can be expressed as:

$$K(\Omega) \approx \pi\frac{\gamma_{RC}(\Omega)}{\Omega}\frac{(E_a - E_F)^2}{\Gamma^2}. \tag{S9}$$

As may be expected, K, and hence the reaction yield Y, is proportional to the conversion rate γ_{RC} relative to the oscillation frequency Ω as well as to the orbital level position $|E_a - E_F|$ relative to the resonance width Γ.

From the analysis of the prefactor $K(\Omega)$, we predict that reaction yields on (partially) insulating surfaces should be signicantly larger than on metal surfaces because Γ would be signicantly reduced. Alternatively, the electronic decoupling may be implemented in the molecules themselves. In that respect, for the same functional unit (*e.g.*, rotor), larger yields are expected for physiborbed systems than for chemisorbed systems.

2 Mode Analysis

Figures S2 and S3 illustrate some of the calculated vibrational modes of the moiety for ethoxy- and ethyl-TOTA. The length of the green arrows is associated to the displacement amplitude of the corresponding atoms.

We recall that the rotors have three stable positions, where two hydrogen atoms of the moieties bind via a CH···O hydrogen bond to one of the three oxygen atoms of the platform. Vibrational modes of the moiety involving a large displacement of the corresponding hydrogen atoms may lead to an eective weakening of the hydrogen bond. In turn, such a vibrational mode may eciently decay into a rotation of the moiety.

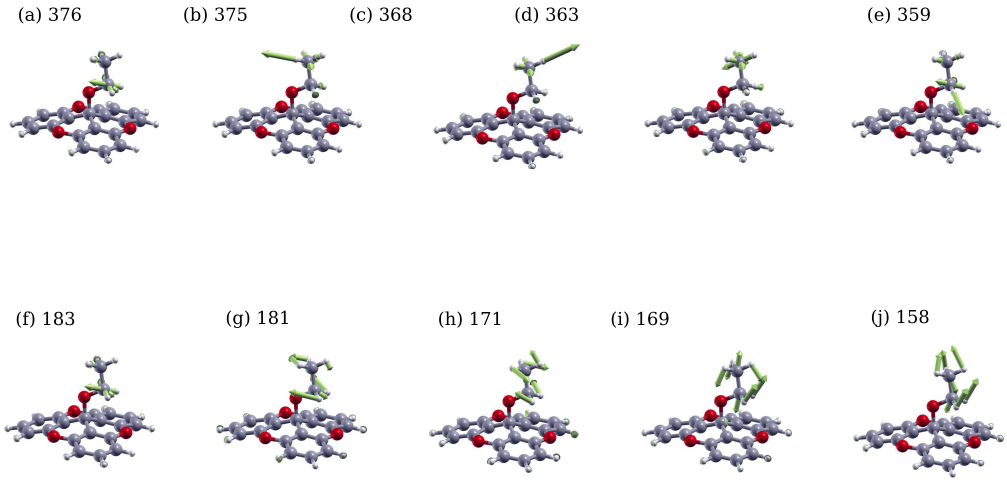


Figure S2: Calculated vibrational modes that are predominantly localized on the moeity of ethoxy-TOTA. Mode energies are given in meV. (ae) CH stretching modes. (fj) CH bending modes.

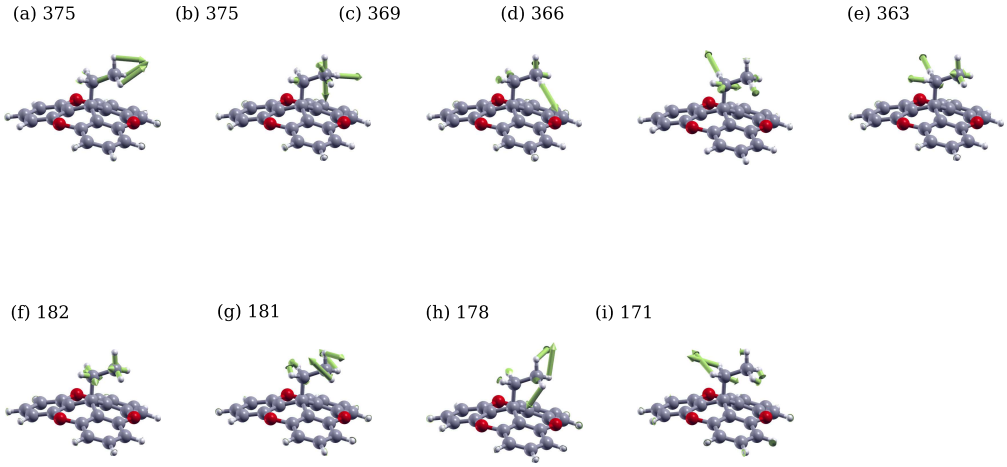


Figure S3: Calculated vibrational modes that are predominantly localized on the moeity of ethyl-TOTA. Mode energies are given in meV. (ae) CH stretching modes. (fi) CH bending modes.

3 Master Equation of Rates and Yields of a Three-State Rotor

A master equation connects the probability p_i of nding the system in the state i at the time t with the microscopic rates r_{ij} for switching from an initial state i to a nal state j:

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_{i \neq j} p_j r_{ji} - p_i r_{ij}. \tag{S10}$$

The three-state rotors studied in the manuscript are switched via single tunneling electrons. Changing the tunneling current aects the switching rates r_{ij} and the probabilities p_i, and therefore Equation S10 depends on the tunneling current. To circumvent this limitation, the master equation with respect to time (Equation S10) is rewritten to a master equation with respect to the number of tunneling electrons n as a (quasi) continuous parameter. Note that representing n as a continuous parameter is justied by the low yield of the investigated rotor, where one out of every 10^6 electrons may induce a switching event. The transformation is achieved via the following substitutions:

$$t \implies n \tag{S11}$$

$$p_i \implies \alpha_i \tag{S12}$$

$$r_{ij} \implies y_{ij}, \tag{S13}$$

where α_i is the probability to nd state i after n tunneling electrons and y_{ij} is the number of switching events per tunneling electron ($y_{ij} < 1$). Note that y_{ij} is eectively a yield, but in contrast to the total yield Y (Equation S6), it considers a particular transition from state i to state j. With these substitutions the master equation reads:

$$\frac{d\vec{\alpha}}{dn} = \begin{pmatrix} -(y_{12}+y_{13}) & y_{21} & y_{31} \\ y_{12} & -(y_{21}+y_{23}) & y_{32} \\ y_{13} & y_{23} & -(y_{31}+y_{32}) \end{pmatrix} \vec{\alpha}\ , \quad \vec{\alpha} := \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \tag{S14}$$

Its stationary solution ($\frac{d\vec{\alpha}}{dn} = 0$) is

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{y_{23}\,y_{31} + y_{32}\,y_{21} + y_{21}\,y_{31}}{y_{12}\,y_{23} + y_{23}\,y_{31} + y_{31}\,y_{12} + y_{32}\,y_{21} + y_{13}\,y_{32} + y_{21}\,y_{13} + y_{12}\,y_{32} + y_{23}\,y_{13} + y_{31}\,y_{21}} \\ \frac{y_{32} + (y_{12} - y_{32})\alpha_1}{y_{21} + y_{23} + y_{32}} \\ 1 - \alpha_1 - \alpha_2 \end{pmatrix}. \tag{S15}$$

Experimentally, time-series of the tunneling current have been acquired (Figure 2 of the manuscript) at a given voltage and a given tip-sample distance. α_i and y_{ij} are determined experimentally using:

$$\alpha_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{3} n_i} = \frac{t_i I_i / e}{\sum_{i=1}^{3} t_i I_i / e}, \tag{S16}$$

$$y_{ij} = \frac{N_{ij}}{n_i}, \tag{S17}$$

where I_i is the current corresponding to state i, t_i (n_i) the time (number of tunneling electrons) during which the system is in the state i, and N_{ij} the number of observed transitions from state i to state j. The consistency of the microscopic yields y_{ij} was veried by inserting them into Equation S15 and comparing the resulting α_i with those obtained experimentally. The corresponding deviations are systematically below 4 %, which shows that the uncertainties on the experimentally determined microscopic yields are rather limited.

4 Additional Microscopic Yields of Ethoxy-TOTA

In contrast to the total yields, the microscopic yields y_{ij} of ethoxy-TOTA drastically depend on the precise tip position. Lateral displacements of the tip as small as 0.15 nm can signicantly change the microscopic yields. For instance, for the data shown in Figures 5c d of the manuscript, the tip was positioned above the white cross displayed in Figure S4. Changing the location of the tip to the black dot (Figure S4) leads to drastically dierent microscopic yields as shown in Figure S4cd. For example, the microscopic yield y_{12} (y_{13}) is higher (lower) by approximately a factor 5 when the tip is above the black dot compared to the case when the tip is above the white cross.

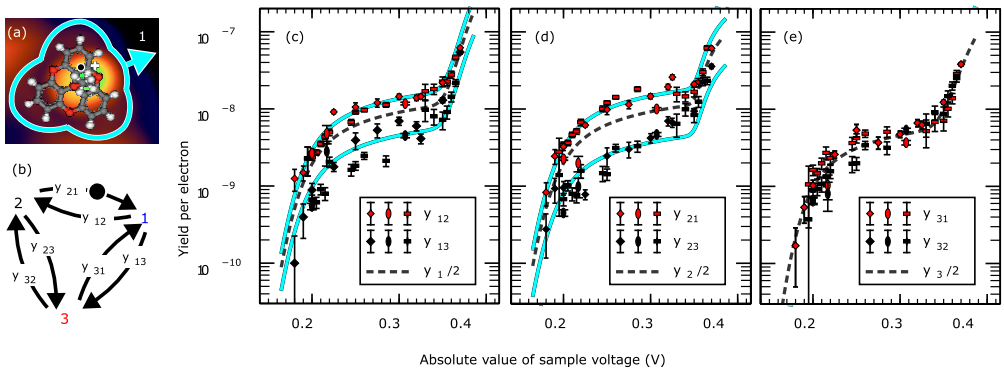


Figure S4: (a) STM topograph of ethoxy-TOTA with an overlayed scaled molecular structure. The black dot (white cross) indicates the same relative positions as the white circle (cross) in Figures 1(ce). Both positions allow to distinguish states **1-3** [cf. Figs. 1(ce)] as distinct current levels at constant tip height. (b) Denition of the yields y_{ij} for switching from state i to state j. States **1**, **2**, and **3** are dened with respect of the tip position (black dot) during switching, *i. e.* they correspond to the highest, middle, and lowest current level, respectively. (cd) Measured yields y_{ij} for switching out of state (c) **1**, (d) **2** and (e) **3** with the tip positioned over the black dot in (a). Dierent symbols correspond to dierent STM tips and molecules. While the data points at high yields are based on ≈ 500 switching events, the lowest yield corresponds to ≈ 2 events. Bars indicate the standard deviation σ expected for a Poisson process. Dashed lines correspond to ts to $y_i/2$ using Equation S2, and show the expected yields of non-directional switching. The ts indicate electron-induced vibrational modes between 177 to 185 meV and 355 to 400 meV. The upper (lower) solid turquoise lines in (c) and (d) represent the ts of $y_i/2$ (dashed lines) multiplied by a factor of 1.5 (0.5) and 1.6 (0.4), respectively.

The modications of y_{ij} actually reect the changed symmetry of the tip-molecule system. While the white cross (Figure S4a) is close to the symmetry plane of state **1**, the black dot is closer to the symmetry plane passing through state **3**. Therefore, for the tip position depicted by the black dot (white cross), the states **1** and **2** (**2** and **3**) are approximately equivalent. Indeed, the directionality for switching out of state **3** is relatively low for the tip position marked with a black dot ($p_{31} \lesssim 0.6$, $p_{32} \gtrsim 0.4$, Fig. S4e), in contrast to the data obtained at the tip position marked with a white cross (Figure 5e). Switching out of state **1** is directional for the tip position marked with a black dot with $y_{12} \approx 3 \times y_{13}$ for $|V| < 350$ mV (red and black symbols in Fig. S4c), whereas no directionality is observed at the white cross for $|V| \gtrsim 270$ meV (red and black symbols in Fig. 5c). Finally, switching from state **2** is directional with both tip positions. It may be worth mentioning that only two levels instead of three are observed when the tip is positioned in a symmetry plane.

At the tip position marked with a black dot, state **1** still corresponds to the smallest distance between the ethoxy moiety and the tip and therefore remains favored as a nal state. This suggests that the STM tip induces directionality via an attractive force on the ethoxy moiety, as discussed in the manuscript.

References

(S1) Frederiksen, T.; Paulsson, M.; Ueba, H. Theory of Action Spectroscopy for Single-Molecule Reactions Induced by Vibrational Excitations with STM. *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 035427.

(S2) Kim, Y.; Motobayashi, K.; Frederiksen, T.; Ueba, H.; Kawai, M. Action Spectroscopy for Single-Molecule Reactions Experiments and Theory. *Prog. Surf. Sci.* **2015**, *90*, 85143.

(S3) Lambe, J.; McCarthy, S. L. Light Emission from Inelastic Electron Tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **1976**, *37*, 923925.

(S4) Persson, B. N. J.; Barato, A. Inelastic Electron Tunneling from a Metal Tip: The Contribution from Resonant Processes. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 339342.

(S5) Lorente, N.; Persson, M. Theory of Single Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 29973000.

(S6) Monturet, S.; Lorente, N. Inelastic Eects in Electron Transport Studied with Wave Packet Propagation. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 035445.

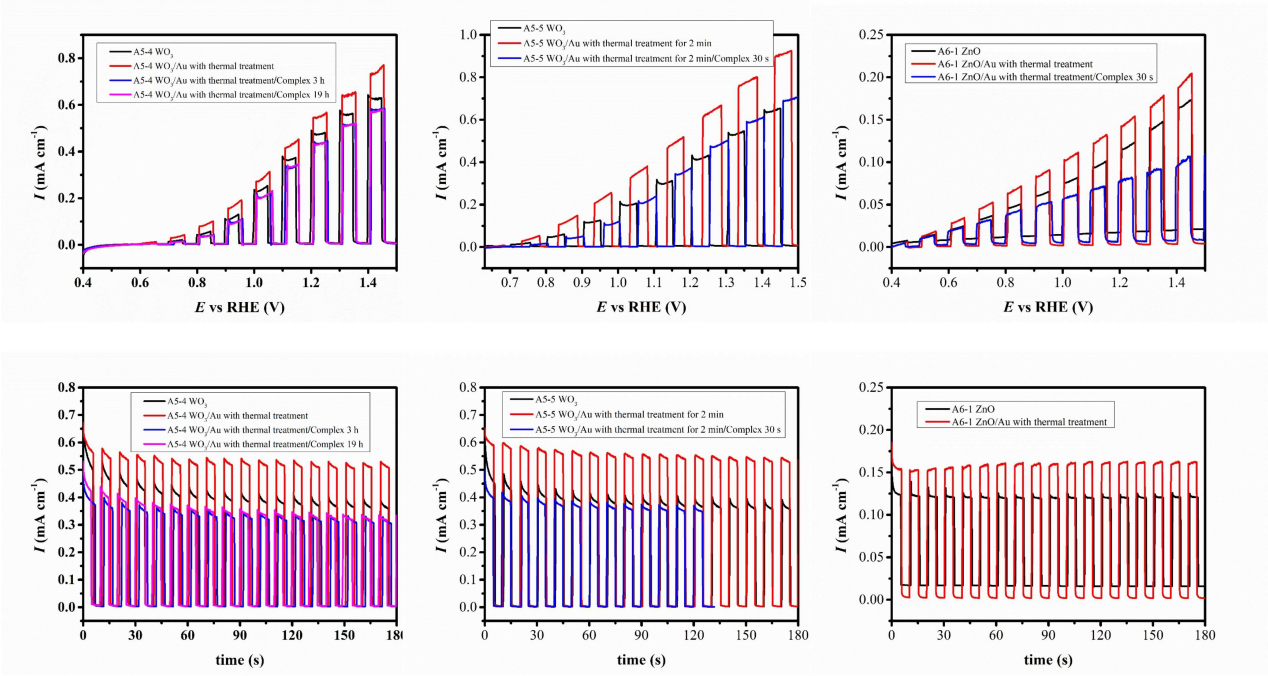


Abb. 5.1: Ergebnisse des Cobaltporphyrins **18** aus der Arbeitsgruppe SLABON. Getestet wurden drei Proben, belegt mit Gold und dem Molekül **18**. Eine Belegung mit Gold ist nützlich, um die Fotostromdichte und die Stabilität zu verbessern. Aber leider hat der Co-Komplex keinen positiven Beitrag zur PEC-Leistung gezeigt. Für A5-4 wurde die WO3/Au-Photoanode in 10 mL Co-Komplexlösung (1 ug/mL) für 3 h oder 19 h eingetaucht, wobei Pyridin als Lösungsmittel verwendet wurde. Für A5-5 und A6-1 wurden die so erhaltenen Anoden in 10 mL Komplexlösung (100 ug/mL) für 30 s eingetaucht, als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet.[105]

5.11 NMR-Spektren

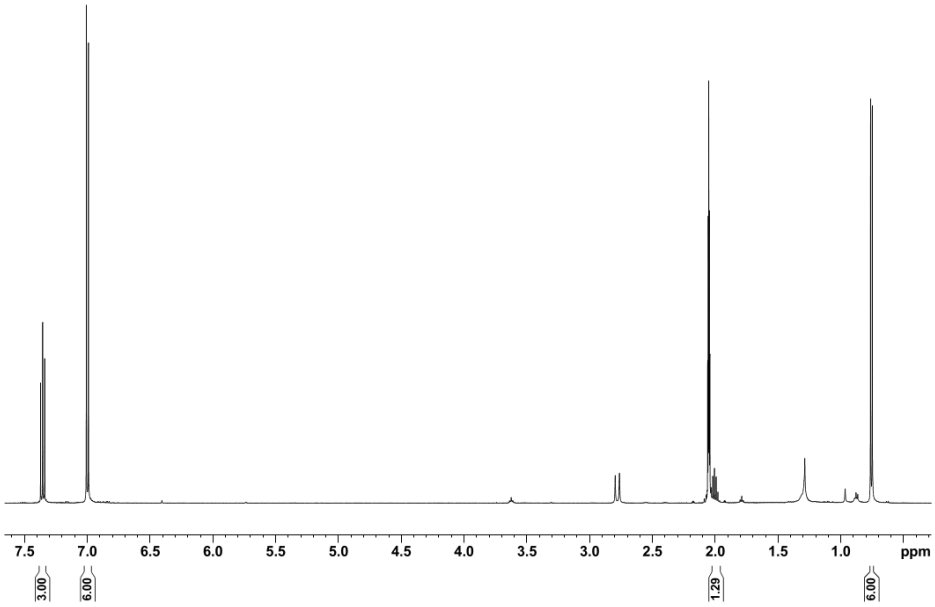


Abb. 5.2: ^{1}H-NMR-Spektrum von 12c-*i*-Propyl-4,8,12-trioxatriangulen (**22**) in Aceton.

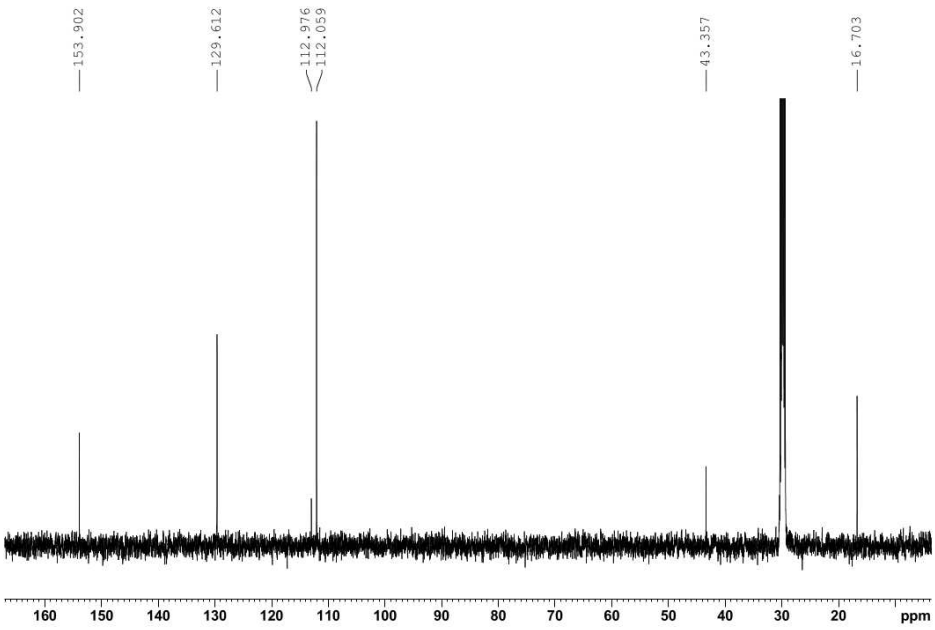


Abb. 5.3: ^{13}C-NMR-Spektrum von 12c-*i*-Propyl-4,8,12-trioxatriangulen (**22**) in Aceton.

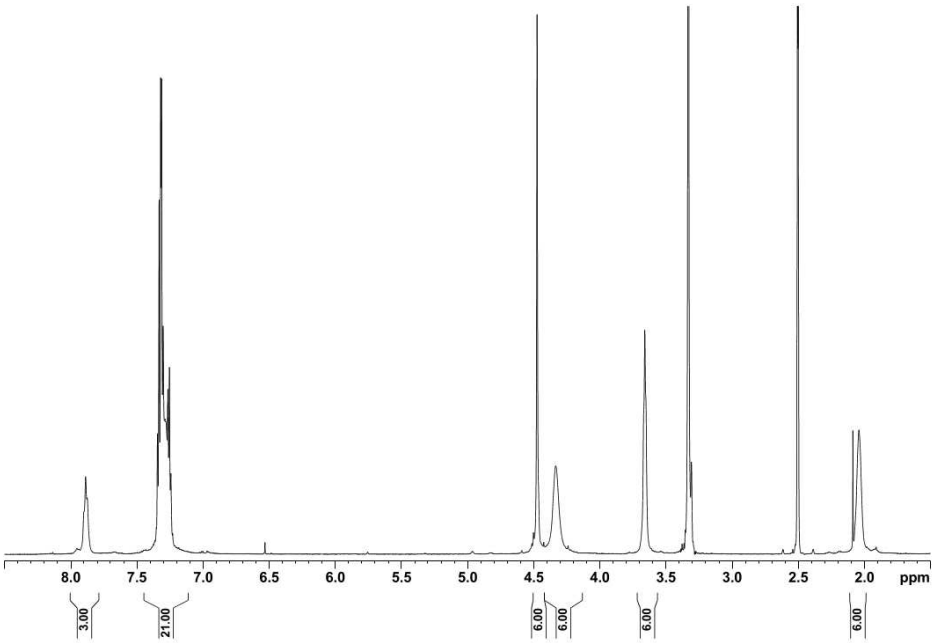


Abb. 5.4: ^{1}H-NMR-Spektrum von 4,8,12-Tri-(3-benzyloxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**104**) in DMSO.

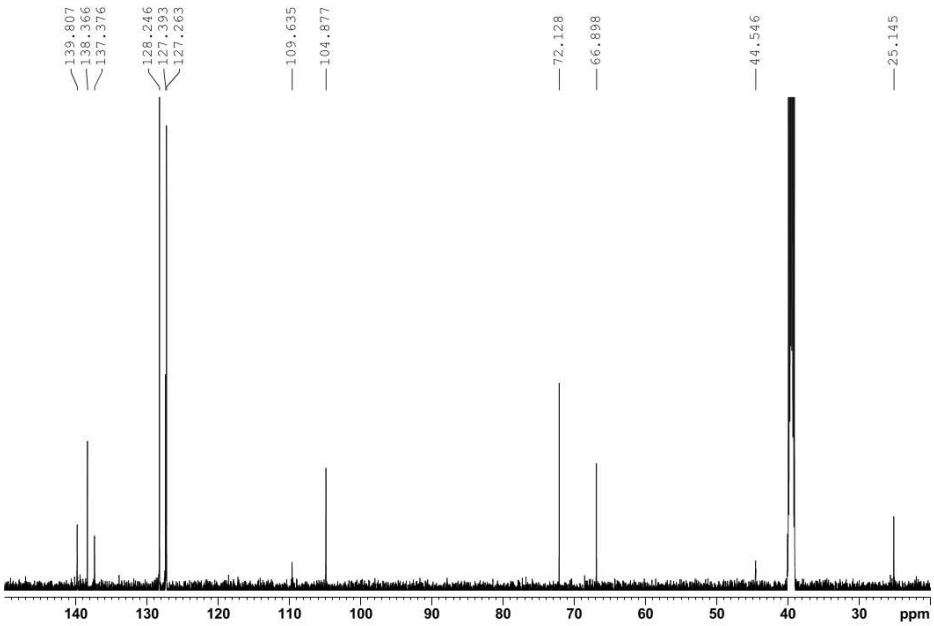


Abb. 5.5: ^{13}C-NMR-Spektrum von 4,8,12-Tri-(3-benzyloxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**104**) in DMSO.

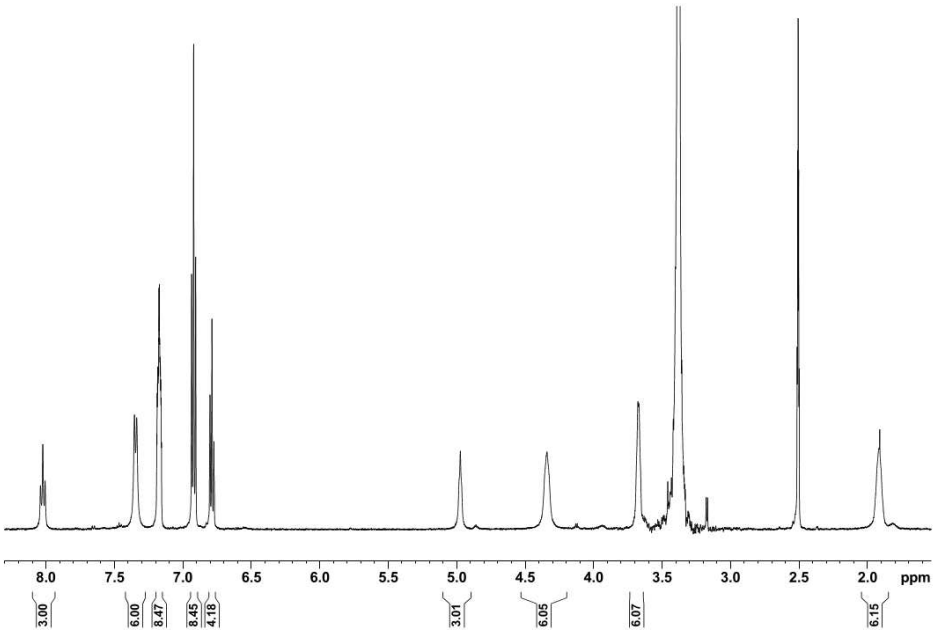


Abb. 5.6: ^{1}H-NMR-Spektrum von 4,8,12-Tri-3-hydroxypropyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**105**) in DMSO.

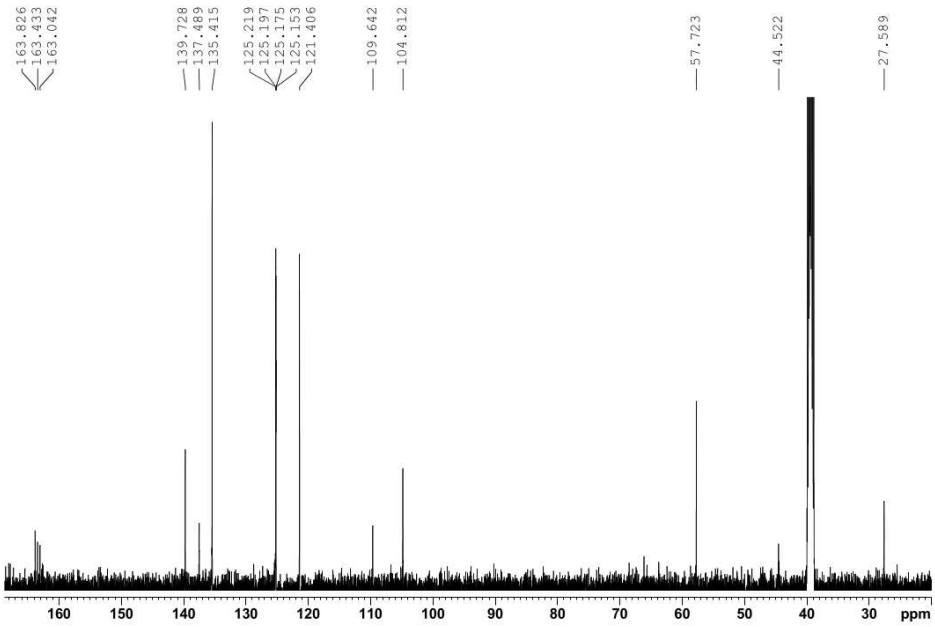


Abb. 5.7: ^{13}C-NMR-Spektrum von 4,8,12-Tri-3-hydroxypropyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**105**) in DMSO.

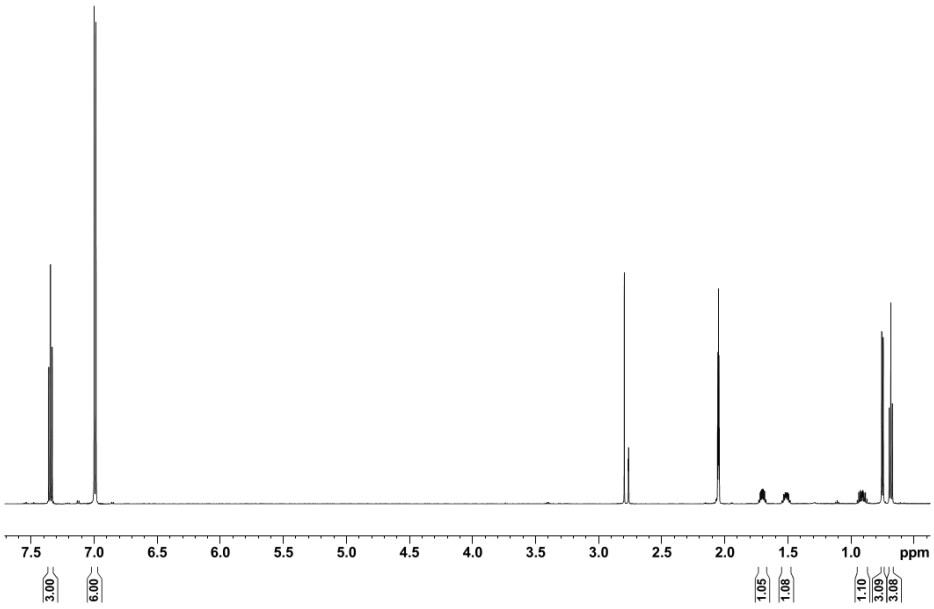


Abb. 5.8: ^{1}H-NMR-Spektrum von 12c-*sec*-Butyl-4,8,12-trioxatriangulen (**24**) in Aceton.

