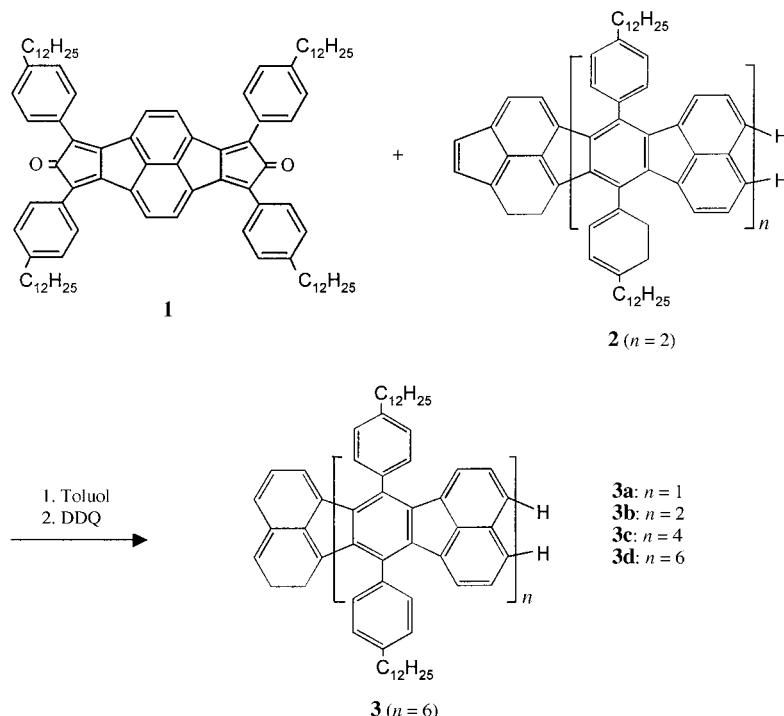


# In-situ-EPR-UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchungen zur Strukturabhängigkeit der redoxinduzierten Dimerisierung: Fluoranthenopyracylen-Oligomere\*\*

Lothar Dunsch,\* Peter Raptis, Niels Schulte und  
A. Dieter Schlüter

Die reversible Dimerisierung von elektrochemisch erzeugten organischen Radikalionen wurde als grundlegendes Modell für die Ladungsträgerinjektion in leitfähige Oligomere und Polymere herangezogen.<sup>[1-4]</sup> Unser Hauptinteresse gilt hier der Triebkraft für die Dimerisierung solcher konjugierter Strukturen. Es wurden zwar ausführliche elektrochemische und spektroskopische Studien durchgeführt,<sup>[5-11]</sup> in-situ-spektroelektrochemische Ansätze, die direkte Informationen über die strukturelle Situation bei der Dimerisierung liefern sollten, wurden jedoch kaum angewendet. Zudem wurde der In-situ-Nachweis von  $\sigma$ -Dimeren mit spektroskopischen Methoden bisher nicht geliefert. Außerdem muss auf eine Vielfalt von Strukturen zurückgegriffen werden, um allgemeine Schlussfolgerungen für Dimerisierungen in Oligomeren zu ziehen zu können. Bisher wurden für solche Untersuchungen monodisperse organische Verbindungen mit niedrigerer Molarmasse wie Naphthalendiimide,<sup>[5]</sup> Thianthren,<sup>[6]</sup> Bipyrrrole,<sup>[7]</sup> Bithiophene<sup>[8]</sup> und größere Oligomere wie Oligothiophene,<sup>[9]</sup> Oligophenylen<sup>[10]</sup> und Oligopyrrole<sup>[11]</sup> genutzt.

Als spektroelektrochemische Methode wurde die EPR-UV/Vis/NIR-Voltammetrie-Technik für Untersuchungen (auch bei unterschiedlichen Temperaturen) der Reaktionsprodukte an Elektrodenoberflächen angewendet.<sup>[12]</sup> Es wurde nachgewiesen, dass ein Oligopyrrollderivat nach dem Ladungstransfer als  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Dimer vorliegen kann.<sup>[7]</sup> Wir beschreiben hier, wie solche Dimerisierungen von der Kettenlänge des Oligomers abhängen und wie geladene Zustände in konjugierten  $\pi$ -Systemen stabilisiert werden.



