

# Mehrfach adressierbare molekulare Schalter auf Basis von funktionellen Farbstoffen



Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV  
-Chemie und Pharmazie-  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
**Christian Trieflinger**  
aus Burghausen  
2004

Diese Arbeit wurde angeleitet von *Prof. Dr. Jörg Daub*

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am: 22. Juli 2004

Das Kolloquium fand statt am: 9. September 2004

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. A. Mannscheck (Vorsitzender)  
Prof. Dr. J. Daub (Erstgutachter)  
Prof. Dr. B. Dick (Zweitgutachter)  
Prof. Dr. W. Kunz

Der experimentelle Teil dieser Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2001 bis Februar 2004 am Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg.

Mein besonderer Dank gilt

*Herrn Prof. Dr. Jörg Daub*

Für die Überlassung des interessanten und vielseitigen Themas, die Förderung und das stets mit Anregungen und Diskussionen verbundene Interesse an dieser Arbeit

Der Studienstiftung des deutschen Volkes e.V. danke ich für das zur Verfügung gestellte Promotionsstipendium.



<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	1
<b>1.1</b>	<b>Molekulares Schalten</b>	1
1.1.1	Bedeutung und Grenzen der Halbleiterelektronik	1
1.1.2	Molekulare Elektronik	2
1.1.3	Molekulare Schalter	3
1.1.4	Optisches Schalten	5
1.1.5	Implementierung von molekularen Schaltern in übergeordnete Systeme	8
<b>1.2</b>	<b>Verwendete Substanzklassen</b>	10
1.2.1	Bor-Dipyrromethene (BDP)	11
1.2.2	Isoalloxazine	12
1.2.3	Das Dihydroazulen/Vinylheptafulven System (DHA/VHF)	13
<b>1.3</b>	<b>Problemstellung</b>	14
<b>2</b>	<b>Synthese</b>	17
<b>2.1</b>	<b>Synthese von Isoalloxazinen</b>	17
<b>2.2</b>	<b>Synthese von Bor-Dipyrromethenen</b>	18
<b>2.3</b>	<b>Synthese von Dihydroazulen</b>	19
<b>3</b>	<b>BDP-Isoalloxazin-Konjugate</b>	21
<b>3.1</b>	<b>Einführung</b>	21
<b>3.2</b>	<b>Synthese von A1a-A1c</b>	22
<b>3.3</b>	<b><sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie</b>	23
<b>3.4</b>	<b>UV/Vis- und Emissionsspektroskopie</b>	25
3.4.1	Absorptionsspektroskopie	25
3.4.2	Emissionsspektroskopie	26
<b>3.5</b>	<b>Elektrochemische Untersuchungen</b>	30
3.5.1	Cyclovoltammetrie	30
3.5.2	UV/Vis-Spektroelektrochemie	33
3.5.3	Abschätzung nach Rehm-Weller	36
<b>3.6</b>	<b>Chemische Interaktionen am Isoalloxazin</b>	37
3.6.1	Deprotonierung von A1c mit DBU	38
3.6.2	Komplexierung mit AgClO <sub>4</sub>	39
<b>3.7</b>	<b>Emissionseigenschaften im reduzierten Zustand</b>	42
3.7.1	Chemische Reduktion von Isoalloxazinen	42
3.7.2	Chemische Reduktion der Konjugate	45

3.7.3	Emissionseigenschaften der reduzierten Konjugate	48
3.7.4	Rückoxidation, Bestrahlungsexperimente	50
3.8	Zusammenfassung	57
<b>4</b>	<b>BDP-DHA-Konjugat</b>	<b>60</b>
4.1	Einführung	60
4.2	Synthese	62
4.3	UV/Vis- und Emissionsspektroskopie	64
4.3.1	Absorptionsspektroskopie	64
4.3.2	Emissionsspektroskopie	66
4.3.3	Photoreaktion von DHA zu VHF	67
4.4	Elektrochemische Untersuchungen	71
4.4.1	Cyclovoltammetrie	71
4.4.2	Abschätzung nach Rehm-Weller	74
4.4.3	UV/Vis-Spektroelektrochemie	75
4.4.4	ECL-Messungen	79
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	82
<b>5</b>	<b>Rezeptor funktionalisierte Chromophore</b>	<b>83</b>
5.1	Einführung	83
5.2	Synthese	85
5.3	Absorptions- und Emissionsspektroskopie	88
5.3.1	BDPs C1 und C2	88
5.3.2	DHA C3a	90
5.4	Cyclovoltammetrie	98
5.5	Bestimmung der Bindungskonstanten zwischen C1-C3 und C11	99
5.5.1	NMR-Messungen	100
5.5.2	UV/Vis- und Fluoreszenztitrationen	104
5.6	Zusammenfassung	105
5.7	Anhang	107
<b>6</b>	<b>Thio-substituierte BDPs</b>	<b>109</b>
6.1	Einführung	109

---

<b>6.2</b>	<b>Synthese</b>	112
<b>6.3</b>	<b>Optische Spektroskopie</b>	114
6.3.1	Absorptions- und Emissionsspektroskopie	114
6.3.2	Deprotonierung von D3 mit DBU	119
<b>6.4</b>	<b>Elektrochemische Untersuchungen</b>	120
6.4.1	Cyclovoltammetrie	121
6.4.2	UV/Vis-Spektroelektrochemie	125
6.4.3	Untersuchungen zur Elektrochemilumineszenz	128
<b>6.5</b>	<b>Untersuchungen zur Reaktivität von D3 und D4</b>	130
6.5.1	Photoinduzierte Reduktion von Isoalloxazin A5a mit D3-H	130
6.5.2	Reaktion von D3-H mit Cyanurchlorid	132
<b>6.6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	133
<b>7</b>	<b>Amino-substituierte BDPs</b>	135
7.1	Einführung	135
7.2	Synthese	136
7.3	Röntgenstrukturen	138
7.4	Absorptions- und Emissionsspektroskopie	140
7.4.1	Absorptionsspektroskopie	140
7.4.2	Emissionsspektroskopie	141
7.5	Elektrochemische Untersuchungen	149
7.6	Zusammenfassung	151
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	152
8.1	Allgemeines	152
8.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften AAV	157
8.3	Synthese der BDP-Isoalloxazin-Konjugate	162
8.4	Synthese des BDP-Dihydroazulen-Konjugats	171
8.5	Synthese der Rezeptor-funktionalisierten Chromophore	176
8.6	Synthese der Thio-substituierten BDPs	188
8.7	Synthese der Amino-funktionalisierten BDPs	193

<b>9</b>	<b>Röntgenstrukturdaten</b>	199
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung</b>	210
<b>11</b>	<b>Formeltafel</b>	215
<b>12</b>	<b>Publikationsliste</b>	221

**Abkürzungsverzeichnis**

A	Absorption	M	Molar
abs.	absolut	MeOH	Methanol
AN	Acetonitril	min.	Minuten
BDP	Bor-Dipyrromethen	MOPS	Morpholinopropan- sulfonsäure
ber.	berechnet	NMR	Kernresonanz- spektroskopie/-spektrum
CAS	Chemical Abstracts	PE	Petrolether 40/60
CT	charge transfer	PET	photoinduzierter Elektronentransfer
CV	Cyclovoltammogramm	R	Regressionswert
DC	Dünnschichtchromato- graphie/-chromatogramm	rt	Raumtemperatur
DDQ	Dichlorodicyanobenzo- chinon	Schmp.	Schmelzpunkt
DHA	Dihydroazulen	sh	Schulter
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential	SEC	Spektroelektrochemie
$E_p$	Peakpotential	TBAH	Tetrabutylammonium- hexafluorophosphat
EE	Essigsäureethylester	TFA	Trifluoressigsäure
EI-MS	Elektronenionisations- Massenspektrum	TMS	Tetramethylsilan
ECE	Elektronenübertragung- Chemische Reaktion- Elektronenübertragung	TRIS	2-Amino-2-(hydroxyl- methyl)-1,3-propandiol
ECL	Elektrochemilumineszenz	UV/Vis	Ultraviolett/Visble- Spektroskopie/Spektrum
EET	excitation energy transfer	VHF	Vinylheptafulven
$\Phi$	Quantenausbeute		
Fc	Ferrocen		
FD-MS	Feldionisations-Feld- desorptions- Massenspektrum		
EtOH	Ethanol		
eV	Elektronenvolt		
F	Fluoreszenz		
gef.	gefunden		
h	Stunde		
HOMO	highest occupied molecular orbital		
HRMS	high resolution mass spectrum		
IR	Infrarotspektroskopie/- spektrum		
Iso	Isoalloxazin		
J	Kopplungskonstante		
K	Kelvin		
$\lambda_{em}$	Emissionswellenlänge		
$\lambda_{ex}$	Anregungswellenlänge		
$\lambda_{max}$	Absorptionsmaximum		
LDA	lifetime distribution analysis		
LE	locally excited		
Lit.	Literatur		
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital		



# 1 Einleitung

## 1.1 Molekulares Schalten

### 1.1.1 Bedeutung und Grenzen der Halbleiterelektronik

Die Fortschritte der letzten Jahrzehnte im Bereich der Informationstechnologie haben das tägliche Leben nachhaltig verändert. Digitale Datenverarbeitung, sowie Mobilfunk und Internet als moderne Kommunikationsplattformen sind vor allem in der Berufswelt nicht mehr wegzudenken. Ermöglicht wurden diese Neuerungen durch die rasante Entwicklung in der Halbleiterelektronik beginnend mit der Entdeckung des Transistoreffekts im Jahr 1947.<sup>1</sup> Verbunden mit der ständigen Verbesserung elektronischer Geräte ist die Miniaturisierung der zugrunde liegenden Funktionselemente. *G.E. Moore* prognostizierte, dass sich alle drei Jahre die Größe von elektronischen Bausteinen um 33 % verringern, die Chipgröße um 50 % wachsen und sich die Anzahl der Komponenten eines Chips vervierfachen würde.<sup>2</sup> Dieses so genannte Moore'sche Gesetz behält auch nach vierzig Jahren annähernde Gültigkeit.<sup>3</sup> Allerdings sind der weiteren Verkleinerung Grenzen gesetzt. So erfordert die fortwährende Abstandsverringern der Chipkomponenten zueinander eine Erhöhung der Linienauflösung und Tiefenschärfe in der Photolithographie, welche mit den gängigen Lichtquellen nicht mehr realisierbar ist.<sup>4</sup> Bei der Reduzierung der Chipdicke bzw. -höhe werden vor allem Tunnelprozesse durch die Siliciumoxid-Isolationsschicht ab einer Schichtdicke unter 1.2 nm als problematisch angesehen.<sup>5</sup> Lösungsansätze für die oben genannten Probleme sind die Einführung der Röntgen<sup>6</sup>- oder Extrem-UV-Lithographie<sup>7</sup> und die Verwendung alternativer Metalloxide als Gate-Materialien.<sup>8</sup> Trotzdem kann nicht übersehen werden, dass selbst bei technischer Optimierung der Fertigung von integrierten Schaltkreisen die weitere

---

<sup>1</sup> J. Bardeen, W. Brattain, US Patent 2524035, **1948**.

<sup>2</sup>a) G.E. Moore, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* **1975**, 1113.

b) G.E. Moore, *Electronics* **1965**, 38, 114-117.

<sup>3</sup> R.L. Carrol, C.B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4378-4400.

<sup>4</sup> Quecksilberdampflinie (248 nm, I-Linie) oder KrF-Excimerlaser (248 nm) ermöglichen Abmessungen von 180 nm-250 nm, ArF-Excimer-Laser (193 nm) und KrCl-Excimer-Laser (157 nm) können eine Auflösung von 100 nm-130 nm erreichen.

<sup>5</sup> D.A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F.H. Baumann, K. Evans-Lutterod, G. Timp, *Nature* **1999**, 399, 758-761.

<sup>6</sup> K. Deguchi, T. Haga, *C. R. Acad. Sci. Ser. IV: Phys. Astrophys.* **2000**, 1, 829-842.

<sup>7</sup> G.F. Cardinale, C.C. Henderson, J.E.M. Goldsmith, P.J.S. Mangat, J. Cobb, S.D. Hector, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, 17, 2970-2974.

<sup>8</sup> G. Ghibaudo, R. Clerc, E. Vincent, S. Bruyere, J.L. Autran, *C. R. Acad. Sci. Ser. IV: Phys. Astrophys.* **2000**, 1, 911-927.

Miniaturisierung begrenzt ist. Mit dem Jahr 2012 wird das Erreichen dieser Barrieren und damit ein Ende der Silicium-basierten Halbleitertechnologie erwartet.<sup>9</sup> Deswegen hat vor allem auf dem Gebiet der molekularen Elektronik ein intensives Forschungsbemühen eingesetzt mit dem Ziel, Moleküle als kleinstmögliche logische Operatoren in elektronischen Einheiten zu verwenden.

### 1.1.2 Molekulare Elektronik<sup>10</sup>

Der bedeutende Physiker *Richard Feynman* war der erste, der erkannte, dass Dinge auf atomarer oder molekularer Ebene beeinflusst und kontrolliert werden können.<sup>11</sup> Seine Rede vor der amerikanischen physikalischen Gesellschaft im Jahr 1959 mit dem Titel: „There’s plenty of room at the bottom“ ist als Geburtsstunde der molekularen Elektronik zu sehen. Arbeiten von *Aviram*<sup>12</sup> (molekulare Ebene) und *Drexler*<sup>13</sup> (atomare Ebene) in den 70’iger und 80’iger Jahren verschafften der Idee theoretische Grundlagen. Die Tatsache, dass molekulare Schaltprozessen eine binäre Logik zugrunde gelegt werden kann, wurde im Jahr 1988 erstmals von *Aviram* postuliert.<sup>14</sup> Fünf Jahre später konnten *De Silva et al.* auch experimentell zeigen, dass molekulare Schaltungen nach logischen Operationen klassifiziert werden kann.<sup>15</sup> Diese Analogie zu elektronischen Schaltungen ließ die Vision von Computern auf Molekülbasis entstehen, die zahlreiche Forschergruppen inspiriert und viele Entwicklungen auf den Gebieten der molekularen Drähte<sup>16</sup>, Gleichrichter<sup>17</sup>, Schalter<sup>18</sup> und Motoren<sup>19</sup> in Gang

---

<sup>9</sup> *International Technology Roadmap for Semiconductors* (<http://public.itrs.net/>).

<sup>10</sup> A. Aviram, M. Ratner, V. Mujica (Hrsg.), *Molecular Electronics II*, vol. 960, *Ann. NY. Acad. Sci.* **2002**.

<sup>11</sup> a) R.P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, 23, 22.

b) <http://www.its.caltech.edu/~feynman>.

<sup>12</sup> A. Aviram, M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277-283.

<sup>13</sup> K.E. Drexler, *Engines of Creation, The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Press, New York, **1986**.

<sup>14</sup> A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5687-5692.

<sup>15</sup> A.P. De Silva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, C.P. McCoy, *Nature* **1993**, 364, 42-44.

<sup>16</sup> a) F. Giacalone, J.L. Segura, N. Martín, D.M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5340-5341.

b) E.A. Weiss, M.J. Ahrens, L.E. Sinks, A.V. Gusev, M.A. Ratner, M.R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5577-5584.

c) A. Nitzan, M.A. Ratner, *Science* **2003**, 300, 1384-1389.

d) D.M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 22-36.

<sup>17</sup> a) R.M. Metzger, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3803-3834 und darin zitierte Literatur.

b) R.M. Metzger, *Synth. Met.* **2003**, 137, 1499-1501.

c) R.M. Metzger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 950-957 und darin zitierte Literatur.

<sup>18</sup> a) A.P. de Silva, N.D. McClenaghan, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 574-586.

b) C. Zhang, M.-H. Du, H.-P. Cheng, X.-G. Zhang, A.E. Roitberg, J.L. Krause, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 158301/1-158301/4.

c) R.A. van Delden, T. Mecca, C. Rosini, B.L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 61-70.

d) F. Pina, J.C. Lima, A.J. Parola, C.A.M. Afonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1525-1527.

e) H. Tian, B. Qin, R. Yao, X. Zhao, S. Yang, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 2104-2107.

f) M.R. Diehl, D.W. Steuerman, H. Tseng, S.A. Vignon, A. Star, P.C. Celestre, J.F. Stoddart, J.R. Heath, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 1335-1339.

gesetzt hat. Der Vorteil der Elektronik auf Molekülebene gegenüber der Halbleitertechnologie ist in der Größe der Funktionselemente, der daraus resultierenden erhöhten Speicherdichte und der höheren Geschwindigkeit zu sehen.

Allerdings erscheint die eindeutige Adressierbarkeit von Einzelmolekülen, gleichbedeutend mit einer gezielten und stabilen räumlichen Anordnung, nach heutigem Stand als äußerst schwieriges Unterfangen. Die Kontaktierung (Verdrahtung) der Einzelemente zu einem übergeordneten Ganzen (Computer) auf molekularer Ebene ist eine weitere Hürde, deren Überwindung in naher Zukunft nicht zu erwarten ist. Erste Ansätze zu diesen Fragestellungen werden in *Kapitel 1.5* vorgestellt. Trotz dieser Probleme ist das Konzept der Elektronik auf Molekülbasis viel versprechend, zumal die Leistungsfähigkeit von molekularen Schalt- und Signalmechanismen auf eindrucksvolle Weise in lebenden Organismen demonstriert wird.

### 1.1.3 Molekulare Schalter

Der Schalter ist das grundlegende Element einer jeden logischen Operation. Er ordnet einem oder mehreren externen Eingabesignalen (Input) eindeutig und vorhersagbar ein oder mehrere Ausgabesignale (Output) zu. Übertragen auf die molekulare Ebene sind Schalter Moleküle oder Molekülanordnungen, die in zwei oder mehreren stabilen Formen existieren. Durch definierte externe Einflüsse (Input) können die verschiedenen Zustände reversibel und quantitativ ineinander überführt werden. Der Schaltzustand des Moleküls muss durch detektierbare Eigenschaftsänderungen (Output) abgefragt werden können. Im Gegensatz zur Halbleiterelektronik, in der Eingabe- und Ausgabegrößen lediglich elektrischer Natur sind, können unter anderem Elektronen,<sup>20</sup> Photonen,<sup>21</sup> Protonen<sup>22</sup> oder Ionen<sup>23</sup> als Stimulus

---

<sup>19</sup> a) M.K.J. Ter Wiel, R.A. van Delden, A. Meetsma, B.L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15076-15086.

b) B.L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504-513.

c) T.R. Kelly, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 514-522.

<sup>20</sup> a) H. Tseng, S.A. Vignon, P.C. Celestre, J. Perkins, J.O. Jeppesen, A. Di Fabio, R. Ballardini, M.T. Gandolfi, M. Venturi, V. Balzani, J.F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 155-172.

b) W. Haiss, H. Van Zalinge, S.J. Higgins, D. Bethell, H. Hoebenreich, D.J. Schiffrin, R.J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15294-15295.

c) Y.-Y. Luk, N.L. Abbott, *Science* **2003**, *301*, 623-626.

d) S. Welter, K. Brunner, J.W. Hofstraat, L. De Cola, *Nature* **2003**, *421*, 54-57.

<sup>21</sup> a) P.A. Liddell, G. Kodis, J. Andreasson, L. De la Garza, S. Bandyopadhyay, R.H. Mitchell, T.A. Moore, A.L. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4803-4811.

b) I.L. Medintz, S.A. Trammell, H. Mattoussi, J.M. Mauro, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 30-31.

c) S. Sortino, S. Petralia, S. Di Bella, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5610-5611.

<sup>22</sup> a) X. Guo, D. Zhang, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 125-130.

b) K. Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 385-387.

c) M. Kollmannsberger, T. Gareis, S. Heintl, J. Brey, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1333-1335.

<sup>23</sup> a) A.B. Descalzo, R. Martinez-Manez, R. Radeglia, K. Rurack, J. Soto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3418-3419.

b) K. Rurack, A. Koval'chuk, J.L. Bricks, J.L. Slominskii, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6205-6206.

eingesetzt werden. Als Ausgabesignal eignen sich zum Beispiel Emission,<sup>24</sup> Absorption,<sup>25</sup> Redoxpotential,<sup>26</sup> Circular dichroismus<sup>27</sup> oder Spinzustand.<sup>28</sup> Eine Klassifizierung von molekularen Schaltern nach binärer Logik gelingt, indem man den verschiedenen Molekülzuständen einen Wert von 0 oder 1 zuordnet, je nachdem, ob sie eine bestimmte Eigenschaft zeigen oder nicht (z.B.: Absorption oder Emission bei einer definierten Wellenlänge). Den Eingabesignalen, die Schalten zwischen den Zuständen initiieren (z.B. Bestrahlen mit Licht, Protonierung, etc.), werden Werte von 1 oder 0 zugeordnet, je nachdem ob sie auf das System einwirken (1) oder nicht (0). Setzt man nun die verschiedenen Eingabemöglichkeiten (0 oder 1) mit den daraus resultierenden Ausgabewerten (0 oder 1) in Beziehung, so erhält man logische Relationen, die denjenigen von elektronischen Schaltungen entsprechen. Wegen der Vielzahl an verschiedenen Eingabe- und Ausgabearten können einzelne Moleküle auch komplizierte binäre Logik ausführen, die in der Halbleiterelektronik nur durch Kombination von mehreren Grundoperationen realisiert werden kann.<sup>29</sup>

Die Analogie zwischen molekularen und elektronischen Schaltungen ist jedoch nur bis zu einem gewissen Grad gültig. Die meisten bisher beschriebenen Systeme arbeiten in Lösung, weswegen die beobachteten Schaltprozesse auf makroskopischen Effekten beruhen. Die in *Kapitel 1.1.2* bereits angesprochene Frage der gezielten Adressierbarkeit von Einzelmolekülen und deren Anordnung zueinander bleibt meist unberücksichtigt. Hinzu kommt, dass das strenge Kriterium der Langzeitreversibilität oftmals nicht erfüllt wird. Kritiker üben daher mit einiger Berechtigung Zweifel an der erfolgreichen Einführung eines molekularen Computers.

---

c) A.P. de Silva, H.Q.N. Gunaratne, C.P. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7891-7892.

<sup>24</sup> a) A.J. Pearson, W. Xiao, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5361-5368.

b) M. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1790-1793.

c) M. Onoda, S. Uchiyama, A. Endo, H. Tokuyama, T. Santa, K. Imai, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1459-1461.

<sup>25</sup> a) T. Kawai, T. Iseda, M. Irie, *Chem. Commun.* **2004**, *1*, 72-73.

b) A.J. Myles, T.J. Wigglesworth, N.R. Branda, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 745-748.

c) A. Peters, N.R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3404-3405.

<sup>26</sup> P.R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M.C.T. Fyfe, G. Mattersteig, S. Menzer, M.B. Nielsen, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, M. Venturi, D.F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3951-3957.

<sup>27</sup> a) J.J.D. de Jong, L.N. Lucas, R.M. Kellogg, J.H. van Esch, B.L. Feringa, *Science* **2004**, *304*, 278-281.

b) G. Bottari, D.A. Leigh, E.M. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13360-13361.

c) R.A. van Delden, J.H. Hurenkamp, B.L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2845-2853.

d) G. Beer, C. Niederalt, S. Grimme, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3252-3255.

<sup>28</sup> a) K. Takayama, K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5605-5609.

b) M. Marchivie, P. Guionneau, J.A.K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Letard, A.E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 194-195.

<sup>29</sup> a) K. Szacilowski, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2520-2528.

b) F. Pina, M.J. Melo, M. Maestri, P. Passanti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4496-4498.

c) A.P. de Silva, I.M. Dixon, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, P.R.S. Maxwell, T.E. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1393-1394.

d) A. Credi, V. Balzani, S.J. Langford, J.F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2679-2681.

Andere bedeutende und leichter realisierbare Anwendungen für molekulare Schalter mit zum Teil hohem Wirtschaftlichkeitspotential sind Organic Light Emitting Devices (OLEDs),<sup>30</sup> Photovoltaiksysteme,<sup>31</sup> Sensoren bzw. Sonden<sup>32</sup> oder intelligente Gläser.<sup>33</sup> Die Erforschung von molekularen Schaltmechanismen kann auch dem besseren Verständnis biologischer Funktionen dienen. So spielen Schalt- und Signalprozesse eine tragende Rolle während des Sehvorgangs, im gesamten Nervensystem, bei der Inhibierung und Regulierung von Enzymen und bei der Photosynthese.<sup>34</sup>

#### 1.1.4 Optisches Schalten

Schaltoperationen unter Beteiligung von Licht, entweder als Eingabe- oder Ausgabesignal, kommt besondere Bedeutung zu. So sind sie in der Photosynthese Grundlage der Umwandlung von Sonnenlicht in chemisch oder elektrisch gespeicherte Energie. Angesichts der Knappheit fossiler Ressourcen ist dies auch in technischer Hinsicht unter dem Schlagwort der artifiziellen Photosynthese ein intensives und wichtiges Forschungsgebiet.<sup>35</sup>

Die hohe Geschwindigkeit und Effizienz lichtgetriebener Prozesse im Femto- bis Nanosekundenbereich gewährleistet schnelle Ansprechraten der Schaltmechanismen sowie kurze Detektionszeiten. Der Entwicklungsstand vieler optischer Methoden ist soweit ausgereift, dass Spektroskopie an einzelnen Molekülen möglich ist.<sup>36</sup> Emission ist besonders nützlich, weil neben Intensität und Frequenz auch eine Zeitdomäne (Abklingzeiten) zur Verfügung steht. Außerdem sind die Zusammenhänge zwischen Fluoreszenzquantenausbeuten und chemischer bzw. elektronischer Struktur gut verstanden. Ein weitgehend rationaler Zugang zum Aufbau von Fluoreszenzschaltern ist deswegen möglich. Abbildung 1-1 verdeutlicht die Vielfalt denkbarer Deaktivierungsmechanismen des angeregten Zustands. Strahlungslose Deaktivierung (graue Pfeile), Intersystem Crossing (ISC), Elektronentransfer (ET), Singulett Energietransfer (EET), Triplett Energietransfer

<sup>30</sup> D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M.E. Thompson, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9945-9954.