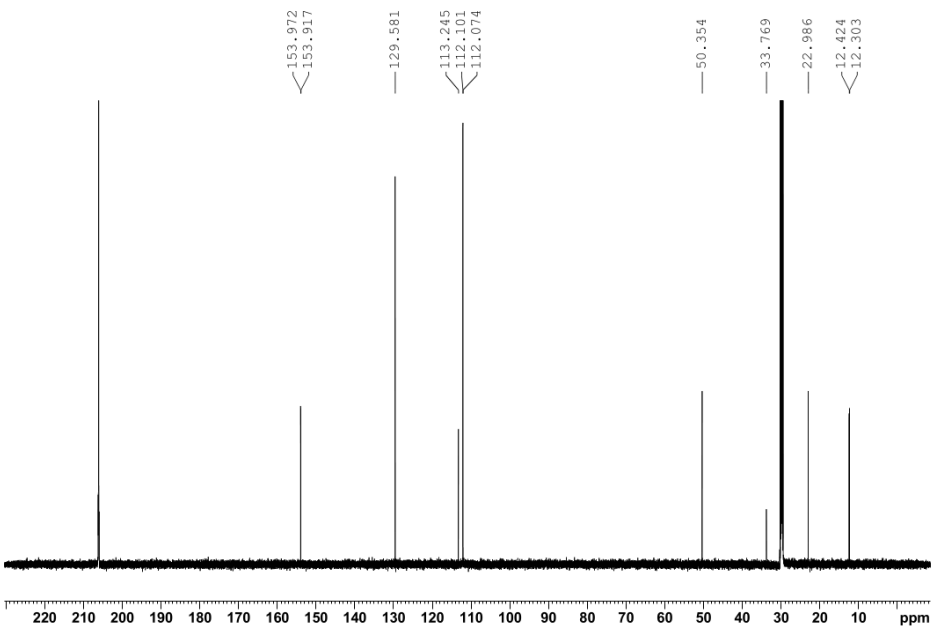


Abb. 5.9: ^{13}C-NMR-Spektrum von 12c-*sec*-Butyl-4,8,12-trioxatriangulen (**24**) in Aceton.

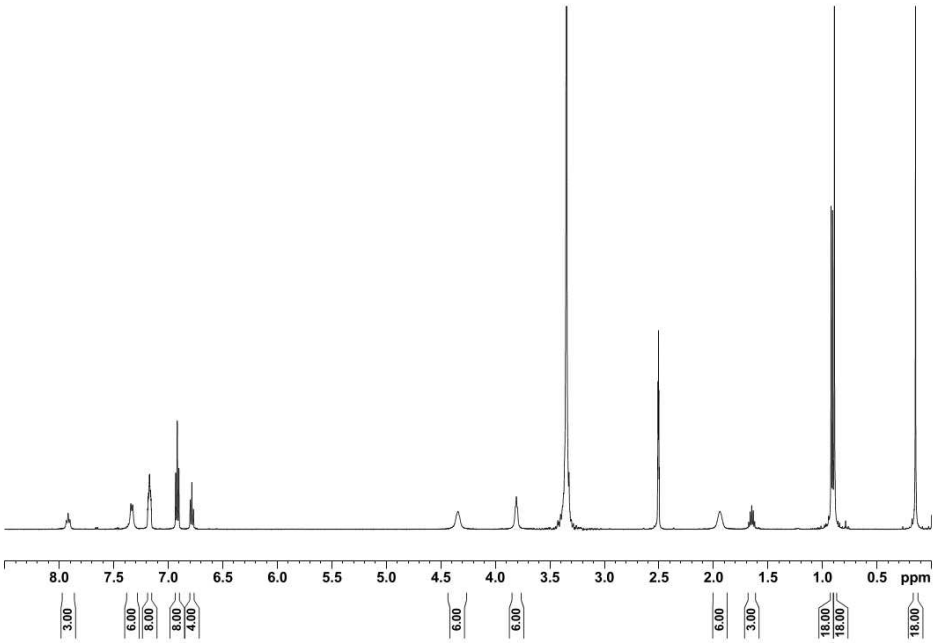


Abb. 5.10: ^{1}H-NMR-Spektrum von 4,8,12-Tri-(3-((dimethylthexylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**106**) in DMSO.

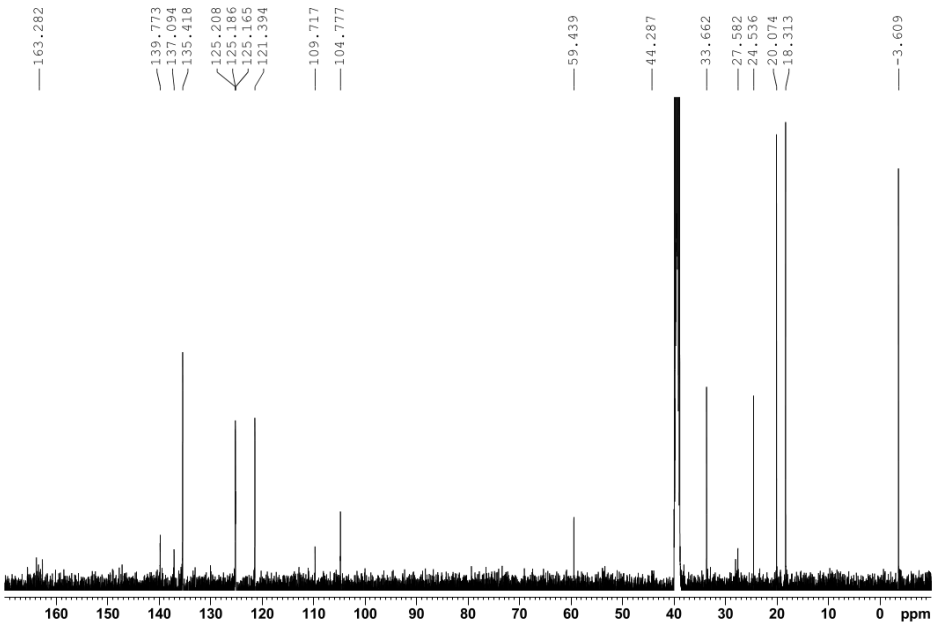


Abb. 5.11: ^{13}C-NMR-Spektrum von 4,8,12-Tri-(3-((dimethylthexylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**106**) in DMSO.

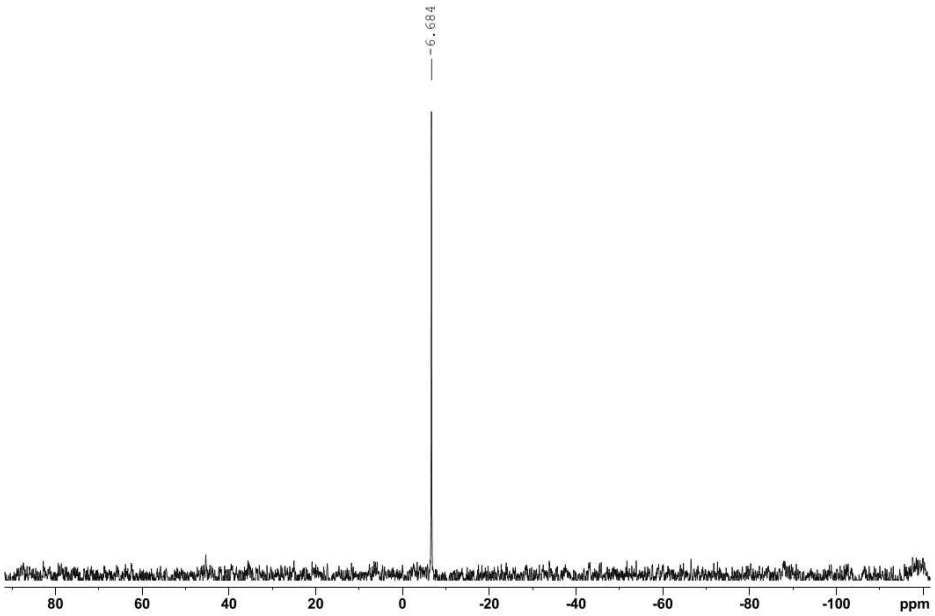


Abb. 5.12: ^{11}B-NMR-Spektrum von 4,8,12-Tri-(3-((dimethylthexylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**106**) in DMSO.

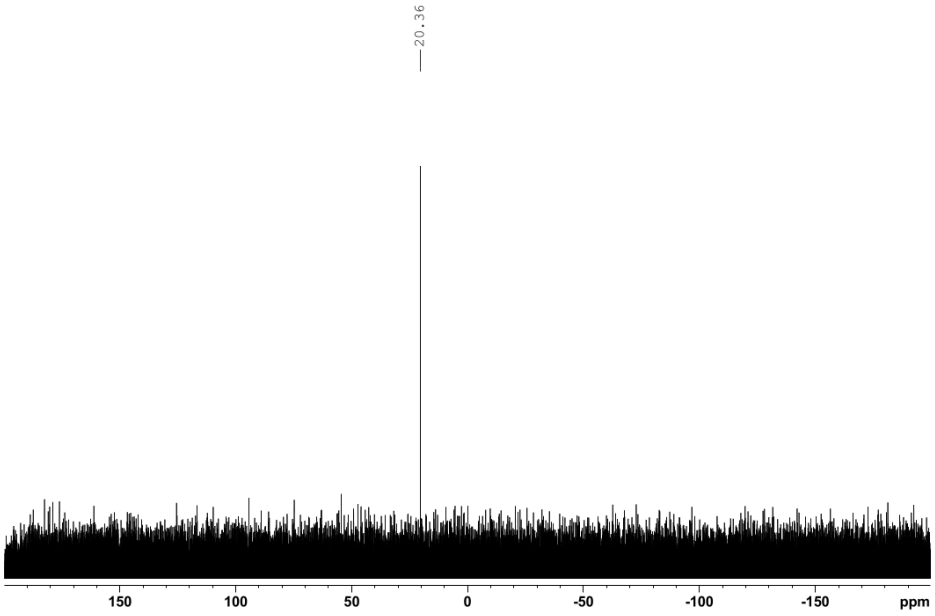


Abb. 5.13: ^{29}Si-NMR-Spektrum von 4,8,12-Tri-(3-((dimethylthexylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetraphenylborat (**106**) in DMSO.

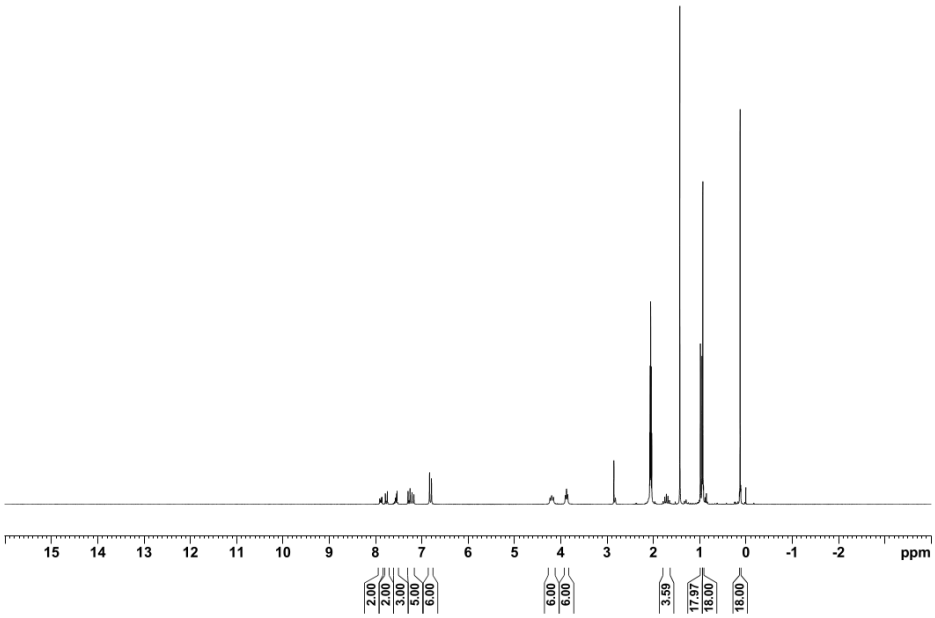


Abb. 5.14: ^{1}H-NMR-Spektrum von (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-(3-((dimethylthexylsilyl)oxy)-propyl)-4,8,12-triazatriangulen (**112**) in Aceton.

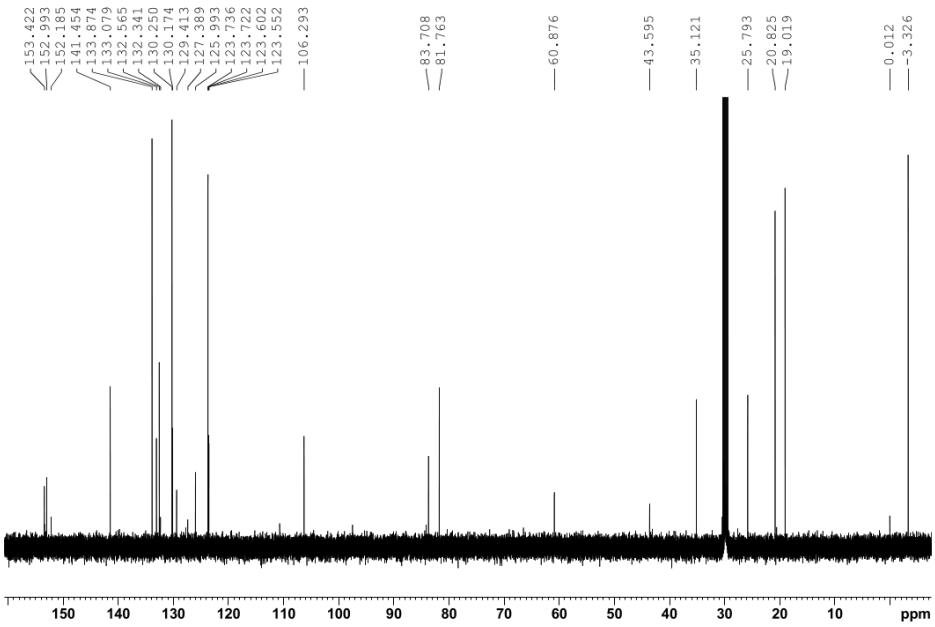


Abb. 5.15: ^{13}C-NMR-Spektrum von (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-(3-((dimethylthexylsilyl)oxy)-propyl)-4,8,12-triazatriangulen (**112**) in Aceton.

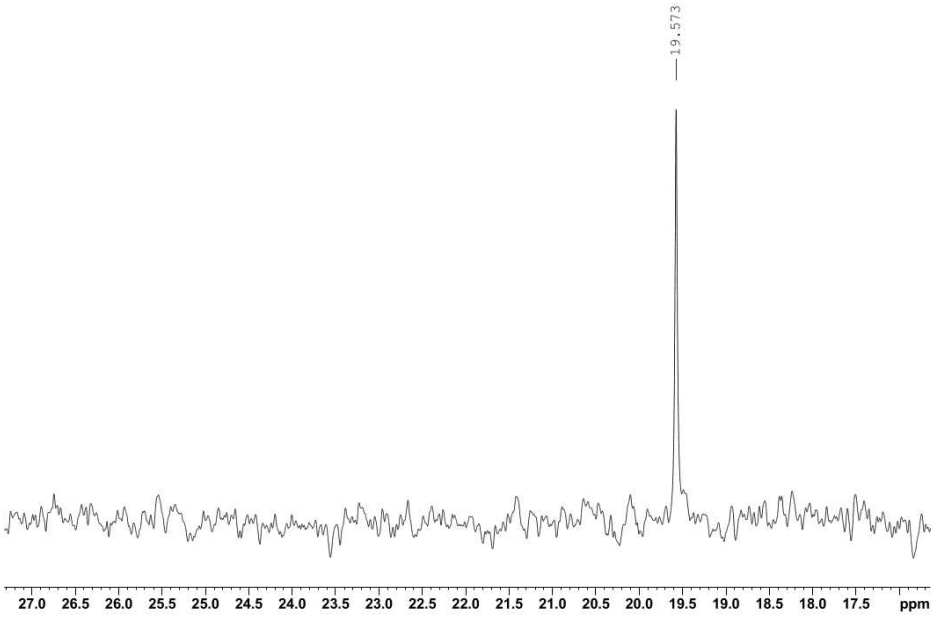


Abb. 5.16: ^{29}Si-NMR-Spektrum von (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-(3-((dimethylthexylsilyl)oxy)-propyl)-4,8,12-triazatriangulen (**112**) in Aceton.

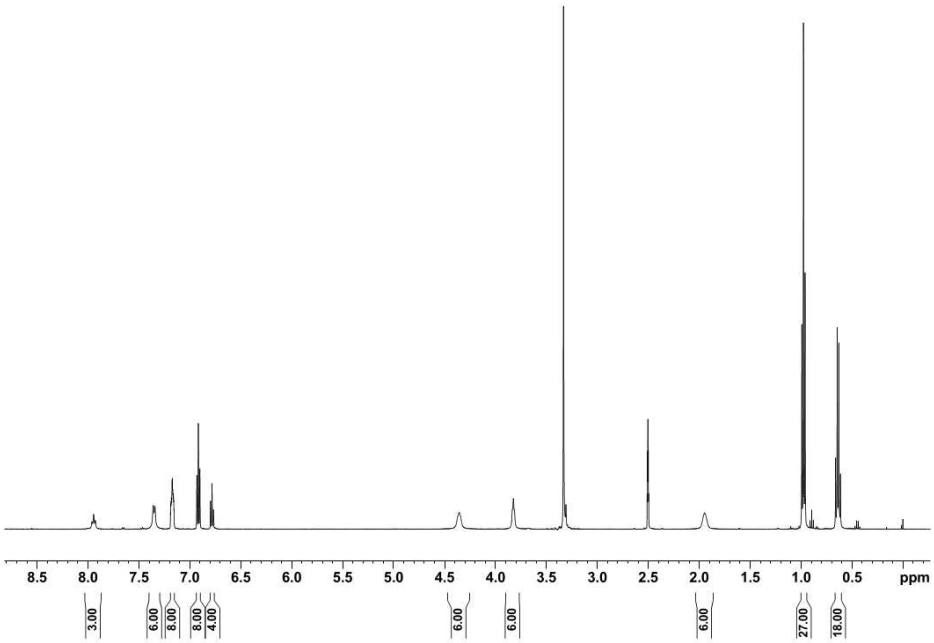


Abb. 5.17: ^{1}H-NMR-Spektrum von 4,8,12-Tri-(3-((dimethylisopropylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triaza-trianguleniumtetraphenylborat (**111**) in DMSO.

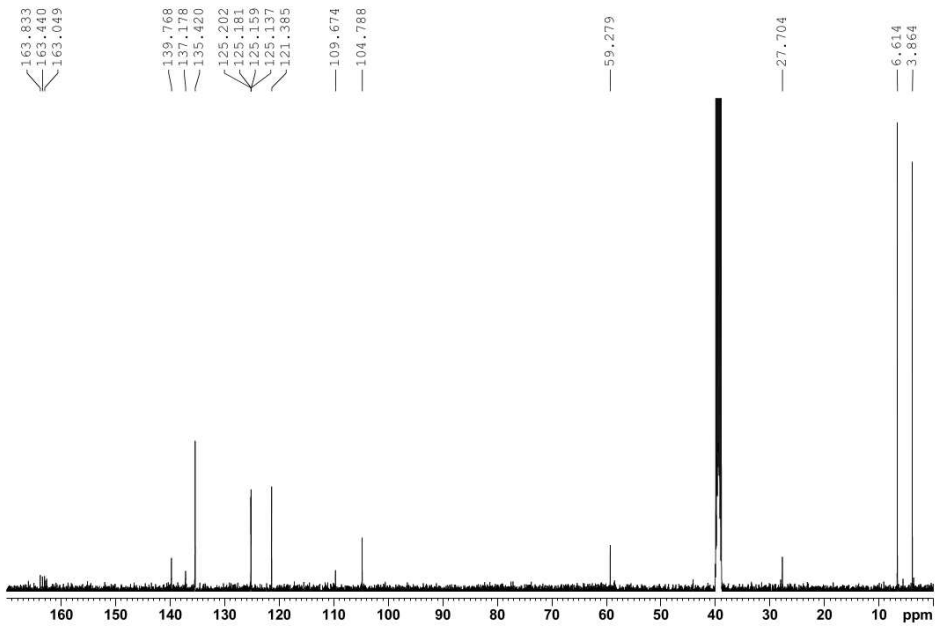


Abb. 5.18: ^{13}C-NMR-Spektrum von 4,8,12-Tri-(3-((dimethylisopropylsilyl)oxy)-propyl-4,8,12-triaza-trianguleniumtetraphenylborat (**111**) in DMSO.

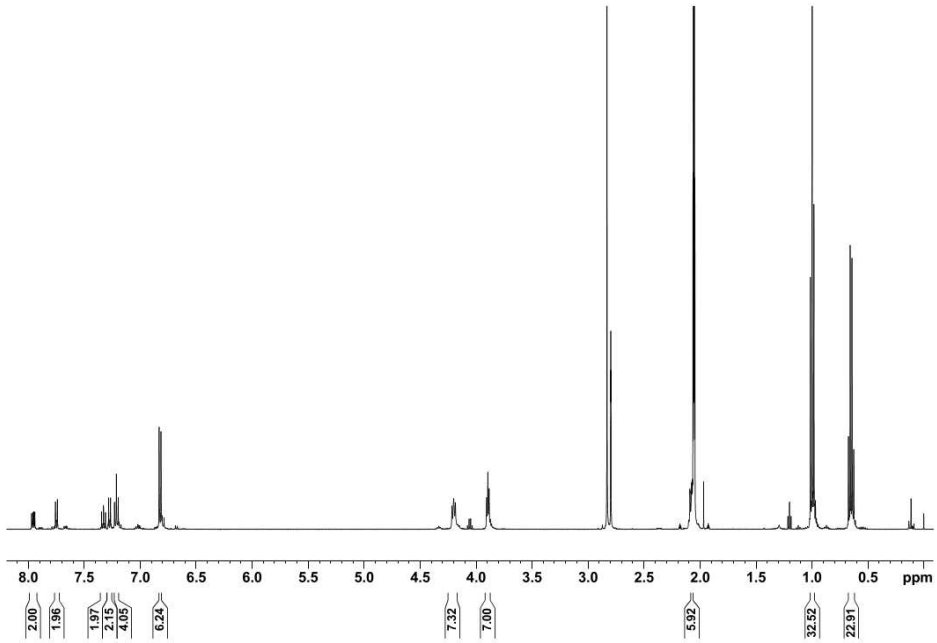


Abb. 5.19: ^{1}H-NMR-Spektrum von (*E*)-12c-(4-(4-Fluorphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-(3-((triethylsilyl)oxy)-propyl)-4,8,12-triazatriangulen (**113**) in Aceton.

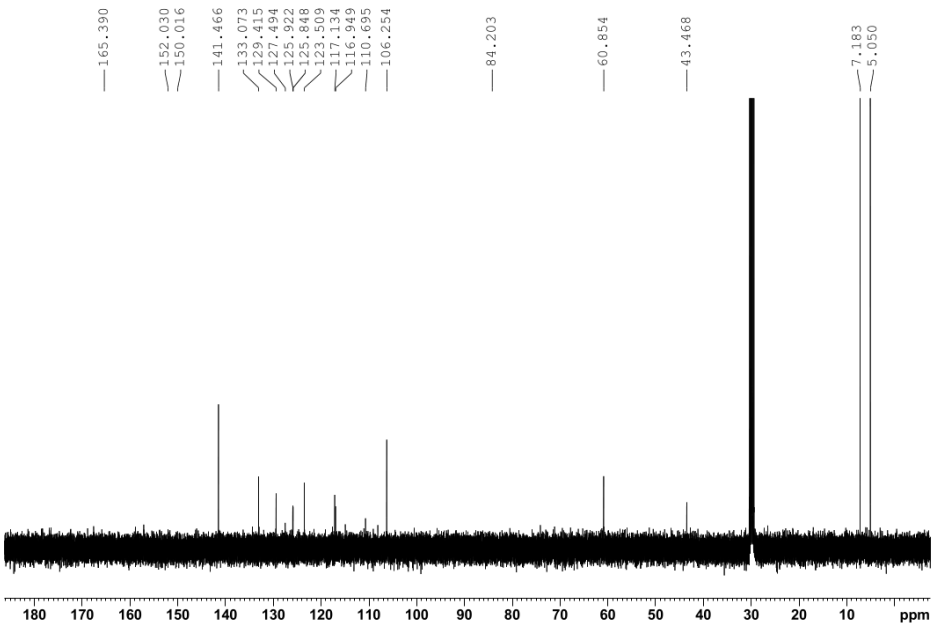


Abb. 5.20: ^{13}C-NMR-Spektrum von (*E*)-12c-(4-(4-Fluorphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-(3-((triethylsilyl)oxy)-propyl)-4,8,12-triazatriangulen (**113**) in Aceton.

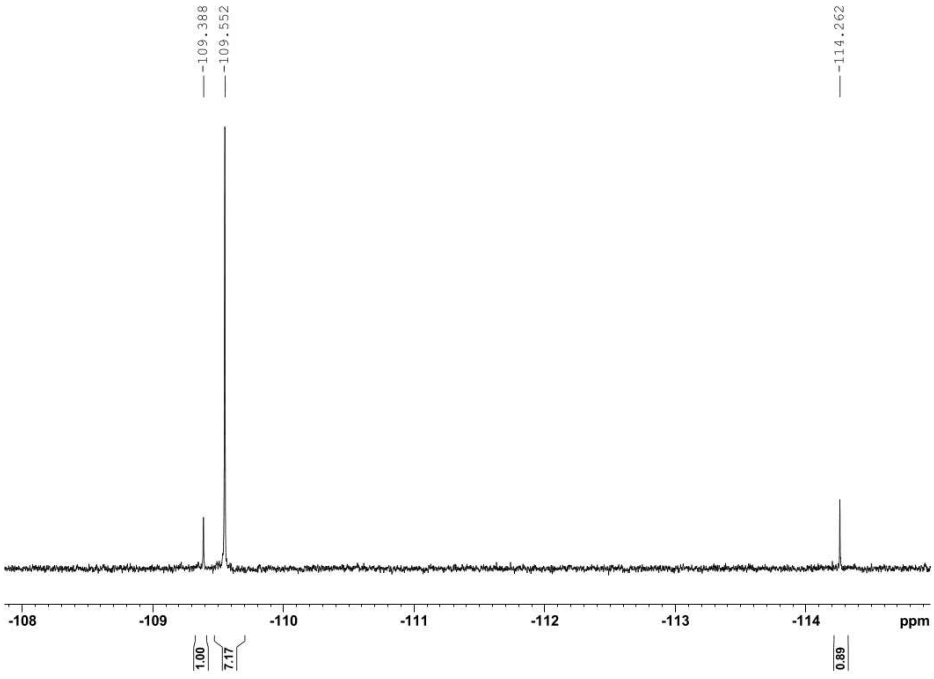


Abb. 5.21: ^{19}F-NMR-Spektrum von (*E*)-12c-(4-(4-Fluorphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-(3-((triethylsilyl)oxy)-propyl)-4,8,12-triazatriangulen (**113**) in Aceton.

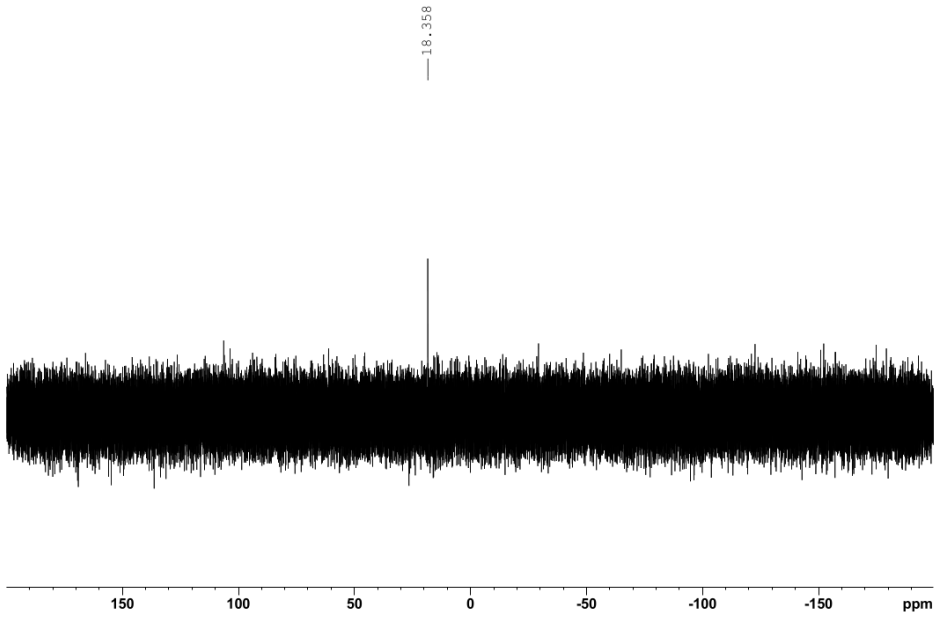


Abb. 5.22: ^{29}Si-NMR-Spektrum von (*E*)-12c-(4-(4-Fluorphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-(3-((triethylsilyl)oxy)-propyl)-4,8,12-triazatriangulen (**113**) in Aceton.