Schema 1. Synthese und Struktur der Fluoranthenenopyracylene **3a–d**.

[\*] Priv.-Doz. Dr. L. Dunsch, Dr. P. Ranta [†]

HIV-DOZ. DI.  
IEW Dresden

IfW Dresden  
Abteilung Elektrochemie und leitfähige Polymere  
Helmholtzstraße 20, 01069 Dresden (Deutschland)  
Fax: (+49) 351-4659-745

E-mail: l.dunsch@ifw-dresden.de  
Dr. N. Schulte, Prof. Dr. A. D. Schlüter  
Institut für Chemie  
Freie Universität Berlin  
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)

### [+] Ständige Anschrift:

Slovenská univerzita v Bratislavе  
Fakulta strojního inžinieringu  
Slovenského 9, 812 37 Bratislava (Slowakei)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. P.R. dankt der Humboldt-Stiftung für ein Stipendium und der Slovak Grant Agency für finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt Dr. M. Breza (SUT Bratislava) für quantenchemische Rechnungen.

Während bislang die Hypothese der redoxinduzierten Dimerisierung meist anhand von Studien mit einsträngigen Oligomerketten gestützt wurde, verwendeten wir kürzlich hergestellte ungesättigte Fluoranthen-Derivate mit Leitermorphologie. Solche zweidimensional  $\pi$ -konjugierten Moleküle können ihre geladenen Zustände viel besser stabilisieren als einsträngige Oligomere und sind daher geeignete Modelle für die Untersuchung der Kettenlängenabhängigkeit von Oligomer-Dimerisierungen infolge eines Elektronentransfers. Zudem tragen diese Strukturen löslichkeitsfördernde Seitenketten, sodass Untersuchungen an einzelnen gelösten Molekülen ohne störende Ordnungsphänomene möglich sind.

Die Oligomere **3a–d** ( $n=1, 2, 4$  bzw.  $6$ ) wurden entweder nach Literaturvorschriften (**3a**)<sup>[13]</sup> oder nach der in Schema 1 gezeigten Reaktionsfolge aus **1** und **2** synthetisiert. Im letzteren Fall sind die Hauptreaktionsschritte eine Diels-Alder-Reaktion des Bisdiens **1**<sup>[14]</sup> mit Dienophilen **2** ( $n=1, 2$ ),

The reaction scheme illustrates the synthesis of polyacenes **3a-d**. Monomer **1** (a tricyclic core with two phenyl groups and a carbonyl group) reacts with polymer **2** (*n* = 2) (a linear polyacene chain with two phenyl groups at the ends and a central carbonyl group) to form polyacene **3** (*n* = 6). The resulting polymer **3** has a repeating unit consisting of a linear polyacene chain with two phenyl groups at the ends and a central tricyclic core containing a carbonyl group and two phenyl groups.

anschließende cheletrope CO-Eliminierung und Dehydrierung des Primäraddukts mit Dicyandichlorbenzochinon (DCG).

(DDQ). Die optischen, elektrochemischen und magnetischen Eigenschaften der Oligofluoranthene **3** (Schema 1) wurden mithilfe von Cyclovoltammetrie und In-situ-EPR-UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie bestimmt. Die Folgeprodukte des Ladungstransfers in Lösung wurden ebenfalls spektroskopisch charakterisiert.