<sup>31</sup> R.-H. Xie, G.W. Bryant, G. Sun, M.C. Nicklaus, D. Heringer, Th. Frauenheim, M.R. Manaa, V.H. Smith Jr., Y. Araki, O. Ito, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5133-5147.

<sup>32</sup>a) Z. Lin, M. Wu, M. Schäferling, O.S. Wolfbeis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1735-1738.

b) Y. Gabe, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3357-3367.

c) J.R. Babendure, S.R. Adams, R.Y. Tsien, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14716-14717.

d) T. Gunnlaugsson, T.C. Lee, R. Parkesh, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3265-3267.

<sup>33</sup> A. Michaelis, H. Berneth, D. Haarer, S. Kostromine, R. Neigl, R. Schmidt, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1825-1828.

<sup>34</sup> L. Stryer, *Biochemistry*, fourth edition, W. H. Freeman and Company, New York **1995**.

<sup>35</sup> V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 132-174.

<sup>36</sup> Y. Jung, E. Barkai, E.J. Silbey, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10980-10995.

(TET) und Photoreaktionen können in Konkurrenz zur Emission treten. Je nach Moleküleigenschaften bzw. Schaltzustand des Moleküls sind verschiedene Mechanismen dominierend.<sup>37</sup> Elektronen- und Energietransfer werden im Folgenden kurz vorgestellt, weil sie in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielen.

EET: Singulett Energietransfer  
 TET Triplet Energietransfer  
 ET Elektronentransfer  
 ISC : Intersystem Crossing  
 S : Singulett  
 T : Triplet

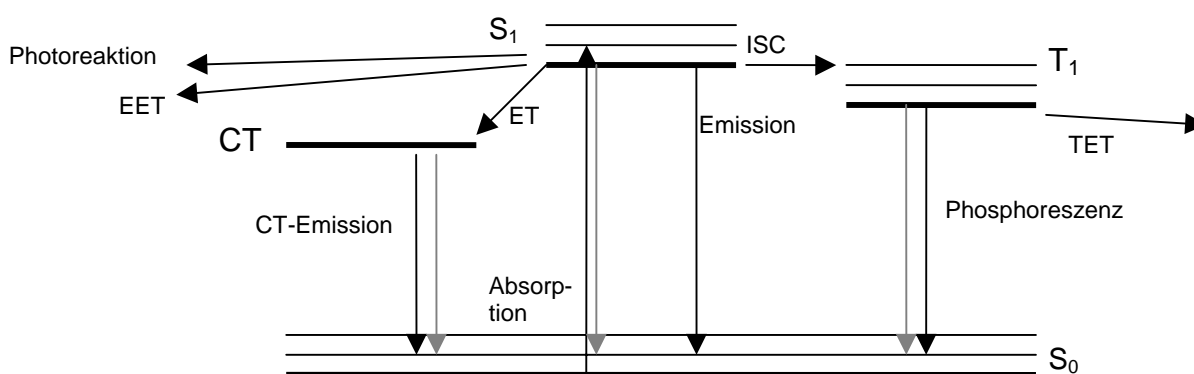


Abbildung 1-1: Mögliche Prozesse nach optischer Anregung.

#### 1.1.4.1 Photoinduzierter Elektronentransfer (PET)

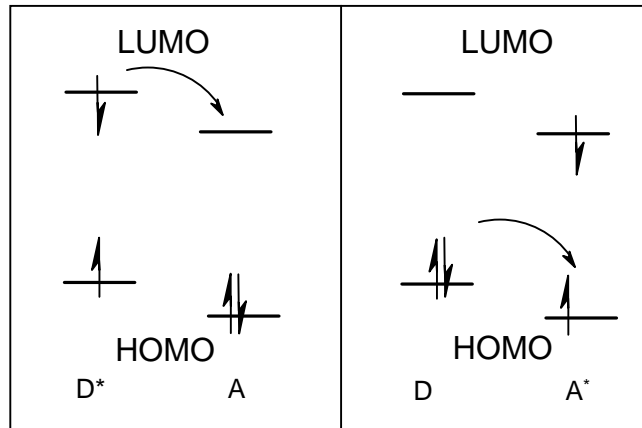
Besondere Bedeutung in Chemie und Biologie kommt dem photoinduzierten Elektronentransfer (PET) zu. Darunter versteht man allgemein die Übertragung eines Elektrons von einem Donor zu einem Akzeptor, ausgelöst durch optische Anregung entweder von Donor oder Akzeptor (Abbildung 1-2). Der Elektronentransfer kann dabei inter- oder intramolekular erfolgen. Die Geschwindigkeit und Effizienz des Elektronentransfers ist abhängig von den Redoxpotentialen der beteiligten Moleküle, deren räumlicher Anordnung zueinander, sowie externen Parametern, wie z.B. der Lösungsmittelpolarität. Auf die theoretischen Grundlagen von Elektronentransferprozessen, deren Ursprünge sich in Arbeiten von Marcus<sup>38</sup> und Hush<sup>39</sup> finden, soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Dem Leser sind einige kürzlich erschienene Übersichtsartikel empfohlen.<sup>40</sup>

<sup>37</sup> Einen Überblick über die verschiedenen Prozesse im angeregten Zustand liefert: J.R. Lakowicz (Hrsg.), *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **1999**.

<sup>38</sup> R.A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1111-1121.

<sup>39</sup> N.S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 135-157.

<sup>40</sup> a) M.D. Newton in *Electron Transfer in Chemistry* (Hrsg. V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 1, S. 3



**Abbildung 1-2:** Prinzip des photoinduzierten Elektronentransfers (PET) nach Anregung des Donors (links) und nach Anregung des Akzeptors (rechts).

In den meisten Fällen geht der ladungsgetrennte Zustand durch Ladungsrekombination unter Photonen- oder Wärmeabgabe wieder in den Grundzustand über. In der Photosynthese dagegen, in welcher der PET eine überragende Stellung einnimmt, führt die lichtinduzierte Ladungstrennung über mehrere, räumlich exakt fixierte Kaskaden letztendlich zur oxidativen Freisetzung von Sauerstoff und reduktiven Fixierung von  $\text{CO}_2$ .

PET-Effekte bilden ferner die Basis vieler Fluoreszenzsensoren und -sonden. Durch Komplexierung wird das Redoxpotential von Donor oder Akzeptor derart verändert, dass sich Auswirkungen auf Elektronentransferraten und damit auf die Emissionseigenschaften ergeben. Analog dazu soll in dieser Arbeit die Steuerung des photoinduzierten Elektronentransfers genutzt werden, die gezielte Modulierung der Emissionseigenschaften von Molekülen zu ermöglichen.

#### 1.1.4.2 Energietransfer

Unter einem Energietransfer versteht man die Übertragung der Anregungsenergie von einem Donor auf einen Akzeptor (Abbildung 1-3). In der Natur wird dieses Phänomen genutzt, um über so genannte Antennenmoleküle die Energie von Sonnenlicht zu den eigentlichen reaktiven Zentren zu übertragen. Prominentes Beispiel ist in der Photosynthese die Energieübertragung von primär angeregten Carotenoiden und Porphyrinen zu einem Porphyrindimer, dem „special pair“, in welchem der ladungsgetrennte Zustand erzeugt wird.<sup>41</sup> Die Energieübertragung kann nach verschiedenen Mechanismen erfolgen. Neben trivialem

b) M.N. Paddon-Row in *Electron Transfer in Chemistry* (Hrsg. V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 3, S. 179.

c) K.D. Demadis, C.M. Hartshorn, T.J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2655-2686.

<sup>41</sup> z.B. X. Hu, A. Damjanovic, T. Ritz, K. Schulten, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, 5935-5941.

Energietransfer über Emission eines Photons durch den Donor und Reabsorption des Photons durch den Akzeptor existieren der Coloumb-Mechanismus nach Förster<sup>42</sup> und der Austauschmechanismus nach Dexter.<sup>43</sup> Bei ersterem wird die Anregungsenergie über Dipol-Dipol Wechselwirkungen übertragen, der Dextermechanismus ist quantenmechanisch durch einen Austausch der Elektronendichten von Donor und Akzeptor erklärbar. Eine Unterscheidung der Mechanismen ist aufgrund der unterschiedlichen Abhängigkeit der Energietransferraten vom Abstand zwischen Donor und Akzeptor möglich. Für eine ausführlichere Betrachtung des Energietransfers dient Lit.<sup>44</sup>.

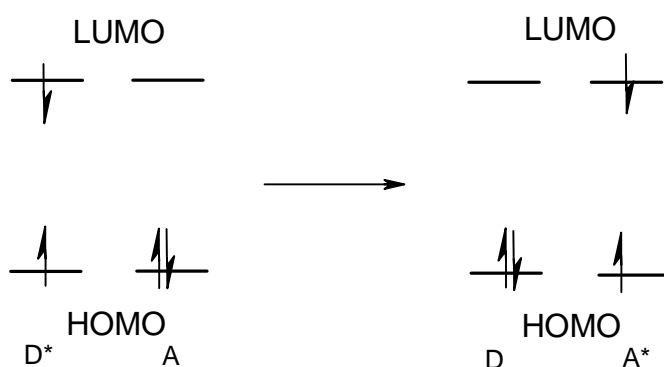


Abbildung 1-3: Prinzip des Energietransfers.

### 1.1.5 Implementierung von molekularen Schaltern in übergeordnete Systeme

Neben der Entwicklung von Verbindungen, welche optimale Eigenschaften für Schalt- und Signalübertragungsprozesse besitzen, ist der Einbau dieser Moleküle in höher geordnete Strukturen eine große Herausforderung für die molekulare Elektronik. Besonderes Augenmerk ist auf die selektive Adressierbarkeit und die gezielte Informationsübertragung zwischen den Verbindungen zu legen. In biologischen Systemen wird dies durch Einbettung der aktiven Zentren in eine streng konservierte Umgebung (z.B.: Proteine) erreicht, welche Selektivität, Effizienz und Richtung des Schaltprozesses durch räumliche Vororientierung der beteiligten Komponenten ermöglicht. Die Lokalisierung von Proteinen oder anderen Funktionselementen in Membranen bzw. Zellkompartimenten mittels dynamischer Selbstorganisation liefert geordnete Strukturen, die Grundlage für eine funktionierende und selektive Signalübertragung sind. Nach heutigem Wissensstand ist es (noch) nicht möglich, derartige Strukturen in technischen Einheiten zu realisieren. Trotzdem existieren erste

<sup>42</sup> a) T. Förster, *Disc. Faraday Soc.* **1959**, 27, 7.

b) T. Förster, *Ann. Physik* **1948**, 2, 55-75.

<sup>43</sup> D.L. Dexter, *J. Phys. Chem.* **1953**, 21, 836-850.

<sup>44</sup> V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, **2003**, S. 21-33, und darin zitierte Literatur.

Versuche, Methoden zur Darstellung von elektronischen Bausteinen auf molekularer Basis zu entwickeln.

So ist die Bildung von MIM-Anschlussstellen (metal-insulator-metal) durch die Aggregation von Molekül-Monoschichten (SAM, self assembled monolayers) an Metalloberflächen eine Methode zur Erzeugung von Nano-Schaltelementen (Abbildung 1-4, links). Als Gegenelektrode dient die Spitze eines Rasterkraft- bzw. Rastertunnelmikroskops<sup>45</sup> oder eine zweite Metalloberfläche.<sup>46</sup> Die Verbindung zwischen Metall und Molekül kann entweder über reaktive Gruppen (z.B. Thiole oder CS<sub>2</sub>-Gruppen) oder Physisorption erfolgen.<sup>47</sup> Für die präzise Anordnung der Elektroden im Nanometerbereich ist die *imprint lithography* eine zukunftssträchtige Technologie.<sup>48</sup>

*Inkjet printing*<sup>49</sup> von Polymeren kann ebenfalls zur Herstellung von elektronischen Bausteinen genutzt werden. *Sirringhaus et al.* konnten nach dieser Methode all-polymer Transistoren aufbauen.<sup>50</sup>

Ein weiteres eindrucksvolles Beispiel von *Reed et al.* beschreibt die Lokalisierung und Vermessung der Strom-Spannungs-Charakteristik eines einzelnen Moleküls zwischen zwei Elektroden (Abbildung 1-4, rechts).<sup>51</sup>

Die Verwendung von molekularen Schaltsystemen in Biosensoren basierend auf einem Glucose-Oxidase System wird von *Willner et al.* beschrieben.<sup>52</sup> Ein redoxaktives Rotaxan dient als Mediator zwischen Protein und Elektrode.

---

<sup>45</sup> F.-R.F. Ren, J. Yang, L. Cai, D.W. Price Jr., S.M. Dirk, D.V. Kosynkin, Y. Yao, A.M. Rawlett, J.M. Tour, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5550-5560.

<sup>46</sup> a) D.R. Stewart, D.A.A. Ohlberg, P.A. Beck, Y. Chen, R.S. Williams, J.O. Jeppesen, K.A. Nielsen, J.F. Stoddart, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 133-136.

b) H. Tseng, D. Wu, N.X. Fang, X. Zhang, J.F. Stoddart, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 111-116.

c) C. Li, D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang, C. Zhou, W. Fan, J. Koehne, J. Han, M. Meyyappan, A.M. Rawlett, D.W. Price, J.M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *27*, 645-647.

d) T. Xu, I.R. Peterson, M.V. Lakshmikantham, R.M. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1749-1752.

<sup>47</sup> a) R.M. Metzger, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3803-3834.

b) A. Jaiswal, R.R. Amaresh, M.V. Lakshmikantham, W. Honciuc, M.P. Cava, R.M. Metzger, *Langmuir* **2003**, *19*, 9043-9050.

c) A. Miura, Z. Chen, H. Uji-I, S. De Feyter, M. Zdanowska, P. Jonkheijm, A.P.H.J. Schenning, E.W. Meijer, F. Würthner, F.C. De Shryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14968-14969.

<sup>48</sup> a) Y. Chen, D.A.A. Ohlberg, X. Li, D.R. Stewart, R.S. Williams, J.O. Jeppesen, K.A. Nielsen, J.F. Stoddart, D.L. Olynick, E. Anderson, *Appl. Phys. Chem.* **2003**, *82*, 1610-1612.

b) Y. Chen, G.-Y. Jung, D.A.A. Ohlberg, X. Li, D.R. Stewart, J.O. Jeppesen, K.A. Nielsen, J.F. Stoddart, R.S. Williams, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 462-468.

<sup>49</sup> B.-J. de Gans, P.C. Duineveld, U.S. Schubert, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 203-213 und darin zitierte Literatur.

<sup>50</sup> H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, *Science* **2000**, *290*, 2123-2126.

<sup>51</sup> M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, J.M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252-254.

<sup>52</sup> E. Katz, L. Sheeney-Hai-Idia, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3292-3300.

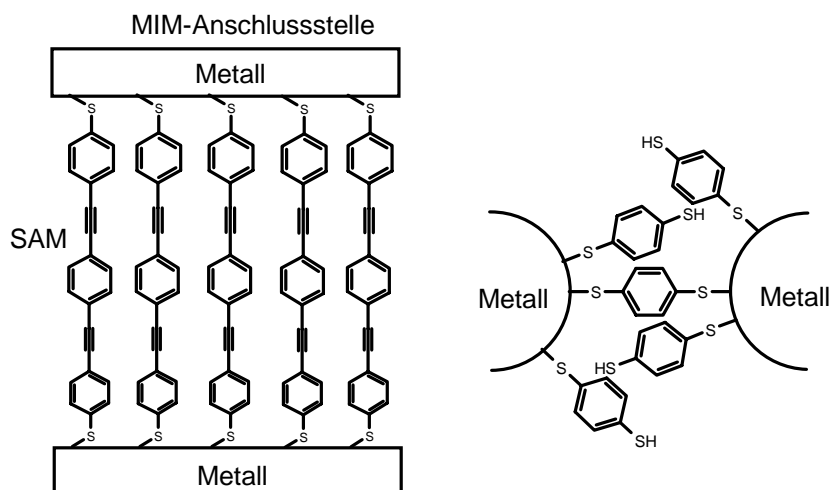


Abbildung 1-4: Beispiele für MIM-Anschlussstellen.

Auch durch Selbstorganisation von Molekülen können höher geordnete, funktionale Strukturen verwirklicht werden. So beschreiben *Würthner et al.* die Bildung von Polymeren und Gelen durch dipolare Aggregation von Merocyanin Farbstoffen.<sup>53</sup> Ein weiteres Beispiel aus dieser Arbeitsgruppe ist die Fixierung von Molekülanordnungen mittels Metallkomplexierung.<sup>54</sup>

*Whitesides et al.* nutzen Selbstorganisation fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht und konstruieren selbst assoziierende molekulare Maschinen,<sup>55</sup> sowie selbst heilende Systeme<sup>56</sup> in Anwesenheit von Störfeldern.

Diese kurze Zusammenstellung zeigt, dass die Schnittstelle zwischen der molekularen und makroskopischen Ebene ein wichtiges Forschungsgebiet ist, und erste Erfolg versprechende Ansätze bereits verwirklicht wurden.

## 1.2 Verwendete Substanzklassen

Der erfolgreiche Aufbau molekularer Schaltsysteme beginnt mit der Wahl geeigneter Verbindungsklassen, die als Grundkörper für die funktionalen Elemente dienen sollen. Dabei muss das Eigenschaftsprofil der Komponenten sorgfältig auf die gewünschten Anforderungen angepasst werden, denn die zumeist aufwendige Synthese der Zielverbindungen erfordert

<sup>53</sup> a) S. Yao, U. Beginn, T. Gress, M. Lysetska, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8336-8348.

b) F. Würthner, S. Yao, U. Beginn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3247-3250.

<sup>54</sup> F. Würthner, C.-C. You, C.R. Saha-Moeller, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133-146.

<sup>55</sup> a) B.A. Grzybowski, M. Radkowski, C.J. Campbell, J.Ng Lee, G.M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1798-1800.

b) J.M.K. Ng, M.J. Fuerstman, B.A. Grzybowski, H.A. Stone, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 7948-7958.

<sup>56</sup> M. Boncheva, G.M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2644-2647.

einen möglichst rationalen Zugang zu den Systemen. In der vorliegenden Arbeit wurden Bor-Dipyrromethene, Isoalloxazine und Dihydroazulene/Vinylheptafulvene als Grundchromophore gewählt. Die folgende Einführung soll die Eigenschaften dieser Verbindungsklassen kurz vorstellen und verdeutlichen, warum sie in dieser Arbeit verwendet werden.

### 1.2.1 Bor-Dipyrromethene (BDP)

Bor-Dipyrromethene (BDP) wurden 1968 von Treibs und Kreuzer entdeckt (Abbildung 1-5).<sup>57</sup> BDP-Chromophore zeichnen sich durch hohe Absorptionskoeffizienten, Fluoreszenzquantenausbeuten und Photostabilität aus und haben folgerichtig technische Bedeutung als Laserfarbstoffe<sup>58</sup> und Biolabels<sup>59</sup> erlangt. Ihre optischen Eigenschaften<sup>60</sup> beruhen auf dem Cyanin-artigen, über dem Dipyrromethen delokalisierten System, welches durch das Bordifluor-Fragment konformativ in der Ebene fixiert wird. Geeignete Substitution des Grundkörpers ermöglicht die stufenlose Variation der Absorptions- und Emissionsmaxima zwischen 480 nm und 700 nm. BDPs, die an der Dipyrrometheneinheit vollständig substituiert sind, lassen sich reversibel reduzieren und oxidieren. Sie sind daher sowohl oxidativen<sup>61</sup> als auch reduktiven<sup>62</sup> PET-Effekten zugänglich, welche die Grundlage zahlreicher Sondensysteme basierend auf BDP-Farbstoffen sind. Ihre Oxidations- und Reduktionseigenschaften sind Grundlage für die ECL-Aktivität.<sup>63</sup> BDPs gelten daher als potentielle Kandidaten für opto-elektronische Anwendungen wie z.B. OLEDs. Diese hier nur kurz angesprochene Vielfältigkeit des Bor-Dipyrromethens in den elektrochemischen und optischen Eigenschaften erklärt seine Bedeutung im Bereich der funktionalen Farbstoffe, welche sich in zahlreichen aktuellen Publikationen widerspiegelt.<sup>64</sup>

<sup>57</sup> A. Treibs, F. Kreuzer, *Liebigs Ann.* **1968**, 718, 208-223.

<sup>58</sup>a) T.G. Pavlopoulos, J.H. Boyer, G. Sathyamoorthi, *Appl. Opt.* **1998**, 37, 7797-79800.

b) T.G. Pavlopoulos, *Appl. Opt.* **1997**, 36, 4969-4980.

<sup>59</sup>a) F. Bergström, I. Mikhalyov, P. Hägglöf, R. Wortmann, T. Ny, L.B.-Å Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 196-204.

b) Y.-P. Yang, C.-T. Kuo, C.-S. Yan, K.-C. Lin, W.-C. Huang, T.-C. Chang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 5271-5274.

c) M.L. Metzker, J. Lu, R.A. Gibbs, *Science* **1996**, 271, 1420-1422.

<sup>60</sup>P. Toebe, H. Zhang, C. Trieflinger, J. Daub, M. Glasbeek, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 368, 66-75.

<sup>61</sup>A. Coskun, B.T. Baytekin, E.U. Akkaya, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5649-5651.

<sup>62</sup>M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 10211-10220.

<sup>63</sup>a) R. Lai, A.J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5036-5042.

b) M. Kollmannsberger, T. Gareis, S. Heintz, J. Breu, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1333-1335.

<sup>64</sup>z.B.: a) G. Ulrich, R. Ziessel, *Synlett* **2004**, 3, 439-444.

b) G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2070-2083.

c) Y. Gabe, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3357-3367.

d) A. Gossauer, F. Nydegger, T. Kiss, R. Slezziak, H. Stoeckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1772-1780.

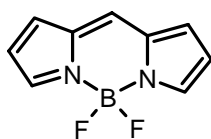


Abbildung 1-5: Grundkörper des Bor-Dipyrromethens (BDP).

### 1.2.2 Isoalloxazine

Seit der erstmaligen Isolierung von Riboflavin im Jahr 1879 durch A.W. Blyth<sup>65</sup> haben Isoalloxazine große Aufmerksamkeit in chemischer und biologischer Forschung erlangt. Frühe Arbeiten unter anderem von Kuhn,<sup>66</sup> Karrer,<sup>67</sup> Hemmerich,<sup>68</sup> Müller<sup>69</sup> und Massey<sup>70</sup> zeigten, dass Isoalloxazine in Form von Riboflavin (Vitamin B<sub>2</sub>), Flavinadenindinukleotid (FAD) und Flavinmononukleotid (FMN) eine fundamentale Rolle in vielen biologischen Prozessen spielen. Auf ihre Bedeutung als Cofaktor in Enzymen wird an verschiedenen Stellen dieser Arbeit eingegangen.

Das Isoalloxazin ist ein dreigliedriger, aromatischer Heterozyklus mit 14  $\pi$ -Elektronen (Abbildung 1-6), dessen Absorptionsmaximum mit 440 nm im sichtbaren Bereich liegt. Neben Emission mit einem Maximum bei ca. 520 nm ist Intersystem Crossing (ISC) in den Triplett-Zustand ein häufiger Deaktivierungsprozess und Ausgangspunkt vieler biologisch relevanter photoinduzierter Reaktionen.<sup>71</sup>

e) T.S. Seo, X. Bai, H. Ruparel, Z. Li, N.J. Turro, J. Ju, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5488-5493.

<sup>65</sup> A.W. Blyth, *J. Chem. Soc.* **1879**, 35, 530.

<sup>66</sup> R. Kuhn, K. Reinemund, F. Weygand, *Helv. Chim. Acta* **1934**, *67*, 1460-1462.

<sup>67</sup> P. Karrer, K. Schöpp, F. Benz, *Helv. Chim. Acta* **1935**, 426-429.

<sup>68</sup> z.B.: a) P. Hemmerich, W. R. Knappe, H.E.A. Kramer, R. Traber, *Eur. J. Biochem.* **1980**, *104*, 511-520.

b) J. Lauterwein, P. Hemmerich, J.M. Lhoste, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2161-2168.

c) J. Lauterwein, P. Hemmerich, J.M. Lhoste, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2152-2161.

d) M. Brüstlein, W.R. Knappe, P. Hemmerich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 804-806.

e) P. Hemmerich, V. Massey, G. Weber, *Nature* **1967**, *213*, 728-730.