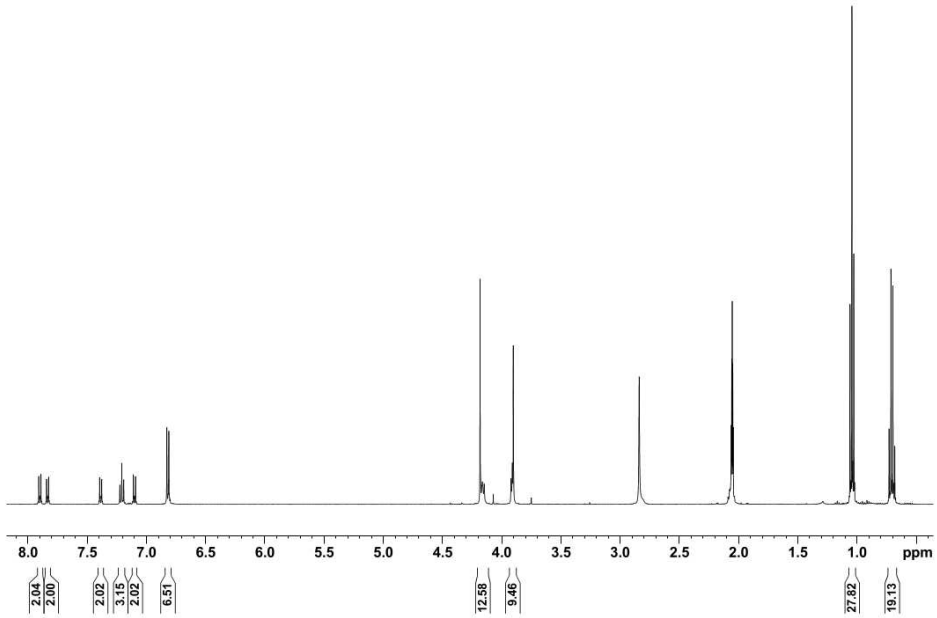


Abb. 5.23: ^{1}H-NMR-Spektrum von (*E*)-4,8,12-Tris(3-((triethylsilyl)oxy)propyl)-12c-((4-(4-((4-methoxyphenyl)-diazenyl)phenyl)-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octan-1-yl)ethinyl))-4,8,12-triazatriangulen (**117**) in Aceton.

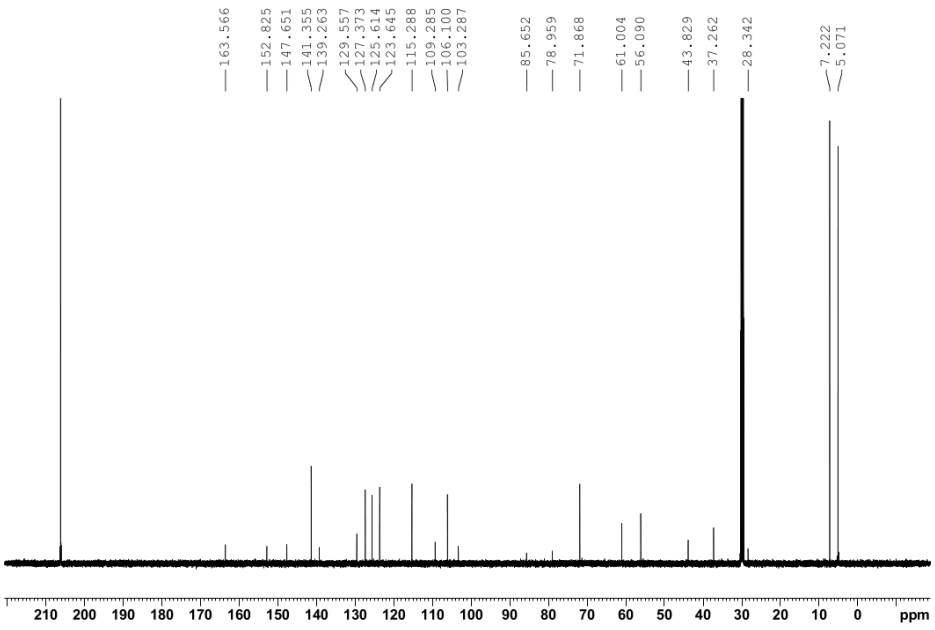


Abb. 5.24: ^{13}C-NMR-Spektrum von (*E*)-4,8,12-Tris(3-((triethylsilyl)oxy)propyl)-12c-((4-(4-((4-methoxyphenyl)-diazenyl)phenyl)-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octan-1-yl)ethinyl))-4,8,12-triazatriangulen (**117**) in Aceton.

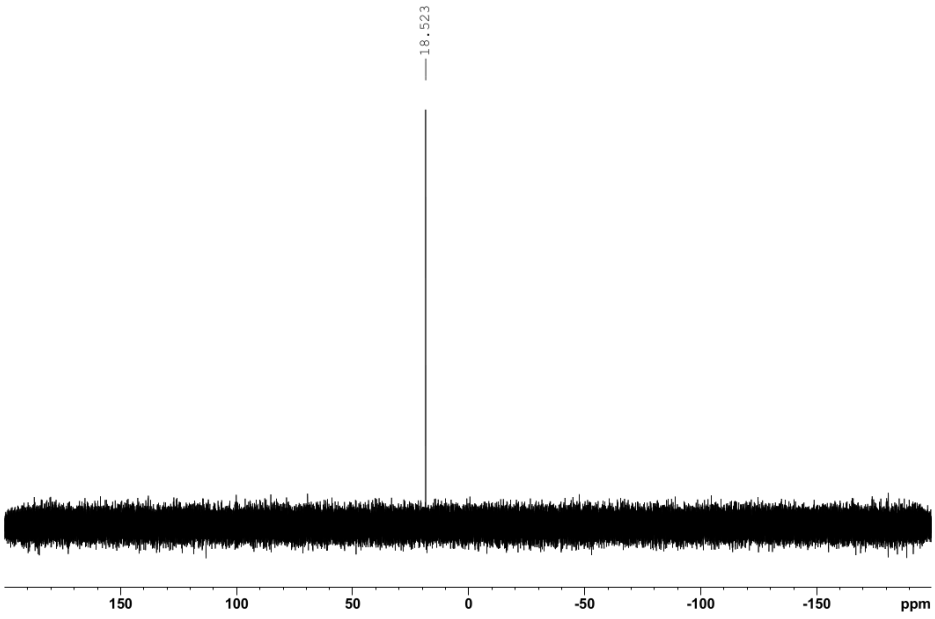


Abb. 5.25: ^{29}Si-NMR-Spektrum von (*E*)-4,8,12-Tris(3-((triethylsilyl)oxy)propyl)-12c-((4-(4-((4-methoxyphenyl)-diazenyl)phenyl)-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octan-1-yl)ethinyl))-4,8,12-triazatriangulen (**117**) in Aceton.

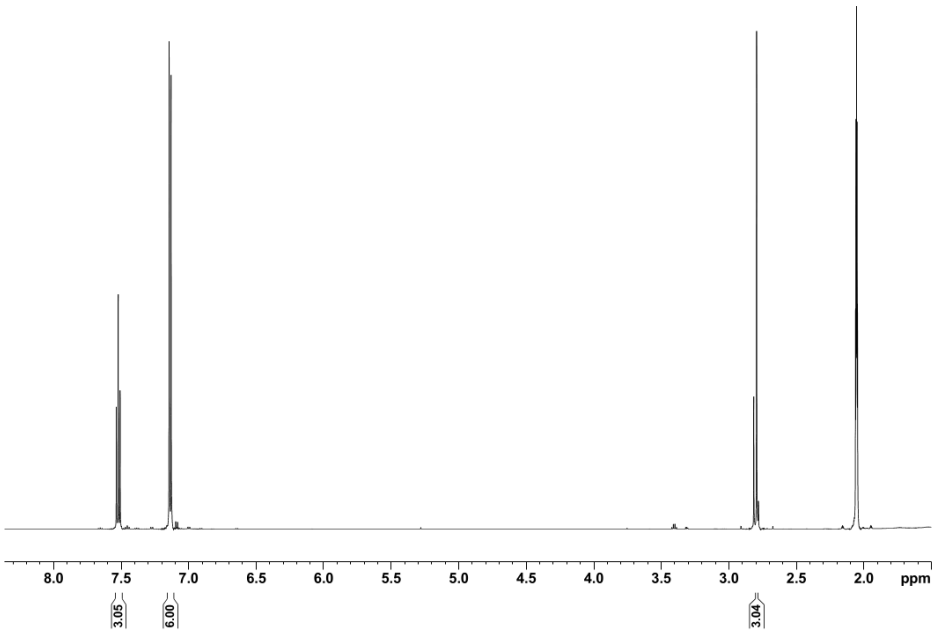


Abb. 5.26: ^{1}H-NMR-Spektrum von 12c-Methoxy-4,8,12-trioxatriangulene (**21**) in Aceton.

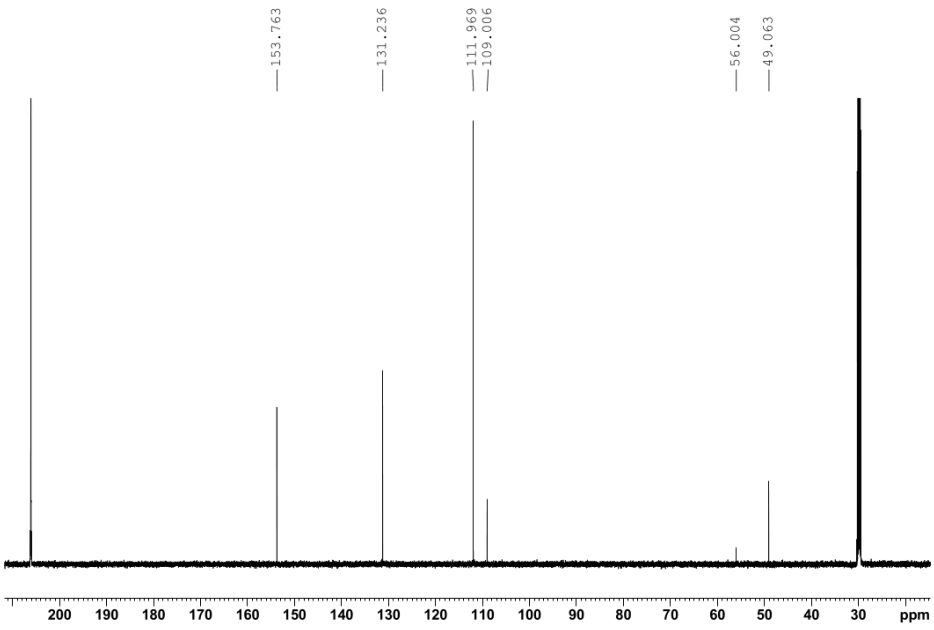


Abb. 5.27: ^{13}C-NMR-Spektrum von 12c-Methoxy-4,8,12-trioxatriangulene (**21**) in Aceton.

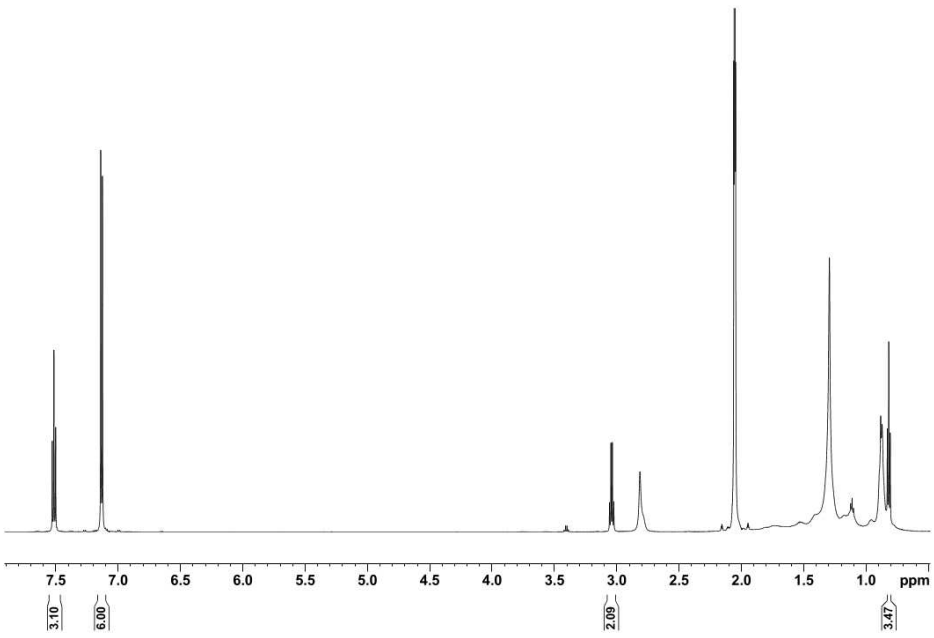


Abb. 5.28: ^{1}H-NMR-Spektrum von 12c-Ethoxy-4,8,12-trioxatriangulene (**20**) in Aceton.

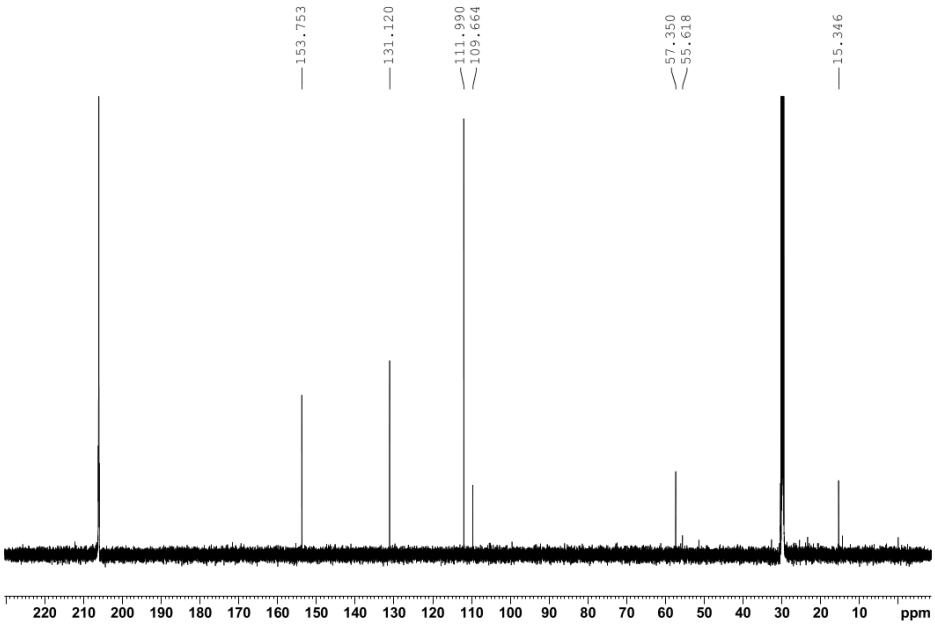


Abb. 5.29: ^{13}C-NMR-Spektrum von 12c-Ethoxy-4,8,12-trioxatriangulene (**20**) in Aceton.

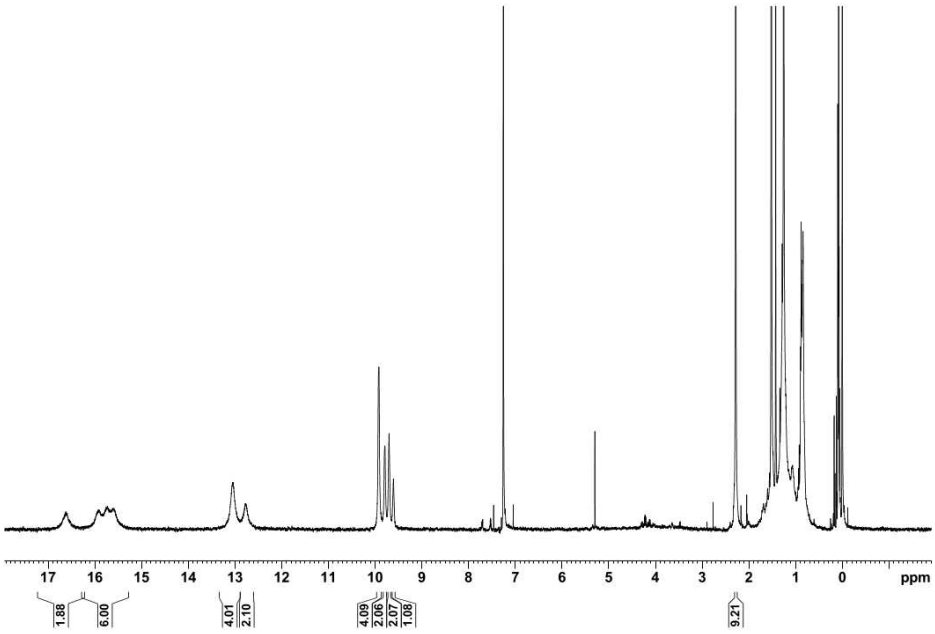


Abb. 5.30: ^{1}H-NMR-Spektrum von 5-Trimethylsilylethinyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Cobald(II) (**17**) in Chloroform.

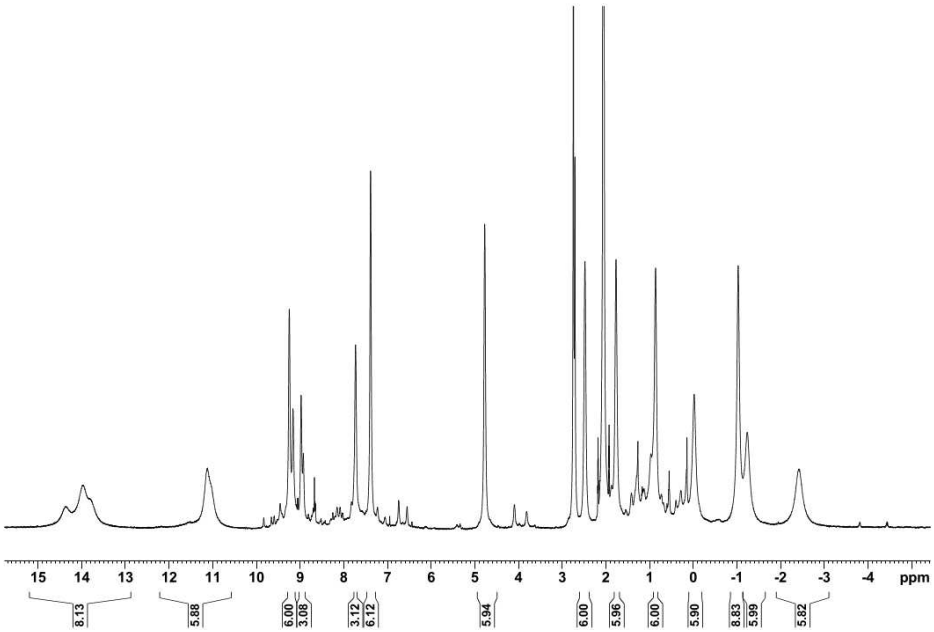


Abb. 5.31: ^{1}H-NMR-Spektrum von (5-((4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato)-Cobald(II) (**18**) in Aceton.

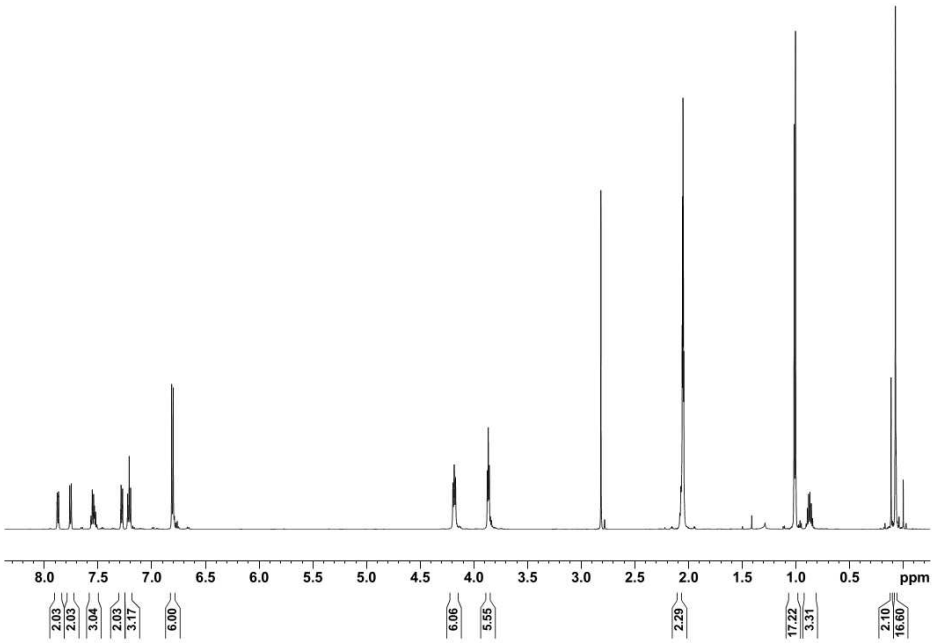


Abb. 5.32: ^{1}H-NMR-Spektrum von (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tris(3-((*iso*-propyldimethylsilyl)oxy)propyl)-4,8,12-triazatriangulen (**116**) in Aceton.

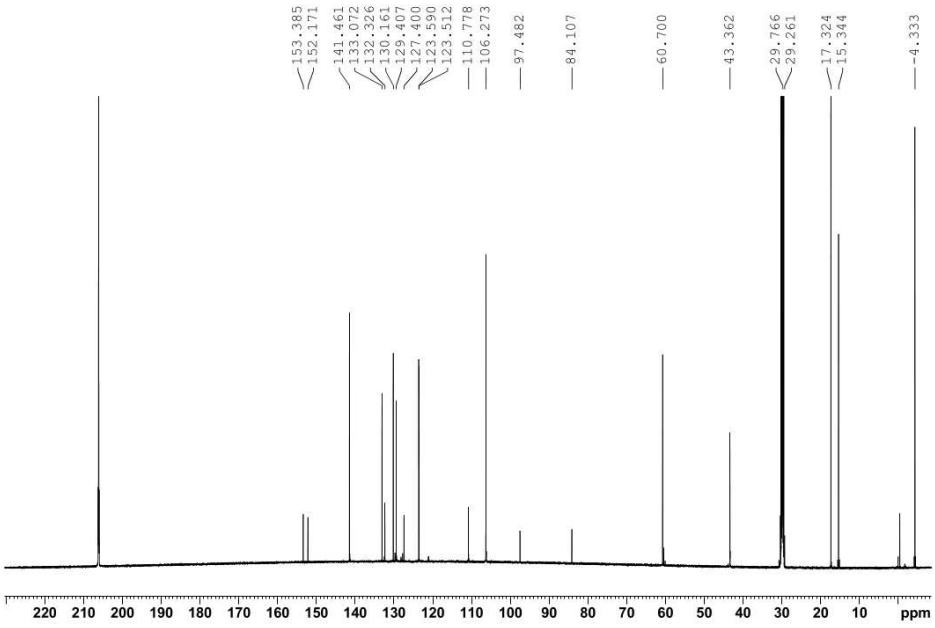


Abb. 5.33: ^{13}C-NMR-Spektrum von (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tris(3-((*iso*-propyldimethylsilyl)oxy)propyl)-4,8,12-triazatriangulen (**116**) in Aceton.

5.12 DFT-Ergebnisse

47
1-4-Oxocyclohexan-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -791925.9143785
C 0.23698 0.01138 0.01187
C 0.75559 1.38485 -0.32022
C -0.63884 -0.44269 -1.12375
C 1.41854 -0.91795 0.09211
C 1.29721 -2.26437 -0.28881
C 2.35452 -3.16410 -0.07746
C 3.54681 -2.68133 0.48757
C 3.71828 -1.32240 0.80294
C 2.64663 -0.44342 0.58203
C -0.70448 -1.80091 -1.47601
C -1.60970 -2.24790 -2.45073
C -2.41401 -1.30061 -3.10537
C -2.28975 0.07423 -2.84620
C -1.37634 0.49313 -1.86809
O 0.14158 -2.72802 -0.88849
C -0.01552 2.27143 -1.08914
C 0.39917 3.59993 -1.27792
C 1.61575 4.01216 -0.70867
C 2.43769 3.12278 0.00507
C 2.00130 1.80013 0.17871
O -1.19458 1.85203 -1.67425
O 2.82401 0.90473 0.83816
C -0.49381 0.05606 1.40889
C -1.04864 -1.30987 1.91885
C -2.54015 -0.96960 2.14807
C -2.69612 -0.09919 3.41812
C -2.14276 1.26342 2.90509
C -1.79548 0.90886 1.43666
O -2.81540 -0.04001 1.08547
H 2.23439 -4.21666 -0.36871
H 4.37996 -3.37982 0.65767
H 4.66641 -0.93249 1.19811
H -1.65707 -3.31832 -2.69374
H -3.13099 -1.64036 -3.86779
H -2.87224 0.82462 -3.39806
H -0.22470 4.28174 -1.87211
H 1.94828 5.05145 -0.85088
H 3.41060 3.43019 0.41254
H 0.25466 0.47052 2.11569
H -0.53486 -1.66371 2.83342
H -0.95914 -2.10574 1.15766
H -3.23139 -1.83046 2.07354
H -2.13559 -0.50648 4.28281
H -3.76200 -0.02285 3.70850
H -1.26517 1.62870 3.47399
H -2.91753 2.05373 2.93188
H -1.82578 1.76210 0.73672

47
1-4-Oxocyclohexan-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 239.7060000
C -0.25982 -0.01002 0.01773
C -1.67411 -0.46975 0.25233
C 0.34774 -0.92207 -1.01213
C -0.32821 1.36220 -0.59035
C 0.66447 1.78949 -1.48941
C 0.70359 3.12368 -1.92715
C -0.29235 4.00889 -1.48178
C -1.34070 3.58290 -0.64810
C -1.35637 2.24607 -0.22077
C 1.33040 -0.44036 -1.89264
C 2.02506 -1.31996 -2.73802
C 1.68701 -2.68296 -2.71660
C 0.64884 -3.17388 -1.90555
C -0.02684 -2.27531 -1.06569
O 1.60904 0.90796 -1.96594
C -1.99491 -1.83485 0.17614
C -3.26644 -2.29324 0.55656
C -4.22050 -1.35311 0.98190
C -3.94505 0.02492 0.99492
C -2.66630 0.45754 0.60909
O -1.06582 -2.74760 -0.28493
O -2.40159 1.81355 0.57269
C 0.53125 -0.04538 1.42467
C 1.14451 1.30744 1.90354
C 2.64842 0.95403 2.01249
C 2.89919 0.12810 3.29385
C 2.23663 -1.22206 2.89350
C 1.80949 -0.92817 1.43093
O 2.82288 -0.02071 0.96791
H 1.49786 3.44202 -2.61628
H -0.26897 5.05569 -1.82028
H -2.14663 4.26081 -0.33505
H 2.80391 -0.92479 -3.40441
H 2.22736 -3.37950 -3.37516
H 0.34945 -4.23088 -1.92038
H -3.49342 -3.36683 0.50073
H -5.21958 -1.70255 1.28296
H -4.70362 0.76621 1.28171
H -0.19941 -0.42831 2.16391
H 0.71116 1.65261 2.86246
H 0.99355 2.11489 1.16366
H 3.34050 1.80117 1.84588
H 2.45283 0.59248 4.19528
H 3.98600 0.01113 3.47181
H 1.37906 -1.50220 3.53652
H 2.96313 -2.05693 2.91685
H 1.78064 -1.81536 0.77516

55
1F-3O-sym-Diamantan-emotor.pbed3-svp.minimum.log
Energy: -997578.9591175
C -1.13789 -1.35354 -0.34167
C -0.55237 -0.00002 -0.00043
C -1.13613 0.97218 -1.00305
C -1.13853 0.38188 1.34197
C -1.42191 1.72639 1.64278
C -1.83243 2.11019 2.92801
C -1.99862 1.11667 3.90689
C -1.81774 -0.24341 3.60686
C -1.41241 -0.59832 2.31143
C -1.40813 2.30227 -0.63913
C -1.81073 3.24744 -1.59455
C -1.99066 2.82768 -2.92271
C -1.82618 1.48298 -3.29371
C -1.41855 0.56094 -2.31828
C -1.40871 -1.70328 -1.67585
C -1.81192 -3.00300 -2.01699
C -1.99356 -3.94318 -0.98952
C -1.83008 -3.59215 0.36064
C -1.42209 -2.28665 0.67175
O -1.29478 2.70414 0.67641
O -1.29824 -1.93860 2.00202
O -1.29334 -0.76513 -2.68171
C 1.06985 -0.00048 0.00073
C 1.70140 1.08256 0.95933
C 1.70322 0.28792 -1.41538
C 1.70159 -1.37156 0.46028
O 3.09583 -0.12430 -1.31761
O 3.09415 -1.08172 0.76968
O 3.09457 1.20456 0.55534
C 3.53100 -0.00049 0.00272
C 1.69722 0.88392 2.47883
C 1.69979 -2.58844 -0.47118
C 1.70162 1.70357 -2.00171
H -2.02176 3.17176 3.13751
H -2.31276 1.40694 4.92050
H -1.99978 -1.03266 4.34895
H -1.99154 4.28500 -1.28226
H -2.30257 3.56102 -3.68118
H -2.01480 1.13411 -4.31810
H -1.99161 -3.25129 -3.07189
H -2.30581 -4.96654 -1.24559
H -2.01989 -4.30474 1.17481
H 1.24013 2.06277 0.71657
H 1.24129 -0.41174 -2.14305
H 1.23886 -1.65109 1.42987
H 2.16072 -0.07919 2.75966
H 2.32999 1.68738 2.90444
H 0.69927 0.96201 2.93974
H 2.16792 -2.35066 -1.44354
H 2.32964 -3.35929 0.01473
H 0.70215 -3.02573 -0.63889
H 2.16977 2.42561 -1.30828
H 2.33115 1.66976 -2.91254
H 0.70379 2.06773 -2.29543
F 4.87089 -0.00059 0.00361

55
1F-3O-unsym-Diamantan-emotor-pbed3-svp.minimum.log
Energy: -997573.6050475
C 1.14844 -0.86519 -1.03043
C 0.52085 0.06278 -0.00920
C 1.27718 -0.14754 1.29116
C 0.88133 1.46414 -0.46518
C 1.12530 2.48420 0.47170
C 1.33767 3.80886 0.06295
C 1.32839 4.10024 -1.31098
C 1.15821 3.09002 -2.27188
C 0.95645 1.77256 -1.83417
C 1.46819 0.91925 2.19096
C 2.05647 0.72308 3.44902
C 2.54167 -0.55363 3.77182
C 2.50313 -1.60016 2.83812
C 1.89770 -1.37591 1.59111
C 1.74084 -2.08470 -0.65499
C 2.17304 -3.00823 -1.62062
C 2.07752 -2.66393 -2.97785
C 1.62376 -1.39605 -3.37605
C 1.19328 -0.49767 -2.38937
O 1.13291 2.20751 1.82460
O 0.82827 0.77527 -2.78055
O 1.94443 -2.39736 0.66878
C -1.08909 -0.12677 0.14872
C -1.78180 1.21947 0.65505
C -1.54042 -1.18427 1.23934
C -1.85826 -0.47125 -1.17333
O -2.95526 -1.41283 1.00865
O -3.26336 -0.17988 -0.90270
O -3.09335 0.84991 1.15613
C -3.53882 -0.27262 0.46489
C -2.02243 2.39607 -0.30189
C -1.80327 -1.87646 -1.77658
H 1.50317 4.58535 0.82207
H 1.48501 5.13747 -1.64247
H 1.18947 3.30014 -3.34963
H 2.15875 1.57715 4.13229
H 3.00743 -0.72282 4.75406
H 2.94890 -2.58270 3.04533
H 2.59995 -3.96547 -1.29134
H 2.41051 -3.38273 -3.74124
H 1.61445 -1.08318 -4.42898
C -0.94047 -2.58704 1.32492
H -2.65028 2.08529 -1.15617
H -2.60111 3.14794 0.26973
H -1.11207 2.88784 -0.67562
H -2.29099 -2.60189 -1.10238
H -2.37846 -1.85957 -2.72317
H -0.77858 -2.21741 -2.00686
F -4.86804 -0.36527 0.61094

