

1 Zusammenfassung

Synthetische Cyclopeptide, die strukturell an ihre natürlichen Vorbildern angelehnt sind, werden schon seit längerem für die Herstellung von unidirektionalen Schaltern genutzt. Außerdem finden sie Anwendung in der Synthese von Wirtmolekülen, die kleine Moleküle, Ionen oder Gase binden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im ersten Teil neue Systeme gesucht, die auf unterschiedliche Art und Weise geschaltet werden können. Dazu wurden zum einen lichtinduzierbare Systeme wie Azobenzol (**1**) und verschiedene Spiropyrane (beispielsweise **2**) untersucht. Zum anderen wurden redoxschaltbare Moleküle basierend auf dem Grundkörper eines Biphenols (beispielsweise **3** und **4**) hergestellt und analysiert (Abbildung 1.1). Die Schaltprozesse wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln im UV-Spektrum beobachtet, um ein möglichst potentes System herauszufiltern. Dieses könnte danach, durch die Anbringung an ein Cyclopeptid, zu einem unidirektionalen Schalter umgesetzt werden. Um die Redoxpotentiale zu bestimmen, wurden von den Systemen zusätzlich Cyclovoltammogramme aufgenommen.

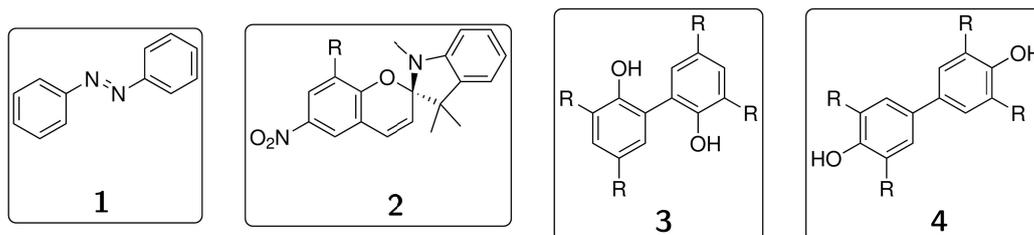


Abbildung 1.1: Schaltsysteme, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

Ebenfalls konnte eine Kombination dieser beiden Schaltsysteme (Doppelschalter **5** in Abbildung 1.2) hergestellt werden. Dieser Doppelschalter kann beide Schaltsysteme orthogonal ansteuern und damit vier verschiedene Stadien durchlaufen. Dieser Schaltzyklus wurde ebenfalls im Cyclovoltammogramm sowie im UV-Spektrum beobachtet.

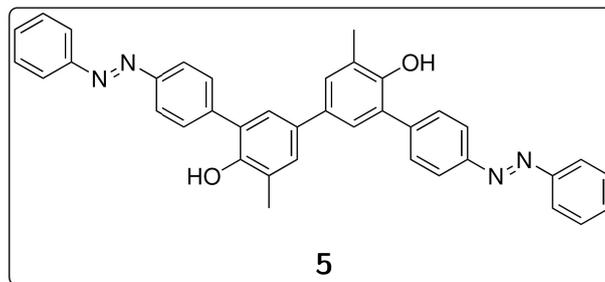


Abbildung 1.2: Kombinationsschalter aus zwei Azobenzol- und einer 4,4'-Biphenol-Einheit.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden *van-der-Waals*-Komplexe untersucht. Hierzu diente auf der einen Seite der auf einem Cyclopeptid aufbauende Triphenylphosphinoxid-Container **6** (Abbildung 1.3). Hier wurden unter anderem unerwartet hohe Bindungskonstanten für den Chloroform-Komplex ermittelt. Diese wurden mit dispersionskorrigierten DFT-Rechnungen und DF-DFT-SAPT-Analysen verglichen.