<sup>69</sup> z.B.: a) C.P.M. Van Mierlo, B.P.J. Van der Sanden, P. Van Woensel, F. Müller, J. Vervoort, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *194*, 199-216.

b) C.G. Van Schagen, F. Müller, *Eur. J. Biochem.* **1981**, *120*, 33-39.

c) A.J.W.G. Visser, A. Van Hoek, F. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1296-1303.

<sup>70</sup> z.B.: a) S.M. Miller, V. Massey, D. Ballou, C.H. Williams Jr., M.D. Distefano, M.J. Moore, C.T. Walsh, *Biochemistry* **1990**, *29*, 2831-2841.

b) A. Wessiak, L.M. Schopfer, L.C. Yuan, T.C. Bruice, V. Massey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1984**, *81*, 4246-4249.

c) L.M. Schopfer, V. Massey, A. Claiborne, *J. Biol. Chem.* **1981**, *256*, 7329-7337.

d) S. Ghisla, V. Massey, J.M. Lhoste, S.G. Mayhew, *Biochemistry* **1974**, *13*, 589-597.

<sup>71</sup> P.F. Heelis, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 15-39.

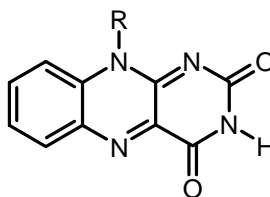


Abbildung 1-6: Grundstruktur des Isoalloxazins.

Die Elektronenarmut des Isoalloxazins bedingt dessen ausgesprochenen Akzeptorcharakter und das niedrige Reduktionspotential. Je nach Protonierungsgrad können Isoalloxazine ein- oder zweimal reduziert werden. Obwohl nur die oxidierte Form stabil gegenüber Sauerstoff und Wasser ist, sind alle drei Redoxstufen von biologischer Relevanz.<sup>72</sup> Isoalloxazine bilden mit einigen Metallkationen Komplexe<sup>73</sup> und sind an der imidartigen Struktureinheit zur Ausbildung von nichtkovalenten Wechselwirkungen befähigt.<sup>74</sup> Diese nur oberflächliche und bei weitem nicht vollständige Aufzählung von chemischen und physikalischen Eigenschaften verschafft einen ersten Eindruck, welches Potential Isoalloxazine im Bereich der multifunktionalen Farbstoffsysteme besitzen.

### 1.2.3 Dihydroazulen/Vinylheptafulven System (DHA/VHF)

Auf dem Weg zu all-optischem Schalten sind photochrome Verbindungen von großem Interesse.<sup>75</sup> Ihre Bedeutung in Signalinduktion und -umwandlung manifestiert sich in den biologischen Funktionen photochromer Systeme, z.B. im Sehprozess<sup>76</sup> oder bei der lichtabhängigen Regulierung von Pflanzenwachstum.<sup>77</sup> Die photoinduzierte Reaktion von Dihydroazulen (DHA) zu *s-trans*-Vinylheptafulven (*s-trans*-VHF) wurde erstmals von *Daub et al.* beschrieben (Abbildung 1-7).<sup>78</sup> Die Ausweitung des konjugierten Systems beim Übergang von DHA zu VHF führt zu einer Farbänderung von gelb nach rot. Die Rückreaktion erfolgt ausschließlich thermisch, wobei die Halbwertszeiten je nach Substituenten im Bereich von Sekunden bis Stunden liegen können. Die Ursache der fehlenden photochemischen Rückreaktion wird auf eine konische Intersektion zurückgeführt.<sup>79</sup>

<sup>72</sup> F. Müller (Hrsg.), *Chemistry and Biochemistry of Flavoenzymes, Volume I*, CRC Press, Boca Raton, **1991**.

<sup>73</sup> W. Kaim, B. Schwederski, O. Heilmann, F.M. Hornung, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 323-342 und darin zitierte Literatur.

<sup>74</sup> E. Breinlinger, A. Niemz, V.M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5379-5380.

<sup>75</sup> a) Y. Liang, A.S. Dvornikov, P.M. Rentzepis, *Opt. Commun.* **2003**, *223*, 61-66.

b) F.M. Raymo, S. Giordani, *Proc. Natl. Sci. Am.* **2002**, *99*, 4941-4944.

c) M. Irie (Guest Editor), *Chem. Rev., Photochromism: Memories and Switches* **2000**, *100*, 1683-1890.

<sup>76</sup> R.R. Rando, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 507-526.

<sup>77</sup> A.R. Cashmore, J.A. Jarillo, Y.-J. Wu, D. Lui, *Science* **1999**, *284*, 760-765.

<sup>78</sup> J. Daub, T. Knöchel, A. Mannschreck, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 980-981.

<sup>79</sup> M. Boggio-Pasqua, M.J. Bearpark, P.A. Hunt, M.A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1456-1470.

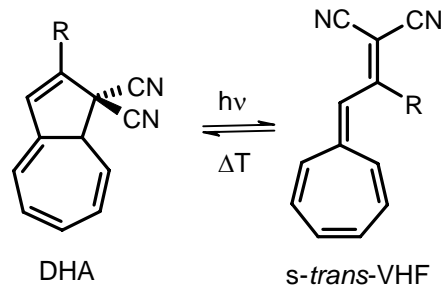


Abbildung 1-7: Das photochrome DHA/VHF-System.

Zeitaufgelöste Messungen zeigen, dass in der Photoreaktion primär gebildetes *s-cis*-VHF mit einer Absorption bei 520 nm im Pikosekundenbereich zu DHA photonisch zurückgeschaltet werden kann (Abbildung 1-8). Erst wenn die Isomerisierung zu *s-trans*-VHF innerhalb von Nanosekunden stattgefunden hat, ist eine photoinduzierte Rückreaktion nicht mehr möglich.<sup>80</sup> Das DHA/VHF-System kombiniert somit eine lichtgesteuerte, ultraschnelle Zeitdomäne mit einem langsamen Schaltprozess (Minuten) im thermischen Regime.

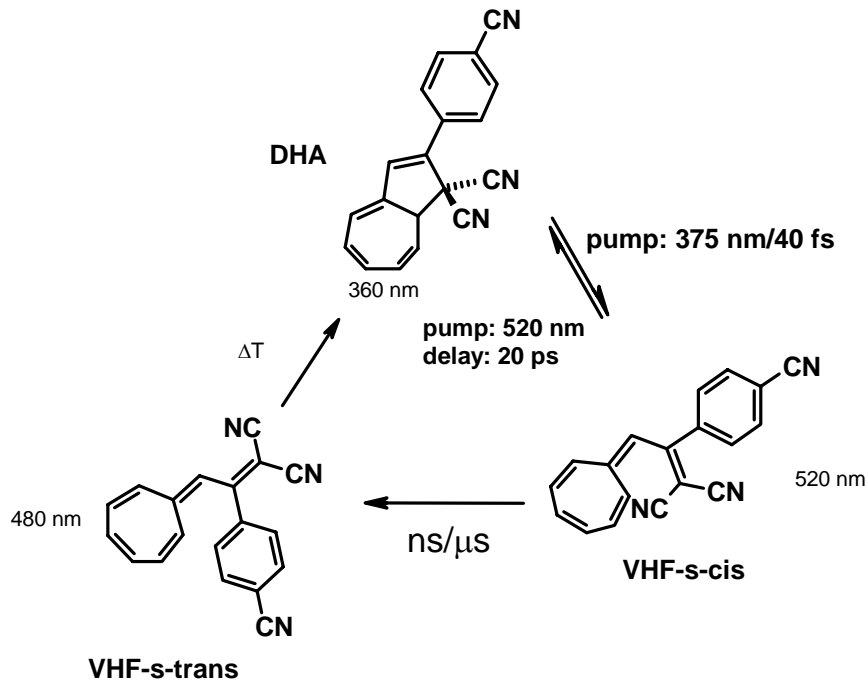


Abbildung 1-8: Zeitaufgelöstes Schaltverhalten von DHA-VHF.

### 1.3 Problemstellung

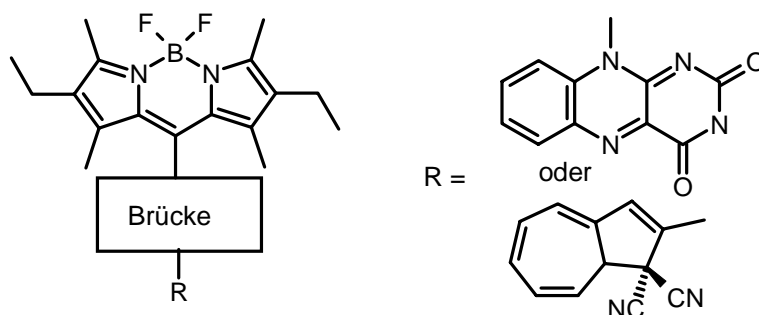
In der Einleitung wurden Synthese und Charakterisierung neuer Schaltsysteme, sowie Implementierung von diesen Molekülen in übergeordnete Strukturen als die zwei wichtigsten Forschungsschwerpunkte der molekularen Elektronik genannt. Diese Arbeit widmet sich der ersten Fragestellung mit dem Ziel multi-funktionelle und multi-schaltbare Chromophore darzustellen.

Wie gezeigt, besitzen Bor-Dipyrromethen, Isoalloxazin und Dihydroazulen (Vinylheptafulven) interessante optische und elektrochemische Attribute mit Potential molekulare Schaltprozesse auszuführen. Aus der Kombination dieser Substanzklassen sollen neuartige Verbindungen erhalten werden, welche die Charakteristika der Untereinheiten verbinden und neue, aus der Interaktion der Subchromophore resultierende Eigenschaften aufweisen sollen. In einem zweiten Schwerpunkt sollen funktionalisierte Bor-Dipyrromethene vorgestellt werden, die zu Ionen- und Elektronen-induzierten Schaltprozessen befähigt sind. Neben der Synthese sollen die optischen, elektrochemischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen hinsichtlich chromophorer Wechselwirkungen behandelt werden. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen in Kooperation mit *Dr. Knut Rurack* an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung sollen tieferen Einblick in die Prozesse im Piko- bis Nanosekundenregime erlauben. Auf die Möglichkeit der Steuerung der Moleküleigenschaften mittels externer Einflüsse, gleichbedeutend mit einer eventuellen Eignung als molekulare Schalter oder Sonden soll eingegangen werden.

Folgende Zielverbindungen sollen im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden:

- Kovalente Konjugate:

Die Verknüpfung der Chromophore über Arylbrücken liefert BDP-Isoalloxazinkonjugate und BDP-Dihydroazulenkonjugate (Abbildung 1-9). Die elektronische Interaktion der Chromophore in Grund- und angeregtem Zustand soll untersucht werden. Von besonderem Interesse ist die Änderung der BDP-Emissionseigenschaften bei chemischer bzw. elektrochemischer Modifikation am Isoalloxazin bzw. bei Photoreaktion des Dihydroazulens.



**Abbildung 1-9:** Isoalloxazin- und Dihydroazulen-substituierte Bor-Dipyrromethene.

- Rezeptor-substituierte Chromophore:

BDP- bzw. DHA-substituierte 2,6-Diamidotriazine, die Wasserstoffbrückenbindungen mit Isoalloxazinen ausbilden können, sollen diskutiert werden. Neben den Eigenschaften der

<sup>80</sup> V. De Waele, U. Schmidhammer, T. Mrozek, J. Daub, E. Riedle, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2438-2439.

Verbindungen soll die Auswirkung der Protonierung des Triazinteils bzw. die Wechselwirkung mit Isoalloxazinen untersucht werden (Abbildung 1-10).

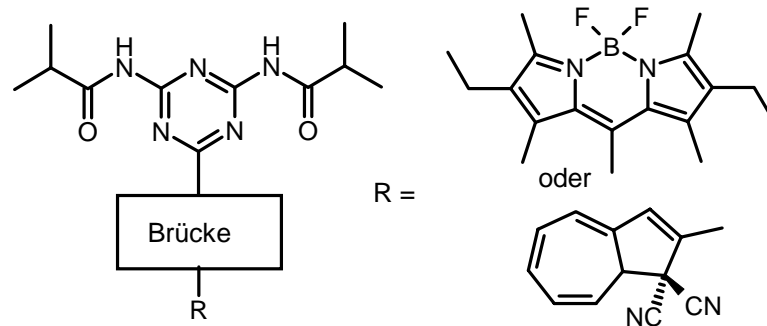


Abbildung 1-10: BDP- und DHA-substituierte 2,6-Diamidotriazine.

- Funktionalisierte BPD-Chromophore:

Höher funktionalisierte BDP-Verbindungen sollen vorgestellt werden. Neben Thio-substituierten BDPs, welche die Azidität und Redoxaktivität des Thiols für kombinierte Schaltprozesse nützen, sind auch schaltbare Kronenether- und Aminoderivate des Bor-Dipyrromethens Gegenstand der Untersuchungen. Dimere BDP-Verbindungen sollen bezüglich ihrer interchromophoren Wechselwirkungen im angeregten Zustand in Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht werden. (Abbildung 1-11).

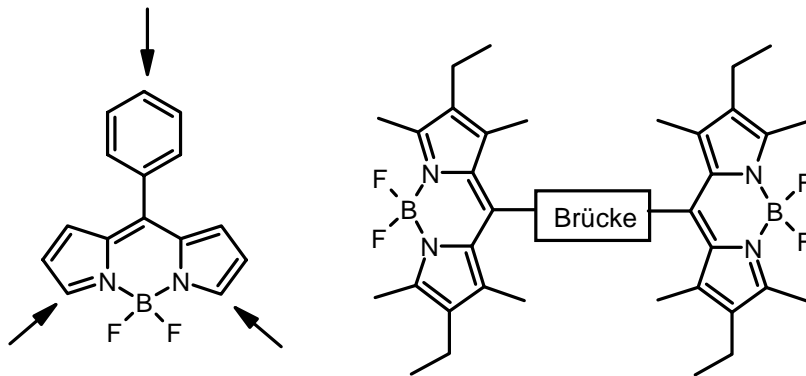


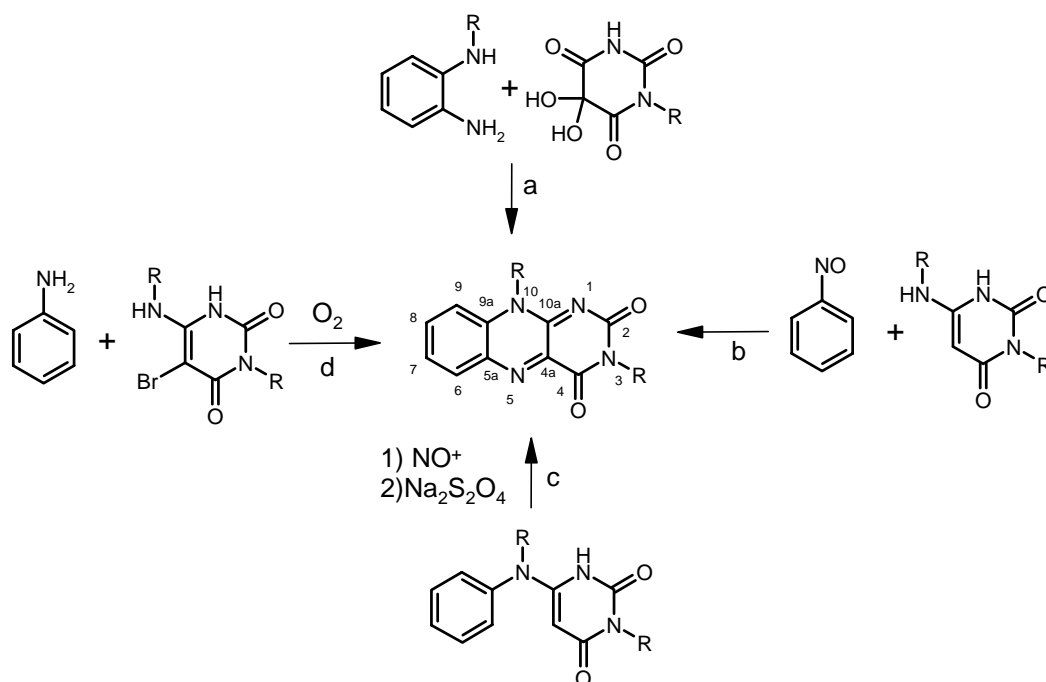
Abbildung 1-11: Monomere BDP-Chromophore links, Pfeile kennzeichnen Positionen, an denen Funktionalisierungen durchgeführt wurden. Dimere Strukturen rechts.

## 2 Synthese

Die allgemeinen, bereits bekannten Synthesen der Chromophorsysteme Isoalloxazin, Bor-Dipyrromethen und Dihydroazulen werden an dieser Stelle kurz vorgestellt. Die exakten Syntheserouten der Zielverbindungen finden sich in den jeweiligen Unterkapiteln.

### 2.1 Synthese von Isoalloxazinen

Die Darstellung von Isoalloxazinen ist auf mehreren Wegen möglich.<sup>81</sup> Neben der Kondensation von ortho-Phenylendiaminen mit Alloxan-Monohydrat (Pfad a, Abbildung 2-1)<sup>82</sup> ist auch die Umsetzung von 6-Aminouracilen mit Nitrosobenzol und anschließender elektrozyklischer Ringschluss ein gängiges Verfahren (Pfad b).<sup>83</sup> Weniger gebräuchlich ist die Nitrosierung von 6-(N-Alkylanilino)-uracilen und Reaktion des entstandenen Zwischenprodukts mit Natriumdithionit (Pfad c).<sup>84</sup> Nach Pfad d reagiert N-monosubstituiertes 5-Bromo-6-amino-3-alkyluracil mit Anilinderivaten und wird in der Folge durch Oxidation mit Sauerstoff zum Isoalloxazin umgesetzt.<sup>85</sup>



**Abbildung 2-1:** Verschiedene Syntheserouten für Isoalloxazine.

<sup>81</sup> Für eine ausführliche Diskussion s. C. Trieflinger, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 2001.

<sup>82</sup> a) R. Kuhn, F. Weygand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67, 1282-1288.

<sup>83</sup> F. Yoneda, K. Shinozuka, K. Tsukuda, *J. Heterocyc. Chem.* **1979**, 16, 1365-1367.

<sup>84</sup> F. Yoneda, Y. Sakuma, M. Ichiba, K. Shinomura, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 830-835.

<sup>85</sup> a) M. Sako, Y. Kojima, K. Hirota, Y. Maki, *Chem. Commun.* **1984**, 1691-1692.

Wegen der guten Zugänglichkeit von ortho-Phenylendiaminderivaten und der daraus resultierenden Variabilität der N-10 Position wurde in dieser Arbeit die Synthesestrategie nach Pfad a gewählt. Die benötigten ortho-Phenylendiamine werden durch Umsetzung von 1-Fluor-2-nitrobenzol mit Anilinderivaten und anschließender Reduktion des entstandenen 2-Nitroanilins mit Zn/HOAc oder Pd/HOAc (Abbildung 2-2) erhalten. Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit der Verbindungen erfolgt ihre Darstellung in-situ.

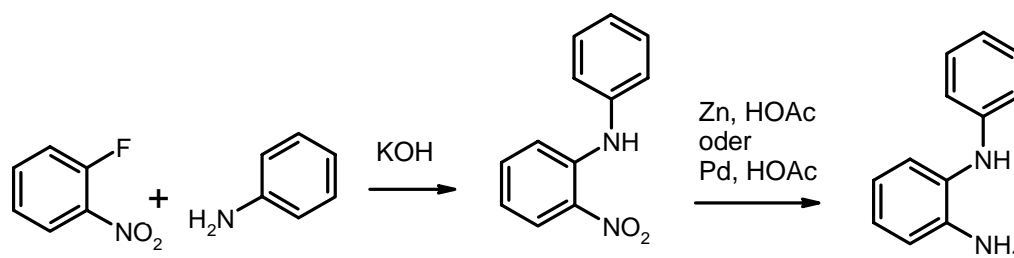


Abbildung 2-2: Darstellung von ortho-Diphenylendiaminen.

## 2.2 Synthese von Bor-Dipyrromethenen

Bor-Dipyrromethene können beginnend mit einer zweifachen elektrophilen Substitution eines Aldehyds an zwei Äquivalente Pyrrol dargestellt werden (Abbildung 2-3). Das erhaltene Dipyrromethan wird mit DDQ oder Chloranil zum Dipyrromethen oxidiert und anschließend mit Bortrifluorid komplexiert. Die Synthese kann in Einzelschritten mit Isolierung der Zwischenstufen, oder in einer Eintopfreaktion nach *M. Kollmannsberger*<sup>86</sup> durchgeführt werden. Wenn oxidationsempfindliche Substituenten eingeführt werden sollen, oder die entsprechenden Aldehyde nicht zugänglich sind, sind die gewünschten Dipyrromethene auch direkt aus der Kondensation von Acylchloriden mit Pyrrol erhältlich (Abbildung 2-3). Durch Variation des Aldehyds oder Säurechlorids sind nach diesem Verfahren nahezu beliebige Reste in der meso-Position möglich (R<sub>4</sub> in Abbildung 2-3). Auch die Reste am Pyrrol können sehr flexibel gewählt werden. Die größte Beschränkung liegt in der Zugänglichkeit der betreffenden Pyrrole.

Ein Nachteil ist, dass nach dieser Variante nur symmetrische BDPs erhalten werden können, bzw. eine nachträgliche Asymmetrisierung nur beschränkt möglich ist. Deswegen wurde in dieser Arbeit eine Strategie<sup>87</sup> optimiert, nach der auch asymmetrische BDPs mit Substituenten an der meso-Position synthetisiert werden können. Abbildung 2-4 kann man entnehmen, dass der erste Schritt aus der Acylierung eines Pyrrols mit einem Acylchlorid besteht. Das

<sup>86</sup> M. Kollmannsberger, *Dissertation* Universität Regensburg 1999.

gewonnene 2-Ketopyrrol wird in Gegenwart von Phosphorylchlorid mit einem zweiten Pyrrol zum Dipyrrromethen umgesetzt. Komplexierung mit Bortrifluorid liefert den asymmetrischen BDP-Farbstoff.

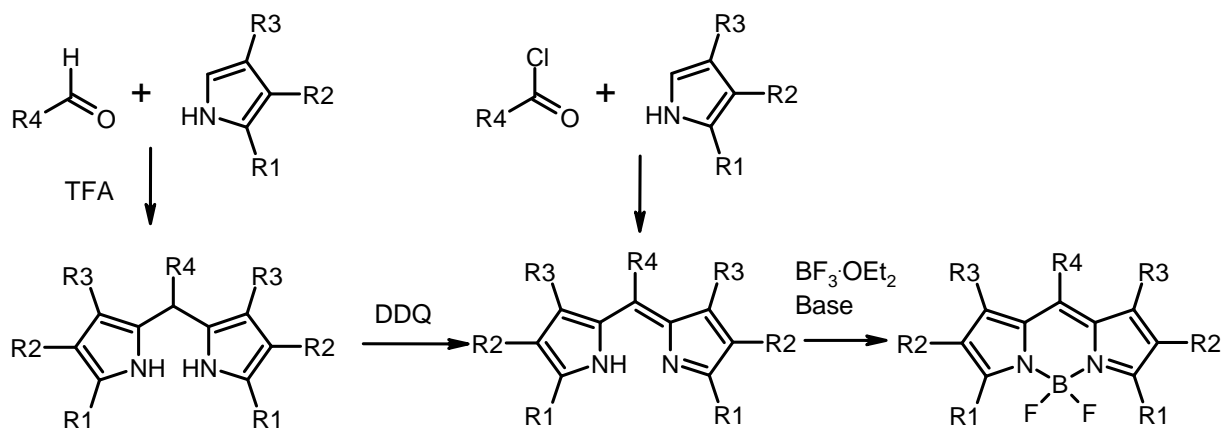


Abbildung 2-3: Synthesestrategie für symmetrische Bor-Dipyrromethene.

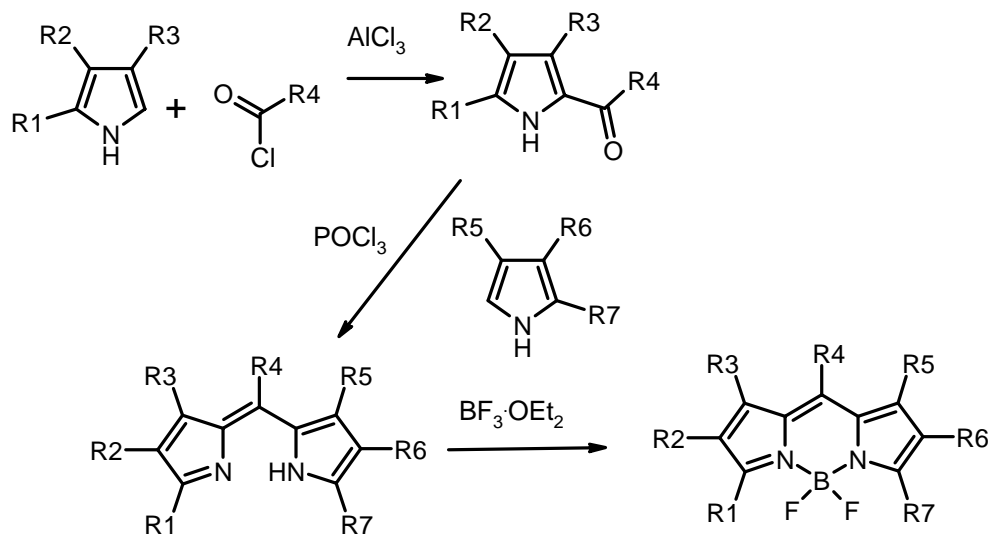


Abbildung 2-4: Synthese von asymmetrischen Bor-Dipyrromethenen.