Die Verlängerung der  $\pi$ -Konjugationslänge in der Reihe **3a**→**3d** spiegelt sich in den bathochromen Verschiebungen der Absorptionsbanden wider (Abbildung 1a; **3a**:  $\lambda = 310, 429$  nm; **3b**:  $\lambda = 340, 496$  nm; **3c**:  $\lambda = 357, 546$  nm; **3d**:  $\lambda = 370, 565$  nm). Für die optische Bandlücke des entsprechenden leiterförmigen Polymers erhält man für  $n \rightarrow \infty$  den Wert  $E_g = 2.05$  eV, wenn bei der Extrapolation eine lineare Abhängig-

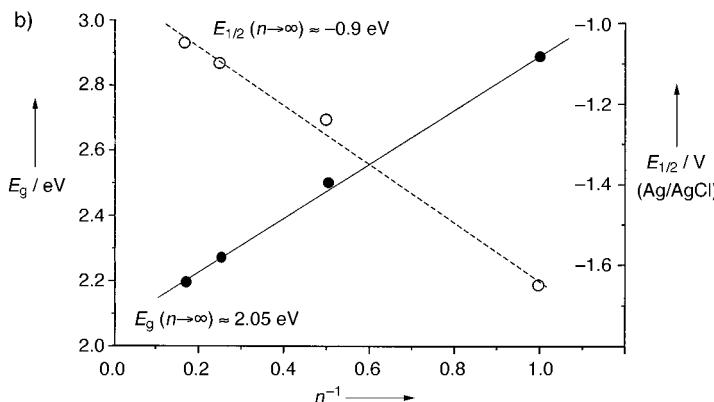
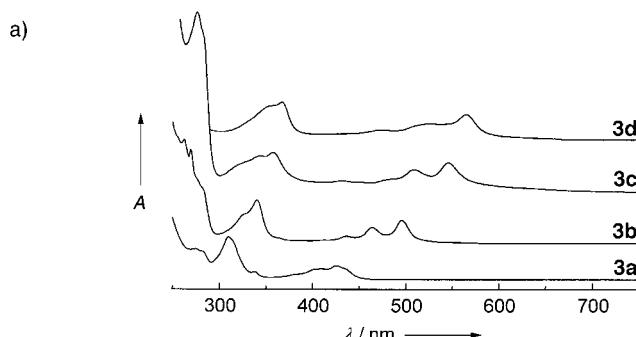


Abbildung 1. a) Absorptionsspektren von **3a–d** in *o*-Dichlorbenzol; b) Abhängigkeit der optischen Bandweite  $E_g$  (●) und des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$  (○) von  $n^{-1}$ , der reziproken Kettenlänge des Oligomers.

keit von  $E_g$  von  $n^{-1}$  angenommen wird (Abbildung 1b). (Wenngleich kürzlich erste Hinweise gefunden wurden, dass eine solche Linearität nicht uneingeschränkt gültig ist.)<sup>[15]</sup> Die elektrochemischen Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  des ersten Elektronentransfers in **3a–d** (Abbildung 1b) korrelieren gut mit den reziproken Kettenlängen der Oligomere, und die lineare Extrapolation für  $n \rightarrow \infty$  liefert  $E_{1/2} = -0.9$  V (gegen Ag/AgCl).

**3a** ( $n=1$ ) wird in einem Einelektronenschritt bei  $E_{1/2} = -1.65$  V (gegen Ag/AgCl) reduziert (Abbildung 2a). Ein vollständig ausgebildeter anodischer Rückpeak im Cyclovoltammogramm weist auf eine sehr hohe Stabilität des gebildeten Radikalions hin. Aus den UV/Vis/NIR- und EPR-Spektren von **3a** und dessen Reduktionsprodukt (Abbildung 3a) – aufgenommen während des voltammetrischen Zyklus – geht klar hervor, dass die Einelektronenreduktion zu einem Radikal anion führt, das im sichtbaren (555 nm) und NIR-Spektralbereich (1390 nm) absorbiert. Die Hyperfeinaufspaltung im EPR-Spektrum (Einschub in Abbildung 3a) kann zur Strukturaufklärung herangezogen werden. Die Intensität des EPR-Signals korreliert gut mit der optischen Banden der SOMO → LUMO- und HOMO → SOMO-Übergänge. Das EPR-Spektrum liefert die Aufspaltungskonstanten  $8a_H = 0.28$  mT und  $4a_H = 0.05$  mT. Semiempirische AM1- (Geometrie) und Ab-initio-6-31G\*-Rechnungen (Spinverteilung) deuten darauf hin, dass der C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-Substituent in einem Winkel von 85° aus der Molekülebene herausgedreht ist und sich die Spindichte