H -0.08344 -2.62792 2.01535
H -0.64091 -3.01056 0.35139
H -1.73241 -3.23594 1.74655
H -1.22124 1.56650 1.54685
H -1.42298 -0.69551 2.23477
H -1.55117 0.26891 -1.94165

55
1F-3O-unsym-Diamantan-emotor-pbed3-svp.ts.log
Energy: 277.4350000
C -1.12106 -0.22616 1.35925
C -0.52081 0.03735 -0.00918
C -1.18522 -0.94272 -0.95712
C -1.05276 1.39586 -0.43335
C -1.26390 1.67957 -1.79421
C -1.65115 2.95794 -2.22203
C -1.88181 3.94903 -1.25448
C -1.75893 3.67329 0.11658
C -1.35060 2.39080 0.51289
C -1.37028 -0.60121 -2.30854
C -1.86429 -1.53161 -3.23456
C -2.24555 -2.80232 -2.77217
C -2.17355 -3.13438 -1.40997
C -1.64867 -2.19278 -0.51303
C -1.54097 -1.51543 1.73649
C -1.96616 -1.79257 3.04464
C -2.02805 -0.73989 3.97110
C -1.74928 0.58091 3.58742
C -1.33860 0.82689 2.26808
O -1.09920 0.68397 -2.73848
O -1.20468 2.13809 1.86255
O -1.55886 -2.54300 0.81776
C 1.12501 -0.04107 -0.04628
C 1.75955 1.30493 -0.61759
C 1.73941 -1.14451 -1.01234
C 1.81490 -0.21309 1.35180
O 3.14407 -1.23935 -0.65762
O 3.21434 0.15364 1.16182
O 3.13374 1.01023 -0.97887
C 3.60163 -0.02000 -0.16948
C 1.81403 2.56184 0.25793
C 1.79338 -1.55799 2.07509
H -1.78682 3.14779 -3.29549
H -2.19328 4.95395 -1.57623
H -1.96619 4.43121 0.88425
H -1.97409 -1.23712 -4.28720
H -2.64234 -3.53881 -3.48672
H -2.50438 -4.11038 -1.02971
H -2.25836 -2.81862 3.30661
H -2.35298 -0.94572 5.00184
H -1.87960 1.42806 4.27466
C 1.26239 -2.59836 -1.03687
H 2.47452 2.39253 1.12709
H 2.26805 3.36670 -0.35220
H 0.83506 2.91847 0.60974
H 2.32352 -2.32842 1.48810
H 2.33537 -1.43354 3.03302
H 0.77142 -1.90421 2.30782
F 4.94131 -0.02124 -0.21124
H 0.50742 -2.77281 -1.82106
H 0.86650 -2.95848 -0.07164
H 2.15082 -3.21002 -1.28816
H 1.25654 1.53078 -1.57879
H 1.66993 -0.73957 -2.04912
H 1.39998 0.56468 2.02669

55
4F-3O-sym-Diamantan-emotor.pbed3-svp.minimum3.log
Energy: -1184108.4422763
C -1.25078 1.38042 -0.20749
C -0.65630 0.00011 -0.00048
C -1.24762 -0.51201 1.29879
C -1.24785 -0.87043 -1.09301
C -1.55697 -2.22546 -0.85318
C -1.95219 -3.07519 -1.89790
C -2.10820 -2.53792 -3.18500
C -1.94311 -1.16478 -3.42381
C -1.55020 -0.33550 -2.36161
C -1.55132 -1.87826 1.46935
C -1.94745 -2.38307 2.71795
C -2.11420 -1.48941 3.78732
C -1.95728 -0.10629 3.60914
C -1.55865 0.37326 2.35184
C -1.55632 2.21103 0.88979
C -1.95186 3.54476 0.70211
C -2.11555 4.02429 -0.60681
C -1.95607 3.17866 -1.71535
C -1.55881 1.84973 -1.50119
O -1.50572 -2.75303 0.41303
O -1.50423 1.01665 -2.59085
O -1.50962 1.73363 2.17541
C 1.00519 0.00116 -0.00005
C 1.65861 -1.35418 -0.52362
C 1.65682 0.22393 1.43624
C 1.65811 1.13293 -0.90966
O 3.04523 0.52120 1.22032
O 3.04594 0.79629 -1.05873
O 3.04681 -1.31475 -0.15754
C 3.48291 0.00130 0.00153
C 1.60785 -1.76319 -1.98815
C 1.61015 2.60542 -0.52925
C 1.60587 -0.84105 2.52168
H -2.14877 -4.13351 -1.67886
H -2.41063 -3.19717 -4.01225
H -2.13513 -0.71600 -4.40789
H -2.14120 -3.45944 2.82085
H -2.41939 -1.87584 4.77117
H -2.15590 0.61281 4.41542
H -2.14693 4.17214 1.58249
H -2.41972 5.06975 -0.76461
H -2.15143 3.51773 -2.74176
F 1.12033 -2.39458 0.21859
F 1.11804 1.38595 1.96745
F 1.11880 1.01316 -2.18181
H 2.15246 -1.03390 -2.60891
H 2.12954 -2.73813 -2.03802
H 0.58447 -1.88207 -2.37414
H 2.15816 2.77484 0.41146
H 2.13028 3.13676 -1.34925
H 0.58823 3.00163 -0.43507
H 2.15013 -1.74268 2.19823
H 2.12805 -0.39818 3.39134
H 0.58235 -1.11584 2.81721
F 4.81500 0.00274 0.00180

55
4F-3O-unsym-Diamantan–emotor-pbed3-svp.minimum.log
Energy: -1184100.9241224
C -1.29142 -1.01276 0.92920
C -0.64773 0.01778 0.01834
C -1.30798 -0.14295 -1.34157
C -1.12340 1.36457 0.53770
C -1.38383 2.43298 -0.34635
C -1.67536 3.71858 0.13601
C -1.77531 3.91748 1.52109
C -1.65053 2.84580 2.41888
C -1.35839 1.57020 1.91241
C -1.54429 0.97092 -2.17330
C -2.03101 0.81511 -3.48017
C -2.38110 -0.46698 -3.92566
C -2.31270 -1.57306 -3.06508
C -1.80625 -1.38891 -1.76972
C -1.75649 -2.24508 0.42780
C -2.18994 -3.26671 1.28845
C -2.23689 -3.01291 2.66819
C -1.93348 -1.74269 3.18092
C -1.50374 -0.73952 2.29765
O -1.38403 2.25008 -1.70538
O -1.33680 0.52336 2.80181
O -1.82731 -2.47807 -0.92338
C 1.00886 -0.10695 -0.03827
C 1.72697 1.31850 -0.29389
C 1.58395 -1.05357 -1.19499
C 1.69454 -0.63270 1.29091
O 2.97250 -1.22387 -0.92427
O 3.09456 -0.34142 1.18495
O 3.09152 1.04649 -0.64827
C 3.48970 -0.17708 -0.15279
C 1.79012 2.38673 0.79488
C 1.58724 -2.08631 1.73326
F 1.46107 -0.39152 -2.40719
H -1.83530 4.53267 -0.58389
H -1.99769 4.92309 1.90795
H -1.79381 2.97020 3.50083
H -2.16352 1.70712 -4.10749
H -2.76652 -0.59898 -4.94758
H -2.66200 -2.57059 -3.36480
H -2.51051 -4.22594 0.85948
H -2.56955 -3.80721 3.35290
H -2.04765 -1.50033 4.24626
F 1.17286 1.90236 -1.40644
C 1.05345 -2.46542 -1.42781
F 1.23433 0.14361 2.34496
H 2.37649 2.03145 1.65653
H 2.32212 3.23611 0.32499
H 0.80374 2.73004 1.13830
H 2.15472 -2.73719 1.04706
H 2.07566 -2.12991 2.72533
H 0.54907 -2.44348 1.83170
F 4.81937 -0.24835 -0.19883
H 0.27482 -2.44283 -2.20452
H 0.66195 -2.95569 -0.52428
H 1.90601 -3.05628 -1.81149

55
4F-3O-unsym-Diamantan-emotor-pbed3-svp.ts.151Grad.log
Energy: -1184096.9774422
C 1.30206 -0.61579 1.22437
C 0.65008 -0.02778 -0.01748
C 1.34826 1.30446 -0.23982
C 1.10812 -0.90388 -1.17268
C 1.29884 -0.36009 -2.45582
C 1.54413 -1.17501 -3.56821
C 1.67518 -2.55836 -3.37433
C 1.62734 -3.11588 -2.08813
C 1.37069 -2.27441 -0.99700
C 1.61390 1.77112 -1.54349
C 2.18315 3.03538 -1.76329
C 2.52434 3.82800 -0.65735
C 2.36452 3.35080 0.65309
C 1.81142 2.07549 0.84265
C 1.73768 0.21221 2.27641
C 2.20863 -0.31533 3.48514
C 2.31599 -1.70860 3.61460
C 2.02999 -2.55580 2.53474
C 1.56184 -1.99445 1.33720
O 1.30490 1.00638 -2.63935
O 1.38732 -2.83824 0.26324
O 1.74153 1.58799 2.13050
C -1.01386 0.09422 0.07911
C -1.77547 -1.24157 -0.45009
C -1.66171 1.28592 -0.78144
C -1.60259 0.29819 1.54542
O -3.03306 1.36079 -0.40513
O -3.01322 0.05525 1.47590
O -3.16521 -0.91554 -0.59754
C -3.50509 0.17544 0.16879
C -1.73002 -2.52618 0.36845
C -1.42641 1.61304 2.29070
F -1.59468 0.92633 -2.12117
H 1.65559 -0.71053 -4.55740
H 1.86575 -3.21028 -4.23976
H 1.79859 -4.18609 -1.90892
H 2.35107 3.37042 -2.79594

H 2.96350 4.82355 -0.82005
H 2.68836 3.92922 1.52909
H 2.50934 0.37135 4.28815
H 2.68038 -2.13876 4.55927
H 2.18658 -3.64190 2.58803
F -1.36176 -1.55352 -1.72164
C -1.17568 2.73668 -0.70750
F -1.10597 -0.69809 2.37236
H -2.23519 -2.39235 1.33745
H -2.29324 -3.26589 -0.23215
H -0.71218 -2.90762 0.53022
H -2.02643 2.40622 1.81479
H -1.83699 1.43656 3.30306
H -0.37480 1.92647 2.38532
F -4.83382 0.25534 0.23808
H -0.46837 2.94078 -1.52375
H -0.70349 3.01165 0.24700
H -2.07247 3.36658 -0.85820

46
5-MEthyl-1Penten-E-Motor.PBE-d3-SVP.minimum.log
Energy: -744799.5389561
C 0.59100 1.27700 -0.51903
C 0.04584 -0.01461 0.04625
C -1.28675 -0.26443 -0.60027
C 0.97196 -1.12821 -0.38254
C 0.46524 -2.42240 -0.58263
C 1.32997 -3.49928 -0.83395
C 2.70920 -3.24590 -0.92496
C 3.22956 -1.94528 -0.81678
C 2.34361 -0.88543 -0.56411
C 1.97363 1.45367 -0.68870
C 2.49199 2.70372 -1.06476
C 1.59604 3.75828 -1.30765
C 0.20412 3.57849 -1.22876
C -0.28866 2.32012 -0.85027
C -2.11213 0.81521 -0.95071
C -3.42209 0.59464 -1.40402
C -3.87629 -0.72974 -1.52527
C -3.04142 -1.82689 -1.25006
C -1.73266 -1.58013 -0.80455
O 2.84849 0.39983 -0.50863
O -1.65576 2.11405 -0.83702
O -0.89691 -2.65219 -0.56585
C -0.00885 0.08539 1.58300
C -1.07798 0.12614 2.42901
C 1.29516 0.29630 2.34138
C 0.90143 0.05498 3.81024
C -0.60297 0.37041 3.85301
H 0.91358 -4.50646 -0.97298
H 3.39612 -4.08311 -1.12023
H 4.30139 -1.73633 -0.93800
H 3.57811 2.82695 -1.17608
H 1.99334 4.74152 -1.60141
H -0.50083 4.38507 -1.47291
H -4.06012 1.45288 -1.65574
H -4.90382 -0.91376 -1.87338
H -3.38096 -2.86301 -1.38507
H 2.11219 -0.37346 2.00368
H 1.50146 0.64815 4.52862
H 1.05516 -1.01639 4.05718
H -0.79891 1.43546 4.12658
H -1.16247 -0.24016 4.59439
C -2.56067 0.07358 2.17569
H 1.66154 1.33684 2.17863
H -2.85386 -0.63666 1.38228
H -2.95225 1.07016 1.87652
H -3.09586 -0.21511 3.10270

46
5-MEthyl-1Penten-E-Motor.PBE-d3-SVP.ts.116.log
Energy: 235.0260000
C -1.43933 -0.21140 -0.47793
C -0.04677 0.00632 0.06034
C 0.83051 -1.06601 -0.53910
C 0.42911 1.34186 -0.45921
C 1.77177 1.54201 -0.82175
C 2.23475 2.81943 -1.17832
C 1.31718 3.88160 -1.22186
C -0.05173 3.68070 -0.97534
C -0.48811 2.39499 -0.62196
C -2.30398 0.87959 -0.65284
C -3.65292 0.67556 -0.98375
C -4.11075 -0.64245 -1.15323
C -3.25008 -1.74676 -1.03210
C -1.90508 -1.51544 -0.70253
C 0.30525 -2.35187 -0.75804
C 1.13002 -3.40230 -1.18717
C 2.48447 -3.12964 -1.44708
C 3.00704 -1.83116 -1.33702
C 2.16004 -0.79679 -0.90382
O -1.84484 2.17080 -0.47854
O -1.04623 -2.59221 -0.59037
O 2.66356 0.48730 -0.86442
C -0.07046 -0.05004 1.61043
C 0.98193 -0.06159 2.47588
C -1.38843 -0.21374 2.35612
C -1.01276 0.06936 3.82318
C 0.49220 -0.24124 3.90202
H 3.29400 2.95561 -1.43658
H 1.67152 4.88611 -1.49785
H -0.78632 4.49125 -1.07813
H -4.31782 1.54167 -1.10555
H -5.16691 -0.81299 -1.41092
H -3.59908 -2.77590 -1.19378
H 0.69903 -4.40185 -1.33641
H 3.14130 -3.94568 -1.78395
H 4.04962 -1.60000 -1.59552
H -2.19167 0.45495 1.98566
H -1.62392 -0.50233 4.54952
H -1.17225 1.14731 4.03541
H 0.68900 -1.29118 4.22835
H 1.03914 0.40594 4.62147
C 2.45740 -0.00504 2.20362
H -1.77544 -1.25048 2.21704
H 2.82447 -0.93878 1.72599
H 3.02529 0.12871 3.14496
H 2.73235 0.82475 1.52555

59
Bizyclus-einseitig-Hexan-Penten-emotor.pbe-d3-svp.minimum-freq.145degree.log
Energy: 308.9180000
C 0.71338 0.16245 -0.00251
C 1.13493 0.52778 1.40432
C 1.92544 -0.41890 -0.69434
C 0.38655 1.44829 -0.72756
C -0.08196 2.57560 -0.03589
C -0.49742 3.72403 -0.72738
C -0.39757 3.73952 -2.12813
C 0.14783 2.65634 -2.83781
C 0.56131 1.52349 -2.12051
C 2.04638 -0.30739 -2.08938
C 3.05599 -0.99665 -2.77917
C 3.96781 -1.76898 -2.03988
C 3.91331 -1.83255 -0.63741
C 2.89086 -1.13775 0.02769
C 2.12718 -0.21299 2.07127
C 2.43702 0.03869 3.41668
C 1.78738 1.09816 4.07029
C 0.89533 1.94007 3.38666
C 0.60620 1.66609 2.04074
O -0.16981 2.57235 1.34487
O 1.17618 0.49208 -2.80274
O 2.84961 -1.18676 1.40796
C -0.46163 -0.86035 -0.09468
C -0.19090 -2.36546 -0.21828
C -1.80107 -0.60679 -0.10292
C -1.51822 -2.90519 -0.79618
C 0.13928 -3.02194 1.13847
H -0.88417 4.58295 -0.16217
H -0.72523 4.63307 -2.68014
H 0.27920 2.68203 -3.92822
H 4.76317 -2.31346 -2.57067
H 4.64823 -2.40197 -0.05205
H 3.19801 -0.57561 3.91733
H 2.02016 1.30364 5.12586
H 0.44668 2.82245 3.86343
H 0.64907 -2.57394 -0.91260
H -1.76196 -3.92827 -0.44628
H -1.47254 -2.92372 -1.90248
H -0.66395 -2.82442 1.87781
H 0.23131 -4.12074 1.01670
H 1.08973 -2.65841 1.56793
H 3.12200 -0.90683 -3.87215
C -3.28822 1.29405 -0.93953
H -3.82576 2.20716 -0.61035
H -2.53107 1.59794 -1.68897
H -4.00435 0.62013 -1.44485
C -2.58665 -1.87207 -0.42807
C -3.62957 0.19788 1.36965
H -4.28873 1.06445 1.59062
H -3.06085 -0.01080 2.30301
C -3.57044 -2.23638 0.68677
H -2.98718 -2.53948 1.58315
H -4.16465 -3.11856 0.36758
C -4.46758 -1.03697 1.01537
H -5.11172 -0.82317 0.13718
H -5.15067 -1.28701 1.85370
C -2.61197 0.61524 0.26806
H -1.95248 1.35983 0.74280
F -3.38979 -1.62806 -1.58390

59
Bizyclus-einseitig-Hexan-Penten-emotor.pbe-d3-svp.minimum-freq.log
Energy: 308.8710000
C -0.72842 0.18585 -0.03788
C -0.30121 1.49209 -0.64865
C -1.80230 -0.38849 -0.93019
C -1.37332 0.50302 1.29588
C -0.90102 1.57941 2.06594
C -1.38378 1.79863 3.36487
C -2.38622 0.94877 3.86215
C -2.94500 -0.07044 3.07354
C -2.44415 -0.26851 1.77701
C -2.87173 -1.12202 -0.38951
C -3.78373 -1.78026 -1.22985
C -3.62668 -1.66009 -2.62093
C -2.61721 -0.85989 -3.18269
C -1.72273 -0.20652 -2.32081
C -0.26984 1.63341 -2.04555
C 0.28599 2.77941 -2.63479
C 0.77018 3.79823 -1.79554
C 0.67235 3.71297 -0.39641
C 0.11740 2.55431 0.16823
O 0.02236 2.46361 1.54299
O -3.04478 -1.22207 0.97653
O -0.77343 0.63886 -2.86103
C 0.43493 -0.80184 0.22642
C 0.11613 -2.24765 0.62965
C 1.78083 -0.57881 0.22759
C 1.40525 -2.68291 1.36032
C -0.16254 -3.16058 -0.58512
H -0.98673 2.63677 3.95384
H -2.77021 1.11077 4.88050
H -3.77106 -0.69832 3.43472
H -4.33338 -2.17776 -3.28678
H -2.52426 -0.71769 -4.26811
H 0.32350 2.86157 -3.72965
H 1.21179 4.69905 -2.24741
H 1.01910 4.52226 0.26046
H -0.75876 -2.29962 1.31109
H 1.62447 -3.76462 1.25815

H 1.32875 -2.44750 2.43983
H 0.69222 -3.14752 -1.29188
H -0.30871 -4.20693 -0.24702
H -1.06405 -2.86377 -1.15106
H -4.59977 -2.36673 -0.78588
C 3.34395 1.37568 0.74807
H 3.90752 2.20693 0.27647
H 2.59058 1.81650 1.43014
H 4.03779 0.77909 1.36810
C 2.51630 -1.78575 0.80644
C 3.66052 -0.12774 -1.32618
H 4.36133 0.65442 -1.68842
H 3.08898 -0.47433 -2.21590
C 3.48921 -2.39451 -0.20669
H 2.89862 -2.83798 -1.03686
H 4.04514 -3.22321 0.28045
C 4.43923 -1.31591 -0.74493
H 5.09528 -0.97512 0.08315
H 5.10863 -1.74703 -1.51832
C 2.65385 0.52471 -0.33646
H 2.03435 1.20861 -0.94052
F 3.32426 -1.35537 1.90217

59
Bizyclus-einseitig-Hexan-Penten-emotor.pbe-d3-svp.ts-freq.105degree.log
Energy: 308.1230000
C -0.71529 0.15941 0.00259
C -0.62349 1.17429 -1.11346
C -2.04674 -0.53849 -0.15491
C -0.77977 0.92115 1.30951
C -0.15383 2.17046 1.44957
C -0.06856 2.79193 2.70582
C -0.66990 2.16655 3.81030
C -1.39792 0.97277 3.67210
C -1.46731 0.37316 2.40581
C -2.72954 -1.01867 0.97481
C -3.89453 -1.78931 0.83506
C -4.38341 -2.04151 -0.45767
C -3.75445 -1.51711 -1.59930
C -2.58779 -0.75501 -1.43178
C -1.18258 0.88850 -2.37158
C -1.00741 1.76216 -3.45565
C -0.31838 2.96767 -3.24307
C 0.14271 3.33230 -1.96787
C -0.03967 2.43624 -0.90201
O 0.37109 2.82863 0.35586
O -2.25606 -0.75174 2.24416
O -1.96283 -0.23796 -2.55028
C 0.46413 -0.85906 0.08479
C 0.19379 -2.36249 0.22921
C 1.80333 -0.60387 0.09896
C 1.52409 -2.89930 0.80166
C -0.13715 -3.03171 -1.12092
H 0.44710 3.75808 2.79370
H -0.60430 2.64431 4.79925
H -1.92812 0.51318 4.51749
H -5.29683 -2.64329 -0.57732
H -4.14994 -1.68446 -2.61045
H -1.43830 1.50213 -4.43226
H -0.17603 3.66156 -4.08504
H 0.62685 4.30018 -1.77859
H -0.64319 -2.56258 0.92966
H 1.76299 -3.92632 0.46038
H 1.48925 -2.90526 1.90852
H 0.69018 -2.88209 -1.84460
H -0.27971 -4.12294 -0.98293
H -1.05798 -2.63172 -1.58150
H -4.40196 -2.16827 1.73276
C 3.31748 1.26788 0.95995
H 3.80933 2.21330 0.65172
H 2.58401 1.50855 1.75442
H 4.07647 0.59954 1.40668
C 2.59042 -1.87067 0.41409
C 3.61878 0.21831 -1.37498
H 4.28355 1.08256 -1.58866
H 3.03577 0.03207 -2.30414
C 3.55577 -2.22961 -0.71895
H 2.95771 -2.52372 -1.60838
H 4.15385 -3.11544 -0.41739
C 4.45206 -1.02938 -1.05188
H 5.11408 -0.83024 -0.18368
H 5.11810 -1.27386 -1.90544
C 2.61899 0.61970 -0.25281
H 1.95552 1.38153 -0.69322
F 3.41232 -1.63287 1.55741

59
Bizyclus-einseitig-Hexan-Penten-emotor.pbe-d3-svp.ts-freq.160degree2.log
Energy: 308.2410000
C 0.71384 0.15893 0.01756
C 1.40901 -0.01110 1.35044
C 1.74371 -0.09901 -1.06252
C 0.33135 1.61442 -0.10184
C 0.02035 2.36870 1.04063
C -0.43859 3.69002 0.92866
C -0.55322 4.25511 -0.35290
C -0.18158 3.54528 -1.50605
C 0.27815 2.22593 -1.36492
C 1.62257 0.53792 -2.30859
C 2.45984 0.18713 -3.37930
C 3.45327 -0.78269 -3.16515
C 3.65046 -1.36963 -1.90384
C 2.79533 -1.00608 -0.85150
C 2.48285 -0.90631 1.49348
C 3.04616 -1.15868 2.75431
C 2.55245 -0.45565 3.86560
C 1.55904 0.52805 3.72890
C 1.01675 0.76333 2.45593
O 0.12392 1.80588 2.29951
O 0.69577 1.54461 -2.49012
O 3.01218 -1.55772 0.39605
C -0.47622 -0.81734 -0.19943
C -0.21250 -2.30236 -0.48910
C -1.81519 -0.55410 -0.20529
C -1.52426 -2.75019 -1.17115
C 0.06154 -3.12773 0.78573
H -0.69637 4.25092 1.83736
H -0.91593 5.28910 -0.45273
H -0.22840 3.99578 -2.50692
H 4.11620 -1.06450 -3.99697
H 4.45647 -2.09284 -1.71850
H 3.86815 -1.88237 2.84190
H 2.98464 -0.64873 4.85891
H 1.21952 1.13451 4.57983
H 0.64660 -2.43640 -1.17863
H -1.77838 -3.81173 -0.97786
H -1.45081 -2.60915 -2.26719
H -0.76127 -3.01102 1.52036
H 0.14263 -4.20402 0.53000
H 0.99966 -2.83604 1.28915
H 2.33609 0.68955 -4.34844
C -3.32061 1.42054 -0.82533
H -3.85528 2.29205 -0.39446
H -2.56528 1.80525 -1.53805
H -4.03911 0.80943 -1.40180
C -2.59768 -1.77423 -0.68376
C -3.65246 0.06288 1.34183
H -4.31667 0.89313 1.66362
H -3.07848 -0.24888 2.24265
C -3.58012 -2.27504 0.37844
H -2.99643 -2.68024 1.23282
H -4.16920 -3.11540 -0.04550
C -4.48407 -1.12846 0.84867
H -5.13489 -0.81881 0.00447
H -5.16118 -1.47959 1.65503
C -2.64017 0.61282 0.29661
H -1.98659 1.30657 0.84965
F -3.40117 -1.39817 -1.80209

56
Bizyclus-einseitig-Pentan-Penten-emotor.pbe-d3-svp-minimum.87.log
Energy: -904690.6556283
C 0.56473 0.17337 0.01950
C 1.14984 0.03933 1.40914
C 1.71021 0.09011 -0.96393
C -0.00571 1.56682 -0.09381
C -0.52196 2.22408 1.03257
C -1.13764 3.47966 0.91447
C -1.20057 4.08090 -0.35359
C -0.63522 3.47104 -1.48642
C -0.02264 2.21654 -1.33972
C 1.61464 0.75270 -2.19940
C 2.57889 0.55033 -3.19934
C 3.66901 -0.29096 -2.92066
C 3.83533 -0.88778 -1.65982
C 2.85448 -0.67234 -0.67882
C 2.32414 -0.69993 1.63187
C 2.80041 -0.92334 2.93322
C 2.11581 -0.33918 4.01099
C 1.01251 0.50558 3.80535
C 0.55999 0.71373 2.49353
O -0.44663 1.63718 2.28343
O 0.58507 1.64086 -2.43747
O 3.04867 -1.21832 0.57528
C -0.50067 -0.90070 -0.32995
C -0.10878 -2.30605 -0.81839
C -1.85148 -0.78078 -0.24581
C -1.44526 -2.89962 -1.34176
C 0.47049 -3.19336 0.30372
H -1.54889 3.96570 1.80964
H -1.68399 5.06368 -0.45811
H -0.64696 3.95334 -2.47335
H 4.43063 -0.45739 -3.69723
H 4.71319 -1.50286 -1.41879
H 3.70605 -1.52827 3.07811
H 2.47919 -0.51008 5.03540
H 0.51834 1.02997 4.63481
H 0.64378 -2.25244 -1.63432
H -1.55924 -3.97486 -1.10046
H -1.51400 -2.79190 -2.44147
H -0.21420 -3.22858 1.17634
H 0.60060 -4.22955 -0.07003
H 1.45751 -2.85090 0.65688
H 2.47395 1.06684 -4.16329
C -3.56484 1.11377 -0.39424
H -4.34031 1.65704 0.18429
H -2.84142 1.85849 -0.77586
H -4.04807 0.62616 -1.26273
C -2.87758 0.05794 0.48924
H -2.41532 0.55791 1.36098
C -2.54766 -2.02191 -0.75562
C -3.89502 -1.04202 0.98744
H -4.90210 -0.82281 0.58032
H -3.98467 -1.03870 2.09150
C -3.39418 -2.41280 0.45554
H -4.21275 -3.11021 0.18593
H -2.74224 -2.91822 1.19768
F -3.46376 -1.67010 -1.78867

56
Bizyclus-einseitig-Pentan-Penten-emotor.pbe-d3-svp-minimum.log
Energy: -904691.3442943
C -0.58241 0.20084 -0.08343
C -0.01343 1.06753 -1.17253
C -1.81465 -0.46504 -0.64055
C -1.02849 1.10754 1.04247
C -0.33012 2.29774 1.30605
C -0.63547 3.06984 2.43707
C -1.68511 2.65278 3.27322
C -2.46017 1.51975 2.97463
C -2.13427 0.76463 1.83706
C -2.90941 -0.75133 0.19173

C -3.98939 -1.51052 -0.28588
C -3.96617 -1.94815 -1.62110
C -2.91848 -1.60546 -2.49311
C -1.85244 -0.84174 -1.99290
C -0.09635 0.65114 -2.51102
C 0.57043 1.36044 -3.52189
C 1.28066 2.52197 -3.17045
C 1.30284 3.00390 -1.85115
C 0.63558 2.27065 -0.85733
O 0.64817 2.74577 0.44006
O -2.93925 -0.30776 1.49907
O -0.84262 -0.45972 -2.85399
C 0.45020 -0.79321 0.49363
C 0.00686 -2.02283 1.30382
C 1.80587 -0.72645 0.41816
C 1.30699 -2.46119 2.02967
C -0.50693 -3.17031 0.40413
H -0.06525 3.98805 2.63408
H -1.92977 3.25016 4.16431
H -3.31923 1.22375 3.59228
H -4.80575 -2.54849 -2.00245
H -2.92034 -1.90595 -3.54983
H 0.51039 1.00828 -4.56081
H 1.80754 3.08517 -3.95527
H 1.82469 3.93199 -1.58087
H -0.79265 -1.76754 2.03280
H 1.39777 -3.56122 2.12523
H 1.34598 -2.02729 3.04762
H 0.25512 -3.44153 -0.35526
H -0.70470 -4.06956 1.02258
H -1.44059 -2.92523 -0.13209
H -4.82661 -1.74157 0.38690
C 3.65706 1.02361 0.14830
H 4.43672 1.38706 -0.55240
H 2.99418 1.87377 0.39718
H 4.14716 0.69036 1.08261
C 2.87223 -0.14108 -0.48481
H 2.43569 0.20227 -1.44183
C 2.45088 -1.81340 1.25023
C 3.79524 -1.39939 -0.72939
H 4.84753 -1.14148 -0.49603
H 3.76884 -1.70740 -1.79308
C 3.29116 -2.54300 0.19991
H 4.10996 -3.12824 0.66437
H 2.63996 -3.24920 -0.35415
F 3.37073 -1.24089 2.17510