### 2.3 Synthese von Dihydroazulen

Dihydroazulene können durch Zyklisierung von 2-Methylenmalonsäuredinitril-Derivaten mit Methoxyheptafulven und anschließender Methanolabspaltung erhalten werden (Abbildung 2-5).<sup>88</sup>

<sup>87</sup> nach E. Vos de Wael, J.A. Pardoën, J.A. van Knoevinga, J. Lugtenburg, *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas* **1977**, 96, 306.

<sup>88</sup> a) J. Daub, S. Gierisch, U. Klement, T. Knöchel, G. Maas, U. Seitz, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2631-2646.

b) J. Daub, T. Knöchel, A. Mannschreck, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 980-981.

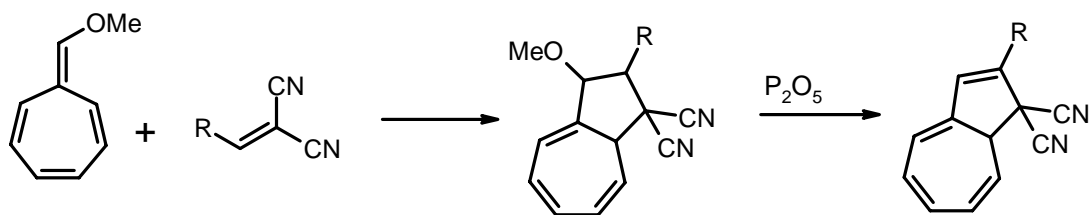


Abbildung 2-5: Synthese von Dihydroazulenen über Methoxyheptafulven als Zwischenstufe.

Eine zweite Synthesestrategie zielt auf die Darstellung des Photoisomers VHF ab.<sup>89</sup> In einer Knoevenagel Kondensation von Carbonylverbindungen mit Malonsäuredinitril werden Ethylenpropandinitrile dargestellt, die baseninduziert mit Tropyliumtetrafluorborat zu Cycloheptatrienderivaten umgesetzt werden. Dehydrierung der Verbindungen, vorzugsweise mit Nitrosyltetrafluorborat liefert Vinylheptafulvene, die im Dunkeln thermisch zu den gewünschten Dihydroazulenen umlagern (Abbildung 2-6).

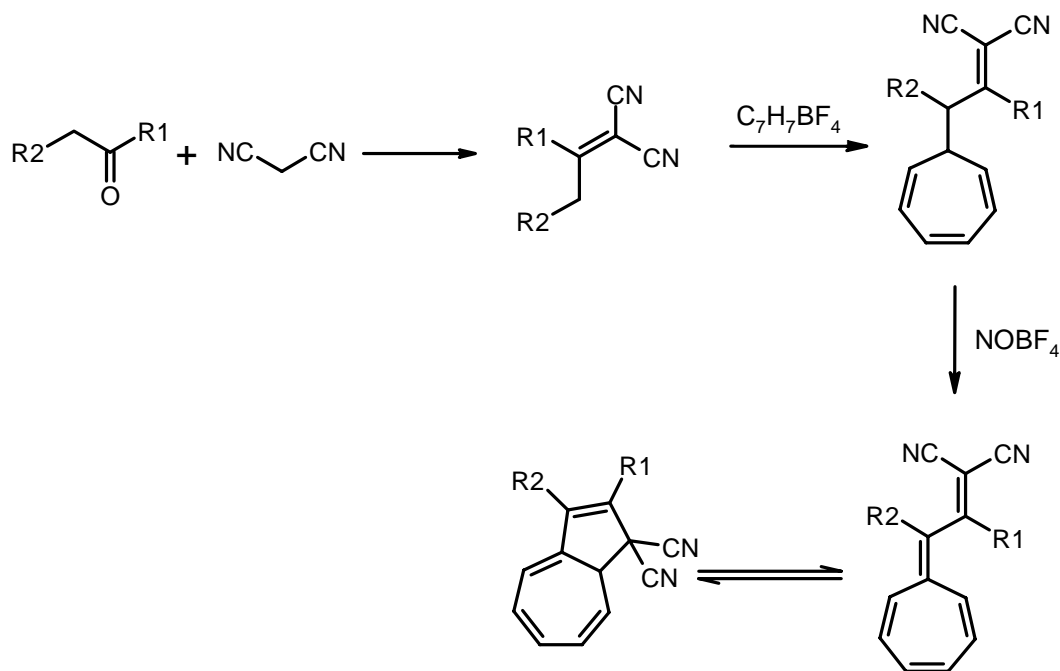


Abbildung 2-6: Synthese von DHA über die VHF-Route.

Der Vorteil der zweiten Syntheseroute liegt darin, dass mit R<sub>2</sub> ein zweiter Substituent eingeführt werden kann und sich somit eine größere Vielfalt in den möglichen Zielverbindungen ergibt. Beide Synthesen erlauben es bisher nicht, gezielt Substituenten am siebengliedrigen Ringsystem einzuführen.

<sup>89</sup> a) T. Mrozek, H. Görner, J. Daub, *Chem. Commun.* **1999**, 1487-1488.

b) S. Gierisch, J. Daub, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 69-75.

## 3 BDP-Isoalloxazin-Konjugate

### 3.1 Einführung

Aufgrund ihrer außergewöhnlichen optischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften besitzen Isoalloxazine große Bedeutung in biologischen Systemen. In Form von FAD und FMN sind sie eine der wichtigsten Cofaktoren in Enzymen. Diese so genannten Flavoenzyme übernehmen Funktionen in den unterschiedlichsten Bereichen, wie zum Beispiel in der Photosynthese, Signalübertragung und im Zellmetabolismus. Das Isoalloxazin fungiert dabei meist als Redoxmediator, wobei die Elektronenübertragung entweder thermisch<sup>90</sup> oder photoinduziert<sup>91</sup> erfolgen kann.

Es liegt nahe, sich beim Aufbau artifizierlicher funktionaler Systeme die Natur zum Vorbild zu nehmen und dem Isoalloxazin eine zentrale Rolle einzuräumen.<sup>92</sup> Die ineinander greifenden Redox- und Protonierungsstufen des Heterozyklus und die vielfältigen Prozesse nach optischer Anregung erlauben zahlreiche Steuerungsmöglichkeiten auf molekularer Ebene. Die Einbindung von Isoalloxazinen in höhere Molekülstrukturen mit weiteren, funktionellen Chromophoren ist ein viel versprechender Ausgangspunkt für multi-schaltbare molekulare Einheiten. Als solcher Chromophor scheint das Bor-Dipyrromethen gut geeignet. Seine effektiv manipulierbaren Emissionseigenschaften machen es zu einer hervorragenden Reportereinheit mit der Fluoreszenz als Detektionsgröße. Deswegen wurde bereits in der Diplomarbeit<sup>93</sup> begonnen, Bor-Dipyrromethene und Isoalloxazine über kovalente Bindungen zu verknüpfen. In diesem Teil der Arbeit soll auf den Ergebnissen der Diplomarbeit aufgebaut

---

<sup>90</sup> Beispiele in der aktuellen Literatur sind:

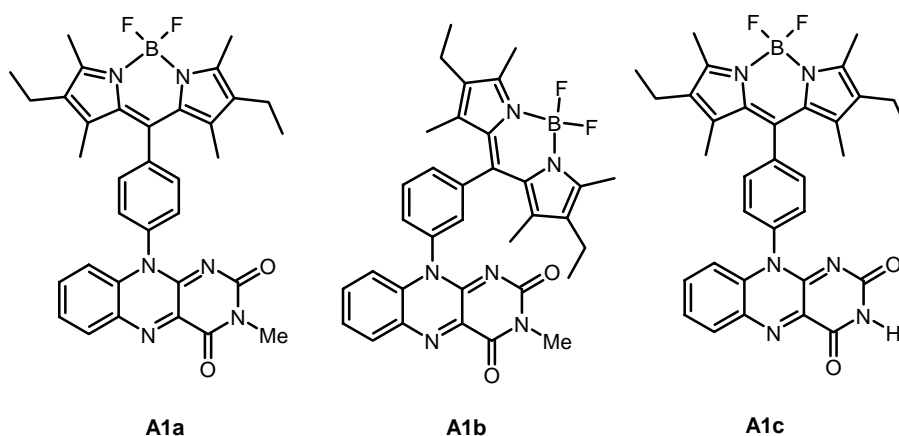
- a) K. R. Wolthers, N.S. Scrutton, *Biochemistry* **2004**, *43*, 490-500.
- b) O. Roitel, N.S. Scrutton, A.W. Munro, *Biochemistry* **2003**, *42*, 10809-10821.
- c) Z. Zhou, D. Fisher, J. Spidel, J. Greenfield, B. Patson, A. Fazal, C. Wigal, O.A. Moe, J.D. Madura, *Biochemistry* **2003**, *42*, 1985-1994.
- d) T.W.B Ost, J. Clark, C.G. Mowat, C.S. Miles, M.D. Walkinshaw, G.A. Reid, S.K. Chapman, S. Daff, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15010-15020.
- e) A. Gutierrez, M. Paine, C.R. Wolf, N.S. Scrutton, G.C.K. Roberts, *Biochemistry* **2002**, *41*, 4626-4637.

<sup>91</sup> Beispiele sind:

- a) T.A. Schuttrigkeit, C.K. Kompa, M. Salomon, W. Rüdiger, M.E. Michel-Beyerle, *Chem. Phys.* **2003**, *294*, 501-508.
- b) A. Schwogler, L.T Burgdorf, T. Carell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3918-3920.
- <sup>92</sup> a) S. Isoda, Y. Hanazato, K. Akiyama, S. Nishikawa, S. Ueyama, *Thin Solid Films* **2003**, *441*, 277-283.
- b) K.S. Cho, Y.-S. Nam, J.-W. Choi, W.H. Lee, J. Choi, N.W. Song, D. Kim, *Colloids Surf., A* **2002**, *202*, 93-99.
- c) S. Ueyama, S. Isoda, *Current Topics in Electrochemistry* **1994**, *3*, 43-51.
- d) S. Isoda, T. Kamiyama, H. Kawakubo, M. Maeda, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1990**, JP 02257682.
- e) S. Shinkai, K. Kameoka, K. Ueda, O. Manabe, M. Onishi, *Bioorg. Chem.* **1987**, *15*, 269-282.
- f) S. Shinkai, K. Kameoka, K. Ueda, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 923-924.

<sup>93</sup> C. Trieflinger, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg **2001**.

werden, und eine Diskussion der BDP-Isoalloxazin-Konjugate **A1a-A1c** (Abbildung 3-1) erfolgen. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen. Zu den zentralen Fragestellungen gehört die Interaktion der beiden Chromophore in Grund- und angeregtem Zustand. Auftretende Energie- und Elektronentransferprozesse sollen mit verschiedenen Messmethoden aufgeklärt werden. Besonders wichtig ist die Frage, ob die Emission des Bor-Dipyrromethens durch chemische und elektrochemische Modifikationen am Isoalloxazinteil beeinflusst werden kann. Ein Vergleich von **A1a** und **A1b** soll zeigen, ob sich ein Unterschied zwischen para und meta Verbrückung ergibt. Das an N-3 ungeschützte Konjugat **A1c** kann zusätzlich deprotoniert werden. Die Auswirkung von Metallkoordination am Isoalloxazin auf die Eigenschaften der Konjugate soll untersucht werden.



**Abbildung 3-1:** BDP-Isoalloxazin-Konjugate **A1a-A1c**.

### 3.2 Synthese von **A1a-A1c**

Die Synthese der Konjugate **A1a-A1c** erfolgt analog der in der Diplomarbeit ausgearbeiteten Route und ist in Abbildung 3-2 zusammengefasst. Ausgangspunkte sind die jeweiligen Cyanoaniline **A2a** und **A2b**, welche nach basischer Umsetzung mit 2-Fluor-1-nitrobenzol in 73 % Ausbeute 4-(2-Nitro-phenylamino)-benzonnitril **A3a** bzw. in 47 % 3-(2-Nitro-phenylamino)-benzonnitril **A3b** ergeben. Isoalloxazine **A4a** (48 %) und **A4b** (31 %) werden durch in-situ Reduktion der Nitrogruppe von **A3a** oder **A3b** mit Zn/HOAc und anschließender Kondensation mit Alloxan synthetisiert. Die Methylierung der N-3 Position mit Methyljodid liefert **A5a** (66 %) und **A5b** (50 %).<sup>94</sup> Unter stark sauren Bedingungen werden die Nitrile in die jeweiligen Carboxyderivate **A6a** (58 %), **A6b** (25 %) und **A6c** (72 %) konvertiert.<sup>95</sup> Nach

<sup>94</sup> P. Kirsch, A. Schönleben-Janus, R.H. Schirmer, *Liebigs Ann.* **1995**, 1275-1281.

<sup>95</sup> W.B. Cowden, P.K. Halladay, R.B. Cunningham, N.H. Hunt, I.A. Clark, *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 1818-1822.

Überführen in die Säurechloride werden die BDP-Isoalloxazin-Konjugate **A1a** (29 %), **A1b** (36 %) und **A1c** (18 %) in der bereits vorgestellten BDP-Standardsynthese (s. Kapitel 2.2) erhalten. Die Problematik der Synthese, die sich in niedrigen Ausbeuten widerspiegelt, liegt zum einen in der schlechten Löslichkeit der Isoalloxazinderivate, zum anderen in der Empfindlichkeit von Isoalloxazinen gegenüber zahlreichen Reaktionsbedingungen. Vor allem die Reaktion der Carbonsäuren **A6a-A6c** mit Thionylchlorid zur Aktivierung der Carbonylgruppe während der Umsetzung von **A6** zu **A1** ist ein kritischer Schritt in der Reaktionssequenz. Zu niedrige Temperaturen bewirken geringe Reaktionsgeschwindigkeiten, zu hohe Temperaturen führen zu einer Zerstörung des Isoalloxazinchromophors.<sup>96</sup>

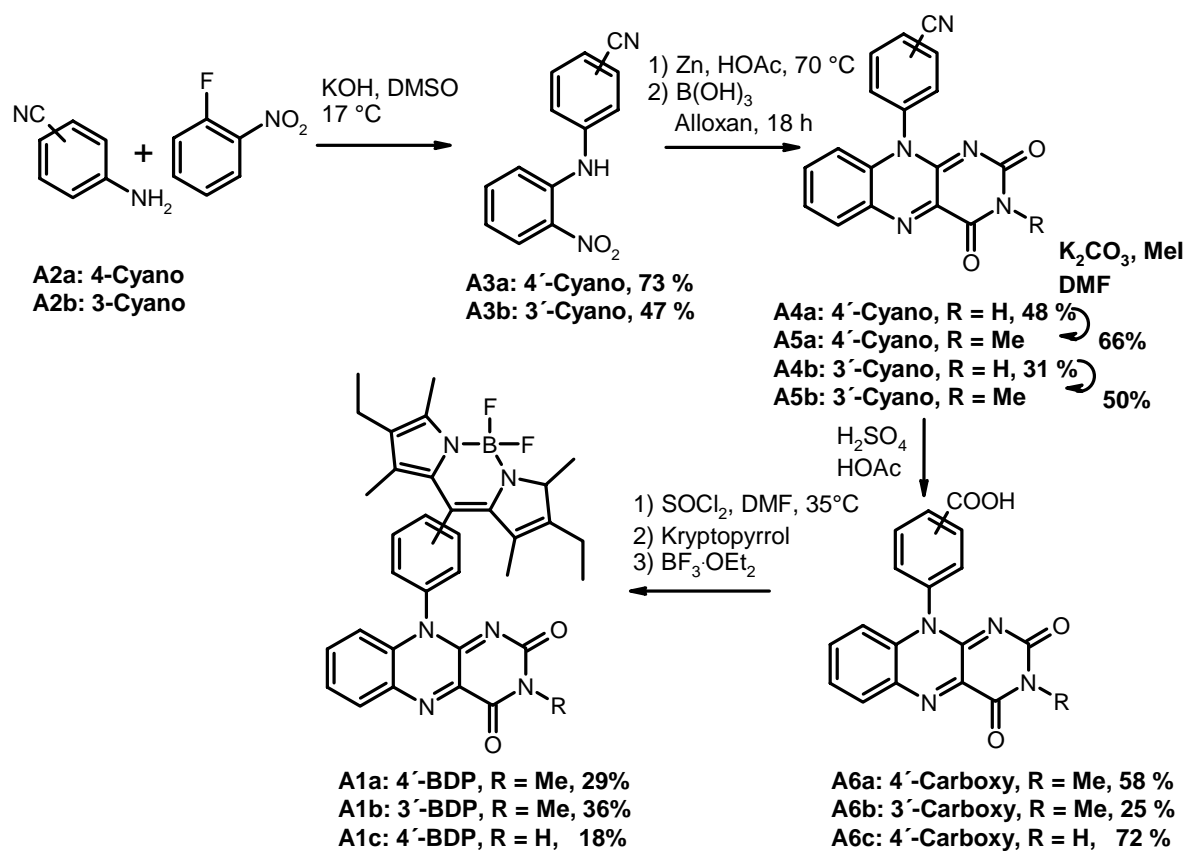


Abbildung 3-2: Synthese der BDP-Isoalloxazin-Konjugate **A1a-A1c**.

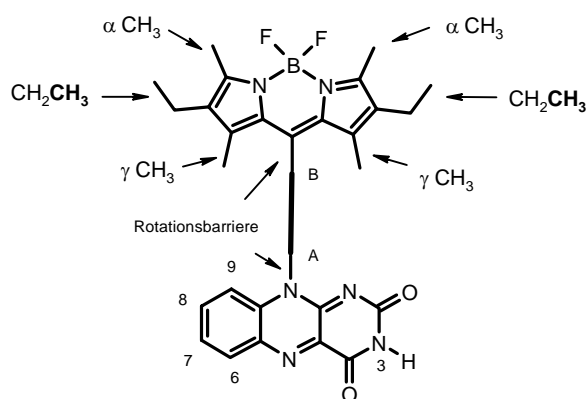
### 3.3 <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **A1a-A1c** zeigen die Protonen des Isoalloxazinteils die typischen Feinstrukturen und Verschiebungen zwischen 6.9 und 8.4 ppm (Zuordnung s. Abbildung 3-3, Spektrum Abbildung 3-4, links).

Die jeweils symmetrisch positionierten Methylprotonen am BDP sind entgegen den Erwartungen nicht entartet, sondern absorbieren bei unterschiedlichen Verschiebungen. In

<sup>96</sup> T.R.G. Edwards, D. Gani, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 935.

Abbildung 3-4 sind von rechts nach links die Peaks für  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\gamma\text{-CH}_3$  und  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  von **A1c** dargestellt. Die Aufspaltung in je zwei intensitätsgleiche Triplets, Singulets und Quartetts ist deutlich zu erkennen. Die Signalaufspaltung ist umso größer, je näher die Alkylgruppen dem Isoalloxazinteil sind (Tabelle 3-1). Die  $\gamma$ -Methylgruppe von **A1b**, in welchem sich die beiden Chromophore wegen der meta Verbrückung räumlich näher sind, besitzt mit 0.12 ppm den größten  $\Delta\delta$  Wert. Mittels Hochtemperatur NMR-Experimenten wurde eine Koaleszenztemperatur der Signale von ca. 343 K ermittelt. Basierend auf diesen Ergebnissen und Röntgenstrukturdaten von BDP- und Isoalloxazin-Vergleichsverbindungen wurde bereits in der Diplomarbeit postuliert, dass Rotationsbarrieren um die Aryl-BDP und Aryl-Isoalloxazin Bindung ein möglicher Grund für die Aufspaltung im NMR sind. Eine auf semi-empirischer Basis durchgeführte Konformationsanalyse unterstützt diese These. Es wird vermutet, dass die beiden Chromophore stark aus der Arylebene herausgedreht sind, um sterische Hinderung zu minimieren (s. schematisch in Abbildung 3-3). Bei Erhöhung der Temperatur ist die Überwindung zumindest einer der Rotationsbarrieren möglich. Die jeweiligen Methylgruppen haben dann im Mittel dieselbe chemische Umgebung und geben einheitliche Signale. Nähere Details und eine ausführlichere Diskussion finden sich in der Diplomarbeit.<sup>97</sup>



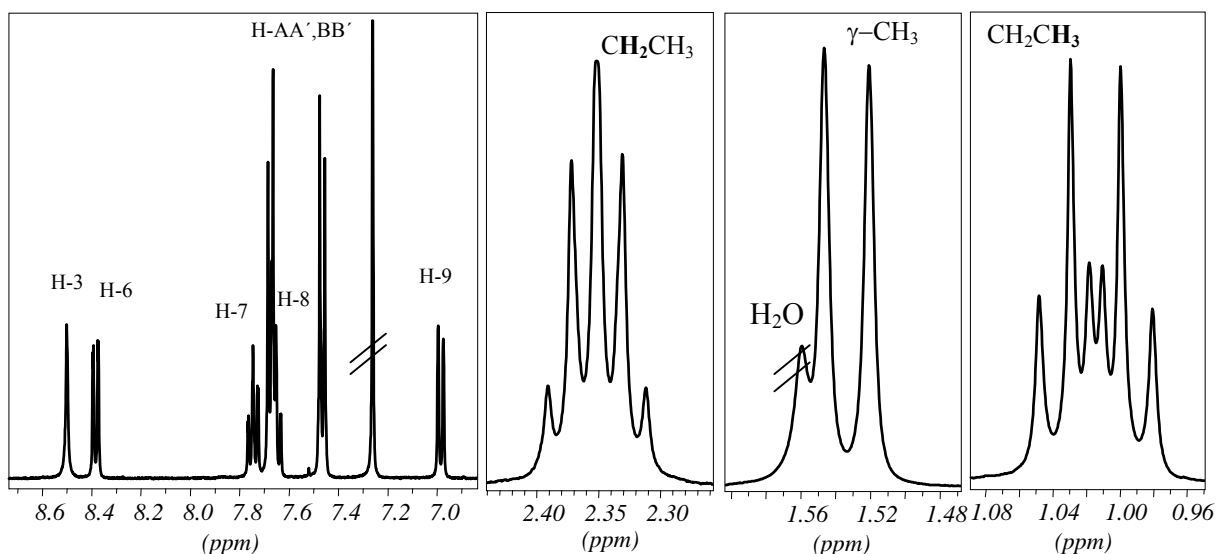
**Abbildung 3-3:** Vermutete starke Verdrillung der Chromophore aus der Arylebene. Rotationsbarrieren um die Chromophor-Aryl-Bindungen werden als Ursache für die Aufhebung der Entartung im  $^1\text{H-NMR}$  angenommen.

<sup>97</sup> s. Lit.<sup>93</sup>

**Tabelle 3-1:** Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Alkylgruppen in **A1a-A1c**.

	$\Delta\delta$ [ppm] CH <sub>3</sub> $\alpha$ zu N	$\Delta\delta$ [ppm] CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\Delta\delta$ [ppm] CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\Delta\delta$ [ppm] $\gamma$ -CH <sub>3</sub>
<b>A1a</b> <sup>a</sup>	0.00	0.02	0.03	0.03
<b>A1b</b> <sup>a</sup>	0.01	0.01	0.01	0.12
<b>A1c</b> <sup>b</sup>	0.00	0.02	0.03	0.03

a) Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>. b) Lösungsmittel DMSO.