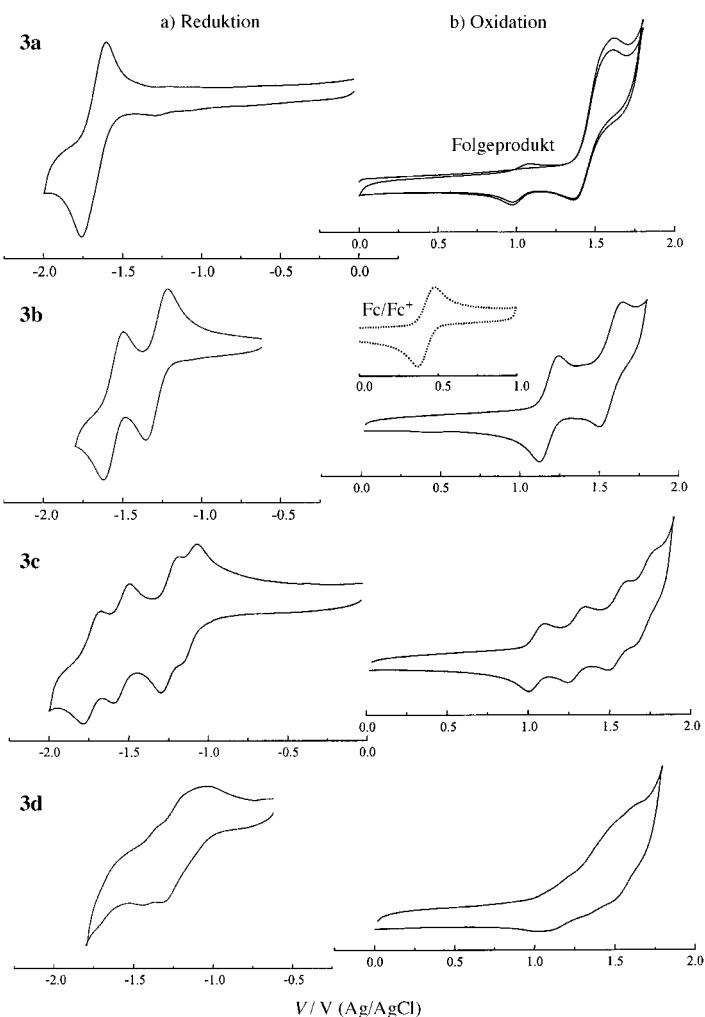


Abbildung 2. Cyclovoltammogramme von **3a–d** in 0.1M TBABF<sub>4</sub>/*o*-Dichlorbenzol.

zum größten Teil über den gesamten planaren Teil des Moleküls verteilt. Daher können die zwölf Aufspaltungen den Protonen an den beiden Naphthalineinheiten zugeordnet werden. Eine ähnliche SpindichteVerteilung wurde für das Radikal anion von 9,10-Diphenylanthracen beschrieben, bei dem die Aufspaltungskonstante mithilfe von ENDOR-Messungen und selektiver Deuterierung eindeutig zugeordnet werden konnte.<sup>[16]</sup>

Das Absorptionsspektrum des Radikal anions weist eine Bande bei  $\lambda = 685$  nm im Potentialbereich des ersten Elektronentransfers auf, deren Intensität während der Reduktion zunimmt (Abbildung 3a). Diese Bande kann einem σ-Dimer (**3a–3a**)<sup>2-</sup> zugeordnet werden, das in einer chemischen Folgereaktion aus dem Radikal anion **3a**<sup>-</sup> gebildet wird. Eine solche Dimerisierung wurde für Moleküle mit kurzem π-System bereits beschrieben.<sup>[7]</sup>

Die Oxidation von **3a** ist komplizierter als die Reduktion, da im Cyclovoltammogramm eine irreversible Reaktion des weniger stabilen Radikalkations beobachtet wird. Die Produkte der Folgereaktion wurden im zweiten voltammetrischen Zyklus gefunden (Abbildung 2b). (Die Oxidationsprodukte werden an anderer Stelle detailliert beschrieben.) Anhand der bisherigen photophysikalischen und elektroche-