56
Bizyclus-einseitig-Pentan-Penten-emotor.pbe-d3-svp.ts.62.log
Energy: 289.6150000
C 0.56615 0.18810 0.01165
C 1.49522 -0.12528 1.16205
C 1.41553 0.31262 -1.23534
C -0.02669 1.54761 0.28107
C -0.27219 1.96255 1.59947
C -0.91822 3.18040 1.86167
C -1.27373 3.99914 0.77625
C -0.96855 3.64145 -0.54717
C -0.33440 2.41085 -0.78317
C 1.02292 1.17852 -2.26945
C 1.70283 1.18266 -3.49761
C 2.81476 0.33830 -3.65352
C 3.28510 -0.46298 -2.59954
C 2.58517 -0.45054 -1.38270
C 2.68341 -0.84383 0.94998
C 3.48317 -1.24222 2.03280
C 3.09000 -0.87638 3.33115
C 1.95454 -0.08140 3.55990
C 1.17785 0.31218 2.45871
O 0.11645 1.17219 2.66540
O -0.01429 2.06944 -2.08124
O 3.08157 -1.18998 -0.32618
C -0.50632 -0.89799 -0.24072
C -0.11419 -2.33526 -0.63201
C -1.85908 -0.77371 -0.17488
C -1.43634 -2.93069 -1.18505
C 0.37811 -3.17205 0.56955
H -1.11698 3.47411 2.90143
H -1.77805 4.95765 0.97006
H -1.21009 4.29496 -1.39657
H 3.35397 0.33333 -4.61270
H 4.18821 -1.08101 -2.69682
H 4.39696 -1.82205 1.84362
H 3.70736 -1.18910 4.18664
H 1.67648 0.25975 4.56655
H 0.67804 -2.34547 -1.41114
H -1.55975 -4.00460 -0.94252
H -1.47724 -2.82357 -2.28634
H -0.37018 -3.16437 1.38875
H 0.52804 -4.22498 0.25485
H 1.33281 -2.81463 0.99152
H 1.36784 1.85708 -4.29757
C -3.62520 1.07494 -0.40225
H -4.41003 1.62129 0.16045
H -2.93040 1.82341 -0.82596
H -4.10281 0.53068 -1.23925
C -2.89426 0.08665 0.52370
H -2.43094 0.65057 1.35458
C -2.54662 -2.04216 -0.63083
C -3.88015 -1.00620 1.09740
H -4.90500 -0.80884 0.72490
H -3.92539 -0.96455 2.20338
C -3.38636 -2.39263 0.59765
H -4.20950 -3.09301 0.35105
H -2.73459 -2.88239 1.34977
F -3.46814 -1.74369 -1.67503

59
Bizyclus-gekreuzt-Hexan-Penten-emotor.pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -929313.7838014
C -0.71813 0.18107 -0.05296
C -0.30973 1.27288 -1.00636
C -1.78533 -0.62684 -0.75769
C -1.37935 0.83924 1.14074
C -0.97772 2.11820 1.56264
C -1.48340 2.67900 2.74554
C -2.44935 1.96261 3.47124
C -2.95678 0.73878 3.00540
C -2.43392 0.20192 1.81821
C -2.84448 -1.20332 -0.03798
C -3.74837 -2.07309 -0.66756
C -3.58414 -2.33854 -2.03764
C -2.57423 -1.71898 -2.79291
C -1.69111 -0.84381 -2.14191
C -0.25272 1.00744 -2.38544
C 0.28139 1.95217 -3.27519
C 0.70482 3.19168 -2.76501
C 0.56390 3.51554 -1.40552
C 0.03601 2.54851 -0.53594
O -0.10906 2.87300 0.79965
O -3.00637 -0.94743 1.30968
O -0.73463 -0.18396 -2.88792
C 0.45554 -0.72332 0.40510
C 0.14941 -2.03862 1.14781
C 1.80362 -0.53520 0.29007
C 1.48949 -2.30845 1.86825
C 2.52928 -1.72659 0.91788
C -0.21700 -3.23188 0.23511
H -1.13619 3.67230 3.06164
H -2.85075 2.39227 4.40131
H -3.76549 0.20781 3.52614
H -4.28189 -3.02670 -2.53790
H -2.46932 -1.88809 -3.87333
H 0.33949 1.71360 -4.34599
H 1.12613 3.93927 -3.45371
H 0.85301 4.49828 -1.00878
H -0.67099 -1.88517 1.88063
C 2.69273 0.54037 -0.31159
H 1.68001 -3.37962 2.07885
H 1.52987 -1.74965 2.82560
H 0.60220 -3.42261 -0.48311
H -0.34943 -4.14320 0.85364
H -1.15224 -3.07971 -0.33074
H 2.20174 0.97750 -1.20248
H -4.55774 -2.52758 -0.08004
F 2.77215 -2.68749 -0.12572
C 2.98555 1.69579 0.67244
H 3.60223 2.47019 0.17097
H 2.06311 2.18043 1.03665
H 3.54594 1.34916 1.56301
C 4.01123 -0.12393 -0.77695
H 3.75929 -0.90312 -1.52324
H 4.63766 0.63148 -1.29553
C 3.90272 -1.38417 1.47263
H 3.76099 -0.67726 2.31607
H 4.35590 -2.30150 1.90191
C 4.81158 -0.77049 0.37743
H 5.46975 -1.55555 -0.04491
H 5.48870 -0.02571 0.84434

56
Bizyclus-gekreuzt-Pentan-Penten-emotor.pbe-d3-svp.minimum.193.log
Energy: -904691.1075665
C 0.54757 0.19357 0.08450
C -0.02715 1.01350 1.21059
C 1.62907 -0.67189 0.68876
C 1.22437 1.14088 -0.88188
C 0.75906 2.45799 -1.03979
C 1.29680 3.29858 -2.02681
C 2.35635 2.82049 -2.81510
C 2.92260 1.55485 -2.59099
C 2.36658 0.73621 -1.59542
C 2.77737 -1.00287 -0.04759
C 3.71095 -1.92042 0.45887
C 3.47646 -2.49137 1.72166
C 2.36315 -2.13201 2.49984
C 1.45268 -1.20038 1.97725
C -0.16569 0.43764 2.48552
C -0.84176 1.11822 3.50958
C -1.32445 2.41289 3.25106
C -1.10654 3.04713 2.01700
C -0.43631 2.33905 1.00675
O -0.20708 2.97475 -0.19927
O 2.99541 -0.45744 -1.29819
O 0.38582 -0.79822 2.75634
C -0.52391 -0.68456 -0.60679
C -0.12929 -1.83119 -1.56963
C -1.87852 -0.61433 -0.50043
C -1.46961 -2.10105 -2.31640
C 0.38005 -3.13063 -0.90573
H 0.89904 4.31623 -2.14208
H 2.78346 3.47048 -3.59345
H 3.80176 1.20324 -3.14831
H 4.19737 -3.21972 2.12233
H 2.19696 -2.54622 3.50367
H -0.95865 0.63929 4.49138
H -1.85551 2.95630 4.04696
H -1.43986 4.07617 1.82510
H 0.64787 -1.46801 -2.27776
H -1.55919 -3.13531 -2.70341
H -1.58793 -1.39422 -3.16291
H -0.37245 -3.50918 -0.18936
H 0.53267 -3.90651 -1.68368
H 1.33964 -3.00627 -0.37606
H 4.59523 -2.17764 -0.14007
C -3.11299 1.59753 -0.75967
H -3.92288 2.22229 -0.33084
H -2.18718 2.19502 -0.76301
H -3.37082 1.39266 -1.81886
C -2.50921 -1.77484 -1.25629
C -3.95126 -1.35111 -1.50586
H -4.61309 -2.22122 -1.68183
H -4.01151 -0.68541 -2.39189

C -4.25771 -0.58302 -0.19919
H -5.17992 0.03001 -0.24882
H -4.37982 -1.31844 0.62106
C -2.98289 0.28276 0.04033
H -2.84578 0.52557 1.11468
F -2.59749 -2.88462 -0.34985

56
Bizyclus-gekreuzt-Pentan-Penten-emotor.pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -904691.2218485
C 0.54858 0.17454 0.06707
C 0.10220 1.59823 0.29107
C 0.90594 -0.39656 1.42446
C 1.82095 0.23718 -0.74526
C 1.97157 1.22600 -1.73266
C 3.06548 1.20804 -2.61137
C 4.04178 0.21117 -2.44675
C 3.96949 -0.72135 -1.39938
C 2.86260 -0.68230 -0.53623
C 1.97436 -1.29578 1.57517
C 2.21222 -1.93248 2.80366
C 1.39807 -1.60757 3.89999
C 0.40032 -0.62276 3.80486
C 0.18534 -0.00249 2.56577
C -0.54590 1.96302 1.48153
C -1.04401 3.26353 1.65786
C -0.85063 4.20367 0.63197
C -0.14847 3.87986 -0.54167
C 0.33627 2.57119 -0.69540
O 1.05789 2.25775 -1.82999
O 2.83393 -1.56189 0.52688
O -0.71665 1.04380 2.49834
C -0.54193 -0.69053 -0.62141
C -0.16716 -1.84667 -1.57656
C -1.89469 -0.61899 -0.48586
C -1.52355 -2.15019 -2.27557
C 0.40166 -3.11444 -0.90683
H 3.14875 1.98260 -3.38609
H 4.90417 0.18590 -3.12968
H 4.75941 -1.46538 -1.22771
H 1.57382 -2.10377 4.86616
H -0.19141 -0.30775 4.67532
H -1.56374 3.52009 2.59108
H -1.23851 5.22525 0.76040
H 0.03709 4.62053 -1.33146
H 0.57827 -1.47820 -2.31473
H -1.61509 -3.19696 -2.62650
H -1.66944 -1.47248 -3.14123
H -0.30710 -3.49372 -0.14674
H 0.54242 -3.90600 -1.67097
H 1.38197 -2.94887 -0.42941
H 3.03884 -2.65157 2.88530
C -3.14640 1.59227 -0.70661
H -3.97459 2.19293 -0.27877
H -2.23387 2.21000 -0.68565
H -3.38613 1.39569 -1.77164
C -2.53680 -1.79977 -1.20048
C -3.98491 -1.38808 -1.43027
H -4.64680 -2.26304 -1.58066
H -4.06249 -0.73628 -2.32537
C -4.27000 -0.60075 -0.13187
H -5.19404 0.00991 -0.17452
H -4.37725 -1.32414 0.70100
C -2.99387 0.27197 0.07778
H -2.83908 0.50191 1.15141
F -2.59529 -2.88819 -0.26593

56
Bizyclus-gekreuzt-Pentan-Penten-emotor.pbe-d3-svp.t.238.log
Energy: 289.4900000
C 0.54364 0.16136 0.06950
C 0.41924 0.13719 1.57690
C 1.93125 -0.33436 -0.26955
C 0.49382 1.60949 -0.36723
C -0.19421 2.57050 0.39179
C -0.29965 3.89821 -0.05578
C 0.31189 4.25306 -1.26853
C 1.07031 3.32824 -2.00647
C 1.17866 2.01464 -1.52624
C 2.57694 0.12376 -1.42934
C 3.80731 -0.41801 -1.83179
C 4.40362 -1.40065 -1.02355
C 3.81422 -1.82137 0.17968
C 2.57704 -1.27158 0.55269
C 1.07190 -0.85686 2.32660
C 0.83630 -0.99112 3.70349
C -0.01644 -0.06974 4.33335
C -0.57811 1.00832 3.62975
C -0.32572 1.11756 2.25331
O -0.79606 2.23284 1.58568
O 2.00932 1.13017 -2.18815
O 1.99582 -1.69259 1.73120
C -0.56482 -0.70314 -0.59970
C -0.22623 -1.87572 -1.54995
C -1.91487 -0.59965 -0.46077
C -1.59448 -2.14773 -2.24126
C 0.30229 -3.15650 -0.87160
H -0.85916 4.62518 0.54867
H 0.22557 5.28830 -1.63116
H 1.60356 3.61316 -2.92379
H 5.37029 -1.83040 -1.32631
H 4.29148 -2.56541 0.83201
H 1.34096 -1.79226 4.26075
H -0.21083 -0.16747 5.41193
H -1.18304 1.77743 4.12943
H 0.52774 -1.53550 -2.29301
H -1.71265 -3.19230 -2.59082
H -1.72944 -1.46684 -3.10627
H -0.43203 -3.52309 -0.13019
H 0.44918 -3.94871 -1.63371
H 1.27132 -3.00791 -0.36625
H 4.28404 -0.05272 -2.75168
C -3.10900 1.62549 -0.75217
H -3.86712 2.29823 -0.30217
H -2.16117 2.18223 -0.83011
H -3.43299 1.39442 -1.78719
C -2.59148 -1.77003 -1.15930
C -4.03355 -1.32750 -1.37315
H -4.71710 -2.18961 -1.49813
H -4.11228 -0.68962 -2.27800
C -4.28124 -0.51072 -0.08358
H -5.19116 0.12105 -0.12459
H -4.39234 -1.21543 0.76472
C -2.98176 0.33362 0.08602
H -2.80477 0.60858 1.14624
F -2.66579 -2.85057 -0.21654

46
cyano-norbornadien-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -825664.9432041
C 0.07654 0.20425 -0.14674
C 0.71996 1.55926 -0.00213
C 0.90975 -0.62183 -1.09346
C -1.28531 0.38550 -0.74735
C -2.02776 1.54135 -0.46169
C -3.35949 1.64982 -0.88605
C -3.91526 0.59217 -1.62538
C -3.16588 -0.54127 -1.98269
C -1.83701 -0.62851 -1.54565
C 2.29795 -0.42489 -1.17112
C 0.29265 -1.61933 -1.86780
C 1.07285 -2.50297 -2.63160
C 2.46844 -2.33885 -2.63336
C 3.09585 -1.29479 -1.93049
H 0.57978 -3.28728 -3.22212
H 3.08619 -3.02711 -3.22970
H 4.18204 -1.13568 -1.97410
H -3.59406 -1.35362 -2.58522
H -3.93794 2.54931 -0.63550
H -4.96381 0.66220 -1.95053
C -0.08151 2.68286 0.26435
C 0.51296 3.92640 0.53446
C 1.91359 4.02760 0.48763
C 2.72609 2.93473 0.13837
C 2.11175 1.70032 -0.12344
H -0.12475 4.79333 0.75543
H 2.38637 4.99885 0.69738
H 3.81738 3.02673 0.05111
C -0.41098 -1.77460 3.12822
C -1.02194 -1.02867 1.90141
C 0.02804 -0.50931 1.19920
C 1.30584 -0.90856 1.97324
C 1.42031 -2.44175 1.86690
C 0.39051 -2.96176 2.56482
C 0.75646 -0.79423 3.42308
H 2.21272 -0.33511 1.71555
H 0.41692 0.22829 3.68472
H 1.46592 -1.17676 4.18353
C -2.41342 -1.03464 1.63669
N -3.58249 -1.08359 1.50251
H -1.13113 -1.99748 3.93525
H 0.09973 -4.01569 2.66690
H 2.16930 -2.96345 1.25625
O 2.90132 0.63186 -0.51309
O -1.45595 2.59011 0.23757
O -1.07950 -1.72837 -1.90984

46
cyano-norbornadien-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 225.2490000
C 0.06482 0.19730 -0.14571
C 1.46020 0.53041 -0.59761
C -0.56404 -0.68120 -1.19782
C -0.71944 1.48241 -0.06874
C -0.06937 2.66865 0.31157
C -0.79936 3.84800 0.51926
C -2.18689 3.82489 0.29248
C -2.83937 2.67666 -0.18443
C -2.08761 1.50796 -0.39013
C 0.23447 -1.60425 -1.89369
C -1.93703 -0.58914 -1.48213
C -2.54058 -1.51126 -2.35284
C -1.73782 -2.48575 -2.96691
C -0.34594 -2.53149 -2.77059
H -3.62053 -1.44334 -2.54150
H -2.20610 -3.21250 -3.64754
H 0.29232 -3.25524 -3.29568
H -3.91316 2.67129 -0.41602
H -0.27564 4.76231 0.83028
H -2.77130 4.74253 0.45724
C 2.05017 1.74163 -0.20420
C 3.41059 1.98135 -0.45761
C 4.15292 0.99263 -1.12710
C 3.56665 -0.20461 -1.57333
C 2.20457 -0.42261 -1.30987
H 3.86379 2.92912 -0.13618
H 5.21963 1.17197 -1.32930
H 4.14097 -0.96206 -2.12423
C -0.22489 -1.80268 3.16028
C -0.89244 -1.08474 1.94895
C 0.11343 -0.52243 1.21389
C 1.42381 -0.86621 1.96305
C 1.60420 -2.39459 1.85868
C 0.61555 -2.95598 2.58245
C 0.90546 -0.77261 3.42568
H 2.30047 -0.25793 1.68281
H 0.52892 0.23527 3.69352
H 1.64941 -1.12262 4.16871
C -2.28488 -1.15318 1.71216
N -3.45083 -1.24177 1.57390
H -0.91648 -2.05475 3.98369
H 0.37555 -4.02115 2.69832
H 2.36004 -2.88482 1.23107

O 1.61211 -1.59095 -1.74534
O 1.30783 2.70124 0.45301
O -2.71182 0.41213 -0.94105

46
cyano-quadricyclan-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -825650.2455440
C 0.19840 -0.04866 -0.14023
C 1.63283 -0.47974 -0.27440
C -0.66945 -1.11994 -0.74355
C 0.01047 1.21967 -0.92868
C 1.06497 2.14240 -1.02828
C 0.86659 3.39244 -1.63296
C -0.39863 3.68019 -2.17550
C -1.43741 2.73531 -2.17250
C -1.21348 1.48827 -1.56452
C -0.28179 -2.46636 -0.64530
C -1.86744 -0.78412 -1.39503
C -2.74748 -1.79039 -1.82365
C -2.37889 -3.13168 -1.63508
C -1.14056 -3.48944 -1.07200
H -3.69862 -1.50786 -2.29419
H -3.06553 -3.92584 -1.96463
H -0.82671 -4.53789 -0.97578
H -2.40875 2.93708 -2.64439
H 1.70000 4.10601 -1.69043
H -0.56750 4.65921 -2.64872
C 2.64534 0.48330 -0.41308
C 3.99635 0.10090 -0.39078
C 4.30537 -1.26348 -0.25128
C 3.30558 -2.24792 -0.17014
C 1.96065 -1.84335 -0.19704
H 4.77834 0.86606 -0.49095
H 5.36141 -1.57237 -0.23241
H 3.54827 -3.31718 -0.10035
O 0.96975 -2.80223 -0.15382
O 2.32905 1.81899 -0.56383
O -2.20182 0.53224 -1.63372
C -1.24121 1.04100 3.35270
C -1.53193 0.33863 2.01532
C -0.11797 0.17100 1.34739
C 0.82053 0.83062 2.34882
C 0.35826 -0.60330 2.56772
C 0.07263 1.78892 3.25519
H 1.86364 1.00995 2.05358
C -2.83237 0.28277 1.43822
N -3.92106 0.22835 0.99801
C -1.02395 -0.44906 3.23440
H -2.10050 1.42138 3.92432
H -0.04707 2.79309 2.79852
H 0.56027 1.90123 4.24638
H -1.57901 -1.21407 3.79278
H 1.02090 -1.47711 2.61663

46
cyano-quadricyclan-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 224.6700000
C -0.22251 0.05298 -0.13062
C -0.76089 1.44910 -0.29228
C 0.94619 -0.10865 -1.06270
C -1.29195 -0.91244 -0.56508
C -2.64621 -0.59662 -0.37279
C -3.64383 -1.55301 -0.62295
C -3.25609 -2.81897 -1.09466
C -1.91094 -3.13304 -1.35547
C -0.93156 -2.15963 -1.10069
C 1.75210 0.99469 -1.38597
C 1.24564 -1.37329 -1.59497
C 2.40573 -1.56775 -2.35781
C 3.23508 -0.46170 -2.61018
C 2.91187 0.82657 -2.15515
H 2.63478 -2.56751 -2.75124
H 4.15271 -0.60524 -3.19964
H 3.54746 1.69528 -2.37246
H -1.61147 -4.10752 -1.76519
H -4.69817 -1.29253 -0.45680
H -4.03004 -3.57558 -1.29324
C -2.12775 1.70176 -0.09294
C -2.61484 3.01868 -0.07440
C -1.71056 4.07076 -0.30003
C -0.35520 3.83394 -0.58665
C 0.10818 2.50833 -0.60150
H -3.68519 3.19852 0.09621
H -2.08135 5.10674 -0.28705
H 0.34108 4.65215 -0.81664
O 1.42104 2.26229 -0.94287
O -3.01938 0.65744 0.07436
O 0.38730 -2.44056 -1.39206
C 1.43277 -1.09833 3.26957
C 1.63346 -0.33386 1.94792
C 0.18544 -0.21475 1.34619
C -0.67758 -0.94718 2.36646
C -0.26893 0.49362 2.61610
C 0.15076 -1.90244 3.20319
H -1.71968 -1.16860 2.09468
C 2.90834 -0.21947 1.32211
N 3.98670 -0.12106 0.86369
C 1.14698 0.38393 3.21793
H 2.33358 -1.45960 3.78703
H 0.29324 -2.88368 2.70507
H -0.28535 -2.07060 4.21038
H 1.68927 1.15174 3.78522
H -0.96162 1.34099 2.70670

47
Diels-Alder-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -791921.7810144
C 1.25305 -1.05233 -0.19673
C 0.19256 0.00056 -0.00639
C 0.78970 1.32940 -0.38805
C -0.92686 -0.29222 -0.96672
C -1.21402 -1.61580 -1.33907
C -2.33005 -1.91006 -2.13830
C -3.13463 -0.84706 -2.58297
C -2.81777 0.49057 -2.29231
C -1.69135 0.75787 -1.50009
C 0.89865 -2.35847 -0.56873
C 1.86315 -3.37862 -0.60186
C 3.19451 -3.05542 -0.28940
C 3.58501 -1.73915 0.01108
C 2.60186 -0.73741 0.03758
C 2.14928 1.58272 -0.14662
C 2.68463 2.86447 -0.34962
C 1.83568 3.87725 -0.82891
C 0.48899 3.62753 -1.14358
C -0.02266 2.33661 -0.93329
O -1.33218 2.07261 -1.27902
O 2.98490 0.56823 0.28621
O -0.40280 -2.65773 -0.92283
C -0.19293 0.05294 1.51345
C -1.00478 -1.09281 2.17665
C -1.20414 1.11210 2.00243
C -0.95152 -0.63691 3.65592
C -1.15796 0.91052 3.53456
O -2.46656 0.63589 1.51289
C -2.43701 -0.79608 1.67610
H -2.54569 -2.95400 -2.40404
H -4.01681 -1.06585 -3.20328
H -3.41672 1.32630 -2.67902
H 1.56361 -4.39731 -0.88422
H 3.95736 -3.84817 -0.31213
H 4.63297 -1.47466 0.20853
H 3.74859 3.04649 -0.14476
H 2.24441 4.88614 -0.99022
H -0.16466 4.40704 -1.55857
H 0.77391 0.17928 2.04628
H -0.65489 -2.12537 1.98777
H -1.06683 2.15293 1.65393
H 0.03004 -0.88586 4.10803
H -1.73350 -1.13070 4.26734
H -0.33286 1.48766 3.99941
H -2.10906 1.25778 3.98312
H -2.68554 -1.27929 0.70921
H -3.19947 -1.11562 2.42373

47
Diels-Alder-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 239.5900000
C 0.16270 1.26976 -0.70251
C -0.20325 -0.00583 0.00854
C -1.70553 -0.12687 -0.03539
C 0.36466 -1.15264 -0.78429
C 1.56243 -1.00071 -1.50011
C 2.17452 -2.10465 -2.11274
C 1.54203 -3.35615 -2.03170
C 0.29801 -3.51468 -1.39743
C -0.29141 -2.39438 -0.79099
C 1.34957 1.35551 -1.45031
C 1.75508 2.57854 -2.01017
C 0.92949 3.70264 -1.84429
C -0.30494 3.61925 -1.17739
C -0.68870 2.38540 -0.62881
C -2.50507 1.02435 0.03954
C -3.89726 0.91961 0.18613
C -4.47300 -0.36201 0.22898
C -3.69785 -1.52648 0.09415
C -2.30730 -1.39550 -0.05183
O -1.54035 -2.53287 -0.21047
O -1.93066 2.28031 -0.03127
O 2.14148 0.24418 -1.64815
C 0.23070 -0.03905 1.53647
C 1.06474 1.11625 2.15836
C 1.27752 -1.08505 1.97869
C 1.08929 0.66386 3.63918
C 1.31515 -0.87947 3.50984
O 2.50169 -0.59599 1.41234
C 2.47024 0.83452 1.58645
H 3.12249 -1.96661 -2.65038
H 2.01595 -4.22799 -2.50728
H -0.22708 -4.47956 -1.37880
H 2.69697 2.62696 -2.57372
H 1.24027 4.66488 -2.27835
H -0.98034 4.48182 -1.09423
H -4.50530 1.83231 0.25262
H -5.56338 -0.45534 0.34429
H -4.15015 -2.52778 0.08938
H -0.70356 -0.16423 2.12137
H 0.69595 2.14445 1.98388
H 1.13577 -2.12705 1.63713
H 0.12596 0.89690 4.13683
H 1.89023 1.17295 4.21226
H 0.52786 -1.46932 4.02166
H 2.29575 -1.20979 3.90469
H 2.66740 1.32770 0.61308
H 3.26707 1.15719 2.29561

47
Diels-Alder up-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -791919.7935051
C 1.16486 -1.09622 -0.28620
C 0.16877 0.00412 -0.02093
C 0.82566 1.31194 -0.38042
C -0.99190 -0.19869 -0.95650
C -1.35877 -1.49371 -1.36276
C -2.50071 -1.70138 -2.15185
C -3.24552 -0.58344 -2.56460
C -2.84544 0.72585 -2.24978
C -1.69771 0.90638 -1.46168
C 0.72835 -2.37070 -0.67813
C 1.63237 -3.44075 -0.77022
C 2.98895 -3.19902 -0.49393
C 3.46017 -1.91506 -0.17068
C 2.53541 -0.86255 -0.08446

C 2.20398 1.48270 -0.17397
C 2.80193 2.74071 -0.34832
C 1.99710 3.81469 -0.76502
C 0.63078 3.64861 -1.04968
C 0.05768 2.38005 -0.86845
O -1.27391 2.19429 -1.19315
O 2.99652 0.41080 0.19374
O -0.59992 -2.58809 -0.99563
C -0.12634 0.01415 1.52054
C -0.91800 -1.13296 2.20288
C -1.01337 1.08828 2.19344
C -0.73684 -0.67128 3.66110
C -2.39640 -0.84828 1.82794
H -2.77928 -2.72416 -2.44038
H -4.14453 -0.73581 -3.18050
H -3.39422 1.60486 -2.61463
H 1.26782 -4.43344 -1.06811
H 3.70594 -4.03091 -0.56252
H 4.52636 -1.71388 0.00213
H 3.87944 2.85775 -0.16855
H 2.45550 4.80563 -0.90177
H 0.00971 4.47571 -1.42010
H 0.88210 0.09511 1.98016
H -0.56637 -2.16409 2.00718
H -0.72801 2.14629 2.03816
H 0.25357 -0.96706 4.07813
H -1.52909 -1.06811 4.33536
H -2.66213 -1.27511 0.84338
H -3.08324 -1.30075 2.57162
O -0.82534 0.77102 3.58766
C -2.45866 0.71024 1.82138
H -3.14993 1.12047 2.58308
H -2.76053 1.12102 0.83838

47
Diels-Alder up-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 239.6330000
C -1.69002 -0.03829 -0.07715
C -0.18254 -0.00274 -0.00084
C 0.32651 -1.20822 -0.74801
C 0.26793 1.22567 -0.74751
C -0.51772 2.39114 -0.72009
C -0.05456 3.58352 -1.29856
C 1.18857 3.57507 -1.95306
C 1.94518 2.39811 -2.08019
C 1.46126 1.22055 -1.48865
C -2.42193 1.15871 -0.05230
C -3.82031 1.13912 0.06833
C -4.47067 -0.10471 0.14135
C -3.76177 -1.31587 0.06566
C -2.36403 -1.26913 -0.05515
C -0.40229 -2.41008 -0.71967
C 0.12033 -3.58004 -1.29297
C 1.36377 -3.51281 -1.94341
C 2.06269 -2.30093 -2.07215
C 1.51994 -1.14656 -1.48575
O 2.18461 0.05406 -1.65102
O -1.65867 -2.45456 -0.14812
O -1.77277 2.37646 -0.14360
C 0.19146 -0.00246 1.54452
C 1.03937 1.13964 2.16837
C 1.11732 -1.08049 2.16192
C 0.96007 0.68409 3.63668
C 2.48185 0.84534 1.68532
H -0.67887 4.48620 -1.24811
H 1.56085 4.50421 -2.41007
H 2.89188 2.37235 -2.63705
H -4.37503 2.08714 0.09428
H -5.56657 -0.13102 0.23664
H -4.27071 -2.28923 0.09052
H -0.45917 -4.51202 -1.24138
H 1.78259 -4.42429 -2.39564
H 3.00871 -2.23099 -2.62634
H -0.77785 -0.06805 2.07909
H 0.68251 2.17268 1.99424
H 0.81806 -2.13750 2.02872
H 0.00591 0.99121 4.12389
H 1.80299 1.07525 4.24993
H 2.66894 1.26279 0.67900
H 3.22749 1.30446 2.36558
O 1.02778 -0.75894 3.56298
C 2.53695 -0.71294 1.68921
H 3.27474 -1.12093 2.40703
H 2.77183 -1.13271 0.69240