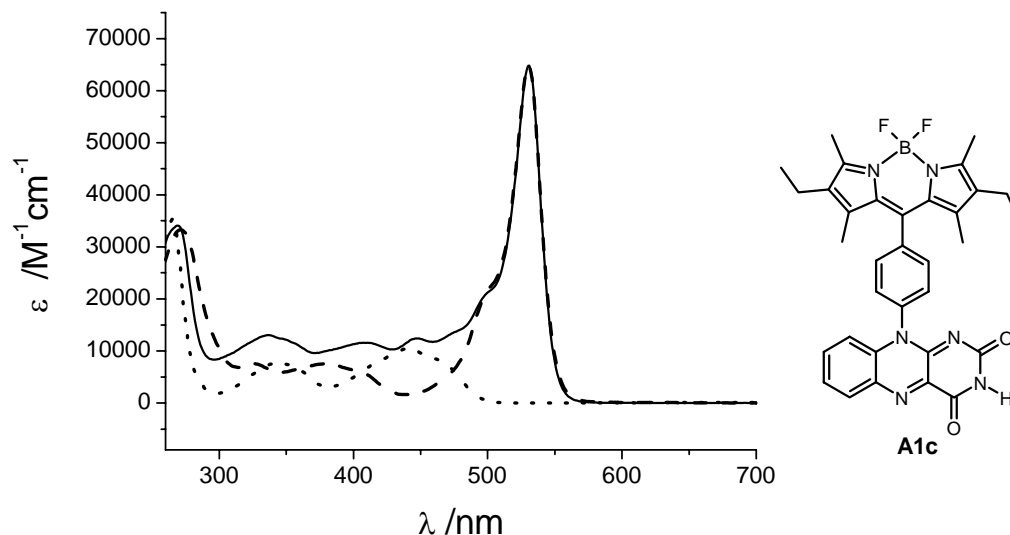
**Abbildung 3-4:** NMR-Spektrum von **A1c** in DMSO. Links: aromatischer Bereich, zweites von links: CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, zweites von rechts:  $\gamma$ -CH<sub>3</sub>, rechts: CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

### 3.4 UV/Vis- und Emissionsspektroskopie

#### 3.4.1 Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektren der Konjugate **A1a-A1c** sind einander sehr ähnlich. Sie werden dominiert vom intensiven Übergang des Bor-Dipyrromethens bei ca. 530 nm ( $\epsilon$  ca. 65000 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). Absorptionsbanden bei 449 nm (13000 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) und 340 nm (13000 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) können den Übergängen des Isoalloxazins zugeordnet werden. Ein Vergleich der Absorptionsspektren von **A1c**, Lumiflavin (Punkte) und eines nicht substituierten BDPs (Striche) in Abbildung 3-5 lässt erkennen, dass die Absorptionseigenschaften der Konjugate von ihren Grundkörpern bestimmt werden. Aus Abbildung 3-5 wird auch ersichtlich, dass die Teilchromophore weitgehend selektiv angeregt werden können. Im Bereich der BDP-Absorption bei 530 nm absorbiert der Isoalloxazinteil nicht, während bei dem

Wellenlängenbereich des Isoalloxazinübergangs (ca. 440 nm) das BDP ein Absorptionsminimum besitzt (gepunktete und gestrichelte Linien in Abbildung 3-5). Die selektive Adressierbarkeit als wichtige Eigenschaft eines bichromophoren Systems ist somit gewährleistet. Die Absorptionsmaxima und Absorptionskoeffizienten der Verbindungen sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.



**Abbildung 3-5:** UV/Vis-Spektrum von **A1c** in  $\text{CHCl}_3$  (durchgezogene Linie). Zum Vergleich sind Spektren eines einfach substituierten Bor-Dipyrromethens (gestrichelte Linie) und von Lumiflavin (gepunktete Linie) gezeigt.

**Tabelle 3-2:** Absorptionsdaten von **A1a-A1c** in  $\text{CHCl}_3$ .

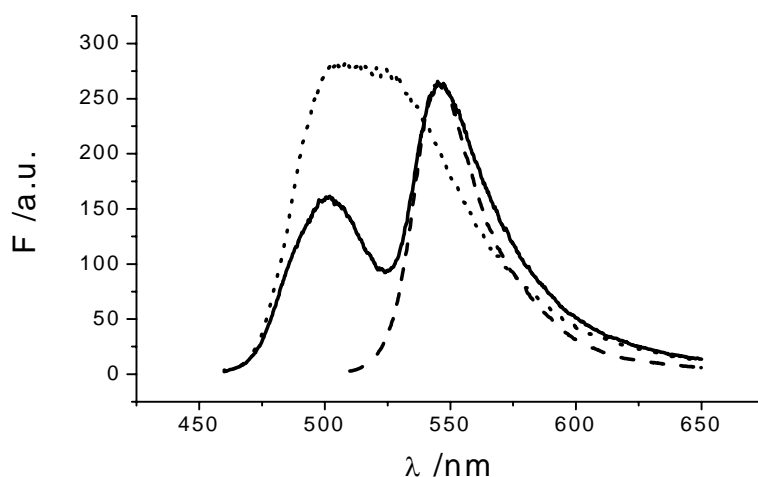
	$\lambda$ [nm] ( $\log(\epsilon)$ )
<b>A1a</b>	529 (4.86), 500 (sh)(4.39), 448 (4.15), 406 (4.11), 337 (4.16), 270 (4.59)
<b>A1b</b>	531 (4.81), 500 (sh)(4.34), 449 (4.12), 410 (4.08), 339 (4.12), 272 (4.56)
<b>A1c</b>	531 (4.81), 500 (sh)(4.33), 448 (4.10), 410 (4.06), 336 (4.12), 269 (4.53)

### 3.4.2 Emissionsspektroskopie

Die Emissionsspektroskopie als komplementäre Messmethode zur Absorptionsspektroskopie liefert Erkenntnisse zu Vorgängen im angeregten Zustand von Molekülen. Zur Aufklärung von Interner Konversion (IC), Intersystemcrossing (ISC), Energie- oder Elektronentransferprozessen ist vor allem die zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie bis hinab in den Femtosekundenbereich ein bedeutendes Hilfsmittel. Zusammen mit den Ergebnissen aus statischer Fluoreszenzspektroskopie und Absorptionsspektroskopie ist eine Interpretation der meisten Prozesse im angeregten Zustand möglich. Die nachfolgenden zeitaufgelösten

Fluoreszenzmessungen wurden in Kooperation mit *Dr. Knut Rurack* an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung durchgeführt.

Bor-Dipyrromethene sind gewöhnlich starke Fluorophore mit ihrem Emissionsmaximum je nach Substitutionsmuster zwischen 500 nm und 540 nm (Abbildung 3-6, gestrichelte Kurve). Die Quantenausbeuten liegen für vollständig alkylsubstituierte BDPs im Bereich von 0.6 bis 1.0. Isoalloxazine emittieren bei ca. 510 nm mit Quantenausbeuten von bis zu 0.4 (Abbildung 3-6, gepunktete Kurve). Im Gegensatz dazu sind die BDP-Isoalloxazin-Konjugate nahezu nicht fluoreszent. Das Emissionsmaximum liegt in Acetonitril bei 540 nm mit Quantenausbeuten ( $\Phi_f$ ) für **A1a** von 0.0013, für **A1b** von 0.0007 und für **A1c** von 0.0008, unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge. Ein Wechsel zum unpolaren Lösungsmittel Toluol lässt unter nahezu gleich bleibendem Emissionsmaximum die Quantenausbeuten nur unwesentlich auf 0.0023 (**A1a**) bzw. 0.0013 (**A1b**) und 0.0015 (**A1c**) steigen. Demzufolge hat die Lösungsmittelpolarität keinen größeren Einfluss auf die Emissionseigenschaften der Konjugate. Eine intermolekulare Ursache für die niedrigen Quantenausbeuten kann ausgeschlossen werden, weil eine 1:1 Mischung von unfunktionalisiertem Bor-Dipyrromethen und Isoalloxazin fluoreszent ist. Nach Anregung des Isoalloxazins bei 440 nm ist lediglich ein Energietransfer durch Emission- und Reabsorptionsvorgänge zu erkennen (Abbildung 3-6, durchgezogene Kurve).



**Abbildung 3-6:** Emissionsspektren von Isoalloxazin ( $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm, gepunktete Kurve), Bor-Dipyrromethen ( $\lambda_{\text{ex}} = 500$  nm, gestrichelte Linie) und einer 1:1 Mischung von Isoalloxazin und Bor-Dipyrromethen ( $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm, durchgezogene Linie).

Die Emission der Konjugate klingt monoexponentiell mit Halbwertszeiten ( $\tau_f$ ) in Acetonitril für **A1a** von 10 ps, für **A1b** von 6 ps und für **A1c** von 6 ps ab. Die Abklingzeiten liegen also

erheblich niedriger als für emittierende Bor-Dipyrromethene von 4-5 Nanosekunden. Grund dafür sind die sehr hohen Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Deaktivierung  $k_{nr}$  ( $(1-\Phi_f)/\tau_f$ ) von  $1.0 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  (**A1a**),  $1.7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  (**A1b**) und  $1.7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  (**A1c**). In Toluol und Ethanol differieren die Werte nur geringfügig (Tabelle 3-3). Eine langwellige Lumineszenz bzw. eine Anklingszeit, die einer Triplett- oder CT-Emission zugeordnet werden könnte, wird in keinem der Lösungsmittel beobachtet.

Es sind mehrere Deaktivierungsprozesse des angeregten Zustands denkbar. Nach Anregung des Isoalloxazins (eine bichromophore Betrachtung sollte aufgrund der Ergebnisse aus NMR-, und UV/Vis-Spektroskopie zulässig sein) sind neben der Emission auch Intersystem Crossing (ISC) in den Triplett-Zustand, Singulett Energietransfer (electronic excitation energy transfer EET) zum Bor-Dipyrromethen oder Elektronentransfer (PET) in einen ladungstrennten Zustand möglich. Vom angeregten Zustand des BDP kann in Konkurrenz zur Fluoreszenz Elektronentransfer oder Intersystem Crossing erfolgen, wobei letzterer Prozess bei Bor-Dipyrromethenen gewöhnlich unbedeutend ist. Die Ausbildung einer zweiten, nicht emittierenden BDP-Konformation, die durch Rotation des Phenylrings in die Ebene und leichte Verzerrung des BDP-Grundgerüsts entsteht,<sup>98</sup> ist aufgrund der sterischen Hinderung unwahrscheinlich.

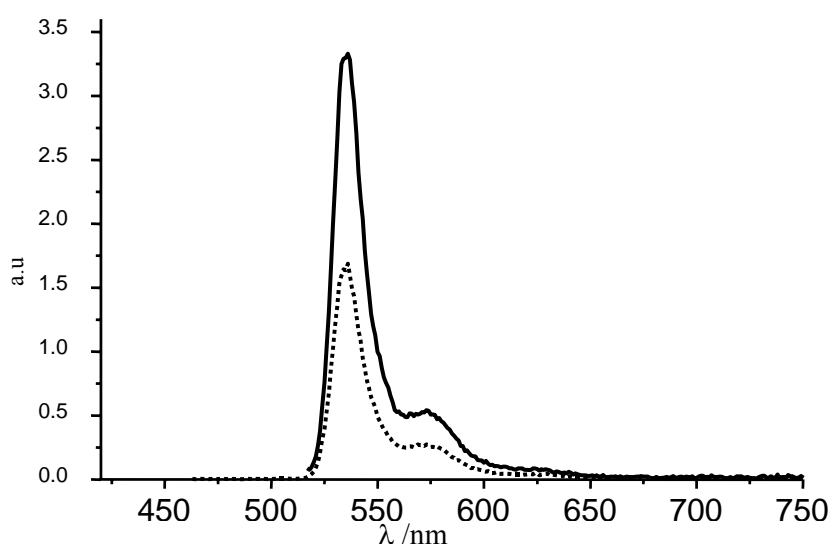
Zur Unterscheidung der Prozesse im angeregten Zustand leisten Emissionsmessungen bei 77 K einen wertvollen Beitrag. Im erstarrten Lösungsmittel werden thermische Deaktivierungsprozesse zurückgedrängt und Phosphoreszenz aus den Triplett-Zuständen kann beobachtet werden.<sup>99</sup> Außerdem ist eine Reorganisation des Lösungsmittels nach optischer Anregung stark verlangsamt. Diese liefert jedoch einen großen energetischen Beitrag zur Stabilisierung von ladungstrennten Zuständen und kann je nach Dipolmoment einen Energiegewinn von bis zu 1 eV beisteuern. Fällt dieser Beitrag weg, so ist ein PET oft nicht mehr begünstigt und Emission aus dem LE-Zustand (locally excited) tritt auf. Die interne Reorganisation von Molekülen, welche der dominierende energetische Beitrag von Energietransferprozessen ist, wird bei 77 K nicht beeinflusst.

Die Konjugate **A1a** und **A1b** sind bei 77 K im Ethanolglas starke Fluorophore. Unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge ist nur Emission des Bor-Dipyrromethens erkennbar (Abbildung 3-7). Fluoreszenz, die dem Isoalloxazin zugeordnet werden könnte, tritt nicht auf. Daraus folgt, dass ein effizienter Energietransfer von Isoalloxazin zu BDP stattfindet, was

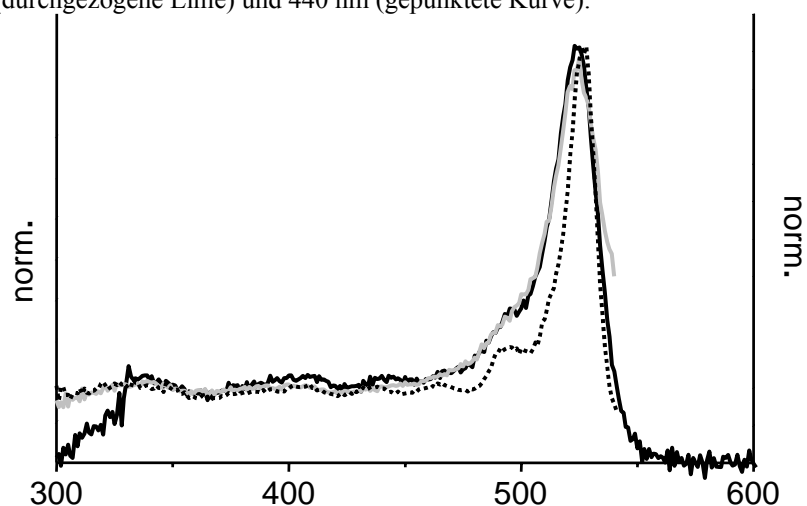
<sup>98</sup> F. Li, S.I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C.H. Martin, D.L. Sing, D. Kim, R.R. Birge, D.F. Bocian, D. Holten, J.S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10001-10017.

<sup>99</sup> J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy (2<sup>nd</sup> edition)*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York **1999**, S. 258-259.

auch die gute Übereinstimmung von Absorptions- und Anregungsspektren ( $\lambda_{em} = 540$  nm) belegt (Abbildung 3-8). Die Lebensdauern erhöhen sich von 13 ps (**A1a**) und 8 ps (**A1b**) bei Raumtemperatur auf 5.33 ns (**A1a**) und 5.54 ns (**A1b**) bei 77 K. Eine Triplett-Spezies kann auch nach Anregung bei 440 nm nicht beobachtet werden. Als Ursache für die Löschung der Fluoreszenz kann anhand der Ergebnisse ein PET vermutet werden, der bei 77 K inhibiert wird. Aufgrund der bekannten Akzeptorstärke von Isoalloxazinen im oxidierten Zustand ist davon auszugehen, dass die Elektronenübertragung von BDP zu Isoalloxazin erfolgt. Unterstützung erhält diese These aus der Elektrochemie und einer Abschätzung nach Rehm-Weller, die in *Kapitel 3.5* behandelt wird.



**Abbildung 3-7:** Emissionsspektrum von **A1a** bei 77 K in Ethanolglas nach Anregung bei 500 nm (durchgezogene Linie) und 440 nm (gepunktete Kurve).



**Abbildung 3-8:** Absorptionsspektrum (schwarze Linie) und Anregungsspektrum (graue Linie) bei 299 K in Acetonitril, sowie Anregungsspektrum (gepunktete Kurve) von **A1a** in Ethanolglas bei 77K.

**Tabelle 3-3:** Daten der zeitaufgelösten und statischen Fluoreszenzspektroskopie in Acetonitril, EtOH und Toluol.

	Solvens	$\Phi_f$	$\tau_f$ [ps]	$k_f$ [ $10^8 s^{-1}$ ]	$k_{nr}$ [ $10^8 s^{-1}$ ]	$\tau_f$ (77 K) [ns]
<b>A1a</b>	Acetonitril	0.0013	10	1.30	999	
	EtOH	0.0016	13	1.23	768	5.33
	Toluol	0.0023	17	1.35	587	
<b>A1b</b>	Acetonitril	0.0007	6	1.12	1666	
	EtOH	0.001	8	1.25	1249	5.54
	Toluol	0.0013	11	1.18	908	
<b>A1c</b>	Acetonitril	0.0008	6	1.33	1665	
	Toluol	0.0015	10	1.5	999	

### 3.5 Elektrochemische Untersuchungen

#### 3.5.1 Cyclovoltammetrie

Neben der elektronischen Interaktion von Subchromophoren nach optischer Anregung ist auch die elektrochemische Kopplung eine wichtige Eigenschaft bichromophorer Systeme. Die Kenntnis der Redoxpotentiale ermöglicht zusammen mit den Absorptionseigenschaften außerdem eine Abschätzung der thermodynamischen Aspekte von PET-Effekten. Die Cyclovoltammetrie ist geeignet, um Lage von Redoxprozessen, deren Reversibilität und Folgereaktionen aufzuklären.<sup>100</sup> Zusammen mit der UV/Vis-Spektroelektrochemie ist meist eine exakte Zuordnung der Redoxprozesse möglich.

Bor-Dipyrromethene sind je einmal reduzierbar und oxidierbar. Je nach Substitutionsmuster ist die Elektronenübertragung reversibel oder quasi-reversibel.<sup>101</sup> Donorsubstituenten stabilisieren die Oxidation, Akzeptorsubstituenten die Reduktion. Isoalloxazine können in einer Einelektronenreduktion zum Radikalanion, das in Analogie zur Chinonchemie als semichinoid bezeichnet wird, reduziert werden. Unter Anwesenheit von Protonen werden sie bis zur hydrochinoiden Form reduziert. Die drei Redoxstufen des Isoalloxazins werden im Folgenden zum besseren Verständnis mit Iso<sub>ox</sub>, Iso<sub>rad</sub> und Iso<sub>red</sub> (s. Abbildung 3-9) abgekürzt.

<sup>100</sup> J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.

<sup>101</sup> M. Kollmannsberger, *Dissertation*, Universität Regensburg **1999**, S. 96-99.

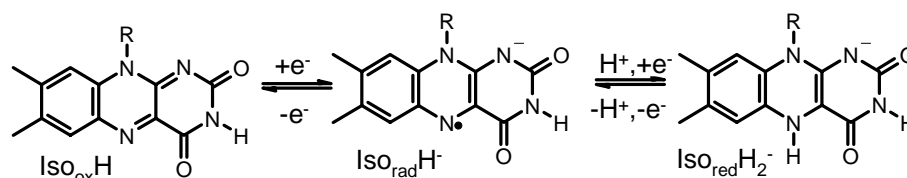


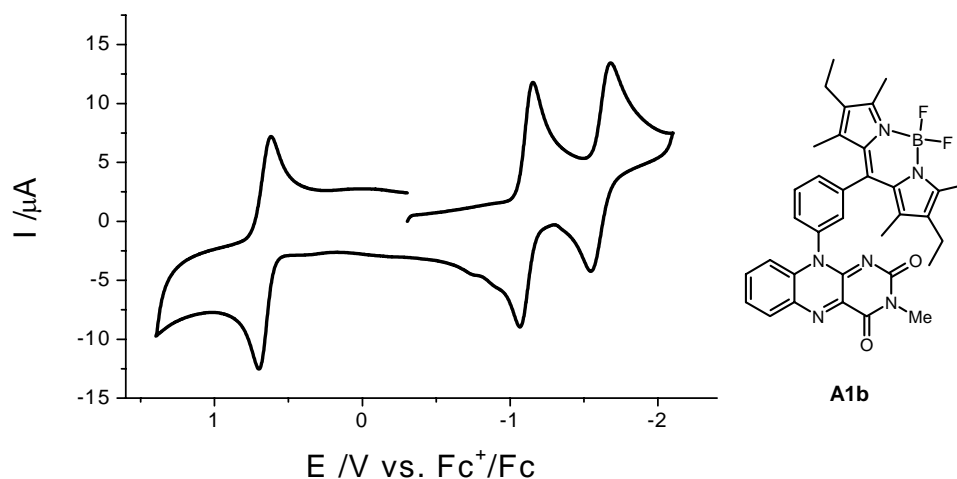
Abbildung 3-9: Die verschiedenen Redoxstufen des Isoalloxazins.

Im Cyclovoltammogramm von **A1b** -und analog dazu von **A1a**- in Abbildung 3-10 sind drei Redoxprozesse erkennbar. Die Oxidation und Reduktion des Bor-Dipyrromethens liegen in Acetonitril bei typischen Potentialen von 660 mV und -1625 mV. Beide Prozesse erscheinen im Cyclovoltammogramm reversibel. Im Multi-Sweepexperiment unter Dünnschichtbedingungen zeigen sie allerdings in geringem Ausmaß irreversible Folgereaktionen. Die Einelektronen Reduktion des Isoalloxazins bei -1105 mV ist vollkommen reversibel.

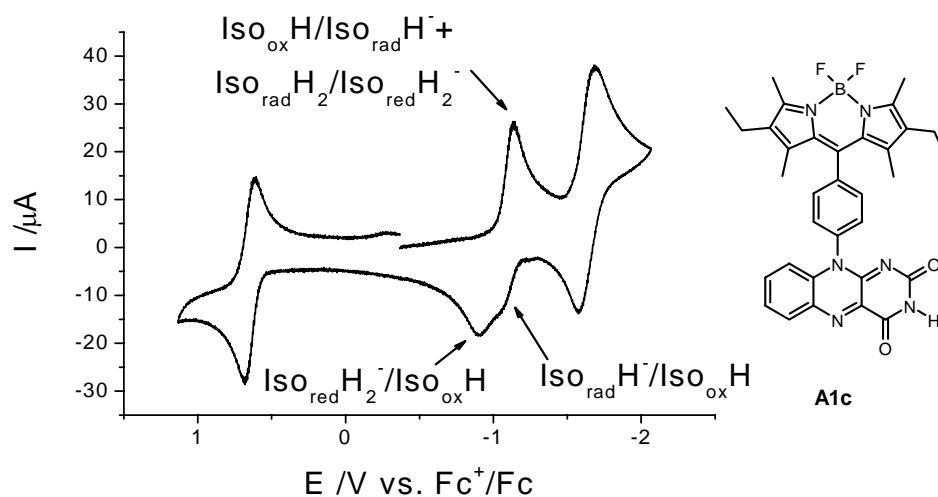
Das abweichende elektrochemische Verhalten von **A1c** im Vergleich zu **A1b** (**A1a**), erkennbar an zwei Rückoxidspeaks des Isoalloxazinteils bei -1065 mV und -915 mV im CV (Abbildung 3-11), kann auf einen für Flavine gut bekannten ECE-Mechanismus (Elektronenübertragung-Chemische Reaktion-Elektronenübertragung)<sup>102</sup> zurückgeführt werden. Das durch Reduktion von Iso<sub>ox</sub>H entstandene Radikalanion Iso<sub>rad</sub>H<sup>•-</sup> ist mit einem pK<sub>a</sub> von ca. 8.3 basisch. Bei Anwesenheit hinreichend azider Protonen wird es zu Iso<sub>rad</sub>H<sub>2</sub> protoniert. Auch die Azidität des Protons an N-3 Position von Iso<sub>ox</sub>H in der bulk-Lösung reicht aus, um Iso<sub>rad</sub>H<sup>•-</sup> zu protonieren. Deswegen wird während der Reduktion von **A1c** ein gewisser Anteil an Iso<sub>rad</sub>H<sub>2</sub> gebildet. Das Halbstufenpotential von Iso<sub>rad</sub>H<sub>2</sub> liegt niedriger als das von Iso<sub>ox</sub>H und wird daher beim vorherrschenden Potential sofort zu Iso<sub>red</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> weiter reduziert (vgl. Schema in Abbildung 3-12). Der Peak bei ca. -1135 mV ist somit eine Überlagerung zweier nicht auflösbarer Prozesse, nämlich der Reduktion von Iso<sub>ox</sub>H zu Iso<sub>rad</sub>H<sup>•-</sup> und von Iso<sub>rad</sub>H<sub>2</sub> zu Iso<sub>red</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>. Die Rückoxidation erfolgt dagegen in zwei Stufen. Der erste Peak bei -1065 mV ist die Oxidation von verbliebenem, nicht protoniertem Iso<sub>rad</sub>H<sup>•-</sup> zu Iso<sub>ox</sub>H. Der zweite bei -905 mV ist die Rückoxidation von Iso<sub>red</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> zu Iso<sub>ox</sub>H. Das Peakverhältnis der beiden Prozesse ist abhängig von der Geschwindigkeit der Protonierung (Diffusionskontrolle) im Vergleich zur Vorschubgeschwindigkeit.<sup>103</sup> **A1a** und **A1b**, welche keine aziden Protonen besitzen, können nur in Gegenwart von Säuren eine Zweielektronenreduktion nach ECE-Mechanismus eingehen.

<sup>102</sup> allgemeine Information zu ECE- und ähnlichen Mechanismen liefert: A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New-York **2001**, S. 476.