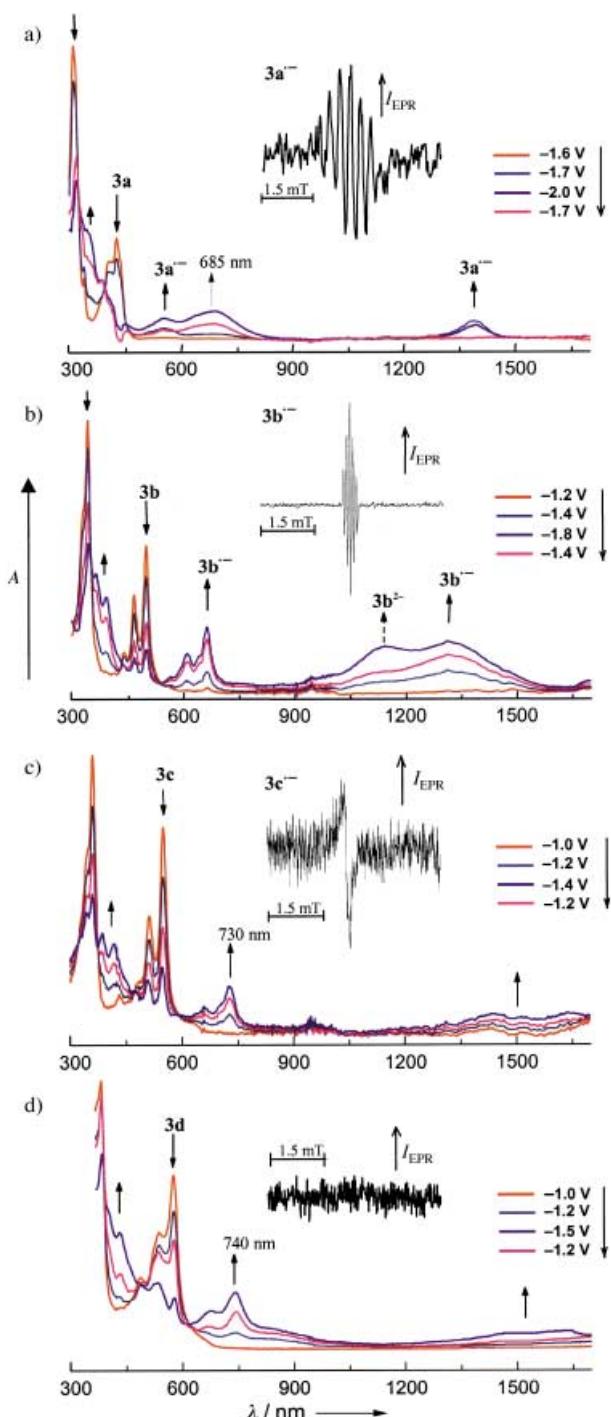


Abbildung 3. Vis/NIR- und EPR-spektroelektrochemische Messungen für die Oligomere **3a**–**3d** und deren Reduktionsprodukte. Die Spektren wurden simultan zu den voltammetrischen Zyklen aufgezeichnet (Potentiale entsprechend Abbildung 2a). a) **3a**; am ersten Reduktionspeak; b) **3b**; an den beiden ersten Reduktionspeaks; c) **3c**; an den beiden ersten Reduktionspeaks; d) **3d**; bei –0.6 bis –1.5 V.

mischen Untersuchungen an substituierten 7,12-Diphenylbenzo[*k*]fluoranthenen lassen sich diese Produkte als einfach oder zweifach gebundene σ-Dimere beschreiben, die sich bei der Oxidation unter Eliminierung von Protonen irreversibel bilden.<sup>[17]</sup>