49
dimethylpenten-emotor.pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -769417.0722653
C 0.02023 -0.01549 -0.05020
C -0.12581 1.33664 -0.71482
C 1.32458 -0.60493 -0.51093
C -1.08054 -0.90039 -0.58186
C -2.31840 -0.35623 -0.96217
C -3.39342 -1.19424 -1.29906
C -3.19337 -2.58494 -1.28602
C -1.93836 -3.14739 -0.99601
C -0.87889 -2.28777 -0.66654
C 1.46546 -1.99810 -0.61039
C 2.71958 -2.57045 -0.87723
C 3.81747 -1.71693 -1.08432
C 3.68101 -0.31850 -1.06662
C 2.41885 0.22863 -0.78841
C 1.01268 2.12263 -0.95938
C 0.88752 3.43603 -1.43671
C -0.39878 3.93307 -1.70904
C -1.54370 3.13252 -1.56366
C -1.39078 1.82087 -1.08547
O -2.50870 1.01105 -1.00916
O 0.37360 -2.82717 -0.44534
O 2.27854 1.60252 -0.76613
C -0.06870 0.18158 1.47829
C -1.41698 0.53549 2.12652
C 0.92048 0.16171 2.41777
C -0.96523 1.28999 3.39676
C 0.37672 0.63355 3.75695
C -2.24392 -0.71847 2.48152
H -4.36007 -0.74892 -1.57163
H -4.03192 -3.24941 -1.54316
H -1.76317 -4.23117 -1.03805
H 4.80429 -2.15616 -1.29441
H 4.53008 0.35049 -1.26289
H 1.79094 4.03746 -1.60793
H -0.50808 4.96271 -2.08151
H -2.54549 3.49671 -1.83004
H -2.03222 1.19120 1.47555
C 2.37444 -0.22048 2.35317
H -1.71635 1.25197 4.21201
H -0.79274 2.35755 3.14650
H 1.08435 1.32684 4.26159
H 0.25899 -0.23313 4.44980
H -1.67843 -1.37720 3.17287
H -3.19049 -0.42904 2.98302
H -2.50654 -1.31944 1.59075
H 3.00204 0.64320 2.04420
H 2.59278 -1.04956 1.65723
H 2.72615 -0.52226 3.36094
H 2.81543 -3.66352 -0.93254

49
dimethylpenten-emotor.pbe-d3-svp.ts.106.log
Energy: 253.0270000
C -0.01759 0.01479 -0.02482
C -0.73514 -1.14245 -0.68523
C -0.77454 1.27725 -0.36312
C 1.33539 0.12432 -0.68728
C 2.00014 -1.03136 -1.12830
C 3.31540 -0.96053 -1.61366
C 3.94138 0.29575 -1.67941
C 3.27332 1.47344 -1.30473
C 1.95991 1.37380 -0.81898
C -0.08723 2.49868 -0.47844
C -0.78189 3.70237 -0.67095
C -2.17957 3.65723 -0.80955
C -2.87694 2.43858 -0.81262
C -2.15773 1.24808 -0.61306
C -2.12348 -1.10471 -0.89536
C -2.80814 -2.23924 -1.36129
C -2.07053 -3.39561 -1.66351
C -0.66895 -3.42089 -1.56268
C -0.00961 -2.27408 -1.09531
O 1.37357 -2.26145 -1.07836
O 1.29459 2.52852 -0.45288
O -2.84397 0.05332 -0.67771
C 0.11420 -0.26995 1.49687
C 1.46446 -0.64175 2.12853
C -0.87047 -0.28839 2.44031
C 1.02465 -1.41510 3.39231
C -0.32211 -0.77906 3.76910
C 2.29839 0.60384 2.48930
H 3.82174 -1.88001 -1.93801
H 4.97220 0.36149 -2.05882
H 3.74658 2.46164 -1.38461
H -2.73519 4.59472 -0.96178
H -3.96153 2.38922 -0.98108
H -3.89703 -2.19176 -1.50067
H -2.59905 -4.28949 -2.02738
H -0.08001 -4.29905 -1.86132
H 2.06773 -1.28956 1.45997
C -2.32488 0.07649 2.35385
H 1.78055 -1.37959 4.20309
H 0.86198 -2.48136 3.13035
H -1.02057 -1.48969 4.26187
H -0.21209 0.07520 4.47851
H 1.75734 1.23600 3.22369
H 3.26908 0.30892 2.93838
H 2.51402 1.23500 1.60757
H -2.91155 -0.70080 1.81994
H -2.49854 1.03106 1.82167
H -2.75970 0.17182 3.36835
H -0.22021 4.64409 -0.74003

38
ethyl-emotor.pbe-d3svp.minimum.log
Energy: -647842.2141432
C 2.67424 -2.35693 -0.70069
C 2.00614 -1.18619 -0.30650
C 0.63900 -1.21798 0.01370
C -0.09283 -2.40232 -0.17327
C 0.55222 -3.58575 -0.56640
C 1.93706 -3.54877 -0.80396
C -0.03683 0.00001 0.57852
C -1.46593 0.00016 0.11285
C 0.63931 1.21778 0.01360
C 2.00646 1.18564 -0.30658
C 2.67484 2.35621 -0.70078
C 1.93795 3.54823 -0.80407
C 0.55312 3.58558 -0.56647
C -0.09221 2.40230 -0.17334
C -2.14313 1.21542 -0.07415
C -3.51832 1.22887 -0.35702
C -4.19118 0.00052 -0.47608
C -3.51864 -1.22800 -0.35704
C -2.14344 -1.21492 -0.07417
O -1.46396 -2.41704 0.00654
O -1.46332 2.41737 0.00655
O 2.71434 -0.00037 -0.25721
H 3.74736 -2.31589 -0.93280
H -0.03483 -4.50544 -0.69565
H 2.45213 -4.47159 -1.11065
H 3.74795 2.31494 -0.93287
H 2.45324 4.47092 -1.11077
H -0.03369 4.50542 -0.69570
H -4.03503 2.18927 -0.49045
H -5.26930 0.00066 -0.69657

H -4.03560 -2.18826 -0.49049
C -0.01274 0.00011 2.14769
H -0.58962 0.89006 2.48053
H -0.58979 -0.88968 2.48066
C 1.37478 0.00001 2.78510
H 1.29171 -0.00005 3.89030
H 1.95983 -0.89643 2.49577
H 1.95992 0.89644 2.49588

38
ethyl-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 190.9660000
C 2.86931 -2.35391 -0.39254
C 2.16036 -1.18428 -0.07461
C 0.76506 -1.21551 0.08296
C 0.06093 -2.40068 -0.18382
C 0.74689 -3.58353 -0.50203
C 2.14957 -3.54586 -0.58234
C 0.03560 0.00001 0.58775
C -1.33454 -0.00039 -0.03238
C 0.76438 1.21591 0.08289
C 2.15970 1.18546 -0.07465
C 2.86799 2.35548 -0.39262
C 2.14757 3.54702 -0.58244
C 0.74487 3.58390 -0.50212
C 0.05958 2.40068 -0.18387
C -1.98568 1.21319 -0.30741
C -3.31720 1.22640 -0.75220
C -3.97219 -0.00113 -0.94939
C -3.31651 -1.22829 -0.75221
C -1.98499 -1.21433 -0.30742
O -1.32165 -2.41684 -0.15263
O -1.32301 2.41607 -0.15261
O 2.85714 0.00079 0.06722
C -0.00137 0.00006 2.18080
H 3.96195 -2.31190 -0.50025
H 0.17842 -4.50352 -0.69612
H 2.69649 -4.46789 -0.83062
H 3.96065 2.31408 -0.50033
H 2.69398 4.46935 -0.83075
H 0.17589 4.50358 -0.69621
H -3.81232 2.18725 -0.94908
H -5.01628 -0.00142 -1.29691
H -3.81110 -2.18942 -0.94908
H 0.56972 -0.88693 2.52602
C -1.38827 -0.00019 2.82184
H -1.97867 0.89280 2.53491
H -1.97850 -0.89320 2.53467
H -1.29558 -0.00032 3.92686
H 0.56936 0.88731 2.52593

39
EtO down-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -694955.5526708
C 0.10331 3.62410 -0.71813
C -0.34033 2.31869 -0.45153
C 0.57475 1.31883 -0.08003
C 1.95573 1.58800 -0.08955
C 2.42128 2.88564 -0.35199
C 1.48111 3.89048 -0.64211
C 0.09097 -0.02006 0.37134
C 1.09312 -1.05772 0.00169
C -1.20518 -0.32630 -0.30177
C -2.08296 0.71227 -0.65772
C -3.38079 0.41940 -1.10723
C -3.75876 -0.92909 -1.22860
C -2.86706 -1.98289 -0.95800
C -1.57538 -1.66755 -0.50943
C 0.67240 -2.37752 -0.22474
C 1.61841 -3.40005 -0.39528
C 2.98285 -3.06239 -0.35396
C 3.42177 -1.73802 -0.18117
C 2.45796 -0.73123 -0.01297
O 2.87093 0.57882 0.11568
O -0.67076 -2.68562 -0.30278
O -1.68560 2.03215 -0.58594
H -0.62347 4.40048 -0.99388
H 3.50140 3.08676 -0.34785
H 1.83875 4.91021 -0.85025
H -4.06515 1.23918 -1.36539
H -4.77421 -1.16772 -1.57923
H -3.15102 -3.03401 -1.10480
H 1.28116 -4.43175 -0.56507
H 3.73164 -3.85786 -0.48702
H 4.48867 -1.47591 -0.18372
O 0.01197 -0.10388 1.82315
C -0.97258 0.68387 2.49880
H -1.24786 1.58666 1.90898
H -0.47693 1.05761 3.42107
C -2.21186 -0.12743 2.86637
H -1.91926 -1.03473 3.43194
H -2.89445 0.47323 3.50256
H -2.77400 -0.45017 1.96800

39
EtO down-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 194.1900000
C -2.77344 -2.57386 -0.32694
C -1.51479 -1.97235 -0.18124
C -1.40688 -0.58726 0.02130
C -2.55327 0.22470 -0.02225
C -3.82422 -0.35533 -0.16307
C -3.91431 -1.75175 -0.29519
C -0.08799 0.01670 0.37277
C -0.04079 1.42219 -0.12225
C 0.99764 -0.76915 -0.27694
C 0.83209 -2.14944 -0.49859
C 1.90308 -2.92361 -0.97368
C 3.12113 -2.28212 -1.25676
C 3.28351 -0.89279 -1.11658
C 2.20143 -0.13723 -0.63889
C 1.19001 2.00475 -0.46359
C 1.27290 3.37457 -0.75217
C 0.09077 4.13637 -0.71895
C -1.16145 3.55936 -0.44691
C -1.22019 2.18496 -0.16418
O -2.44930 1.59765 0.04439
O 2.33371 1.23113 -0.54380
O -0.38065 -2.75943 -0.26857
H -2.84499 -3.65986 -0.47728
H -4.71542 0.28702 -0.18268
H -4.90681 -2.21349 -0.40822
H 1.76558 -4.00240 -1.12936
H 3.96432 -2.88172 -1.63167
H 4.22173 -0.38819 -1.38494
H 2.24345 3.82009 -1.01013
H 0.14409 5.21237 -0.94344
H -2.08755 4.15032 -0.46386
O -0.02245 0.08502 1.83634
C 0.93884 -0.66880 2.56998
H 1.20221 -1.61734 2.05024
H 0.42598 -0.95867 3.51279
C 2.19592 0.13640 2.88742
H 1.92542 1.08090 3.40090
H 2.87260 -0.44101 3.55092
H 2.75902 0.39915 1.97011

39
EtO up-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -694956.6844899
C 2.62215 -2.37345 -0.95929
C 1.95913 -1.18990 -0.59584
C 0.59832 -1.21811 -0.24648
C -0.13824 -2.41039 -0.36188
C 0.50421 -3.60475 -0.72381
C 1.88321 -3.56845 -0.99791
C -0.05656 0.00001 0.31417
C -1.49918 0.00027 -0.05351
C 0.59883 1.21782 -0.24661
C 1.95964 1.18905 -0.59592
C 2.62310 2.37233 -0.95947
C 1.88461 3.56761 -0.99813
C 0.50566 3.60450 -0.72390
C -0.13726 2.41039 -0.36198
C -2.18365 1.21955 -0.17784
C -3.57700 1.23152 -0.34834
C -4.25381 0.00085 -0.41337
C -3.57753 -1.23009 -0.34841
C -2.18416 -1.21871 -0.17790
O -1.50119 -2.41765 -0.15858
O -1.50017 2.41820 -0.15848
O 2.65991 -0.00058 -0.60814
H 3.68961 -2.34276 -1.21742
H -0.07809 -4.53290 -0.80474
H 2.39370 -4.50080 -1.28292
H 3.69054 2.34126 -1.21760
H 2.39546 4.49974 -1.28321
H -0.07626 4.53289 -0.80480
H -4.10673 2.18989 -0.43704
H -5.34619 0.00109 -0.54698
H -4.10763 -2.18825 -0.43711
O -0.04928 0.00001 1.76989
C 1.21993 0.00015 2.41653
H 1.81443 0.89853 2.12267
H 1.81480 -0.89788 2.12234
C 0.97030 -0.00017 3.91542
H 0.39122 -0.89693 4.21309
H 1.93004 0.00003 4.46965
H 0.39069 0.89615 4.21339

39
EtO up-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 194.2520000
C -3.28463 -1.22516 -1.01914
C -1.95239 -1.21649 -0.57650
C -1.30304 0.00200 -0.30708
C -1.94863 1.22243 -0.57675
C -3.28085 1.23510 -1.01939
C -3.93418 0.00595 -1.21583
C 0.05056 -0.00004 0.31415
C 0.79449 1.21673 -0.12217
C 0.79077 -1.21909 -0.12219
C 0.09145 -2.40977 -0.37645
C 0.78656 -3.60482 -0.61294
C 2.19287 -3.57008 -0.61676
C 2.91066 -2.37599 -0.43199
C 2.19343 -1.19098 -0.20047
C 2.19705 1.18434 -0.20041
C 2.91792 2.36715 -0.43188
C 2.20379 3.56342 -0.61673
C 0.79759 3.60243 -0.61310
C 0.09882 2.40949 -0.37665
O -1.28328 2.41927 -0.42623
O 2.88437 -0.00438 -0.08013
O -1.29070 -2.41533 -0.42574
H -3.78510 -2.18304 -1.21656
H -3.77837 2.19447 -1.21701
H -4.97803 0.00752 -1.56434
H 0.22872 -4.53181 -0.80423
H 2.74799 -4.50228 -0.80084
H 4.00798 -2.34658 -0.47871
H 4.01515 2.33439 -0.47850
H 2.76175 4.49393 -0.80074
H 0.24258 4.53109 -0.80451
O 0.04904 0.00011 1.77964
C -1.18996 0.00009 2.47885
H -1.80290 -0.89632 2.21997
H -1.80455 0.89450 2.21708
C -0.86477 0.00277 3.96357
H -0.27401 0.90176 4.23001
H -1.79506 -0.00076 4.56608
H -0.26659 -0.89097 4.23115

49
F2-dimethylpenten-emotor.pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -893769.2706066
C -0.32460 0.21466 0.06314
C -0.60383 0.19611 1.55021
C 0.04287 1.62300 -0.31228
C -1.61330 -0.11865 -0.64616
C -2.56365 -0.96295 -0.04862
C -3.68700 -1.39564 -0.77059
C -3.85849 -0.93693 -2.08781
C -2.96635 -0.02295 -2.67406
C -1.85389 0.39918 -1.92959
C -0.24709 2.09994 -1.60006
C 0.23524 3.34905 -2.02223
C 0.97590 4.12503 -1.11344
C 1.21025 3.69905 0.20504
C 0.72595 2.44232 0.59946
C 0.12103 1.04149 2.40737
C -0.01701 0.93539 3.79966
C -0.92893 -0.00144 4.31545
C -1.73342 -0.78873 3.47504
C -1.57669 -0.66408 2.08529
O -2.41249 -1.38954 1.25695
O -1.00970 1.34798 -2.47129
O 0.95573 2.01426 1.89264
C 0.79397 -0.81015 -0.22291
C 0.49738 -2.31430 -0.12471
C 2.10848 -0.58512 -0.49905
C 1.89173 -2.89920 0.18632
C 2.84218 -1.91274 -0.47630
C -0.06190 -2.89642 -1.44071
H -4.40832 -2.07252 -0.29261
H -4.73298 -1.27601 -2.66314
H -3.12629 0.37931 -3.68377
H 1.35864 5.10516 -1.43526
H 1.75925 4.31917 0.92678
H 0.56958 1.59587 4.45291
H -1.04276 -0.09357 5.40602
H -2.48839 -1.48012 3.87385
H -0.21402 -2.53148 0.69848
C 2.92769 0.63414 -0.80693
H 2.05061 -3.93152 -0.18063
H 2.09015 -2.86992 1.27546
H 0.67105 -2.75486 -2.25985
H -0.24639 -3.98417 -1.32774
H -1.01410 -2.42334 -1.74300
H 3.29432 1.11828 0.12216
H 2.37966 1.39589 -1.38820
H 3.82157 0.33163 -1.38759
H 0.01566 3.69872 -3.04029
F 4.04579 -1.81156 0.18626
F 3.17369 -2.30051 -1.76951

49
F2-dimethylpenten-emotor.pbe-d3-svp.ts.111.log
Energy: 244.5520000
C -0.32663 0.17493 0.03308
C -0.20347 1.04529 1.26425
C -0.44737 1.08369 -1.16623
C -1.62995 -0.57666 0.15556
C -2.09656 -0.97648 1.41817
C -3.23135 -1.79398 1.53662
C -3.90920 -2.17625 0.36660
C -3.49866 -1.73521 -0.90253
C -2.35814 -0.92208 -0.99334
C -1.18651 0.66899 -2.28828
C -1.20585 1.43737 -3.46184
C -0.51998 2.66373 -3.47300
C 0.12808 3.15322 -2.32756
C 0.13530 2.36291 -1.16618
C 0.38587 2.31859 1.19072
C 0.62975 3.06132 2.35733
C 0.22864 2.52828 3.59323
C -0.45432 1.30312 3.67952
C -0.68734 0.58141 2.49945
O -1.43679 -0.57931 2.56511
O -1.94772 -0.48421 -2.23788
O 0.71390 2.88167 -0.02677
C 0.88945 -0.78922 -0.03216
C 0.72990 -2.29468 0.22163
C 2.19164 -0.46926 -0.26855
C 2.15844 -2.71377 0.62826
C 3.03901 -1.71610 -0.10795
C 0.27261 -3.05755 -1.03934
H -3.57014 -2.10765 2.53350
H -4.80036 -2.81643 0.44894
H -4.04396 -2.00565 -1.81705
H -0.52709 3.27468 -4.38808
H 0.61230 4.13925 -2.30998
H 1.10735 4.04759 2.27762
H 0.41827 3.10307 4.51208
H -0.82907 0.91197 4.63535
H 0.01155 -2.48853 1.04404
C 2.88354 0.80306 -0.65112
H 2.41980 -3.75902 0.37463
H 2.31571 -2.55629 1.71311
H 1.04221 -2.96937 -1.83190
H 0.13293 -4.13320 -0.80902
H -0.68039 -2.67426 -1.44646
H 2.83316 1.56129 0.15559
H 2.44132 1.26302 -1.55646
H 3.95336 0.60242 -0.84898
H -1.77556 1.08105 -4.33098
F 4.21435 -1.45255 0.55913
F 3.43033 -2.19270 -1.35441

41
F3i-pr-emotor.pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -858987.7126105
C -3.39348 -2.07680 -0.02839
C -2.03202 -1.73493 -0.02493
C -1.63101 -0.38828 -0.01256
C -2.59930 0.62491 -0.11375
C -3.96737 0.30787 -0.12137
C -4.34536 -1.04371 -0.05692
C -0.17115 -0.04303 0.15405
C 0.07386 1.26314 -0.55617
C 0.61965 -1.11008 -0.55800
C 0.15985 -2.43642 -0.56120
C 0.94460 -3.46841 -1.09726
C 2.18639 -3.13844 -1.66586
C 2.63264 -1.80870 -1.74362
C 1.82961 -0.79600 -1.19851
C 1.30612 1.50999 -1.18735
C 1.58617 2.76605 -1.74662
C 0.58980 3.75541 -1.71505
C -0.68715 3.49660 -1.19026
C -0.94164 2.23216 -0.63648
O -2.22493 1.94954 -0.20667
O 2.25268 0.51333 -1.29878
O -1.08929 -2.74381 -0.04909
C 0.14235 -0.00039 1.71748
H -3.68487 -3.13609 -0.02596
H -4.70832 1.11640 -0.18656
H -5.41521 -1.30117 -0.06039
H 0.56932 -4.50071 -1.07707
H 2.81193 -3.93910 -2.08827
H 3.58491 -1.54254 -2.22235
H 2.56535 2.94136 -2.21285
H 0.80117 4.74406 -2.14944
H -1.49253 4.24307 -1.22343
H -0.12618 -1.00991 2.09684
C -0.67895 1.05643 2.46675
H -1.76208 0.89148 2.32338
H -0.46772 1.00519 3.55071
C 1.62056 0.16271 2.08852
F 2.40382 -0.83239 1.61202
H -0.42510 2.07574 2.11585
F 1.76813 0.14780 3.44104
F 2.13654 1.33781 1.64926

41
F3i-pr-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 196.2410000
C 0.44681 3.75764 -0.69141
C -0.06877 2.45745 -0.56341
C 0.76281 1.39642 -0.16584
C 2.14349 1.61513 -0.02375
C 2.68282 2.90464 -0.14946
C 1.81633 3.96672 -0.45949
C 0.17595 0.04431 0.15087
C 1.19796 -0.99025 -0.24406
C -1.01482 -0.15040 -0.75426
C -1.78475 0.94993 -1.16817
C -2.96210 0.76398 -1.90749
C -3.33687 -0.54275 -2.26035
C -2.53973 -1.65123 -1.93081
C -1.36592 -1.43742 -1.19398
C 0.78772 -2.25753 -0.69019
C 1.72716 -3.27732 -0.91208
C 3.08864 -2.99280 -0.71590
C 3.52852 -1.71104 -0.34404
C 2.56961 -0.71015 -0.12499
O 2.99841 0.55659 0.22224
O -0.54492 -2.51657 -0.92876
O -1.39557 2.23812 -0.86176
C -0.14158 -0.01886 1.73821
H -0.22371 4.57573 -0.98847
H 3.76386 3.05358 -0.02221
H 2.22755 4.98253 -0.55852
H -3.55678 1.63939 -2.20216
H -4.26084 -0.69863 -2.83716
H -2.79982 -2.67041 -2.24761
H 1.38183 -4.26490 -1.24741
H 3.83214 -3.78536 -0.88874
H 4.59484 -1.47211 -0.23072
H 0.12059 0.98412 2.13364
C 0.67450 -1.06865 2.50283
H 0.44975 -2.09251 2.14742
H 1.75857 -0.89380 2.38330
H 0.43655 -1.01499 3.58190
C -1.62064 -0.17049 2.09590
F -2.14012 -1.35116 1.68002
F -1.78605 -0.12176 3.44556
F -2.38393 0.82493 1.58490

56
HO2Amino-emotor.pbe-d3-svp.minimum.71.log
Energy: -922947.6352048
C -0.04648 0.20838 -0.49240
C 1.18103 -0.24414 -1.24013
C -1.24918 -0.27312 -1.24434
C -0.06906 1.71161 -0.50740
C -2.45185 0.44688 -1.15698
C -3.63364 -0.07691 -1.70210
C -3.57601 -1.32011 -2.35668
C -2.37087 -2.02625 -2.51031
C -1.20013 -1.48301 -1.95617
C 1.17462 -1.46952 -1.92782
C 2.36280 -2.00382 -2.44693
C 3.54939 -1.26186 -2.30244
C 3.56122 0.01056 -1.70612
C 2.35703 0.52459 -1.20030
C 1.13099 2.44067 -0.51067
C 1.11480 3.83415 -0.32624
C -0.12510 4.47753 -0.17895
C -1.34210 3.77389 -0.24707
C -1.30021 2.38373 -0.42687
O 2.34510 1.80758 -0.68574
O -2.48515 1.68520 -0.54748
O -0.00874 -2.16038 -2.11614
N -0.12258 -0.25194 0.90721
C -0.75231 -1.49077 1.34312
C -1.42191 -1.23809 2.73661
C -1.49403 0.26305 3.04487
C -0.09586 0.91811 3.03138

C 0.78156 0.24323 1.94139
C 0.27094 -2.65835 1.36731
C 1.69624 -2.11940 1.60440
C 1.70780 -0.89550 2.51550
O 3.05758 -0.45680 2.63258
H -4.56964 0.49207 -1.61858
H -4.49832 -1.74007 -2.78552
H -2.32242 -2.98119 -3.05125
H 2.34366 -2.97193 -2.96625
H 4.48885 -1.67405 -2.70020
H 4.47815 0.61230 -1.64197
H 2.06254 4.38986 -0.31164
H -0.14686 5.56871 -0.03785
H -2.31239 4.28502 -0.18071
H -1.59977 -1.72740 0.67186
O -2.70568 -1.84998 2.67468
H -1.99656 0.42367 4.02331
H -2.13565 0.72692 2.26782
H 0.39634 0.83637 4.02612
H -0.20135 2.00099 2.81559
H 1.48561 0.97238 1.49885
H -0.02468 -3.38758 2.15175
H 0.24262 -3.20766 0.40479
H 2.15442 -1.80999 0.64262
H 2.36131 -2.89630 2.03150
H 1.32246 -1.19712 3.52238
H 3.07055 0.27762 3.27320
H -0.80658 -1.73441 3.52949
H -3.11717 -1.75250 3.55313

56
HO2Amino-emotor.pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -922947.7570231
C -0.04086 -0.25147 0.47132
C -1.24333 0.14896 1.27001
C -0.04599 -1.75039 0.36022
C 1.18770 0.15027 1.24564
C 1.16212 -2.46307 0.29521
C 1.16036 -3.83632 -0.00386
C -0.07306 -4.47996 -0.19646
C -1.29753 -3.79909 -0.06250
C -1.26983 -2.42845 0.23121
C -2.43871 -0.57527 1.12952
C -3.62203 -0.11262 1.72546
C -3.57254 1.06969 2.48489
C -2.37365 1.77348 2.69124
C -1.20183 1.29310 2.08379
C 1.17338 1.31324 2.03404
C 2.35994 1.81939 2.58441
C 3.55437 1.10805 2.36689
C 3.57554 -0.11006 1.66651
C 2.37258 -0.59738 1.13070
O -0.01686 1.96921 2.29224
O 2.37060 -1.83318 0.51641
O -2.46247 -1.75647 0.41760
N -0.13235 0.32546 -0.88396
C 0.75366 -0.08190 -1.97085
C 1.67672 1.09378 -2.43737
C 1.66565 2.24645 -1.42636
C 0.24175 2.76347 -1.13009
C -0.77479 1.59072 -1.20735
C -0.13778 -0.64809 -3.10797
C -1.53583 0.00113 -3.05129
C -1.45579 1.46487 -2.62556
O -2.77526 1.99664 -2.61460
H 2.11448 -4.37652 -0.07347
H -0.08331 -5.55533 -0.42976
H -2.26252 -4.31397 -0.16626
H -4.55267 -0.68241 1.59881
H -4.49590 1.43981 2.95550
H -2.33074 2.67736 3.31430
H 2.33363 2.73922 3.18491
H 4.49249 1.49711 2.79048
H 4.49846 -0.69367 1.54527
H 1.45876 -0.85610 -1.61725
O 2.97601 0.53384 -2.60179
H 2.31633 3.07032 -1.79120
H 2.13441 1.86435 -0.49674
H -0.05129 3.56319 -1.84675
H 0.22174 3.22625 -0.12266
H -1.62084 1.75112 -0.51102
H 0.35259 -0.47805 -4.09031
H -0.24038 -1.74588 -2.98868
H -2.16556 -0.52352 -2.30287
H -2.05982 -0.06801 -4.02557
H -0.83487 2.01904 -3.37467
H -2.70321 2.94869 -2.41850
H 1.30289 1.47645 -3.42072
H 3.56431 1.24685 -2.91235

56
HO2Amino-emotor.pbe-d3-svp.ts.101.log
Energy: 290.7220000
C -0.00659 0.08724 -0.52667
C 0.75401 -1.02864 -1.19628
C -1.39754 0.10417 -1.09768
C 0.65251 1.38060 -0.89586
C -2.11804 1.30942 -1.12573
C -3.47708 1.32119 -1.46824
C -4.09168 0.10171 -1.80893
C -3.37428 -1.10433 -1.85454
C -2.01125 -1.08885 -1.51253
C 0.08724 -2.20023 -1.59406
C 0.81407 -3.32143 -2.02702
C 2.21397 -3.22484 -2.10551
C 2.89320 -2.02877 -1.81136
C 2.14372 -0.92537 -1.37775
C 2.04009 1.42982 -1.11418
C 2.68524 2.66662 -1.28279
C 1.90949 3.83800 -1.25652
C 0.51159 3.80404 -1.10626
C -0.11307 2.55808 -0.93981
O 2.79079 0.27606 -1.15740
O -1.48721 2.50526 -0.83481
O -1.29197 -2.26499 -1.58992
N -0.08823 -0.03315 0.94163
C -0.79839 -1.12086 1.59848
C -1.56830 -0.54938 2.83748
C -1.61807 0.98214 2.78337
C -0.20263 1.59595 2.74206
C 0.73797 0.68490 1.90406
C 0.18399 -2.26408 1.97382
C 1.60440 -1.69992 2.17317
C 1.58975 -0.30356 2.78875
O 2.93952 0.13413 2.90598
H -4.02763 2.27191 -1.48057
H -5.15916 0.09824 -2.07601
H -3.84712 -2.04962 -2.15432
H 0.27890 -4.23736 -2.31350
H 2.79178 -4.09807 -2.44381
H 3.98130 -1.93442 -1.93060
H 3.77271 2.69322 -1.43621
H 2.40794 4.81031 -1.38828
H -0.09753 4.71803 -1.13210
H -1.60018 -1.49403 0.93294
O -2.85971 -1.14658 2.81234
H -2.19357 1.37359 3.64995
H -2.17903 1.25995 1.86717
H 0.20634 1.72825 3.76859
H -0.25634 2.60691 2.28905
H 1.48477 1.29522 1.36285
H -0.18226 -2.77684 2.88885
H 0.20723 -3.03024 1.17349
H 2.12014 -1.61743 1.19394
H 2.22670 -2.36899 2.80038
H 1.12599 -0.36777 3.80564
H 2.92770 0.99142 3.36943
H -1.03019 -0.85393 3.77126
H -3.33807 -0.83912 3.60418