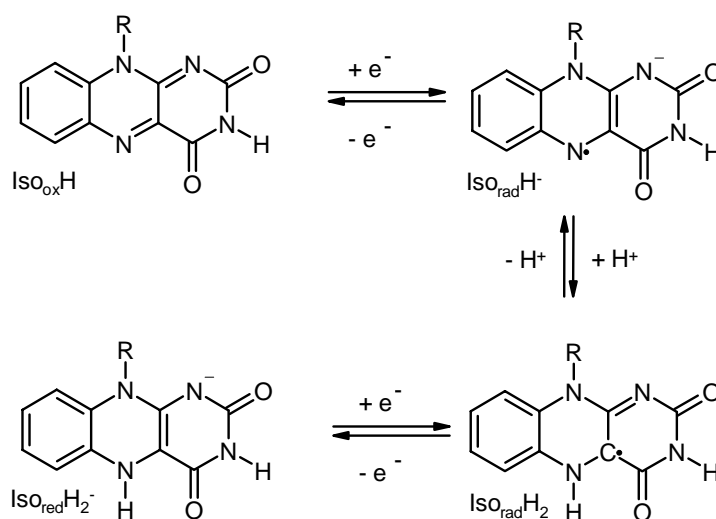
<sup>103</sup> Arbeiten zum ECE Mechanismus bei Isoalloxazinen siehe:  
a) A. Niemz, V.M. Rotello, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 44-52.



**Abbildung 3-10:** Cyclovoltammogramm von **A1b** ( $c=1 \cdot 10^{-3}$  M) in Acetonitril/0.2 M TBAH,  $v = 250$  mV/s.



**Abbildung 3-11:** Cyclovoltammogramm von **A1c** ( $c=1 \cdot 10^{-3}$  M) in Acetonitril/0.2 M TBAH,  $v = 250$  mV/s.



**Abbildung 3-12:** ECE-Mechanismus während der Reduktion von Isoalloxazinen.

Die beiden Subchromophore der Konjugate üben in der Elektrochemie, ähnlich wie in der Absorptionsspektroskopie, keinen nennenswerten Einfluss aufeinander aus. Sämtliche Redoxprozesse liegen in den erwarteten Potentialregionen der Untereinheiten. In Tabelle 3-4 sind die Ergebnisse aus der Cyclovoltammetrie wiedergegeben.

**Tabelle 3-4:** Redoxpotentiale von **A1a-A1c** in Acetonitril.

	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [mV] BDP	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ [mV] BDP	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [mV] Iso	$E_p^{\text{ox}}$ [mV]
<b>A1a</b>	-1600	655	-1105	
<b>A1b</b>	-1625	660	-1110	
<b>A1c</b>	-1630	650	-1100	-915

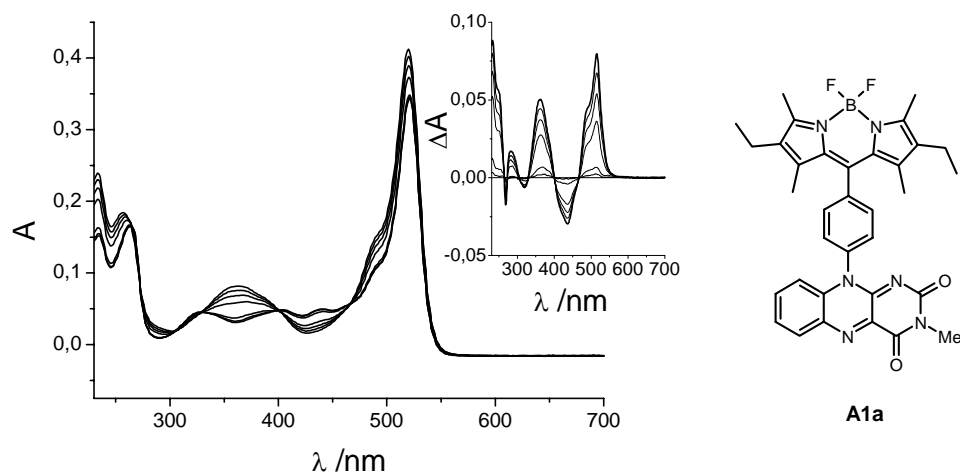
### 3.5.2 UV/Vis-Spektroelektrochemie

Die UV/Vis-Spektroelektrochemie erlaubt die Verfolgung von Redoxvorgängen mittels UV/Vis-Spektroskopie. Dies ermöglicht nicht nur die Zuordnung von Redoxprozessen, sondern erleichtert auch die Charakterisierung von Folgereaktionen bzw. deren Produkte.<sup>104</sup>

In Abbildung 3-13 sind die Änderungen im Absorptionsspektrum von **A1a** während der ersten Reduktion dargestellt. Man erkennt die Bildung des Isoalloxazin Radikalanions anhand des Bandenrückgangs bei 440 nm und der wachsenden Bande bei 363 nm.<sup>105</sup> Die Absorption des Bor-Dipyrrromethens erfährt lediglich eine leichte hypsochrome Verschiebung von 520 nm auf 519 nm und eine kleine Zunahme des Absorptionskoeffizienten. Dies belegt, dass die Reduktion nicht am Bor-Dipyrrromethen stattfindet. Die scharfen isosbestischen Punkte zeigen die Einheitlichkeit der Reduktion.

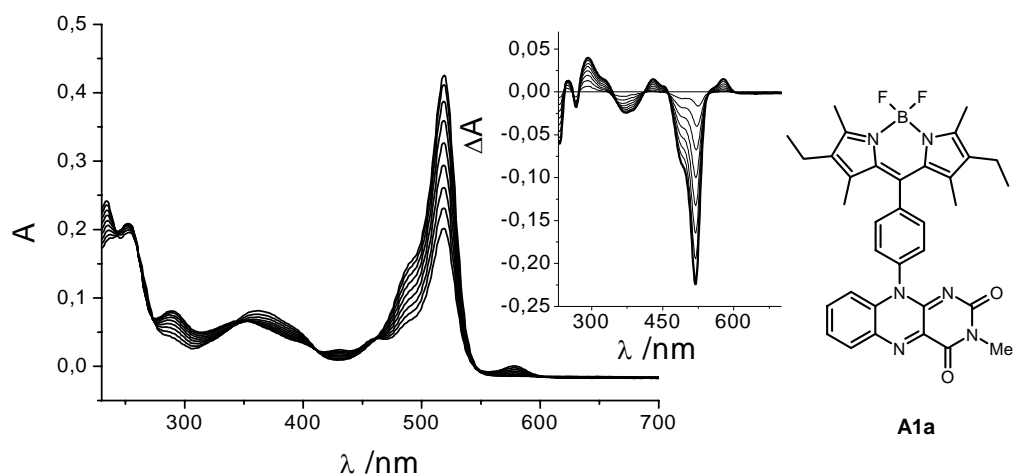
<sup>104</sup> Näheres zur Messanordnung findet sich in *Kapitel 8.1.4.3*.

<sup>105</sup> V. Massey, G. Palmer, *Biochemistry* **1966**, 5, 3181-3189.



**Abbildung 3-13:** Spektroelektrochemie von **A1a** ( $c=1 \cdot 10^{-3}$  M) in Acetonitril/0.2 M TBAH, 1. Reduktionsprozess  
Inset: Differenzspektrum.

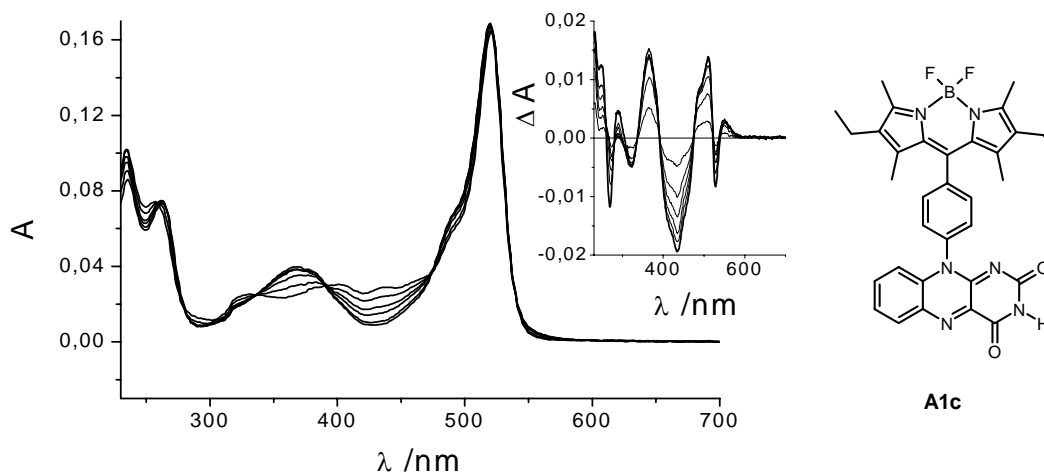
Obwohl die zweite Reduktion der Konjugate über die Dauer der SEC nicht vollständig stabil ist, wurde sie stellvertretend für **A1a** spektroskopisch untersucht. Der Rückgang der Absorption bei 519 nm, und das Entstehen der wenig intensiven Radikalanionbande bei 579 nm sind typisch für die Reduktion des Bor-Dipyrromethens (Abbildung 3-14). Das Ausgangsspektrum kann nicht mehr vollständig erhalten werden.



**Abbildung 3-14:** Spektroelektrochemie von **A1a** ( $c=1 \cdot 10^{-3}$  M) in Acetonitril/0.2 M TBAH, 2. Reduktionsprozess  
Inset: Differenzspektrum.

In der Spektroelektrochemie von **A1c** erkennt man ebenfalls die Bildung eines Isoalloxazinradikalanions (Abbildung 3-15). Nach dem oben Besprochenen könnte man aufgrund der langen Dauer der Messung eine vollständige Reduktion des Isoalloxazins zu  $\text{Iso}_{\text{red}}\text{H}_2^-$  nach ECE-Mechanismus erwarten. Es ist jedoch zu beachten, dass die SEC eine Dünnschichtmethode ist und Diffusion nahezu vollständig unterdrückt wird. Eine

Protonierung von  $\text{Iso}_{\text{rad}}^-$  durch  $\text{Iso}_{\text{ox}}\text{H}$  in der Lösung erfolgt daher nur langsam. Aus diesem Grund ist die Radikalanionstufe über einen längeren Zeitraum stabil. In Tabelle 3-5 sind die Daten aus der Spektroelektrochemie zusammengefasst.



**Abbildung 3-15:** Spektroelektrochemie von **A1c** ( $c=1 \cdot 10^{-3}$  M) in Acetonitril/0.2 M TBAH, 1. Reduktionsprozess  
Inset: Differenzspektrum.

**Tabelle 3-5:** Spektrale Veränderungen während der SEC von **A1a-A1c** in AN/0.2 M TBAH.

	1. Reduktion			2. Reduktion		
	Bandenrückgang [nm]	Bandenentstehung [nm]	Isosbes-tisch [nm]	Bandenrückgang [nm]	Bandenentstehung [nm]	Isosbes-tisch [nm]
<b>A1a</b>	443, 320, 269	519, 364, 285	466, 400, 329, 305, 273, 265	519, 370, 268	579, 429, 293, 253	548, 461, 411, 345, 273, 261
<b>A1b</b>	530, 440, 325	553, 519, 370, 291	541, 522, 472, 396, 339, 301	-	-	-
<b>A1c</b>	522, 440, 323, 270	551, 519, 365, 289, 248	536, 523, 472, 393, 330, 314	-	-	-

### 3.5.3 Abschätzung der energetischen Verhältnisse eines PET nach Rehm-Weller

Eine vereinfachte Abschätzung der freien Enthalpie  $\Delta G_{\text{ET}}$  eines photoinduzierten Elektronentransfers von neutralem Donor zu neutralem Akzeptor kann über die Rehm-Weller-Gleichung erfolgen:<sup>106</sup>

$$(3-1) \quad -\Delta G_{\text{ET}} = \Delta E_{00} - E_{1/2}(\text{D}^+/\text{D}) + E_{1/2}(\text{A}/\text{A}^-) + 2\Delta G^{\text{solv}} + E_{\text{c}}$$

Dabei sind  $\Delta E_{00}$  die optische Anregungsenergie des null-null-Übergangs,  $E_{1/2}(\text{D}^+/\text{D})$  und  $E_{1/2}(\text{A}/\text{A}^-)$  die Redoxpotentiale von Donor und Akzeptor,  $2\Delta G^{\text{solv}}$  ein lösungsmittelabhängiger Korrekturterm und  $E_{\text{c}}$  der Energieanteil der Coloumbstabilisierung des ladungstrennten Zustands. Die wesentliche Aussage dieser Gleichung ist, dass die optische Anregungsenergie den energetischen Aufwand für die Ladungstrennung überkompensieren muss. Eine gleichwertige Interpretation ist, dass sich das Oxidations- bzw. Reduktionspotential des angeregten Zustands  $E_{1/2}(\text{D}^+/\text{D}^*)$  oder  $E_{1/2}(\text{A}^*/\text{A}^-)$  aus den Redoxpotentialen des Grundzustands und dem Einelektronenpotential (entsprechend der Anregungsenergie) berechnen lässt.<sup>107</sup>

$$(3-2) \quad E_{1/2}(\text{A}^*/\text{A}^-) = E_{1/2}(\text{A}/\text{A}^-) + \Delta E_{00}$$

$$(3-3) \quad E_{1/2}(\text{D}^+/\text{D}^*) = E_{1/2}(\text{D}^+/\text{D}) - \Delta E_{00}$$

Streng genommen ist diese Gleichung nur für intermolekulare Elektronenübertragungen gültig. Trotzdem ist sie auch für intramolekulare Prozesse ein wertvolles Hilfsmittel, um Tendenzen abzuschätzen.<sup>108</sup> Der Korrekturterm  $2\Delta G^{\text{solv}}$  ist nur relevant, wenn die optischen und elektrochemischen Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Hier kann auf diesen Term verzichtet werden, weil alle Messungen in Acetonitril erfolgten.  $E_{\text{c}}$  kann mit Kenntnis des Abstands der beiden Ladungszentren im ladungstrennten Zustand  $r_{\text{AD}}$  aus Gleichung (3-4) berechnet werden:

<sup>106</sup> a) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259-271.

b) H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, 73, 834-839.

<sup>107</sup> Je nachdem, ob der Donor oder Akzeptor angeregt wird, ist  $E_{1/2}(\text{D}^+/\text{D}^*)$  oder  $E_{1/2}(\text{A}^*/\text{A}^-)$  relevant.

<sup>108</sup> Einige aktuelle Beispiele für Anwendung der Rehm-Weller-Gleichung bei intramolekularen PET:

a) J.-S. Cho, Y. Kojima, S. Norifusa, M. Higuchi, K. Yamamoto, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 2175-2182.

b) K. Kils, J. Kajanus, A.N. Macpherson, J. Martensson, B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3069-3080.

c) M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, W. Rettig, J. Daub, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 363-369.

$$(3-4) \quad E_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \frac{e^2}{r_{AD}}$$

$\epsilon_s$  bezeichnet dabei die Dielektrizitätskonstante des Solvens ( $\epsilon_s = 36$  für Acetonitril) und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. In erster Näherung kann  $E_c$  auf 0.1 eV gesetzt werden.

Wendet man dieses Verfahren für die Konjugate **A1a-A1c** an, so ergibt sich für  $\Delta G_{ET}$  eines PET von BDP zu Isoalloxazin für alle Konjugate ein Wert von ca.  $-0.7$  eV (Tabelle 3-6). Ein Elektronentransfer mit BDP als Donor und Isoalloxazin als Akzeptor ist somit nach Rehm-Weller thermodynamisch begünstigt.

**Tabelle 3-6:** Elektrochemische Daten und ET-Parameter in Acetonitril (Potentiale vs.  $Fc^+/Fc$ ).

	$E_{1/2}^{ox}$ [eV] BDP	$E_{1/2}^{red}$ [eV] Iso	$E_{00}$ [eV] $S_{0 \rightarrow 1}$ BDP	$E_c$ [eV] <sup>a</sup>	$\Delta G_{ET}$ [eV]
<b>A1a</b>	0.65	-1.11	2.39	0.1	-0.7
<b>A1b</b>	0.66	-1.11	2.39	0.1	-0.7
<b>A1c</b>	0.65	-1.10	2.39	0.1	-0.7

### 3.6 Chemische Interaktionen am Isoalloxazin

Im folgenden Abschnitt soll untersucht werden, ob die Fluoreszenzquantenausbeuten der Konjugate durch chemische Einflüsse gesteuert werden können.

Der Isoalloxazinchromophor enthält einige reaktive Zentren für kovalente und koordinative Wechselwirkungen, die eine Beeinflussung der Elektronenstruktur ermöglichen (Abbildung 3-16). So führt die Deprotonierung des Heterozyklus an der aziden N-3 Position zu einer Erhöhung der Elektronendichte.<sup>109</sup> Die Bildung von Metall-Chelatkomplexen hat ebenfalls Auswirkungen auf die Akzeptorstärke des Chromophors.<sup>110</sup> *Lauterwein et al.* unterscheiden verschiedene Arten von Metallkomplexen am Flavin.<sup>111</sup> Im oxidierten Zustand existieren in wässriger Lösung stabile Komplexe nur mit wenigen Metallionen, wie  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^+$  und  $Ru^{2+}$ .<sup>112</sup> In aprotischen Lösungsmitteln mit niedrigem Wassergehalt bilden Flavine Komplexe

<sup>109</sup> Zu Protonierungsgleichgewichten des Isoalloxazins siehe:

H. Sigel, B. Song, G. Liang, R. Halbach, M. Felder, M. Bastian, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 313-322.

<sup>110</sup> für einen Überblick siehe:

W. Kaim, B. Schwederski, O. Heilmann, F.M. Hornung, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 323-342 und darin zitierte Literatur.

<sup>111</sup> P. Hemmerich, J. Lauterwein, *Inorganic Biochemistry*, (G. Eichhorn Hrsg.), Elsevier, Amsterdam **1973**, 1168-1190.

<sup>112</sup> a) M.J. Clarke, M.G. Dowling, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3506-3514.

b) M.J. Clarke, M.G. Dowling, A.R. Garafalo, T.F. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 223-225.

mit einer Reihe weiterer Metalle, wie  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{2+}$ . Die Komplexbildung von seltenen Erden, unter anderem  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  oder  $\text{Yb}^{3+}$ , eignet sich zur Erhöhung der Oxidationskraft des Isoalloxazins.<sup>113</sup> Die Koordination findet an O-4 und N-5 Position des Isoalloxazins unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Ringsystems statt. Eine Ausnahme ist  $\text{Zn}^{2+}$ , welches an O-2 Position koordiniert. Generell können abhängig von den Konzentrationsverhältnissen unterschiedliche Stöchiometrien auftreten.

Einfach reduziertes Flavosemichinon zeigt allgemein Affinität gegenüber zweiwertigen Metallionen auch in wässriger Lösung,<sup>114</sup> während vom zweifach reduzierten Flavin keine Metallaffinität bekannt ist.

Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist an dem imidartigen Strukturmotiv möglich. Als Rezeptoren sind alle Moleküle geeignet, die ein komplementäres Erkennungsmuster besitzen. Beispiele sind Diaminotriazine<sup>115</sup>, -pyridine<sup>116</sup> oder Zinkzyklene.<sup>117</sup>

Vor diesem Hintergrund wurden die Deprotonierung von **A1c** und Komplexbildung mit  $\text{Ag}^+$  von **A1a-A1c** untersucht.<sup>118</sup> Die nichtkovalenten Bindungen zwischen **A1c** und korrespondierenden Rezeptorsystemen stellten sich dagegen als zu schwach heraus, um sich auf die elektrochemischen oder optischen Eigenschaften auszuwirken.

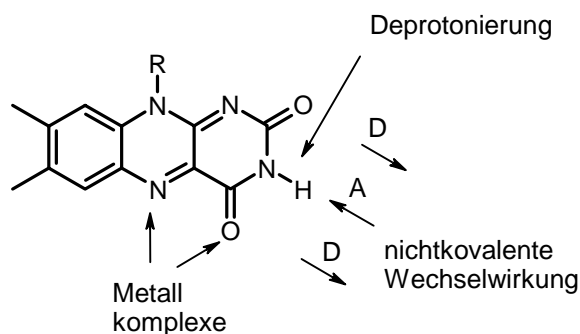


Abbildung 3-16: Einige chemische Interaktionsmöglichkeiten am Isoalloxazinchromophor.

### 3.6.1 Deprotonierung von **A1c** mit DBU

Versetzt man eine Lösung von **A1c** in Acetonitril mit DBU, so steigt die Fluoreszenzquantenausbeute um das 11-fache auf 0.0088 (Abbildung 3-17). Die Abklingzeit

c) J. Lauterwein, P. Hemmerich, J.-M. Lhoste, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2152-2161.

d) J. Lauterwein, P. Hemmerich, J.-M. Lhoste, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2161-2168.

<sup>113</sup> S. Fukuzumi, K. Yasui, T. Suenobu, K. Ohkubo, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10501-10510.

<sup>114</sup> F. Müller, L.E.G. Eriksson, A. Ehrenberg, *Eur. J. Biochem.* **1970**, *12*, 93.

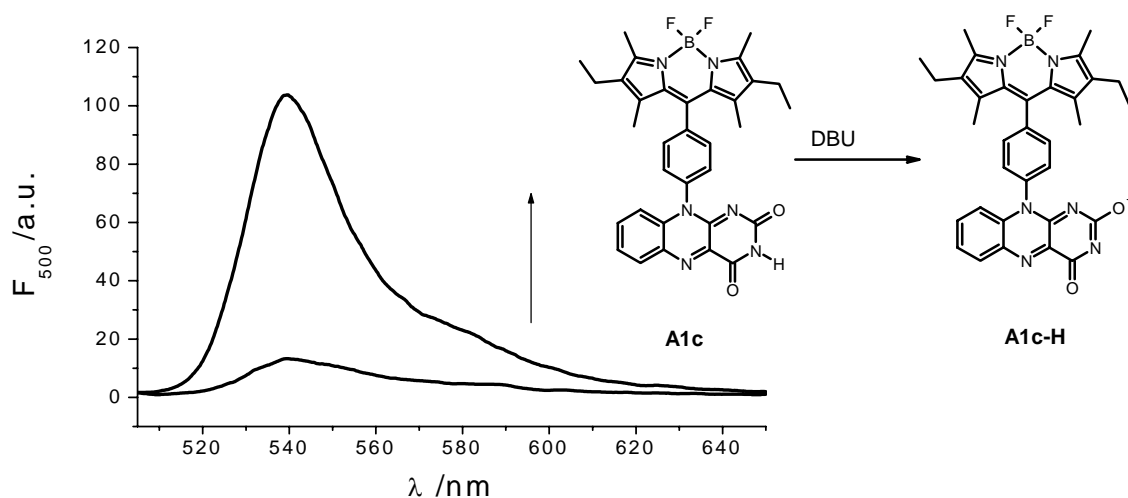
<sup>115</sup> z.B.: R. Deans, G. Cooke, V.M. Rotello, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 836-839.

<sup>116</sup> z.B.: A. Niemz, V.M. Rotello, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 44-52.

<sup>117</sup> a) R. Reichenbach-Klinke, M. Kruppa, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12999-13007.

b) B. König, M. Pelka, R. Reichenbach-Klinke, J. Schelter, J. Daub, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *12*, 2297-2303.

$\tau_f$  erhöht sich auf 96 ps (Tabelle 3-7). Daraus ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Deaktivierung ein Rückgang um den Faktor 16 auf  $1.03 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Die Zugabe von Trifluoressigsäure bewirkt eine Verringerung der Emission auf den ursprünglichen Wert. Verbindungen **A1a** und **A1b**, die an der N-3 Position methyliert sind, ändern unter gleichen Bedingungen ihre Emissionseigenschaften nicht. Es ist davon auszugehen, dass die emittierende Spezies das deprotonierte Konjugat **A1c-H** ist, in welchem der PET aufgrund der höheren Elektronendichte am Isoalloxazin eine geringere Triebkraft besitzt. Im UV/Vis-Spektrum wirkt sich die Deprotonierung nur durch marginale Verschiebungen aus.



**Abbildung 3-17:** Emissionsanstieg nach Zugabe von DBU zu einer Lösung von **A1c** ( $c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) in Acetonitril.

**Tabelle 3-7:** Ergebnisse der Deprotonierung von **A1c** in der zeitaufgelösten Emissionsspektroskopie.

	$\Phi_f$	$\tau_f$ [ps]	$k_f$ [ $10^8 \text{ s}^{-1}$ ]	$k_{nr}$ [ $10^8 \text{ s}^{-1}$ ]
<b>A1c</b> AN	0.0008	6	1.33	1665
<b>A1c-H</b> AN	0.0088	96	0.92	103

### 3.6.2 Komplexierung mit $\text{AgClO}_4$

*Kuhn* beschrieb bereits 1933 die Komplexierung von  $\text{Ag}^+$  durch Riboflavin.<sup>119</sup> *Hemmerich et al.* untersuchten diese Komplexe in den 60'iger und 70'iger Jahren eingehend.<sup>120</sup> In ihren Studien konnten sie belegen, dass die dominierende Stöchiometrie 1:1 beträgt, aber auch Komplexe im Verhältnis 2:1 und 1:2 können bei großen Überschüssen auftreten. Die von

<sup>118</sup>  $\text{Ag}^+$  wurde wegen der außerordentlichen Stabilität von Isoalloxazin-Silberkomplexe gewählt.

<sup>119</sup> R. Kuhn, T. György, T. Wagner-Jauregg, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1933**, 66, 576.

<sup>120</sup> P. Bamberg, P. Hemmerich, *Helv. Chim. Acta* **1961**, 118, 1001-1011.