Das Radikalion von **3b** (*n* = 2) ist wesentlich stabiler als das von **3a**; man beobachtet die kathodische Bildung eines

stabilen Dianions (Abbildung 2a). Das Cyclovoltammogramm weist zwei reversible Einelektronenstufen bei  $E_{1/2} = -1.24$  V und –1.5 V auf. Am ersten Reduktionspeak wurde EPR-spektroskopisch ein stabiles Radikal anion mit hoher Ausbeute nachgewiesen (Einschub in Abbildung 3b). Das gut aufgelöste Fünf-Linien-Spektrum mit einer sehr kleinen Aufspaltungskonstanten von  $4a_H = 0.06$  mT weist auf eine ähnliche Spindichteverteilung wie in **3a**<sup>•⁻</sup> hin. Die Spindichte ist auch hier vorzugsweise im planaren Teil des Moleküls lokalisiert, der in **3b** ausgedehnter ist als in **3a**. Die verdrehten  $C_6H_4C_{12}H_{25}$ -Substituenten sind ebenfalls nicht mit dem planaren Teil des Moleküls konjugiert. Die elektrochemische Reduktion solcher Strukturen mit der Indeno[1,2,3-*cd*]fluoranthen-Einheit unter Bildung stabiler Radikal anionen wurde bereits beschrieben.<sup>[18]</sup> Im UV/Vis/NIR-Spektrum ist die NIR-Absorptionsbande des Radikal anions **3b**<sup>•⁻</sup> (1310 nm) verglichen mit **3a**<sup>•⁻</sup> (1390 nm) zu kleineren Wellenlängen verschoben. Im sichtbaren Bereich absorbiert **3b**<sup>•⁻</sup> bei größeren Wellenlängen (660 nm) als **3a**<sup>•⁻</sup> (555 nm). Ein aus **3b**<sup>•⁻</sup> gebildetes Reaktionsprodukt wurde nicht gefunden. Bei Abkühlung auf 260 K veränderten sich Absorptions- und EPR-Spektrum nicht. Das Fehlen einer Folgereaktion stützt die Annahme, dass **3b** stabil ist und nicht dimerisiert. In der zweiten Reduktionsstufe tritt eine weitere Absorptionsbande bei 1145 nm auf, die dem Dianion **3b**<sup>2⁻</sup> zugeordnet wird.

Die weitere Ausdehnung des π-Systems in **3c** (*n* = 4) führt zu vier reversiblen Reduktionsstufen (Abbildung 2a). Der erste Reduktionspeak im Cyclovoltammogramm wird bei kleineren Potentialen beobachtet als bei **3a** und **3b**. Er entsteht aus der Überlagerung zweier Einelektronentransfers mit ähnlichen Halbstufenpotentialen (–1.1 und –1.2 V). Dies deutet darauf hin, dass zwei Elektronen sukzessive auf das Tetramer übertragen werden. In diesem Potentialbereich beobachtet man ein sehr schwaches EPR-Signal mit einer nichtaufgelösten Linie (Einschub in Abbildung 3c). Das Tetramer liegt als Dianion vor; Radikal anionen bilden sich nur in sehr geringem Umfang durch Synproportionierung von **3c** mit **3c**<sup>2⁻</sup> in der Diffusionsschicht vor der Elektrode. Im kathodischen Scan treten weitere Absorptionsbanden bei 730 nm und stark verbreiterte Banden im NIR-Bereich (1200–1800 nm) auf (Abbildung 3c), die dem Dianion **3c**<sup>2⁻</sup> zugeordnet werden. Das ausgedehnte π-System des Tetramers stabilisiert die dianionische Struktur, da es die Wechselwirkung zwischen den beiden negativen Ladungen minimiert und damit die Dimerisierung unterdrückt.