56
HO2Amino-emotor.pbe-d3-svp.ts.56.log
Energy: 290.7460000
C -0.00081 0.11614 -0.52390
C -1.38752 0.20495 -1.09924
C 0.69964 1.40589 -0.81932
C 0.73057 -0.98558 -1.24674
C 2.09036 1.42397 -1.01969
C 2.77465 2.64670 -1.11536
C 2.03418 3.83830 -1.03435
C 0.63441 3.83968 -0.90063
C -0.02969 2.60668 -0.80707
C -2.07108 1.43153 -1.06660
C -3.42869 1.50000 -1.40958
C -4.07776 0.31847 -1.81309
C -3.39601 -0.90438 -1.92137
C -2.03427 -0.94609 -1.57683
C 0.03211 -2.11359 -1.71064
C 0.72886 -3.23184 -2.19823
C 2.13166 -3.17376 -2.26215
C 2.84409 -2.01663 -1.89846
C 2.12473 -0.91527 -1.41102
O -1.34839 -2.13795 -1.71583
O 2.80577 0.24972 -1.11663
O -1.40609 2.59101 -0.71649
N -0.09133 -0.08309 0.93543
C 0.71658 0.59017 1.94433
C 1.55737 -0.43981 2.77192
C 1.56874 -1.81189 2.08785
C 0.14832 -2.36437 1.84767
C -0.82253 -1.19223 1.52916
C -0.23368 1.45066 2.82063
C -1.64994 0.84207 2.82097
C -1.60194 -0.68302 2.80253
O -2.93844 -1.17001 2.82273
H 3.86450 2.64847 -1.25267
H 2.56352 4.80041 -1.10620
H 0.05401 4.77227 -0.88071
H -3.95201 2.46528 -1.37224
H -5.14431 0.36040 -2.08054
H -3.89524 -1.81765 -2.27330
H 0.16909 -4.11415 -2.53834
H 2.68570 -4.04417 -2.64470
H 3.93540 -1.94878 -2.00655
H 1.46920 1.23479 1.45500
O 2.86224 0.11817 2.89066
H 2.17533 -2.52681 2.68468
H 2.09285 -1.68534 1.11828
H -0.21774 -2.92659 2.73579
H 0.17712 -3.08766 1.00811
H -1.62210 -1.51300 0.83308
H 0.17550 1.52939 3.85058
H -0.28190 2.48299 2.41848
H -2.20228 1.16425 1.91354
H -2.24056 1.17886 3.69640
H -1.06230 -1.03125 3.71981
H -2.89401 -2.14070 2.89860
H 1.09963 -0.54956 3.78772
H 3.39521 -0.49769 3.42682

33
HO-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -645726.1682281
C -2.16122 -2.95393 -0.34797
C -1.03251 -2.17330 -0.05117
C -1.16309 -0.78974 0.15853
C -2.40568 -0.15832 -0.02686
C -3.54682 -0.91977 -0.32341
C -3.40717 -2.31241 -0.46046
C -0.00007 0.00277 0.65777
C -0.10365 1.40184 0.15816
C 1.26694 -0.60987 0.15881
C 1.34170 -1.99785 -0.04929
C 2.57322 -2.60446 -0.34380
C 3.71121 -1.78665 -0.45671

C 3.64397 -0.38827 -0.32285
C 2.40293 0.19754 -0.02846
C 1.06256 2.15869 -0.03844
C 0.97257 3.52555 -0.34552
C -0.30420 4.09992 -0.47385
C -1.48222 3.34399 -0.34140
C -1.36900 1.97884 -0.03494
O -2.51435 1.21336 0.04513
O 2.30832 1.57045 0.03972
O 0.20600 -2.78253 0.01314
H -2.05037 -4.03633 -0.50048
H -4.51523 -0.41874 -0.45872
H -4.29720 -2.91595 -0.69424
H 2.62283 -3.69162 -0.49467
H 4.68065 -2.25295 -0.68862
H 4.52820 0.24945 -0.45914
H 1.88977 4.11281 -0.48970
H -0.38375 5.17088 -0.71437
H -2.47628 3.78993 -0.48259
O -0.00677 0.09003 2.10362
H 0.05905 -0.82531 2.44091

33
HO-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 158.1500000
C -3.43682 -1.24668 -0.34753
C -2.06514 -1.23138 -0.04653
C -1.40110 -0.00623 0.15049
C -2.07602 1.21295 -0.04646
C -3.44779 1.21604 -0.34750
C -4.10917 -0.01829 -0.47497
C -0.00129 -0.00004 0.66027
C 0.70173 1.22031 0.16417
C 0.71259 -1.21398 0.16401
C 0.00102 -2.40773 -0.03757
C 0.68009 -3.59752 -0.33834
C 2.08093 -3.55461 -0.45935
C 2.80524 -2.35756 -0.32821
C 2.10313 -1.17792 -0.03141
C 2.09254 1.19664 -0.03137
C 2.78408 2.38247 -0.32829
C 2.04914 3.57302 -0.45947
C 0.64799 3.60347 -0.33829
C -0.02043 2.40768 -0.03742
O -1.40202 2.41095 0.03041
O 2.79531 0.01247 0.03609
O -1.38049 -2.42331 0.03023
H -3.95097 -2.20666 -0.49275
H -3.97048 2.17139 -0.49274
H -5.18367 -0.02309 -0.71279
H 0.11329 -4.52687 -0.48704
H 2.62367 -4.48270 -0.69407
H 3.89472 -2.32153 -0.46558
H 3.87383 2.35615 -0.46575
H 2.58356 4.50590 -0.69430
H 0.07289 4.52769 -0.48709
O 0.01878 -0.00026 2.11260
H -0.91392 -0.00295 2.40017

41
ipr-emotor.pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -672460.2899715
C 2.34347 2.86483 -0.53372
C 1.18152 2.15369 -0.19443
C 1.21321 0.75771 -0.04250
C 2.39255 0.05525 -0.34033
C 3.56806 0.74276 -0.68263
C 3.53039 2.14568 -0.75411
C -0.00002 0.03091 0.47311
C 0.00111 -1.35131 -0.12074
C -1.21435 0.75572 -0.04272
C -1.18499 2.15179 -0.19440
C -2.34813 2.86108 -0.53345
C -3.53393 2.14004 -0.75380
C -3.56925 0.73706 -0.68267
C -2.39255 0.05145 -0.34067
C -1.21119 -2.00133 -0.41103
C -1.22365 -3.33690 -0.84419
C 0.00334 -3.99542 -1.03039
C 1.22929 -3.33494 -0.84397
C 1.21443 -1.99941 -0.41092
O 2.41663 -1.32573 -0.30876
O -2.41440 -1.32964 -0.30942
O -0.00230 2.84916 -0.03078
C -0.00014 0.02036 2.06354
H 2.29875 3.95792 -0.63525
H 4.48360 0.17451 -0.89711
H 4.44727 2.69318 -1.01964
H -2.30515 3.95425 -0.63481
H -4.45172 2.68612 -1.01912
H -4.48383 0.16725 -0.89712
H -2.18437 -3.82942 -1.04818
H 0.00417 -5.04280 -1.36787
H 2.19084 -3.82585 -1.04784
H -0.00098 1.09883 2.34245
C 1.26032 -0.62408 2.65228
H 2.18875 -0.13074 2.30529
H 1.23950 -0.55307 3.75842
H 1.32120 -1.70111 2.39172
C -1.25963 -0.62609 2.65209
H -1.31867 -1.70322 2.39155
H -1.23912 -0.55505 3.75825
H -2.18879 -0.13424 2.30492

41
ipr-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 208.9340000
C -1.22773 3.50815 -0.50830
C -1.21367 2.13413 -0.22053
C -0.00027 1.45663 -0.01714
C 1.21287 2.13461 -0.22056
C 1.22638 3.50863 -0.50833
C -0.00081 4.18297 -0.62684
C -0.00000 0.03135 0.46801
C 1.21077 -0.64372 -0.11882
C -1.21047 -0.64418 -0.11891
C -2.39099 0.08408 -0.34125
C -3.56783 -0.56352 -0.74886
C -3.53222 -1.95187 -0.96269
C -2.34479 -2.68928 -0.82048
C -1.18119 -2.01668 -0.41495
C 1.18202 -2.01623 -0.41486
C 2.34587 -2.68839 -0.82039
C 3.53301 -1.95051 -0.96260
C 3.56808 -0.56215 -0.74879
C 2.39100 0.08501 -0.34118
O 2.41505 1.45453 -0.15749
O 0.00054 -2.72717 -0.32166
O -2.41559 1.45358 -0.15748
C -0.00004 0.02191 2.08814
H -2.18901 4.02089 -0.65056
H 2.18747 4.02174 -0.65062
H -0.00102 5.26024 -0.85122
H -4.48320 0.02468 -0.90135
H -4.45007 -2.46923 -1.28009
H -2.30065 -3.76648 -1.03224
H 2.30213 -3.76560 -1.03216
H 4.45106 -2.46753 -1.27998
H 4.48323 0.02639 -0.90130
H -0.00016 1.09689 2.37058
C 1.26129 -0.60883 2.69121
H 1.34258 -1.68591 2.43905
H 2.18892 -0.11360 2.34574
H 1.22934 -0.52414 3.79670
C -1.26127 -0.60903 2.69123
H -1.22954 -0.52386 3.79669
H -1.34219 -1.68624 2.43951
H -2.18898 -0.11422 2.34543

60
Me2Amino-emotor.pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -877948.4164096
C -0.04164 -0.32673 0.42495
C -1.28343 -0.11287 1.23718
C 0.03323 -1.79091 0.08952
C 1.14225 0.00625 1.29699
C 1.27729 -2.42989 -0.03747
C 1.35515 -3.74130 -0.53668
C 0.16231 -4.40594 -0.86536
C -1.09838 -3.81089 -0.67339
C -1.14956 -2.49993 -0.17872
C -2.43639 -0.86008 0.94525
C -3.65977 -0.54573 1.55726
C -3.69210 0.50771 2.48850
C -2.53588 1.22211 2.84550
C -1.32326 0.89234 2.21760
C 1.04729 1.03113 2.25350
C 2.19145 1.50316 2.91335
C 3.42686 0.89271 2.63053
C 3.52971 -0.20138 1.75383
C 2.36711 -0.65765 1.11194
O -0.18136 1.58167 2.57017
O 2.44646 -1.78358 0.31463
O -2.38020 -1.92152 0.06554
N -0.12578 0.44922 -0.82496
C 0.81358 0.25696 -1.92905
C 1.68952 1.53917 -2.19387
C 1.60064 2.51659 -1.01179
C 0.14679 2.91047 -0.67458
C -0.81839 1.72481 -0.95962
C -0.02176 -0.16355 -3.17084
C -1.44984 0.40974 -3.05670
C -1.46508 1.79760 -2.39479
C -2.87211 2.39664 -2.32395
H 2.33730 -4.22042 -0.65068
H 0.21354 -5.43388 -1.25477
H -2.03226 -4.34984 -0.88440
H -4.55604 -1.13245 1.31337
H -4.64665 0.76099 2.97398
H -2.55688 2.02161 3.59868
H 2.10137 2.31865 3.64422
H 4.33209 1.25749 3.13867
H 4.48437 -0.71692 1.57971
H 1.50804 -0.56187 -1.66454
C 3.13526 1.15078 -2.51537
H 2.20975 3.41992 -1.22516
H 2.07254 2.03797 -0.12749
H -0.17249 3.79765 -1.26400
H 0.08249 3.20575 0.39252
H -1.65074 1.74262 -0.22929
H 0.47720 0.18893 -4.09964
H -0.07212 -1.27004 -3.23652
H -2.07119 -0.27369 -2.43938
H -1.93280 0.45905 -4.05549
H -0.84254 2.47577 -3.02066
H -3.54942 1.73909 -1.73784
H -2.86507 3.39197 -1.83238
H -3.31395 2.52378 -3.33381
H 1.27421 2.05595 -3.08765
H 3.18529 0.44208 -3.36834
H 3.74846 2.03765 -2.77831
H 3.61157 0.65728 -1.64121

60
Me2Amino-emotor.pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 320.5310000
C -0.00243 -0.12978 -0.51732
C -0.77380 0.93191 -1.25968
C 1.37828 -0.19399 -1.11030
C -0.66735 -1.44671 -0.78026
C 2.09906 -1.39782 -1.05138
C 3.45620 -1.43478 -1.40177
C 4.06635 -0.24495 -1.84119
C 3.34651 0.95334 -1.97742

C 1.98605 0.96326 -1.62351
C -0.11416 2.06861 -1.75726
C -0.84813 3.15556 -2.25949
C -2.24933 3.05626 -2.30498
C -2.92390 1.88726 -1.90788
C -2.16694 0.81927 -1.40461
C -2.05828 -1.51109 -0.96783
C -2.70724 -2.75510 -1.03180
C -1.93121 -3.92253 -0.93170
C -0.53120 -3.87924 -0.80772
C 0.09651 -2.62530 -0.74562
O -2.81098 -0.35934 -1.07099
O 1.47238 -2.56701 -0.66524
O 1.26570 2.13060 -1.78212
N 0.10524 0.09878 0.93498
C 0.87498 1.20176 1.49699
C 1.64718 0.69280 2.77248
C 1.59910 -0.84092 2.84511
C 0.15256 -1.37261 2.87378
C -0.75241 -0.50555 1.94980
C -0.05228 2.41573 1.80057
C -1.50052 1.93850 2.01960
C -1.57404 0.58280 2.73805
C -3.01859 0.12060 2.94924
H 4.00818 -2.38300 -1.34433
H 5.13158 -0.26193 -2.11680
H 3.81526 1.87191 -2.35642
H -0.31818 4.04632 -2.62444
H -2.83252 3.90239 -2.69830
H -4.01417 1.78692 -2.00005
H -3.79754 -2.79222 -1.16149
H -2.43214 -4.90117 -0.98065
H 0.07672 -4.79368 -0.77242
H 1.64175 1.50076 0.75635
C 3.07968 1.23296 2.78489
H 2.16502 -1.19860 3.73109
H 2.12127 -1.24849 1.95290
H -0.25228 -1.36908 3.90923
H 0.14157 -2.42848 2.53268
H -1.47965 -1.16657 1.44317
H 0.32657 2.95560 2.69553
H -0.02677 3.14301 0.96372
H -2.00732 1.84082 1.03588
H -2.08014 2.69837 2.58476
H -1.10712 0.70811 3.74113
H -3.53558 0.00677 1.97226
H -3.05982 -0.86056 3.46686
H -3.59799 0.84629 3.55694
H 1.12651 1.08853 3.67357
H 3.09656 2.34104 2.71962
H 3.61994 0.94219 3.70956
H 3.65275 0.83774 1.91860

36
MeO-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -670336.1571283
C -2.70496 2.37309 -0.61278
C -2.02324 1.18961 -0.28535
C -0.64538 1.21790 -0.00999
C 0.08376 2.41048 -0.16490
C -0.57753 3.60467 -0.49146
C -1.96929 3.56816 -0.69104
C 0.03935 0.00003 0.51355
C 1.45988 -0.00005 0.06987
C -0.64552 -1.21780 -0.01005
C -2.02338 -1.18937 -0.28541
C -2.70518 -2.37279 -0.61294
C -1.96963 -3.56794 -0.69116
C -0.57789 -3.60458 -0.49148
C 0.08349 -2.41045 -0.16493
C 2.13663 -1.21923 -0.09242
C 3.51845 -1.23100 -0.33938
C 4.19039 -0.00023 -0.44188
C 3.51859 1.23064 -0.33952
C 2.13679 1.21905 -0.09250
O 1.45565 2.41782 -0.03625
O 1.45537 -2.41793 -0.03623
O -2.72343 0.00016 -0.26072
H -3.78472 2.34223 -0.81324
H -0.00058 4.53290 -0.60362
H -2.49447 4.50047 -0.94808
H -3.78494 -2.34180 -0.81342
H -2.49488 -4.50021 -0.94823
H -0.00100 -4.53286 -0.60364
H 4.04252 -2.18933 -0.45729
H 5.27365 -0.00030 -0.63597
H 4.04278 2.18889 -0.45750
O 0.10892 -0.00010 1.96991
C -1.12655 -0.00008 2.66089
H -0.88090 -0.00034 3.74046
H -1.74118 -0.90449 2.44193
H -1.74097 0.90456 2.44228

36
MeO-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 176.0900000
C 0.73347 3.60290 -0.44798
C 0.04831 2.40947 -0.17697
C 0.75682 1.21779 0.04572
C 2.15418 1.18708 -0.09917
C 2.86159 2.37046 -0.36634
C 2.13793 3.56558 -0.51858
C 0.03537 0.00000 0.51476
C 0.75628 -1.21811 0.04571
C -1.34529 0.00032 -0.04201
C -2.00531 1.22012 -0.27802
C -3.35866 1.23101 -0.65124
C -4.01953 0.00094 -0.81401
C -3.35923 -1.22944 -0.65124
C -2.00587 -1.21918 -0.27803
C 0.04722 -2.40946 -0.17701
C 0.73184 -3.60319 -0.44805
C 2.13631 -3.56652 -0.51865
C 2.86052 -2.37173 -0.36639
C 2.15364 -1.18804 -0.09918
O 2.84792 -0.00063 -0.01075
O -1.33577 -2.41688 -0.16156
O -1.33467 2.41751 -0.16148
H 0.16876 4.53056 -0.61410
H 3.95540 2.33900 -0.46510
H 2.68527 4.49653 -0.73015
H -3.86712 2.18972 -0.82251
H -5.07997 0.00118 -1.10825
H -3.86814 -2.18791 -0.82250
H 0.16670 -4.53060 -0.61419
H 2.68323 -4.49771 -0.73023
H 3.95434 -2.34076 -0.46515
O 0.09943 -0.00004 1.98166
C -1.10772 0.00002 2.71683
H -0.81194 0.00091 3.78470
H -1.73619 -0.90212 2.53246
H -1.73693 0.90140 2.53121

43
Penten-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -720179.3746838
C 0.09365 0.01287 0.19630
C 0.80627 1.29348 -0.13844
C 0.99627 -1.13114 -0.17375
C -1.14348 -0.06930 -0.65239
C -1.62499 -1.31365 -1.09266
C -2.84996 -1.40788 -1.77260
C -3.56106 -0.22687 -2.04295
C -3.05309 1.03639 -1.69603
C -1.82575 1.10346 -1.01847
C 0.07767 2.42905 -0.52575
C 0.72019 3.66633 -0.69402
C 2.10971 3.73403 -0.49503
C 2.86835 2.59536 -0.17315
C 2.20289 1.37005 -0.01125
C 2.38780 -0.99323 -0.04202
C 3.23776 -2.09290 -0.23936
C 2.66766 -3.32350 -0.60806
C 1.28620 -3.46361 -0.82388
C 0.45710 -2.34874 -0.61983
O -0.89405 -2.46948 -0.88389
O -1.28369 2.34730 -0.75106
O 2.94477 0.23575 0.26410
C -0.21959 -0.02548 1.74634
C -0.88638 -1.32882 2.26094
C -1.78471 -0.89472 3.44416
C -2.01483 0.57250 3.17288
C -1.15996 1.05136 2.24785
H -3.21647 -2.39305 -2.09231
H -4.52332 -0.29037 -2.57298
H -3.57777 1.96556 -1.95759
H 0.13156 4.54711 -0.98533
H 2.62208 4.69947 -0.62275
H 3.96025 2.63820 -0.05885
H 4.32269 -1.96788 -0.11916
H 3.32445 -4.19262 -0.76356
H 0.84413 -4.41197 -1.15905
H 0.77706 0.11219 2.23179
H -0.14855 -2.11056 2.52502
H -1.53311 -1.74732 1.46410
H -1.26984 -1.02462 4.42500
H -2.72394 -1.48391 3.51235
H -2.75653 1.17861 3.71615
H -1.09532 2.10232 1.93110

43
Penten-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 217.0410000
C 0.09137 0.01076 0.18761
C 1.57617 0.17494 0.01384
C -0.31189 -1.24920 -0.52496
C -0.58024 1.16031 -0.51145
C -1.85277 0.99427 -1.08083
C -2.55846 2.09609 -1.58966
C -1.94813 3.36095 -1.55230
C -0.64293 3.53694 -1.06112
C 0.04072 2.41933 -0.55674
C 2.14327 1.45859 -0.03678
C 3.53744 1.62453 -0.03202
C 4.35062 0.47857 -0.00897
C 3.80450 -0.81631 -0.03099
C 2.40763 -0.95543 -0.03606
C 0.56569 -2.34477 -0.56859
C 0.14603 -3.57790 -1.09182
C -1.15899 -3.68208 -1.60266
C -2.02905 -2.57917 -1.63731
C -1.58575 -1.35656 -1.10780
O -2.42346 -0.26056 -1.17028
O 1.33692 2.57932 -0.10364
O 1.86148 -2.22379 -0.10332
C -0.26230 -0.03015 1.75779
C -0.97303 -1.30943 2.27331
C -1.79146 -0.85130 3.50251
C -2.00069 0.61918 3.23320
C -1.16716 1.07183 2.27561
H -3.55923 1.94631 -2.01760
H -2.49362 4.23114 -1.94732
H -0.14452 4.51602 -1.07341
H 3.96180 2.63759 -0.06019
H 5.44448 0.59828 -0.00391
H 4.43824 -1.71342 -0.05886
H 0.84429 -4.42610 -1.10452
H -1.49785 -4.64481 -2.01401
H -3.03453 -2.64600 -2.07512
H 0.72446 0.07067 2.26790
H -0.26908 -2.13759 2.48644
H -1.67513 -1.67557 1.49743
H -1.21709 -0.98439 4.44957
H -2.73571 -1.42152 3.63350

H -2.70552 1.24594 3.80132
H -1.08429 2.11979 1.95384

44
sec-bu down-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -697075.3443377
C 3.38218 0.29029 -1.26079
C 2.11257 0.62223 -0.76192
C 1.22111 -0.38132 -0.34915
C 1.55768 -1.73056 -0.54816
C 2.82206 -2.08944 -1.04083
C 3.72829 -1.06707 -1.37116
C -0.06456 -0.02704 0.34880
C -1.09069 -1.05344 -0.05502
C -0.51892 1.30820 -0.17990
C 0.41792 2.26960 -0.59771
C 0.00899 3.55972 -0.97135
C -1.36382 3.85637 -0.97246
C -2.32638 2.88057 -0.66500
C -1.89061 1.59787 -0.29601
C -2.44427 -0.70241 -0.18211
C -3.42058 -1.68453 -0.41508
C -3.01075 -3.02152 -0.55114
C -1.65452 -3.38661 -0.50097
C -0.69868 -2.38532 -0.26887
O 0.64136 -2.72780 -0.27000
O -2.84050 0.61755 -0.08537
O 1.76205 1.95663 -0.68216
C 0.12114 -0.04954 1.93095
H 4.07203 1.09167 -1.55896
H 3.07120 -3.15145 -1.17149
H 4.72337 -1.33660 -1.75585
H 0.76384 4.29822 -1.27450
H -1.69507 4.86531 -1.26089
H -3.40380 3.08642 -0.72776
H -4.47572 -1.38914 -0.49618
H -3.76860 -3.79860 -0.73197
H -1.32569 -4.42382 -0.65337
H 0.31628 -1.12076 2.16583
C -1.16205 0.36226 2.66408
H -1.39693 1.43340 2.49383
H -2.04042 -0.23636 2.35475
H -1.03333 0.21984 3.75586
C 1.33555 0.77311 2.43682
H 1.06405 1.20643 3.42288
H 1.50230 1.65295 1.78098
C 2.63584 -0.02075 2.60454
H 3.44804 0.62299 2.99939
H 2.49681 -0.85792 3.32068
H 2.99343 -0.45769 1.65182

44
sec-bu down-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 227.1040000
C -1.47068 3.31709 -0.83961
C -1.31820 1.95733 -0.52533
C -0.06629 1.44022 -0.15357
C 1.06797 2.26628 -0.23571
C 0.94412 3.62911 -0.54778
C -0.33458 4.14300 -0.82240
C 0.06096 0.02807 0.35666
C 1.40050 -0.48866 -0.10372
C -0.98518 -0.79881 -0.34456
C -2.20580 -0.22745 -0.74064
C -3.23317 -1.01995 -1.27622
C -3.00270 -2.39448 -1.44951
C -1.75995 -2.97483 -1.14509
C -0.74897 -2.15846 -0.61479
C 1.57893 -1.85509 -0.37162
C 2.85412 -2.37517 -0.64383
C 3.94649 -1.49252 -0.67838
C 3.78276 -0.11029 -0.48561
C 2.49736 0.38227 -0.21195
O 2.33130 1.74250 -0.03388
O 0.49442 -2.71194 -0.37874
O -2.42341 1.13163 -0.60968
C -0.06932 0.01513 1.97880
H -2.46436 3.70028 -1.10970
H 1.84459 4.25722 -0.59078
H -0.44316 5.21046 -1.06639
H -4.18499 -0.54963 -1.55880
H -3.80243 -3.02501 -1.86618
H -1.55351 -4.03805 -1.32968
H 2.96929 -3.45068 -0.83654
H 4.95056 -1.88938 -0.89092
H 4.62715 0.58973 -0.54962
H -0.21604 1.08337 2.24987
C 1.22091 -0.44839 2.67138
H 1.44106 -1.51531 2.46214
H 2.10543 0.14155 2.36558
H 1.11163 -0.33628 3.76921
C -1.28707 -0.76575 2.52838
H -1.02774 -1.10607 3.55372
H -1.43921 -1.69847 1.94504
C -2.59264 0.03067 2.60786
H -3.41809 -0.59352 3.00592
H -2.47815 0.90445 3.28346
H -2.91808 0.42188 1.62551

44
sec-bu up-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -697076.7888384
C 3.22565 -1.26789 -1.26852
C 2.21052 -0.41338 -0.80927
C 0.99167 -0.93400 -0.34337
C 0.74665 -2.31363 -0.44127
C 1.74578 -3.18976 -0.89409
C 2.98416 -2.65206 -1.28391
C -0.03403 -0.03240 0.29102
C -1.39162 -0.58447 -0.05679
C 0.08804 1.32597 -0.34571
C 1.33471 1.78819 -0.80234
C 1.48396 3.10057 -1.27865
C 0.34964 3.92720 -1.33901
C -0.92544 3.45392 -0.98725
C -1.04751 2.13741 -0.51420
C -2.48670 0.27553 -0.24141
C -3.78008 -0.24038 -0.42241
C -3.95080 -1.63483 -0.44834
C -2.86004 -2.51410 -0.34022
C -1.57720 -1.97271 -0.16178
O -0.49266 -2.82912 -0.10964
O -2.31187 1.64573 -0.25279
O 2.43296 0.94999 -0.82569
C 0.15397 0.00110 1.87287
H 4.17731 -0.84023 -1.61285
H 1.53606 -4.26680 -0.94995
H 3.77471 -3.32994 -1.63945
H 2.47255 3.44442 -1.61276
H 0.45611 4.95814 -1.70879
H -1.82547 4.07506 -1.09344
H -4.62453 0.45089 -0.54954
H -4.96098 -2.04838 -0.58772
H -2.98292 -3.60383 -0.40751
H 0.02902 -1.06247 2.18341
C -0.92895 0.83325 2.56942
H -0.84184 1.90771 2.30493
H -1.94967 0.49352 2.30957
H -0.83306 0.75367 3.66957
C 1.56958 0.44517 2.28946
H 1.71752 1.50774 1.99564
H 2.31629 -0.14219 1.71744
C 1.87103 0.27582 3.78173
H 2.92995 0.52059 4.00022
H 1.24647 0.93296 4.41995
H 1.69706 -0.77072 4.11047

44
sec-bu up-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 227.1790000
C -0.57218 3.66427 -0.71687
C -0.78353 2.29786 -0.47402
C 0.28977 1.45231 -0.14867
C 1.60062 1.95548 -0.18637
C 1.83953 3.31781 -0.42700
C 0.74145 4.16087 -0.66780
C 0.03372 0.03295 0.28537
C 1.20189 -0.79610 -0.17916
C -1.17582 -0.45407 -0.46832
C -2.20684 0.43732 -0.80919
C -3.40138 -0.02935 -1.37968
C -3.53255 -1.40478 -1.63503
C -2.48577 -2.30504 -1.37489
C -1.30068 -1.81126 -0.80690
C 1.02101 -2.14523 -0.52451
C 2.12156 -2.96732 -0.81380
C 3.40755 -2.40204 -0.78926
C 3.60705 -1.03645 -0.52538
C 2.48969 -0.23732 -0.23738
O 2.68046 1.11150 -0.00519
O -0.24976 -2.68393 -0.59606
O -2.06620 1.79286 -0.58059
C -0.15989 -0.00077 1.89619
H -1.42868 4.30944 -0.95645
H 2.87276 3.69133 -0.43884
H 0.91782 5.23060 -0.85599
H -4.19973 0.68567 -1.62163
H -4.46615 -1.78123 -2.07949
H -2.56449 -3.37381 -1.61707
H 1.95537 -4.02346 -1.06700
H 4.27719 -3.03769 -1.01410
H 4.60616 -0.57998 -0.54871
H -0.04776 1.06046 2.21071
C 0.93301 -0.80591 2.60932
H 0.88603 -1.88275 2.34704
H 1.94885 -0.44488 2.36051
H 0.81915 -0.72035 3.70786
C -1.57425 -0.44312 2.32229
H -1.74024 -1.49916 2.01591
C -1.86043 -0.28494 3.81877
H -1.66462 0.75446 4.15826
H -2.92207 -0.51302 4.04197
H -1.24341 -0.96074 4.44453
H -2.32332 0.15077 1.76081

61
sym-Diamantan-emotor.pbed3-svp.minimum3.log
Energy: -867882.5055660
C 0.98630 -0.80895 1.11992
C 0.36194 0.00238 -0.00175
C 0.96343 1.38949 0.13906
C 0.97025 -0.55902 -1.27487
C 1.26256 0.27834 -2.36786
C 1.69413 -0.24482 -3.59574
C 1.88179 -1.63143 -3.71067
C 1.70399 -2.48114 -2.60727
C 1.27642 -1.92696 -1.39121
C 1.24692 2.17628 -0.99200
C 1.66650 3.50963 -0.87041
C 1.86011 4.04179 0.41424
C 1.69597 3.24762 1.56033
C 1.27171 1.91956 1.40609
C 1.28564 -0.22085 2.36219
C 1.72874 -0.98984 3.44899
C 1.92943 -2.36701 3.26406
C 1.74880 -2.96355 2.00608
C 1.30130 -2.16898 0.94034
O 1.12438 1.64670 -2.25962
O 1.16979 -2.76166 -0.29841
O 1.15667 1.14090 2.53912
C -1.30102 -0.01000 0.00756
C -1.90318 0.24077 -1.44037