Hemmerich postulierte Struktur geht von einer Silber Koordination an O-4 und N-5 Position unter Ausbildung einer trigonal planaren Koordinationssphäre am Silber aus (Abbildung 3-18). Im UV/Vis-Spektrum ist die Komplexbildung von N-Methylriboflavintetraacetat **A7** mit  $\text{Ag}^+$  an einer bathochromen Verschiebung der Absorption von 440 nm auf 468 nm und dem Entstehen einer Absorption bei 360 nm zu erkennen (Abbildung 3-19).

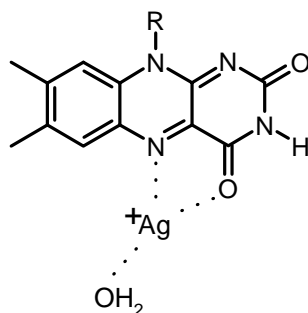


Abbildung 3-18: Von Hemmerich postulierte Struktur des Silber-Isoalloxazinkomplexes.

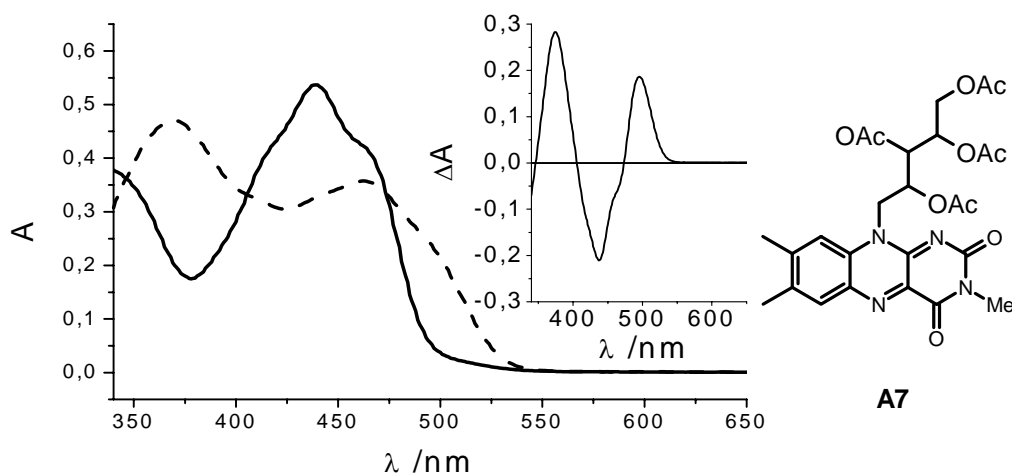
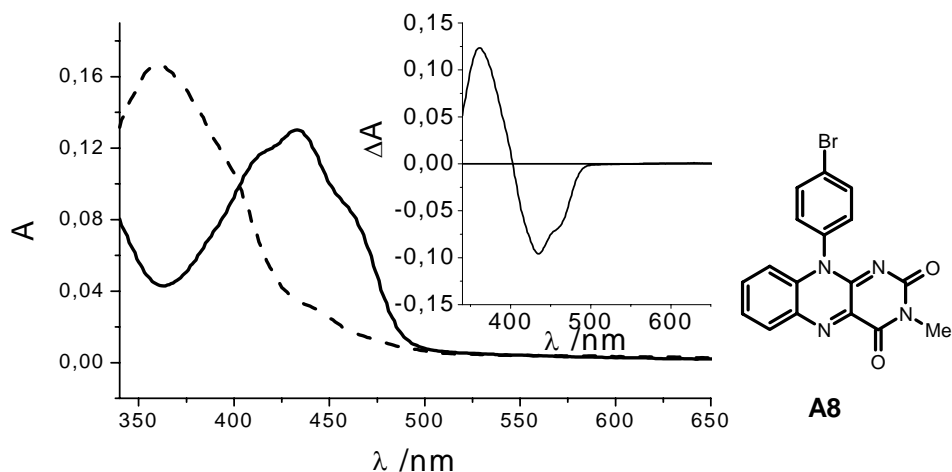
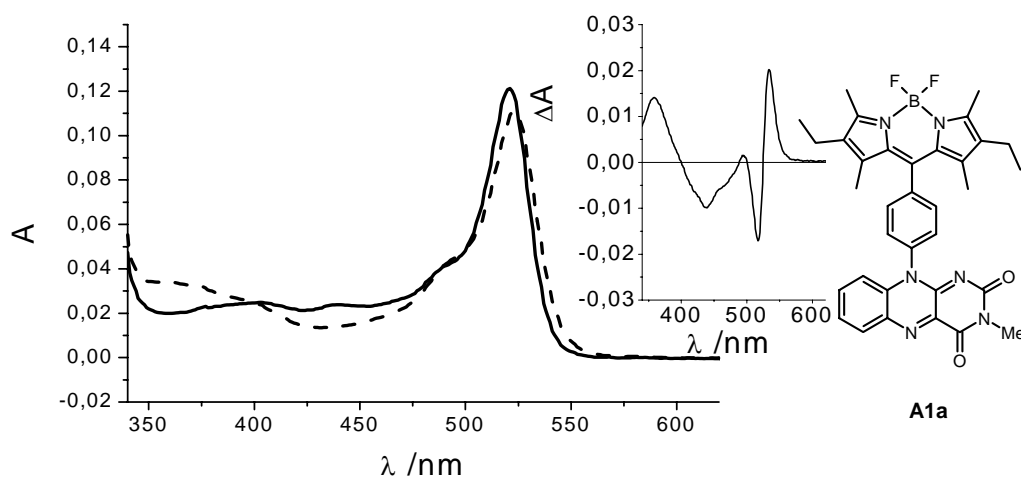


Abbildung 3-19: UV/Vis-Spektren von Riboflavintetraacetat **A7** (Linie) und des Silberkomplexes (Striche) nach Zugabe von  $\text{AgClO}_4$  in Aceton. Inset: Differenzspektrum der Komplexbildung.

Die Zugabe von  $\text{AgClO}_4$  zu Isoalloxazin **A8**, welches ähnlich wie **A1a-A1c** elektronenärmer als **A7** ist, bewirkt keine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums, sondern lediglich das Entstehen einer Bande bei ca. 360 nm unter gleichzeitigem Rückgang der Absorption bei 440 nm (Abbildung 3-20). Die Konjugate **A1a-A1c** erfahren eine ähnliche Änderung im UV/Vis-Spektrum, was an der guten Übereinstimmung der Differenzspektren in Abbildung 3-20 und 3-21 zu erkennen ist. Zusätzlich verschiebt sich die BDP-Absorption etwas bathochrom. Der Grund für den großen Unterschied in den Absorptionsspektren der Komplexe von Riboflavintetraacetat **A7** und den Isoalloxazinen **A8** und **A1a-A1c** ist noch zu klären.



**Abbildung 3-20:** UV/Vis-Spektren von Isoalloxazin **A8** (Linie) und des Silberkomplexes (Striche) nach Zugabe von  $\text{AgClO}_4$  in Aceton. Inset: Differenzspektrum.



**Abbildung 3-21:** UV/Vis-Spektren von Isoalloxazin **A1a** (Linie) und des Silberkomplexes (Striche) nach Zugabe von  $\text{AgClO}_4$  in Aceton. Inset: Differenzspektrum.

Die Emission von **A1a-A1c** geht mit der Komplexbildung um das achtfache zurück (Abbildung 3-22). Bor-Dipyrromethene ohne Komplexierungsstelle für Silber ändern unter gleichen Bedingungen ihre Emissionseigenschaften nicht. Als Ursache für den Fluoreszenzrückgang kann daher Komplexierung von  $\text{Ag}^+$  am Isoalloxazinteil vermutet werden. Wegen der ursprünglich niedrigen Quantenausbeuten ist der Effekt der Komplexierung nicht sonderlich groß. Trotzdem kann gezeigt werden, dass Komplexbildung geeignet ist, um die Emissionseigenschaften der Konjugate zu steuern.

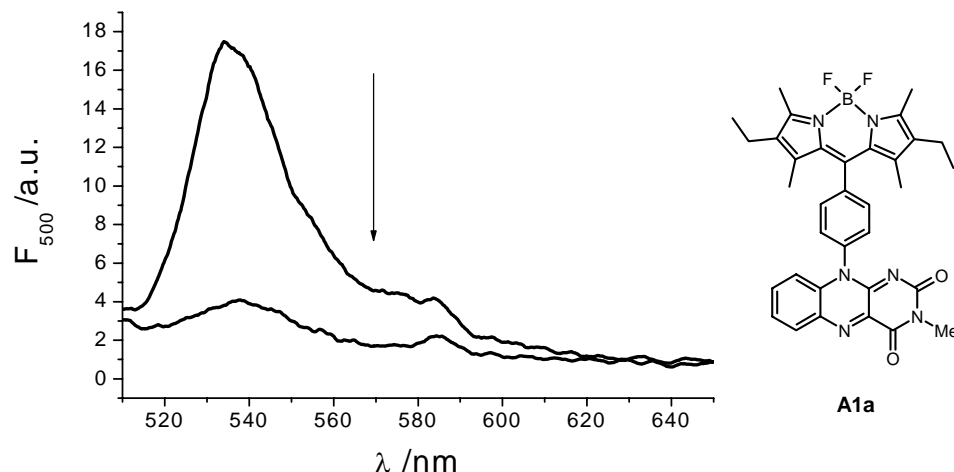


Abbildung 3-22: Rückgang der Emission von Isoalloxazin **A1a** während der Zugabe von  $\text{AgClO}_4$  in Aceton.

### 3.7 Emissionseigenschaften im reduzierten Zustand

Wie in Kapitel 3.5 gezeigt, kann die Isoalloxazineinheit der Konjugate **A1a-A1c** ein- oder zweimal reduziert werden, ohne dass Redoxprozesse am BDP auftreten. Es ist daher möglich, die Emissionseigenschaften des BDPs bei verschiedenen Redoxzuständen des Isoalloxazins zu untersuchen. Der Schwerpunkt wird dabei auf die zweifach reduzierte Spezies gelegt, weil das Semichinon aufgrund seiner radikalischen Natur nicht emittierend sein sollte. Da eine in-situ Fluoreszenz-Spektroelektrochemie nicht zur Verfügung stand, und ein Aufbau dieser Messmethode mit zahlreichen apparativen Problemen verbunden ist,<sup>121</sup> wurden die Verbindungen auf chemischen Weg reduziert.

#### 3.7.1 Chemische Reduktion von Isoalloxazinen

Die chemische Reduktion von Isoalloxazinen gelingt mit einer Reihe von Reduktionsmitteln. Zu Ihnen zählen Übergangsmetalle wie  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{In}^{1+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  oder  $\text{Eu}^{2+}$ .<sup>122</sup> Über  $\text{Iso}_{\text{rad}}\text{H}^\cdot$  als Zwischenstufe erhält man  $\text{Iso}_{\text{red}}\text{H}_2^-$ , sowie die Metallionen in ihren jeweils stabilen Oxidationsstufen ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ). In wässrigen Systemen gelingt die Reaktion auch mit Natriumdithionit.<sup>123</sup> Eine lichtinduzierte Reduktion ist mit Aminen als Opfer-Elektronendonoren möglich.<sup>124</sup> Zu den biologisch wichtigen Varianten zählt die Reduktion

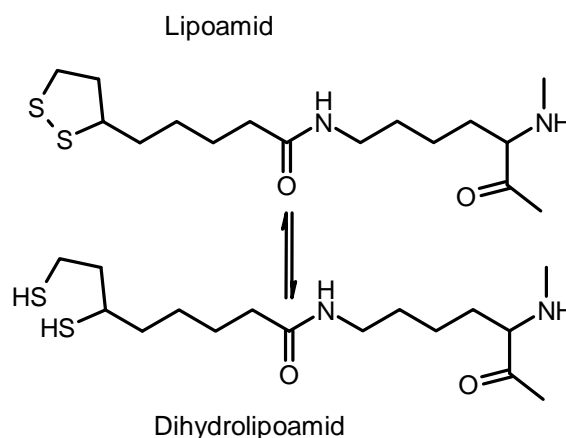
<sup>121</sup> M. Beck, *Dissertation*, Universität Regensburg **1996**, S. 143-147 und darin zitierte Literatur.

<sup>122</sup> S. Swavey, E.S. Gould, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 352-356.

<sup>123</sup> J.L. Fox, *FEBS Letters* **1974**, *39*, 53-55.

<sup>124</sup> J.M. Kim, I.S. Cho, P.S. Mariano, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4943-4955.

von FAD mit NADPH.<sup>125</sup> Die Reaktion läuft allerdings nur mit Hilfe von Enzymen, den Flavinreduktasen in hinreichender Geschwindigkeit ab. Die Darstellung von Modellsystemen, die eine katalytische Beschleunigung der Reaktion bewirken, ist Gegenstand von Forschungsinteresse.<sup>126</sup> In organischen Lösungsmitteln ist die thermische oder photoinduzierte Reduktion mit organischen Thiolen oder Dithiolen ein effizientes und schnelles Verfahren. In biologischen Systemen hat diese Reaktion Bedeutung bei der Acetyl-Coenzym A Biosynthese im Pyruvat-Dehydrogenase-Multienzymkomplex. Dort oxidiert Dihydrolipoyl-Dehydrogenase<sup>127</sup> Dihydrolipoamid zu Lipoamid (Abbildung 3-23), welches ein wichtiges Intermediat zur Acetylierung von CoA ist. Die Oxidation erfolgt unter Aufspaltung von Disulfidbrücken benachbarter Cysteineinheiten im aktiven Zentrum des Enzyms. Entscheidender Schritt des katalytischen Zyklus ist die Rückbildung dieser Disulfidbrücke durch Reduktion des Cofaktors FAD zu FADH<sub>2</sub>. FADH<sub>2</sub> gibt anschließend die überschüssigen Elektronen an NAD<sup>+</sup> unter Bildung von NADH ab, wodurch der Katalysezyklus von neuem durchlaufen werden kann (Schematisch in Abbildung 3-24).



**Abbildung 3-23:** Das Lipoamid/Dihydrolipoamid Redoxsystem.

<sup>125</sup> a) M. Ingelman, S. Ramaswamy, V. Niviere, M. Fontecave, H. Eklund, *Biochemistry* **1999**, *38*, 7040-7049.

b) V. Niviere, F. Fieschi, J. Decout, M. Fontecave, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 18252.

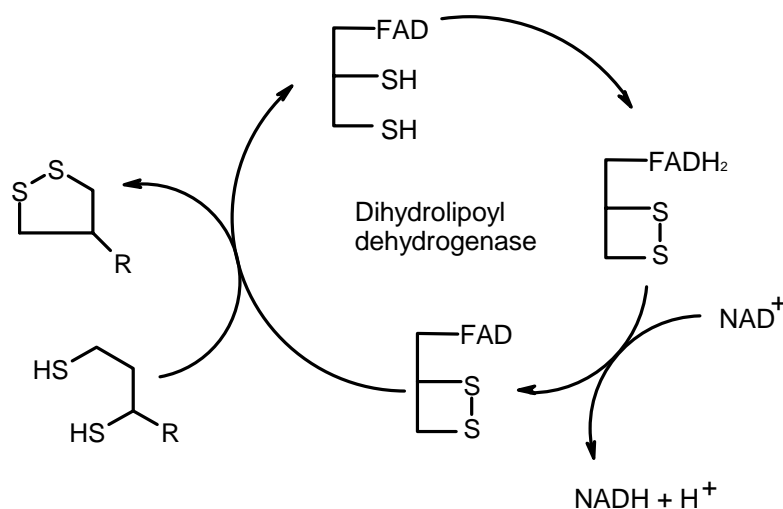
c) V. Niviere, M.A. Vanoni, G. Zanetti, M. Fontecave, *Biochemistry* **1998**, *37*, 11879-11887.

<sup>126</sup> R. Reichenbach-Klinke, *Dissertation*, Universität Regensburg **2002**.

<sup>127</sup> a) H.-I. Jung, A. Cooper, R.N. Perham, *Eur. J. Biochem.* **2003**, *270*, 4488-4496.

b) W. Wei, H. Li, N. Nemeria, F. Jordan, *Protein Expression Purif.* **2003**, *28*, 140-150.

c) A. Argyrou, J.S. Blanchard, B.A. Palfey, *Biochemistry* **2002**, *41*, 14580-14590.



**Abbildung 3-24:** Katalytischer Zyklus der Dihydrolipoyldehydrogenase im Pyruvat-Dehydrogenase Komplex.

Der Mechanismus der Reduktion von Isoalloxazinen durch Thiole ist in Abbildung 3-25 am Beispiel von Propandithiol **A9** vereinfacht wiedergegeben. Der erste Schritt ist die Deprotonierung des Thiols durch eine Base. Anschließend greift das Thiolat an der C-4a Position des Isoalloxazins unter Bildung des Thioaddukts **A10** an. Dieser Angriff erfolgt bei reaktiven Thiolen im großen Überschuss thermisch.<sup>128</sup> Bei weniger reaktiven Verbindungen bzw. bei geringerer Thiol-Konzentration kann die Adduktbildung photochemisch durch Bestrahlen bei 440 nm (Isoalloxazin) erreicht werden.<sup>129</sup> Der nukleophile Angriff eines zweiten Thiolats am Thioaddukt führt zur Bildung von Disulfid und Iso<sub>red</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>. Dithiole, wie Propandithiol in Abbildung 3-25 reagieren nach einem unimolekularen Mechanismus und bilden zyklische Disulfide. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark abhängig von Substituenteneffekten. So wird die Reaktion durch elektronenreiche Thiole und elektronenarme Isoalloxazine beschleunigt. Thermisch wird die Reaktion meist unter großem Thiolüberschuss durchgeführt, um das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben.

<sup>128</sup> zum detaillierten Mechanismus s.:

a) E.L. Loechler, T.C. Hollocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7312-7321.

b) E.L. Loechler, T.C. Hollocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7322-7327.

c) E.L. Loechler, T.C. Hollocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7328-7334.

<sup>129</sup> M. Ishikawa, S. Fukuzumi, K. Tani, *Chem. Letters* **1989**, 2189-2192.

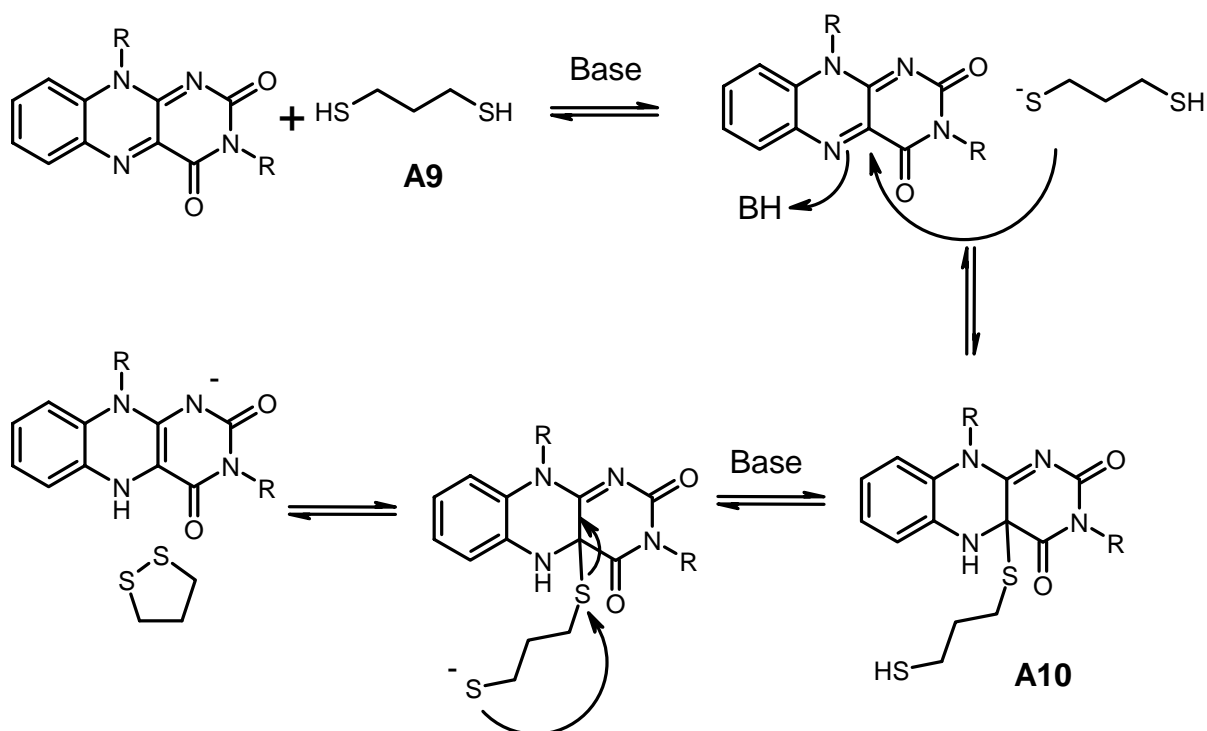


Abbildung 3-25: Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Reduktion von Isoalloxazinen mit Propandithiol.

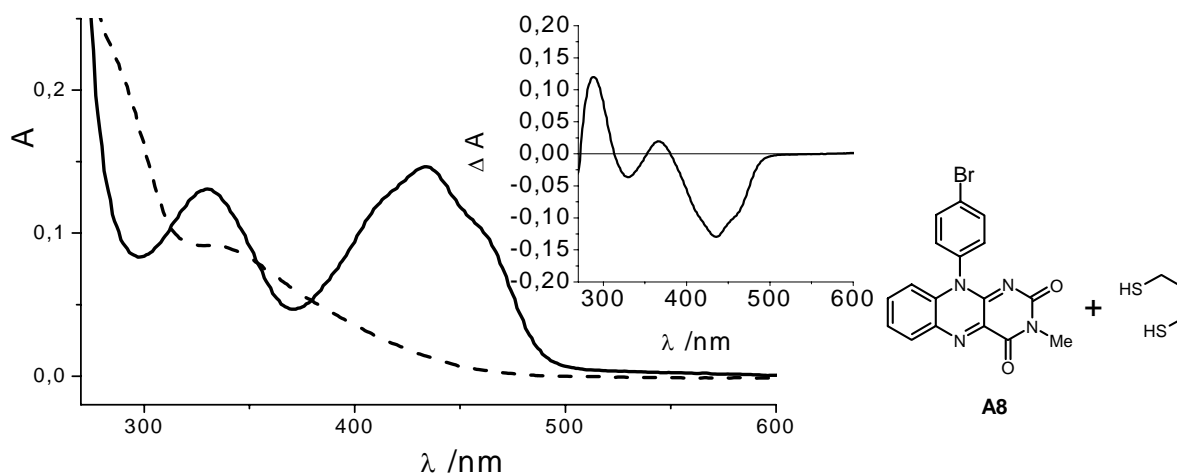
### 3.7.2 Chemische Reduktion der Konjugate

Die Reduktion der Konjugate **A1a-A1c** wird mit Propandithiol in einer 1:1 Mischung von Argon gespültem Acetonitril und Methanol durchgeführt. Als Base wird DBU zugesetzt. Diese Variante wurde gewählt, weil die milden Reaktionsbedingungen und die Vermeidung von Radikalspezii eine irreversible Nebenreaktion am BDP-Gerüst unwahrscheinlich machen. Die Reaktion wird unter anaeroben Bedingungen in einer Argon gespülten Küvette in-situ durchgeführt und spektroskopisch verfolgt. Die Konzentrationen liegen für die Konjugate im  $10^{-5}$  M Bereich, für Dithiol und DBU bei  $10^{-3}$  M. Alternativ werden die Konjugate mit 3-Thiokresol in Acetonitril unter Bestrahlung mit Licht ( $\lambda = 440$  nm) reduziert.<sup>130</sup> Die Konzentration von **A1a-A1c** beträgt ungefähr  $5 \cdot 10^{-5}$  M, die von Thiokresol ca.  $1 \cdot 10^{-4}$  M. Als Base wird Tetrabutylammoniumhydroxid (c ca.  $1 \cdot 10^{-3}$  M) verwendet. Unter diesen Konzentrationsverhältnissen erfolgt keine thermische Reaktion von Thiokresol mit Isoalloxazinen.