Das Redoxverhalten des Hexamers **3d**, das das ausge dehnteste π-System der hier untersuchten Verbindungen aufweist, spiegelt sich in einem stark verbreiterten voltammetrischen Peak wider. Man beobachtet, ähnlich wie beim Tetramer **3c**, mehrere sukzessive Einelektronentransfers (Abbildung 2). EPR-Signale wurden nicht gefunden (Einschub in Abbildung 3d). Absorptionsbanden bei 740 und 1200–1800 nm (Abbildung 3d) werden, analog wie bei **3c**, mehrfach geladenen Strukturen zugeordnet. Die elektronischen Zustände der EPR-inaktiven zweifach geladenen Strukturen ähneln denen eines Bipolarons oder eines Dikations im  $^1A_g$ -Singulett-Grundzustand aus zwei einzelnen Polaronen.<sup>[19]</sup>

Der Einfluss der Kettenlänge auf die Dimerisierung von Oligomeren wurde anhand der Beispiele **3a–d** (Schema 1) durch Cyclovoltammetrie und In-situ-EPR-UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie untersucht. Während **3a<sup>-</sup>** im Gleichgewicht mit dem  $\sigma$ -Dimer steht, wird für **3b<sup>-</sup>** nur eine sehr schwach ausgeprägte Tendenz zur Dimerisierung beobachtet. In **3c** und **3d** werden die Ladungen aufgrund der ausgedehnten  $\pi$ -Konjugation gut stabilisiert, sodass keine Dimerisierung stattfindet. Bei zunehmender Ausdehnung des  $\pi$ -Systems in der hier untersuchten homologen Reihe wird die Dimerisierung unterdrückt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Dimerisierung in leitfähigen organischen Polymeren kein allgemein notwendiger Mechanismus zur Stabilisierung von Radikalionen sein muss.

## Experimentelles

Synthese von **3d** ( $n=6$ ): Eine Lösung von **1** (50 mg, 0.04 mm) und **2** ( $n=2$ ) (137 mg, 0.09 mm) in Toluol (20 mL) wird unter Stickstoffspülung 48 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird reines DDQ (20 g, 0.09 mm) zugefügt und die erhaltene Lösung 30 min gerührt. Danach wird die Lösung über eine kurze Silicagelsäule filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird chromatographisch über Silicagel (Elutionsmittel Hexan/Toluol 5:1) getrennt. Man erhält **3d** ( $n=6$ ) als intensiv violettes Pulver (114 mg, 67%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta = 0.9, 1.4, 1.8, 2.7, 6.1, 6.6, 7.4 \text{ ppm}$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 14.1, 19.7, 22.7, 24.5, 27.1, 29.4, 30.1, 31.9, 32.8, 35.7, 37.1, 37.4, 124–142 \text{ ppm}$  (Aren-C); LD-MS:  $m/z$  4250 [ $M^+$ ].

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einer Platindrahtelektrode gemessen, wobei eine Ag/AgCl-Elektrode als Bezugs- und ein Platindraht als Gegenelektrode dienten. Die Messungen wurden in einer Handschuhbox ( $\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt < 1 ppm) mit einem PAR-270-System (Princeton Applied Research) durchgeführt. Als innerer Standard wurde das  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ -Redoxsystem eingesetzt ( $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.44 \text{ V}$  gegen Ag/AgCl). Die Scan-Geschwindigkeit betrug  $200 \text{ mV s}^{-1}$ .

Für sämtliche spektroelektrochemischen Untersuchungen wurde eine laminierte Platinnetzelektrode eingesetzt. Cyclovoltammogramme und EPR- sowie UV/Vis/NIR-Messungen wurden simultan aufgenommen.<sup>[12]</sup> Die Messungen wurden in  $\sigma$ -Dichlorbenzol (Aldrich, in Ar über  $\text{CaH}_2$  zweimal destilliert) mit 0.1M Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat ( $\text{TBABF}_4$ ; Fluka, bei  $70^\circ\text{C}$  24 h im Vakuum getrocknet) als Leitsalz durchgeführt. Die Scan-Geschwindigkeit betrug  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Als Pseudoreferenzelektrode wurde ein Silberdraht, als Gegenelektrode ein Platindraht eingesetzt. Die EPR-Spektren wurden mit einem X-Band-EPR-Spektrometer (300D, Bruker, Karlsruhe), die UV/Vis/NIR-Spektren mit einem Diodenarray-UV/Vis/NIR-Spektrometer (TIDAS, J&M, Aalen) aufgenommen. Für die elektrochemischen Messungen wurde ein PG-284-Potentiostat/Galvanostat (HEKA, Lambrecht) eingesetzt.