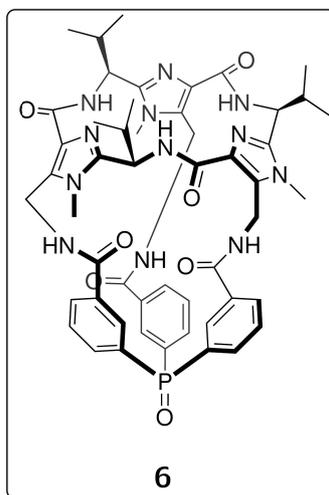


Abbildung 1.3: Der in dieser Arbeit untersuchte Triphenylphosphinoxid-Container.

Auf der anderen Seite wurden die bereits in der Literatur bekannten Cryptophane (**7**; links in Abbildung 1.4) synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Bisher wurden in der Literatur relativ kleine Bindungskonstanten des Komplexes Chloroform@Cryptophan-E (rechts in Abbildung 1.4) in deuteriertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan bestimmt. Aufgrund der ermittelten, sehr hohen Bindungskonstante für den Komplex $CHCl_3@6$, konnte im Falle der Cryptophane gezeigt werden, dass Tetrachlorethan – entgegen der wissenschaftlichen Meinung – von Cryptophan-E (**129**) gebunden wird und daher die in der Vergangenheit ermittelten Bindungskonstanten lediglich ein Gleichgewicht zwischen dem Einschluss von Lösungsmittel beziehungsweise Chloroform wiedergaben. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werte stimmen mit den Energien überein, die durch DFT-Rechnungen inklusive einer empirischen Dispersionskorrektur ermittelt wurden.

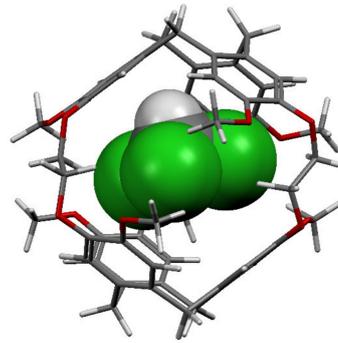
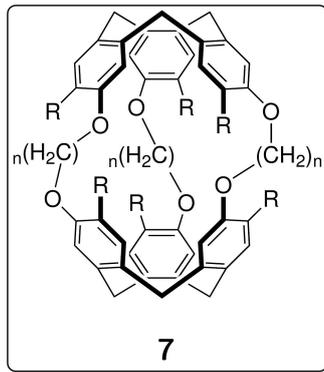


Abbildung 1.4: Allgemeine Form eines Cryptophans (links) und der Komplex von Chloroform@Cryptophan-E ($n = 3$; rechts).

Während des Versuchs, einen komplett leeren Container zu erhalten, stellte sich heraus, dass nicht die Kugelform des Cryptophan-E (*out-out*; links in Abbildung 1.5), sondern eine implodierte Form (*impl*; rechts in Abbildung 1.5) stabiler ist.

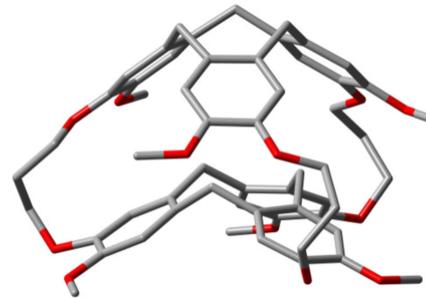
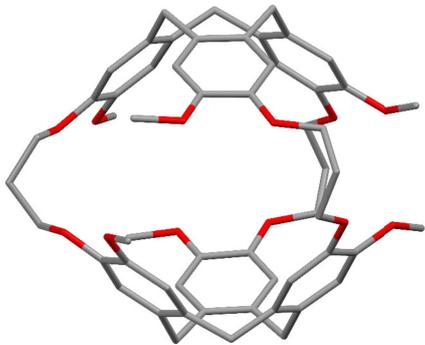


Abbildung 1.5: Cryptophan-E (**129**) als *out-out*- (links) und als *impl*-Form (rechts).