C -1.89632 1.11511 0.95748
C -1.87980 -1.39931 0.51430
C -3.42085 0.83079 1.17379
C -3.40962 -1.45317 0.18424
C -3.43230 0.54645 -1.29824
C -3.95679 -0.02938 0.02278
C -1.77094 -0.87457 -2.50407
C -1.73697 -1.76107 2.01151
C -1.77860 2.59419 0.51989
H 1.88346 0.44073 -4.43302
H 2.21210 -2.05459 -4.67104
H 1.90556 -3.55963 -2.66325
H 1.84948 4.09879 -1.77944
H 2.18426 5.08755 0.52291
H 1.89793 3.63140 2.56967
H 1.92425 -0.49583 4.41056
H 2.27248 -2.98159 4.10970
H 1.95543 -4.02808 1.83027
H -1.39797 1.14336 -1.84284
H -1.37583 1.01656 1.93286
H -1.36404 -2.19080 -0.06871
H -3.96852 1.79477 1.21002
H -3.61555 0.33269 2.14546
H -3.94143 -1.96989 1.00924
H -3.61512 -2.04676 -0.72988
H -3.97484 0.08816 -2.15034
H -3.64390 1.63378 -1.35112
H -5.06701 -0.03748 0.02908
H -2.32519 -1.78888 -2.21741
H -2.23125 -0.50933 -3.44501
H -0.74482 -1.17921 -2.75180
H -2.30490 -1.06782 2.66143
H -2.17566 -2.76826 2.16597
H -0.70885 -1.80137 2.39656
H -2.35084 2.80069 -0.40498
H -2.22680 3.22511 1.31471
H -0.75644 2.96433 0.36133

61
sym-Diamantan-emotor.pbed3-svp.ts.log
Energy: 327.2630000
C 1.00740 -0.64904 1.19951
C 0.34842 -0.00255 -0.00840
C 0.97207 1.37833 -0.11399
C 0.88085 -0.77314 -1.20657
C 1.12799 -0.12801 -2.43294
C 1.49865 -0.84527 -3.58042
C 1.69910 -2.23071 -3.47547
C 1.58061 -2.88557 -2.24029
C 1.19144 -2.14207 -1.11639
C 1.24841 1.95959 -1.36468
C 1.72922 3.27244 -1.47699
C 1.97235 4.00454 -0.30477
C 1.80695 3.41924 0.96045
C 1.34493 2.09642 1.03745
C 1.41269 0.11847 2.30651
C 1.92090 -0.47580 3.47062
C 2.07103 -1.87048 3.50592
C 1.78148 -2.65658 2.38017
C 1.28664 -2.02841 1.22692
O 1.04073 1.24596 -2.52807
O 1.11172 -2.79854 0.09538
O 1.30278 1.49615 2.27976
C -1.33578 0.02743 0.07086
C -1.97609 -0.71119 -1.17166
C -1.91172 1.50105 0.09383
C -1.88127 -0.68747 1.36728
C -3.42994 1.43182 0.48232
C -3.40514 -0.97200 1.16760
C -3.48841 -0.33024 -1.24468
C -3.98528 0.03715 0.16146
C -1.80910 -2.25629 -1.21483
C -1.68969 0.05258 2.71131
C -1.72500 2.33486 -1.20481
H 1.65491 -0.30246 -4.52277
H 1.99574 -2.80385 -4.36660
H 1.78855 -3.95809 -2.12514
H 1.90692 3.69280 -2.47622
H 2.34009 5.03892 -0.37827
H 2.06140 3.95175 1.88717
H 2.19741 0.16347 4.32016
H 2.46328 -2.35028 4.41503
H 1.96042 -3.74045 2.36327
H -1.48828 -0.30441 -2.07718
H -1.38430 2.03319 0.90886
H -1.35582 -1.65836 1.45172
H -3.98745 2.20044 -0.09042
H -3.58808 1.67533 1.55208
H -3.92420 -0.88802 2.14474
H -3.58326 -2.00742 0.81319
H -4.06284 -1.18310 -1.66052
H -3.65491 0.52204 -1.93528
H -5.09457 0.03830 0.20207
H -2.78982 -2.76629 -1.14305
H -1.34716 -2.58201 -2.16580
H -1.18816 -2.66814 -0.39990
H -2.50486 0.77677 2.90005
H -1.71414 -0.67939 3.54354
H -0.74994 0.61764 2.79921
H -1.26453 1.77069 -2.03622
H -2.69904 2.70401 -1.58191
H -1.09137 3.22380 -1.03042

43
THF-emotor-pbe-d3-svp.minimum.log
Energy: -743438.4990937
C -3.56982 0.95813 -0.85143
C -2.39047 0.22696 -0.63784
C -1.20977 0.87690 -0.24484
C -1.17681 2.27883 -0.16947
C -2.34289 3.03233 -0.37713
C -3.53206 2.35434 -0.69591
C 0.00467 0.07720 0.14314
C 1.22406 0.87319 -0.23502
C 0.00639 -1.19240 -0.66260
C -1.20600 -1.78479 -1.05533
C -1.21709 -3.03342 -1.69708
C 0.01103 -3.65518 -1.97841
C 1.23758 -3.03859 -1.67882
C 1.22226 -1.78984 -1.03727
C 2.40719 0.21902 -0.61254
C 3.59027 0.94675 -0.81789
C 3.55391 2.34382 -0.66883
C 2.36359 3.02547 -0.36240
C 1.19391 2.27534 -0.16240
O 0.00884 2.93969 0.09580
O 2.42432 -1.15051 -0.79932
O -2.40935 -1.14158 -0.83402
C 0.00531 -0.16824 1.69218
C 1.15397 -1.01605 2.25961
C -1.21414 -0.91063 2.26780
O -0.80259 -1.43246 3.52979
C 0.61854 -1.33994 3.65662
H -4.48803 0.43109 -1.14493
H -2.30125 4.12758 -0.30114
H -4.45213 2.93562 -0.85838
H -2.17661 -3.48815 -1.97896
H 0.01266 -4.63509 -2.47899
H 2.19920 -3.49689 -1.94762
H 4.51018 0.41680 -1.10076
H 4.47642 2.92271 -0.82611
H 2.32380 4.12102 -0.28978
H 0.04989 0.84228 2.15726
H 2.12784 -0.48950 2.27195
H 1.26920 -1.94623 1.66481
H -1.52915 -1.74388 1.59523
H -2.09134 -0.24386 2.41011
H 1.01185 -2.29718 4.06282
H 0.88599 -0.53254 4.38164

43
THF-emotor-pbe-d3-svp.ts.log
Energy: 217.2250000
C -1.04894 3.71714 -0.23431
C -1.10127 2.31530 -0.18005
C 0.07897 1.55946 -0.09693
C 1.32526 2.20211 -0.16637
C 1.40411 3.60266 -0.22109
C 0.20944 4.34289 -0.23487
C 0.00879 0.07459 0.14047
C 1.19885 -0.55025 -0.53569
C -1.22772 -0.43765 -0.54925
C -2.37498 0.36915 -0.62557
C -3.58005 -0.14718 -1.12739
C -3.60257 -1.47463 -1.58738
C -2.44663 -2.27367 -1.59573
C -1.25446 -1.73459 -1.08733
C 1.11077 -1.84502 -1.07256
C 2.25387 -2.49429 -1.56566
C 3.47880 -1.80626 -1.54555
C 3.57440 -0.48095 -1.08792
C 2.41703 0.14585 -0.59998
O 2.49419 1.46376 -0.19113
O -0.10454 -2.50016 -1.13166
O -2.33339 1.68941 -0.21814
C -0.01302 -0.20059 1.70764
C 1.10191 -1.08511 2.29041
C -1.24918 -0.91923 2.27639
O -0.87877 -1.33278 3.58610
C 0.54967 -1.38852 3.68846
H -1.98363 4.29215 -0.28778
H 2.38861 4.08844 -0.26482
H 0.26087 5.44128 -0.27636
H -4.47026 0.49564 -1.16463
H -4.54280 -1.88918 -1.98095
H -2.45006 -3.29626 -1.99736
H 2.16628 -3.51311 -1.96741
H 4.38067 -2.30684 -1.92878
H 4.52062 0.07672 -1.11639
H 0.04818 0.79327 2.20081
H 2.09329 -0.59221 2.30874
H 1.20296 -2.01580 1.69453
H -1.52365 -1.79683 1.64148
H -2.14388 -0.26500 2.34389
H 0.86121 -2.38942 4.06181
H 0.89357 -0.63211 4.43323

61
unsym-Diamantan-emotor-pbed3-svp.minimum.log
Energy: -867878.7255396
C 1.48531 -0.54247 -0.60564
C 0.28202 0.17793 -0.01242
C 0.78017 0.82431 1.27254
C 0.02535 1.33233 -0.96900
C -0.37176 2.59857 -0.50262
C -0.71251 3.63010 -1.38976
C -0.63611 3.38924 -2.77014
C -0.16658 2.16311 -3.26796
C 0.19248 1.16029 -2.35475
C 0.28954 2.07857 1.69342
C 0.61325 2.61628 2.94839
C 1.52549 1.92765 3.76215
C 2.16791 0.77038 3.29885
C 1.82094 0.26114 2.03702
C 2.54109 -1.02199 0.19166
C 3.60044 -1.76211 -0.35746
C 3.64391 -1.95887 -1.74479
C 2.68216 -1.37560 -2.58473
C 1.63499 -0.64648 -2.00359
O -0.48229 2.84872 0.84882
O 0.74703 -0.00595 -2.84475
O 2.58376 -0.77590 1.54666
C -1.07544 -0.74344 0.23193
C -2.25214 0.22640 0.72169
C -0.90933 -1.81572 1.38911

C -1.63974 -1.45330 -1.05488
C -2.17606 -2.72629 1.41126
C -3.10783 -1.92693 -0.74267
C -3.37607 -0.60784 1.39853
C -3.36252 -2.00803 0.77554
C -2.92877 1.12970 -0.35227
C -0.86542 -2.64428 -1.65399
H -1.04198 4.59654 -0.98435
H -0.91500 4.18706 -3.47463
H -0.04395 1.97798 -4.34391
H 0.17636 3.57984 3.24461
H 1.78667 2.33495 4.75028
H 2.96136 0.27331 3.87373
H 4.38134 -2.14900 0.31152
H 4.46928 -2.53834 -2.18464
H 2.73618 -1.45355 -3.67915
C 0.30769 -2.75809 1.45370
H -3.92370 0.73532 -0.63412
H -3.09392 2.14477 0.05762
H -2.36501 1.25133 -1.29092
H -0.95345 -3.55304 -1.02819
H -1.30641 -2.89359 -2.64108
H 0.20854 -2.45636 -1.81563
H 1.20869 -2.29468 1.87822
H 0.57206 -3.19611 0.47461
H 0.05335 -3.60306 2.12732
H -1.81497 0.87988 1.49965
H -0.89859 -1.22683 2.33264
H -1.69141 -0.67960 -1.84704
H -2.39650 -3.00740 2.46309
H -1.96713 -3.67572 0.87322
H -3.26161 -2.93260 -1.18630
H -3.85480 -1.26624 -1.22656
H -4.34996 -0.09661 1.25818
H -3.22754 -0.69093 2.49573
H -4.31078 -2.54956 0.97557

61
unsym-Diamantan-emotor-pbed3-svp.ts.log
Energy: 326.9350000
C -1.00649 -0.09036 1.33865
C -0.32796 0.08753 -0.00914
C -1.17224 -0.69257 -1.00115
C -0.57682 1.54291 -0.38353
C -0.71060 1.91693 -1.73315
C -0.83391 3.26060 -2.11498
C -0.88344 4.24370 -1.11282
C -0.84099 3.89642 0.24597
C -0.69581 2.54525 0.59325
C -1.26558 -0.27018 -2.33932
C -1.93872 -1.03301 -3.30512
C -2.60074 -2.20276 -2.89747
C -2.62536 -2.58828 -1.54817
C -1.91381 -1.82204 -0.61345
C -1.70883 -1.26816 1.65996
C -2.22306 -1.49360 2.94570
C -2.08771 -0.48655 3.91364
C -1.52487 0.75584 3.58525
C -1.03320 0.95200 2.28514
O -0.72681 0.94567 -2.71698
O -0.62857 2.22413 1.93519
O -1.92642 -2.23606 0.70224
C 1.30688 -0.32393 -0.04312
C 2.13075 0.91622 -0.61908
C 1.66153 -1.52838 -1.02054
C 1.91308 -0.62626 1.37702
C 3.15548 -1.92379 -0.78777
C 3.47826 -0.56333 1.26622
C 3.56334 0.46583 -1.02917
C 3.93906 -0.75814 -0.19076
C 2.24614 2.15151 0.31687
C 1.51535 -1.94609 2.06440
H -0.91341 3.51023 -3.18189
H -0.98902 5.30115 -1.39791
H -0.91025 4.64899 1.04322
H -1.96686 -0.67894 -4.34480
H -3.14168 -2.80518 -3.64250
H -3.17154 -3.47753 -1.20518
H -2.73550 -2.44221 3.15653
H -2.47949 -0.65328 4.92816
H -1.49559 1.59066 4.29893
C 0.83831 -2.83727 -1.04900
H 3.28403 2.27820 0.68165
H 1.97888 3.08066 -0.22172
H 1.61224 2.10533 1.21825
H 1.95438 -2.82946 1.56236
H 1.90280 -1.94083 3.10397
H 0.42575 -2.10402 2.12845
H 0.05531 -2.83286 -1.82532
H 0.35935 -3.08216 -0.08430
H 1.51386 -3.68260 -1.29371
H 1.61262 1.22717 -1.54509
H 1.58994 -1.09540 -2.04171
H 1.58486 0.18922 2.05248
H 3.59379 -2.24139 -1.75780
H 3.21487 -2.80717 -0.11747
H 3.91669 -1.36184 1.90014
H 3.86912 0.39404 1.66681
H 4.27162 1.30537 -0.87713
H 3.61804 0.20672 -2.10748
H 5.03134 -0.95311 -0.22674

Literaturverzeichnis

[1] J. G. Lauth, J. Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, 1. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg **2016**.

[2] T. Darmanin, F. Guittard, *Mater. Today* **2015**, *18*, 273 – 285.

[3] A. B. H. Lodish, S. L. Zipursky, P. Matsudait, D. Baltimore, J. E. Darnell, *Molekulare Zellbiologie*, Spektrum Verlag, Heidelberg **2001**.

[4] `http://remf.dartmouth.edu/images/mammalianLungSEM/source/13.html`, Abgerufen: 08.06.2009.

[5] `https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bronchiolar_epithelium_4_-_SEM.jpg`, Abgerufen: 17.01.2021.

[6] W. Bigelow, D. Pickett, W. Zisman, *J. Colloid Sci.* **1946**, *1*, 513 – 538.

[7] K. Midtdal, B. P. Jelle, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *109*, 126 – 141.

[8] I. P. Parkin, R. G. Palgrave, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1689 – 1695.

[9] U. Mehmood, F. A. Al-Sulaiman, B. S. Yilbas, B. Salhi, S. H. A. Ahmed, M. K. Hossain, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *157*, 604 – 623.

[10] M. Ma, R. M. Hill, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2006**, *11*, 193 – 202.

[11] `https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1918/haber/lecture/`, Abgerufen: 17.01.2021.

[12] `https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1931/bosch/lecture/`, Abgerufen: 17.01.2021.

[13] `https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2007/ertl/lecture/`, Abgerufen: 17.02.2021.

[14] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today* **2003**, *77*, 419 – 449.

[15] R. A. Haefer, *Oberflächenmodifikation - ein Überblick*, 1. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **1991**, 1 – 16.

[16] C. E. Chidsey, D. N. Loiacono, T. Sleator, S. Nakahara, *Surf. Sci.* **1988**, *200*, 45 – 66.

[17] M. Ritter, M. Stindtmann, M. Farle, K. Baberschke, *Surf. Sci.* **1996**, *348*, 243 – 252.

[18] G. Bracco, B. Holst, *Surface Science Techniques*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **2013**.

[19] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine, *MRS Bulletin* **2007**, *32*, 242 – 247.

[20] K. Ellmer, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 809 – 817.

[21] A. Klein, C. Körber, A. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, S. P. Harvey, D. E. Proffit, T. O. Mason, *Materials* **2010**, *3*, 4892 – 4914.

[22] A. E. Delahoy, S. Guo, In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Ltd **2011**, 716 – 796.

[23] E. W. N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York **2007**.

[24] R. W. Linton, M. L. Miller, G. E. Maciel, B. L. Hawkins, *Surf. Interface Anal.* **1985**, *7*, 196 – 203.

[25] P. A. Lieberzeit, W. Greibl, H. Stathopulos, F. L. Dickert, G. Fischerauer, W.-E. Bulst, *Sens. Actuators, B* **2006**, *113*, 677 – 683.

[26] T. Jasper-Tönnies, M. Gruber, S. Ulrich, R. Herges, R. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7008 – 7017.

[27] N. Hauptmann, K. Scheil, T. G. Gopakumar, F. L. Otte, C. Schütt, R. Herges, R. Berndt, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8814 – 8817.

[28] V. E. Henrich, P. Cox, *the Surface Science of Metal Oxides*, 1. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge **1996**.

[29] S. Ulrich, U. Jung, T. Strunskus, C. Schütt, A. Bloedorn, S. Lemke, E. Ludwig, L. Kipp, F. Faupel, O. Magnussen, R. Herges, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17053 – 17062.

[30] T. R. Rusch, A. Schlimm, N. R. Krekiehn, B. M. Flöser, F. Röhricht, M. Hammerich, I. Lautenschläger, T. Strunskus, R. Herges, F. Tuczek, O. M. Magnussen, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 13720 – 13730.

[31] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151 – 257.

[32] J. ter Maat, R. Regeling, M. Yang, M. N. Mullings, S. F. Bent, H. Zuilhof, *Langmuir* **2009**, *25*, 11592 – 11597.

[33] N. R. Krekiehn, M. Müller, U. Jung, S. Ulrich, R. Herges, O. M. Magnussen, *Langmuir* **2015**, *31*, 8362 – 8370.

[34] T. J. Sørensen, C. B. Hildebrandt, J. Elm, J. W. Andreasen, A. O. Madsen, F. Westerlund, B. W. Laursen, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4797 – 4805.

[35] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **2012**.

[36] J. J. Gooding, S. Ciampi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2704.

[37] C. Vericat, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3258.

[38] S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6322 – 6356.

[39] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 110 – 1170.

[40] F. Huber, J. Berwanger, S. Polesya, S. Mankovsky, H. Ebert, F. J. Giessibl, *Science* **2019**, *366*, 235 – 238.

[41] J. Kubitschke, *Dissertation*, CAU zu Kiel **2010**.

[42] S. J. Stranick, A. N. Parikh, Y.-T. Tao, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7636–7646.

[43] K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, *Langmuir* **1997**, *13*, 1558–1566.

[44] B. Lüssem, L. Müller-Meskamp, S. Karthäuser, R. Waser, M. Homberger, U. Simon, *Langmuir* **2006**, *22*, 3021–3027.

[45] A. W. H. Lee, B. D. Gates, *Langmuir* **2016**, *32*, 7284 – 7293.

[46] A. W. H. Lee, B. D. Gates, *Langmuir* **2016**, *32*, 13030 – 13039.

[47] M. Dion, M. Rapp, N. Rorrer, D. H. Shin, S. M. Martin, W. A. Ducker, *Colloids Surf., A* **2010**, *362*, 65 – 70.

[48] F. Schreiber, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, R881 – R900.

[49] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533 – 1554.

[50] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92 – 98.

[51] P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, J. J. Benattar, *Langmuir* **1991**, *7*, 1647 – 1651.

[52] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282 – 6304.

[53] E. F. Vansant, P. V. D. Voort, K. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Bd. 93, 1. Aufl., Elsevier Science **1995**.

[54] A. Grumezescu, *Surface Chemistry of Nanobiomaterials : Applications of Nanobiomaterials*, Bd. 3, 1. Aufl., Elsevier Science and Technology Books, Norwich **2016**.

[55] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.

[56] G. Füchsel, T. Klamroth, J. Dokić, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16337 – 16345.

[57] F. Hamelmann, U. Heinzmann, U. Siemeling, F. Bretthauer, J. Vor der Brüggen, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *222*, 1 – 5.

[58] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915 – 1925.

[59] B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789 – 1816.

[60] K. Ichimura, S.-K. Oh, M. Nakagawa, *Science* **2000**, *288*, 1624 – 1626.

[61] S.-K. Oh, M. Nakagawa, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2262 – 2269.

[62] W. Jiang, G. Wang, Y. He, X. Wang, Y. An, Y. Song, L. Jiang, *Chem. Commun.* **2005**, 3550 – 3552.

[63] J. Vicario, M. Walko, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5127 – 5135.

[64] E. Kay, D. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72 – 191.

[65] W. R. Browne, B. L. Feringa, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 25 – 35.

[66] C. Wöll, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8556 – 8558.

[67] L. Grill, K.-H. Rieder, F. Moresco, G. Rapenne, S. Stojkovic, X. Bouju, C. Joachim, *Nature Nanotech* **2007**, *2*, 95 – 98.

[68] T. Kudernac, N. Ruangsupapichat, M. Parschau, B. Maciá, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K.-H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature* **2011**, *479*, 208 – 211.

[69] L. Sosa-Vargas, E. Kim, A.-J. Attias, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 570 – 583.

[70] J. Berná, D. A. Leigh, M. Lubomska, S. M. Mendoza, E. M. Pérez, P. Rudolf, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 704 – 710.

[71] P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **1996**, *19*, 2723 – 2752.

[72] K.-Y. Chen, O. Ivashenko, G. T. Carroll, J. Robertus, J. C. M. Kistemaker, G. London, W. R. Browne, P. Rudolf, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3219 – 3224.

[73] F. Ishiwari, G. Nascimbeni, E. Sauter, H. Tago, Y. Shoji, S. Fujii, M. Kiguchi, T. Tada, M. Zharnikov, E. Zojer, T. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5995 – 6005.

[74] E. Galoppini, W. Guo, W. Zhang, P. G. Hoertz, P. Qu, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7801 – 7811.

[75] S. Thyagarajan, A. Liu, O. A. Famoyin, M. Lamberto, E. Galoppini, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7550 – 7559.

[76] Q. Li, A. V. Rukavishnikov, P. A. Petukhov, T. O. Zaikova, C. Jin, J. F. W. Keana, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4862 – 4869.

[77] T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobara, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1362 – 1369.

[78] S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa, M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2511 – 2515.

[79] S. Zarwell, K. Rück-Braun, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4020 – 4025.

[80] L. Wei, K. Padmaja, W. J. Youngblood, A. B. Lysenko, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1461 – 1469.

[81] D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 532 – 533.

[82] Y. Shirai, L. Cheng, B. Chen, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13479 – 13489.

[83] H. Jian, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5091 – 5103.

[84] T. Weidner, N. Ballav, U. Siemeling, D. Troegel, T. Walter, R. Tacke, D. G. Castner, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19609 – 19617.

[85] D. Takamatsu, Y. Yamakoshi, K. Fukui, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1968 – 1970.

[86] S. Wagner, F. Leyssner, C. Kördel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Rück-Braun, M. Wolf, P. Tegeder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6242.

[87] T. Kitagawa, H. Matsubara, K. Komatsu, K. Hirai, T. Okazaki, T. Hase, *Langmuir* **2013**, *29*, 4275 – 4282.

[88] C. M. Yam, C. Cai, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 441 – 445.

[89] S. Lemke, S. Ulrich, F. Claußen, A. Bloedorn, U. Jung, R. Herges, O. M. Magnussen, *Surf. Sci.* **2015**, *632*, 71 – 76.

[90] F. L. Otte, S. Lemke, C. Schütt, N. R. Krekiehn, U. Jung, O. M. Magnussen, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11248 – 11251.

[91] T. Jasper-Toennies, M. Gruber, S. Johannsen, T. Frederiksen, A. Garcia-Lekue, T. Jäkel, F. Roehricht, R. Herges, R. Berndt, *ACS Nano* **2020**, *14*, 3907 – 3916.

[92] R. Löw, T. Rusch, F. Röhricht, O. Magnussen, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1485 – 1490.

[93] M. Hammerich, T. Rusch, N. R. Krekiehn, A. Bloedorn, O. M. Magnussen, R. Herges, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 1870 – 1874.

[94] T. Jasper-Tönnies, I. Poltavsky, S. Ulrich, T. Moje, A. Tkatchenko, R. Herges, R. Berndt, *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 244705.

[95] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 038301.

[96] A. Schlimm, R. Löw, T. Rusch, F. Röhricht, T. Strunskus, T. Tellkamp, F. Sönnichsen, U. Manthe, O. Magnussen, F. Tuczek, R. Herges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6574 – 6578.

[97] T. R. Rusch, A. Schlimm, N. R. Krekiehn, T. Tellkamp, S. Budzák, D. Jacquemin, F. Tuczek, R. Herges, O. M. Magnussen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *n/a*, 1433 – 7851.

[98] J. Kubitschke, C. Näther, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 5041 – 5055.

[99] J. C. Martin, R. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2252 – 2256.

[100] T. Tellkamp, *Dissertation*, CAU zu Kiel **2014**.

[101] M. Hammerich, *Dissertation*, CAU zu Kiel **2016**.

[102] R. Löw, *Dissertation*, CAU zu Kiel **2019**.

[103] B. Laursen, F. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3432 – 3434.

[104] F. Schüth, *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 92 – 103.

[105] A. Slabone, *Aktuelle Arbeiten*, RWTH Aachen University **2020**.

[106] Z. Liu, H. Yan, K. Wang, T. Kuang, J. Zhang, L. Gui, X. An, W. Chang, *Nature* **2004**, *428*, 287 – 292.

[107] W. M. Singh, T. Baine, S. Kudo, S. Tian, X. A. N. Ma, H. Zhou, N. J. DeYonker, T. C. Pham, J. C. Bollinger, D. L. Baker, B. Yan, C. E. Webster, X. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5941 – 5944.

[108] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253 – 278.

[109] B. B. Beyene, C.-H. Hung, *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2*, 2036 – 2043.

[110] K. Han, M. Wang, S. Zhang, S. Wu, Y. Yang, L. Sun, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7008 – 7011.

[111] R. S. Khnayzer, V. S. Thoi, M. Nippe, A. E. King, J. W. Jurss, K. A. E. Roz, J. R. Long, C. J. Chang, F. N. Castellano, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1477 – 1488.

[112] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391 – 1396.

[113] S. H. H. Zaidi, R. S. Loewe, B. A. Clark, M. J. Jacob, J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 304 – 314.

[114] T. Jäkel, *Masterarbeit*, CAU zu Kiel **2016**.

[115] W. Zhu, M. Sintic, Z. Ou, P. J. Sintic, J. A. McDonald, P. R. Brotherhood, M. J. Crossley, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1027 – 1038.

[116] S. Ulrich, *Dissertation*, CAU zu Kiel **2017**.

[117] M. Lofthagen, R. VernonClark, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 61 – 69.

[118] F. Röhricht, *Aktuelle Arbeiten*, CAU zu Kiel **2020**.

[119] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865 – 3868.

[120] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396 – 1396.

[121] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

[122] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571 – 2577.

[123] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829 – 5835.

[124] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision D.01 **2009**, Gaussian Inc. Wallingford CT.

[125] T. Jasper-Tönnies, *Aktuelle Arbeiten*, CAU zu Kiel **2020**.

[126] L. Gao, Q. Liu, Y. Y. Zhang, N. Jiang, H. G. Zhang, Z. H. Cheng, W. F. Qiu, S. X. Du, Y. Q. Liu, W. A. Hofer, H.-J. Gao, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*.

[127] C. Ni, J.-Z. Wang, *Surf. Rev. Lett.* **2018**, *25*, 1841004.

[128] H. L. Tierney, C. J. Murphy, A. D. Jewell, A. E. Baber, E. V. Iski, H. Y. Khodaverdian, A. F. McGuire, N. Klebanov, E. C. H. Sykes, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 625 – 629.

[129] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297 – 3305.

[130] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057 – 1065.

[131] J. Ullmann, M. Hanack, *Synthesis* **1989**, *1989*, 685 – 687.

[132] X. Chen, K. Ding, L. Jun, *Dyes Pigm.* **2015**, *123*, 404 – 412.

[133] L. Leben, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2014**.

[134] T. Moje, *Masterarbeit*, CAU zu Kiel **2017**.

[135] M. Wada, M. Kanzaki, H. Ogura, S. Hayase, T. Erabi, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 127 – 133.

[136] Y. Kitamoto, T. Suzuki, Y. Miyata, H. Kita, K. Funaki, S. Oi, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7098 – 7101.

[137] T. Paschelke, *Bachelorarbeit*, CAU zu Kiel **2017**.

[138] Y. Kitamoto, F. Kobayashi, T. Suzuki, Y. Miyata, H. Kita, K. Funaki, S. Oi, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 2118 – 2127.

[139] T. J. Sørensen, C. B. Hildebrandt, M. Glyvradal, B. W. Laursen, *Dyes Pigm.* **2013**, *98*, 297 – 303.

[140] J. Möller, *Bachelorarbeit*, CAU zu Kiel **2018**.

[141] A. W. H. Lee, B. D. Gates, *Langmuir* **2017**, *33*, 8707 – 8715.

[142] A. W. H. Lee, D. Kim, B. D. Gates, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *436*, 907 – 911.

[143] N. R. Krekiehn, *Aktuelle Arbeiten*, CAU zu Kiel **2020**.

[144] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 442–443.

[145] J. G. Berryman, *Phys. Rev. A* **1983**, *27*, 1053 – 1061.

[146] H. Noguchi, T. Hirose, S. Yokoyama, K. Matsuda, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7377 – 7383.

[147] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis, Fourth Edition*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, Ltd **2006**.

[148] Z. Wei, X. Wang, A. Borges, M. Santella, T. Li, J. K. Sørensen, M. Vanin, W. Hu, Y. Liu, J. Ulstrup, G. C. Solomon, Q. Chi, T. Bjørnholm, K. Nørgaard, B. W. Laursen, *Langmuir* **2014**, *30*, 14868 – 14876.

[149] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176 – 2179.

[150] C. Näther, *Aktuelle Arbeiten*, CAU zu Kiel **2019**.

[151] B. W. Laursen, F. C. Krebs, *Chem. Eur. J.* **2001**, *8*, 1773 – 1783.

[152] T. K. Prasad, G. Poneti, L. Sorace, M. J. Rodriguez-Douton, A.-L. Barra, P. Neugebauer, L. Costantino, R. Sessoli, A. Cornia, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8368.

[153] A. Shivalingam, M. A. Izquierdo, A. L. Marois, A. Vysniauskas, K. Suhling, M. K. Kuimova, R. Vilar, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1 – 10.

[154] M. Fathalla, J. Jayawickramarajah, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *35*, 6095 – 6099.