Eingegangen am 9. November 2001  
Überarbeitete Fassung am 1. März 2002 [Z18195]

- [1] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574.
- [2] A. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581.
- [3] A. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591.
- [4] *Electronic Materials: The Oligomeric Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [5] J. F. Penneau, L. L. Miller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 986.
- [6] P. Hübler, J. Heinze, *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, *102*, 1506, zit. Lit.
- [7] A. Merz, J. Kronberger, L. Dunsch, A. Neudeck, A. Petr, L. Parkanyi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1442.
- [8] P. Tschuncky, J. Heinze, A. Smie, G. Engelmann, G. Koßmehl, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *433*, 223.

- [9] a) Y. Yu, E. Gunic, B. Zinger, L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1013; b) Y. Harima, H. Tang, L. Zhu, K. Yamashita, J. Ohsita, A. Kunai, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *472*, 157; c) H. Nakanishi, N. Sumi, S. Ueno, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, K. Komaguchi, M. Shiotani, N. Ohta, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 413.
- [10] A. Smie, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 363.
- [11] J. A. E. van Haare, L. Groenendaal, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 638.
- [12] a) A. Neudeck, A. Petr, L. Dunsch, *Synth. Met.* **1999**, *107*, 143; b) P. Rapta, L. Dunsch, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 287.
- [13] B. Schlicke, J. Frahn, A. D. Schlüter, *Synth. Met.* **1996**, *83*, 173.
- [14] W. D. Neudroff, N. Schulte, D. Lentz, A. D. Schlüter, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3115.
- [15] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1991**, *48*, 379; siehe auch: P. Bäuerle, Vortrag auf dem 10th International Symposium on Novel Aromatic Compounds 2001, San Diego, **2001**.
- [16] R. Biehl, K. Hinricks, H. Kurreck, W. Lubitz, U. Mennenga, K. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4278.
- [17] a) E. F. Fabrizio, A. Payne, N. E. Westlund, A. J. Bard, P. P. Magnus, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1961; b) J. D. Debad, J. C. Morris, V. Lynch, P. Magnus, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2374; c) J. D. Debad, J. C. Morris, P. Magnus, A. J. Bard, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 530.
- [18] F. Gerson, J. H. Hammons in *Nonbenzenoid Aromatics* (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, **1971**, S. 81.
- [19] J. A. E. H. van Haare, E. E. Havinga, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, J. Comil, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509.

## Synthese und stereoselektive Selbstorganisation von zwei- und dreisträngigen Helicaten\*\*

Arne Lützen,\* Marko Hapke, Jens Griep-Raming, Detlev Haase und Wolfgang Saak

Das Gebiet der supramolekularen Aggregate, die durch Selbstorganisation von Metallkoordinationsverbindungen gebildet werden, hat sich im letzten Jahrzehnt enorm entwickelt.<sup>[1–3]</sup> Es wurden auch chirale Liganden-Einheiten eingesetzt,<sup>[2f,g,4–11]</sup> von denen allerdings nur einige wenige über zusätzliche nach innen gerichtete funktionelle Gruppen verfügen.<sup>[10a,c,11]</sup> Aus diesem Grund war es unser Ziel, einen zweiarmigen chelatisierenden Liganden zu entwerfen und zu

[\*] Dr. A. Lützen, Dipl.-Chem. M. Hapke, Dr. J. Griep-Raming, Dipl.-Ing. D. Haase, Dipl.-Chem. W. Saak  
Universität Oldenburg  
Fachbereich Chemie  
Postfach 2503, 26111 Oldenburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 441-798-3329  
E-mail: arne.luetzen@uni-oldenburg.de

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. P. Köll für die exzellenten Arbeitsbedingungen und Prof. Dr. J. O. Metzger für die Möglichkeit, die ESI-MS-Experimente durchzuführen. Für die finanzielle Unterstützung sind wir der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie zu Dank verpflichtet. M.H. dankt dem Land Niedersachsen für ein Graduiertenstipendium.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.