Die Reduktion mit Propandithiol wird zunächst am Isoalloxazin **A8** als Vergleichsverbindung untersucht. In Abbildung 3-26 ist die Änderung des UV/Vis-Spektrums gezeigt. Der Rückgang der Bande bei 440 nm lässt die Abnahme von Iso<sub>ox</sub>H erkennen, und das

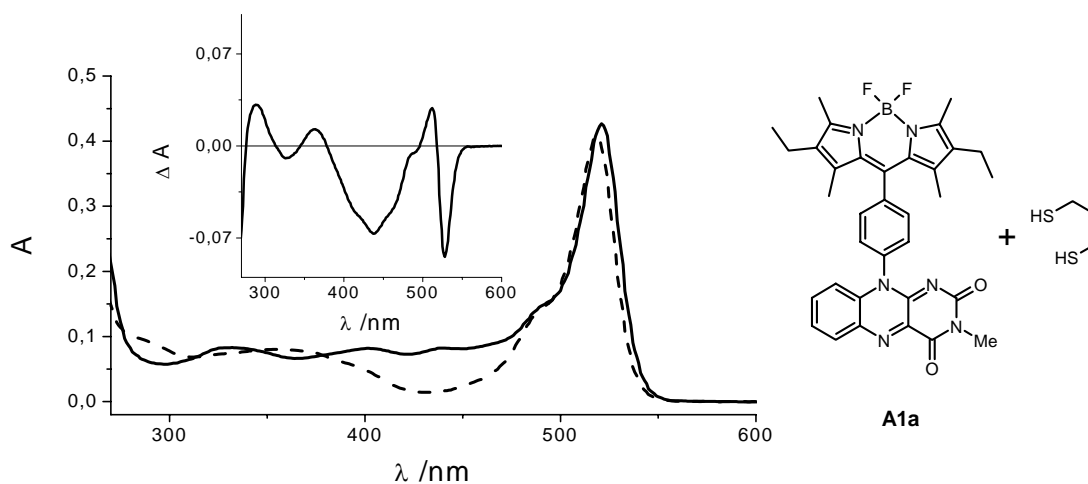
<sup>130</sup> Zur Bestrahlung wurde eine Osram-Halogenlampe 400 W und ein 435 nm Kantenfilter verwendet.

resultierende Spektrum weist die typischen Eigenschaften von anionischen, vollständig reduzierten Isoalloxazinen auf.



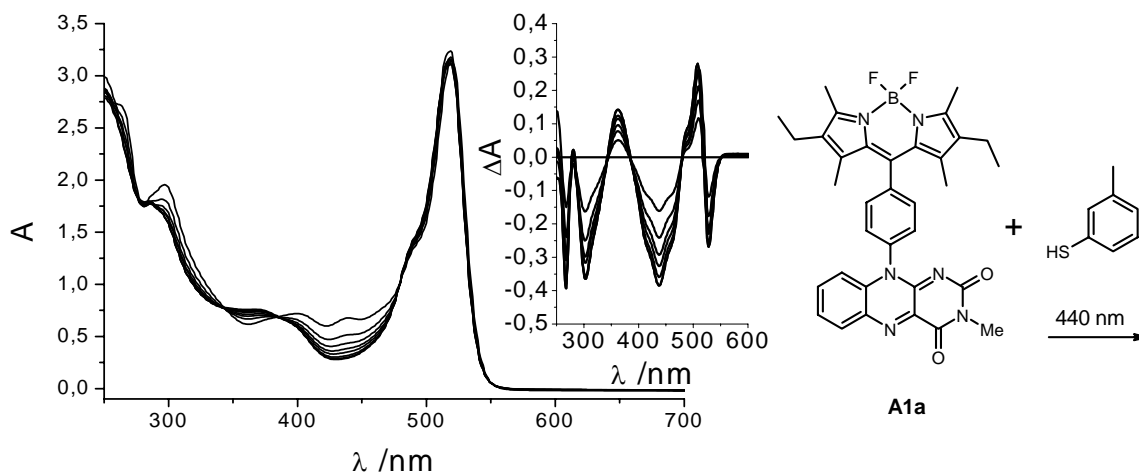
**Abbildung 3-26:** Reduktion von **A8** ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  M) in AN/MeOH 1/1 mit Propandithiol und DBU (jeweils  $c = 1 \cdot 10^{-3}$  M). Ausgangsspektrum durchgezogene Linie, Produktspektrum gestrichelt. Inset: Differenzspektrum.

In Abbildung 3-27 sind am Beispiel von **A1a** die Änderungen im Absorptionsspektrum nach Reduktion der Konjugate mit Propandithiol dargestellt. Wegen der Überlagerung von BDP- und Isoalloxazinabsorption ist eine Interpretation der Spektren etwas schwieriger. Die gute Übereinstimmung der Differenzspektren von **A1a** und **A8** im Bereich von 490 nm bis 260 nm lässt aber erkennen, dass die ablaufenden Prozesse identisch sind.



**Abbildung 3-27:** Reduktion von **A1a** ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  M) in AN/MeOH 1/1 mit Propandithiol und DBU (jeweils  $c = 1 \cdot 10^{-3}$  M). Ausgangsspektrum durchgezogene Linie, Produktspektrum gestrichelt. Inset: Differenzspektrum.

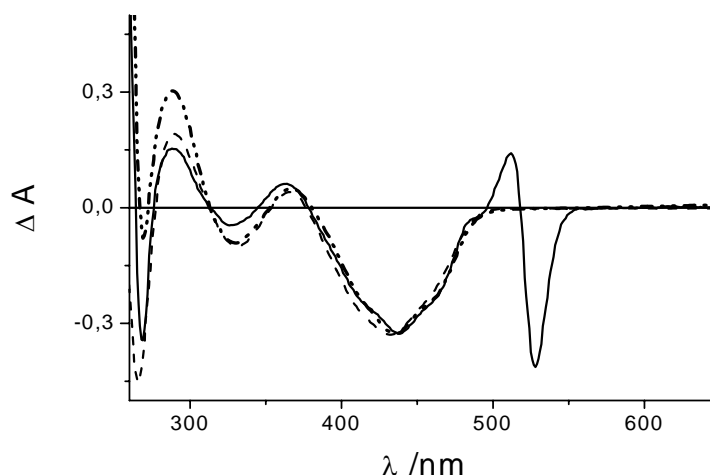
Die lichtinduzierte Reduktion mit 3-Thiokresol (Abbildung 3-28) liefert in den wichtigen Abschnitten zwischen 350 nm und 600 nm ein analoges Differenzspektrum, was auf ein identisches Photoprodukt schließen lässt.



**Abbildung 3-28:** Photoreduktion von **A1a** ( $c = 5 \cdot 10^{-5}$  M) mit 3-Thiokresol ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  M) in AN. Die einzelnen Kurven repräsentieren Bestrahlungszeiten von ca. 20 Sekunden mit einer Wellenlänge von 440 nm. Inset: Differenzspektrum.

Die erhaltenen UV/Vis-Spektren lassen sich gut mit zweifach reduzierten Isoalloxazinen in Einklang bringen.<sup>131</sup> Um auszuschließen, dass der schwache Peak bei 370 nm auf das Vorliegen eines geringen Anteils der jeweiligen Thioaddukte **A10** (s. Abbildung 3-25) zurückzuführen ist (C-4a Thioaddukte absorbieren typischerweise bei 370 nm), wurde zum Vergleich die lichtinduzierte Reduktion von **A8** mit Triethylamin durchgeführt. Die Bildung eines Addukts ist während dieser Reaktion nicht möglich. Die gute Übereinstimmung der Differenzspektren der Reduktion mit Triethylamin und Dithiol in Abbildung 3-29 schließt eine Anwesenheit von Thioaddukt in nennenswerten Konzentrationen aus.

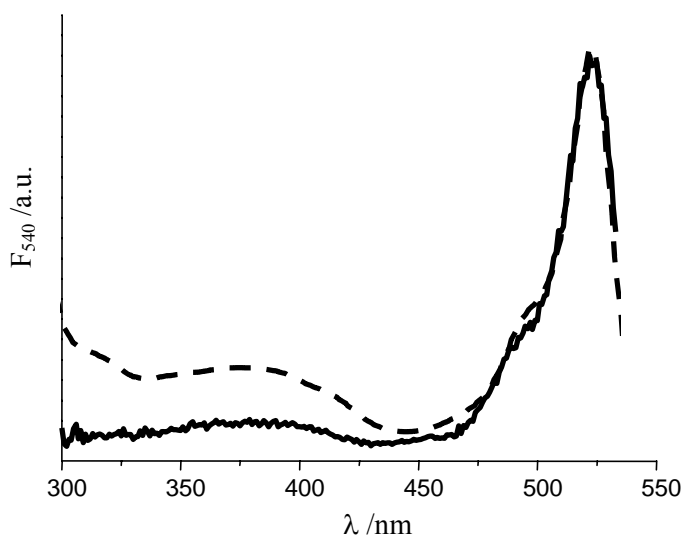
<sup>131</sup> s. Lit.<sup>105</sup>



**Abbildung 3-29:** Vergleich der Differenzspektren der Reduktion von **A1a** (durchgezogene Linie) und **A8** (Strich-Punkt-Punkt-Strich) mit Propandithiol, sowie von **A8** (Striche) mit Triethylamin.

### 3.7.3 Emissionseigenschaften der reduzierten Konjugate

Nach zweifacher Reduktion ist das Isoalloxazin nicht mehr als Elektronenakzeptor, sondern als überaus starker Elektronendonator einzustufen. Auswirkungen auf die Emissionseigenschaften der Konjugate sind zu erwarten. Fluoreszenzmessungen zeigen jedoch, dass die reduzierten Spezies weiterhin nahezu nicht fluoreszent sind. Die Lebensdauern liegen in der Acetonitril/MeOH Mischung bei 4 ps für **A1a** und  $< 3$  ps für **A1b**. Quantenausbeuten konnten wegen dem aufwendigeren Setup nicht zuverlässig bestimmt werden. Sie dürften im selben Bereich liegen, wie die Werte der oxidierten Konjugate. Als effizienter Deaktivierungsprozess ist PET von Isoalloxazin zu Bor-Dipyrromethen plausibel, zumal reduktiver PET am Bor-Dipyrromethen häufig und äußerst effizient ist. Die Absorptionsspektren unterscheiden sich deutlich von den Anregungsspektren (Abbildung 3-30). Im Anregungsspektrum (durchgezogene Linie) ist lediglich die dem Bor-Dipyrromethen zuzuordnende Absorption zu erkennen, während der Isoalloxazinteil nicht zur Emission beiträgt. Ein Energietransfer von Isoalloxazin zu BDP findet nicht statt.



**Abbildung 3-30:** Absorptions- (Striche) und Anregungsspektrum (durchgezogene Linie) von reduziertem **A1b** in AN/MeOH unter Gegenwart von Propandithiol und DBU.

Eine Abschätzung der energetischen Triebkraft eines Elektronentransfers kann wiederum mit der Rehm-Weller-Gleichung erfolgen. Als Reduktionspotential ist die Reduktion des Bor-Dipyrromethens bei  $-1600$  mV zu wählen. Die Oxidation des reduzierten Isoalloxazin findet bei ca.  $-950$  mV statt. Der Coloumb-Faktor wird weiter auf  $0.1$  eV geschätzt. Für  $\Delta G_{\text{ET}}$  ergibt sich unter diesen Bedingungen für alle Konjugate ein Wert von  $-1.8$  eV. Nach der Rehm-Weller Betrachtung ist also der Elektronentransfer thermodynamisch stark begünstigt.

**Tabelle 3-8:** Elektrochemische Daten und ET-Parameter in AN (Potentiale vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ).

	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [V] BDP	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ [V] ISO <sub>red</sub>	$E_{00}$ [eV] $S_{0 \rightarrow 1}$ BDP	$E_c$ [eV] <sup>a</sup>	$\Delta G_{\text{ET}}$ [eV]
<b>A1a</b>	-1.60	-0.95	2.39	0.1	-1.8
<b>A1b</b>	-1.63	-0.95	2.39	0.1	-1.8
<b>A1c</b>	-1.63	-0.95	2.39	0.1	-1.8

Es kann daher vermutet werden, dass BDP-Isoalloxazin-Konjugate **A1a-A1c** eine Steuerung von Elektronentransferprozessen erlauben. Im oxidierten Zustand ist ein PET von Bor-Dipyrromethen zu Isoalloxazin der dominierende Prozess. Dieser Elektronentransfer kann im Fall von **A1c** durch Basenzugabe verlangsamt und bei **A1a-A1c** durch  $\text{Ag}^+$ -Zugabe beschleunigt werden. Ist das Isoalloxazin zweifach reduziert, ändert sich die Richtung des Elektronentransfers (Abbildung 3-31).

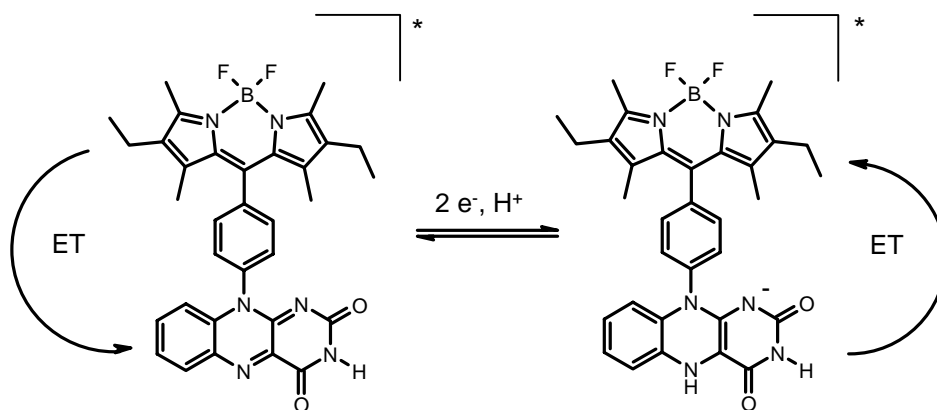


Abbildung 3-31: Steuerung des Elektronentransfers abhängig vom Redoxzustand der Konjugate.

### 3.7.4 Rückoxidation, Bestrahlungsexperimente

Die Rückoxidation von reduzierten Isoalloxazinen kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Unter Anwesenheit von Sauerstoff wird  $\text{Iso}_{\text{red}}\text{H}_2^-$  unter Bildung von Wasserstoffperoxid zu  $\text{Iso}_{\text{ox}}\text{H}$  oxidiert. Diese Variante hat für Verbindungen **A1a-A1c** den Nachteil, dass Wasserstoffperoxid den BDP-Chromophor oxidativ zerstört.

Reduziert man Isoalloxazine wie in dieser Arbeit mit Thiolen, kann die Rückoxidation auch durch UV-Licht ausgelöst werden.<sup>132</sup> Die Bestrahlung bei 254 nm führt zur homolytischen Spaltung der Schwefel-Schwefelbindung des während der Reduktion gebildeten Disulfids. Nach zwei Einelektronen- und Protonenübertragungsschritten erhält man  $\text{Iso}_{\text{ox}}\text{H}$  und das ursprüngliche Thiol als Produkte (Abbildung 3-32 am Beispiel von 3-Thiokresol). Allerdings bleibt die Reaktion nur dann auf der Stufe des oxidierten Isoalloxazins stehen, wenn die Bedingungen so gewählt werden, dass das Isoalloxazin vom Thiol thermisch nicht reduziert werden kann. Wie in *Kapitel 3.7.2* behandelt, ist dies bei Verwendung von 3-Thiokresol im leichten Überschuss gewährleistet. Die Reduktion der Konjugate kann hier nur photochemisch durch Anregen bei 440 nm ausgelöst werden. Eine Lösung von **A1a-A1c** und 3-Thiokresol ist somit ein bistabiles System, welches photoinduziert in seine beiden Formen überführt werden kann.

<sup>132</sup>s. Lit.<sup>129</sup>

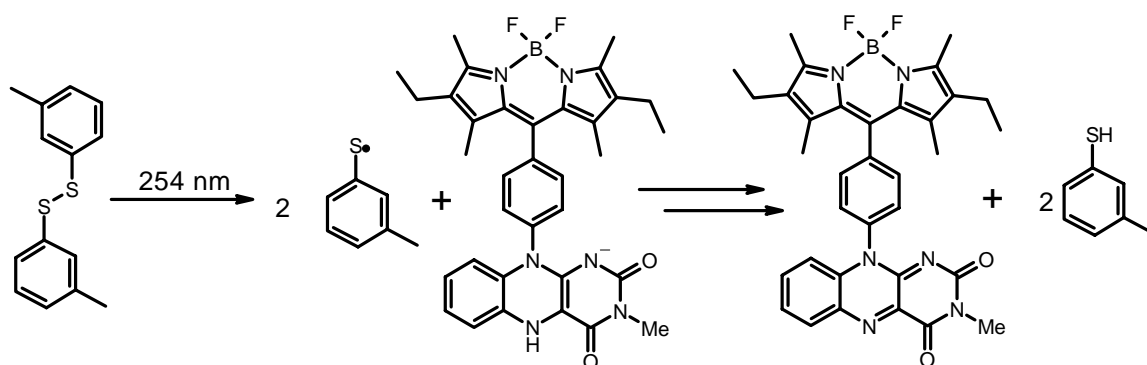


Abbildung 3-32: Reaktionsschema der Photooxidation von reduziertem **A1a**.

Abbildung 3-33 zeigt die Veränderungen der Absorption während der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 254 nm.<sup>133</sup> Die Rückbildung der Isoalloxazinbande bei 440 nm ist deutlich zu erkennen. Vergleicht man die Spektren mit denen der Hinreaktion in Abbildung 3-28, so wird klar, dass es sich um die Rückoxidation des Isoalloxazins handelt. Die unscharfen isosbestischen Punkte deuten auf irreversible Nebenreaktionen hin. Auch ein leichter Anstieg der Emission im Fluoreszenzspektrum ist ein Indiz dafür. Unter Umständen könnte eine Reduktion der Bestrahlungsintensität irreversible Nebenreaktionen verhindern.

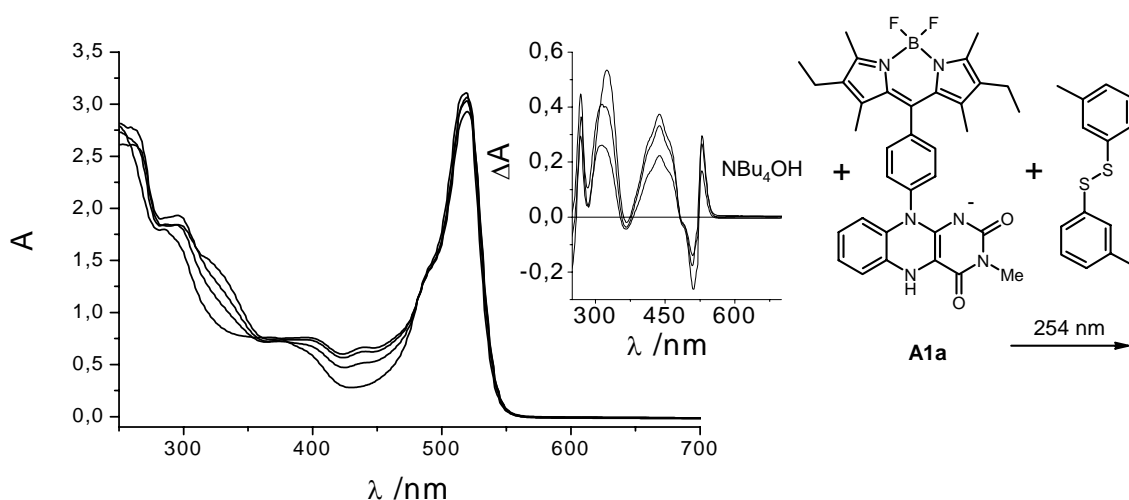
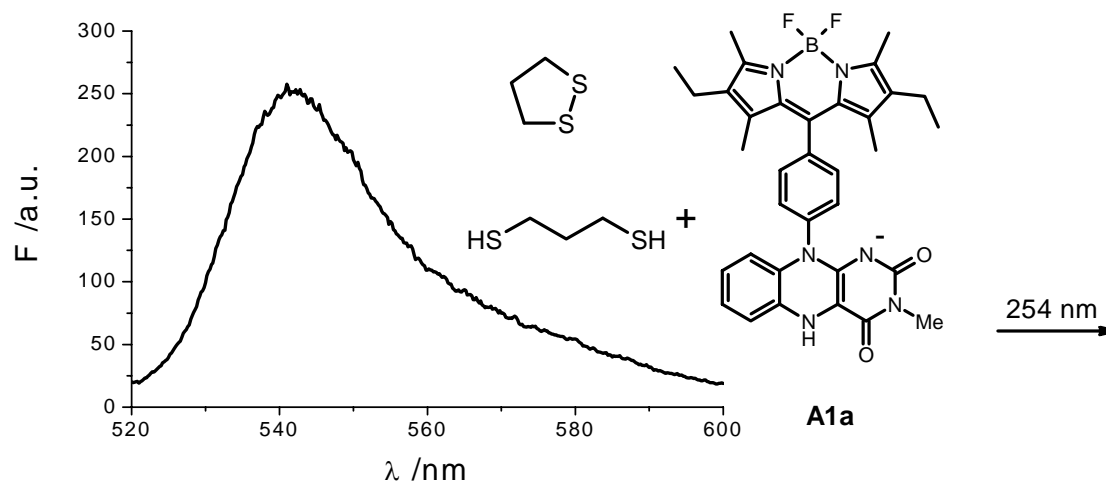


Abbildung 3-33: Bestrahlung des mit 3-Thiokresol reduzierten **A1a** mit 254 nm. Bestrahlungsdauer zwischen den Spektren ca. 15 sec.

Sind die Verbindungen **A1a-A1c** mit Propandithiol thermisch reduziert worden, ist eine photoinduzierte Rückoxidation nicht zu erwarten. Der Grund liegt darin, dass der oxidierte Zustand in Gegenwart von Propandithiol (im großen Überschuss) thermisch nicht stabil ist. Gebildetes Iso<sub>ox</sub>H wird sofort wieder zu Iso<sub>red</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> reduziert. Dementsprechend ändert sich das UV/Vis-Spektrum nur unbedeutend, wenn bei 254 nm eingestrahlt wird. Entgegen der

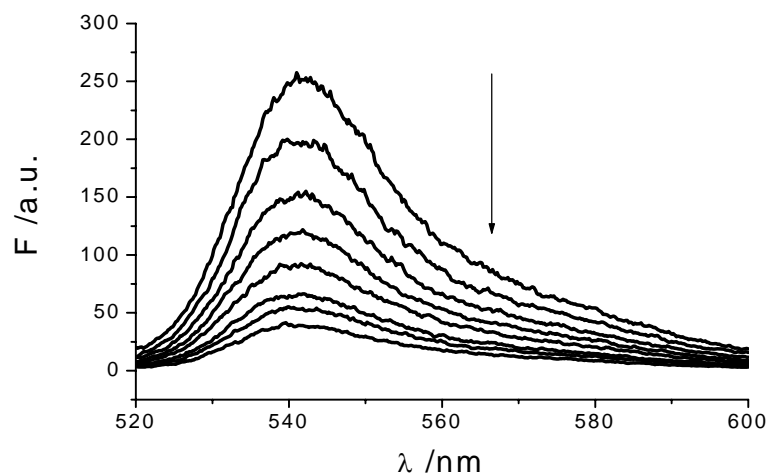
Erwartungen kann im Fluoreszenzspektrum die Bildung einer stark fluoreszenten Komponente mit einem Emissionsmaximum bei 545 nm beobachtet werden (Abbildung 3-34, Anregung bei 500 nm). Die Abklingzeiten dieser Spezies betragen für **A1a** 4.96 ns und für **A1b** 5.27 ns (Tabelle 3-9). Diese Werte liegen im typischen Bereich von emittierenden Bor-Dipyrromethenen in einer Acetonitril/Methanol Mischung. Die Komponente mit der kurzen Abklingzeit von ca. 3 ps ist über die Dauer der Bestrahlung völlig verschwunden. Offensichtlich wird die emittierende BDP-Verbindung quantitativ gebildet.



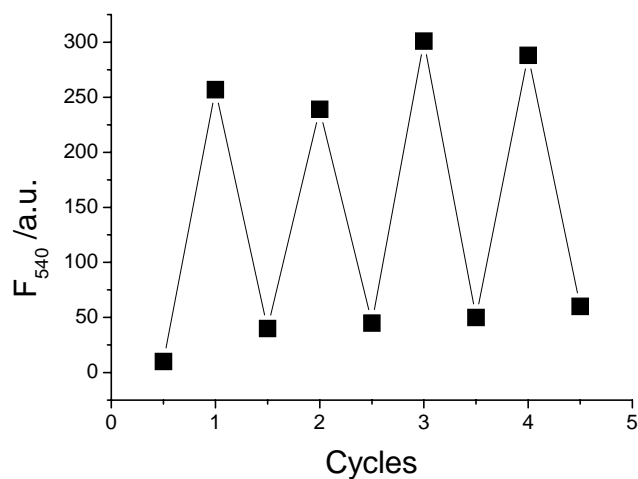
**Abbildung 3-34:** Emission nach Anregung bei 500 nm nach 30 s UV-Bestrahlung einer Lösung aus zweifach reduziertem **A1a**, Propandithiol und zyklischem Disulfid.

Nach dem Ende der Bestrahlung geht die Fluoreszenz innerhalb von Minuten zurück (Abbildung 3-35). Die langlebige Komponente verschwindet und die Lebenszeiten liegen wieder im Bereich von 3-4 Pikosekunden. Der Schaltprozess kann über mehrere Zyklen wiederholt werden (Abbildung 3-36). Eine leichte Irreversibilität der Reaktion ist erkennbar an dem geringen Anstieg der „Dunkelfluoreszenz“. Wie bei den Bestrahlungsexperimenten mit 3-Thiokresol findet auch hier eine untergeordnete irreversible Nebenreaktion statt.

<sup>133</sup> Die Bestrahlung wurde mit einer UV-Handlampe mit der Wellenlänge von 254 nm durchgeführt.



**Abbildung 3-35:** Fluoreszenzrückgang von **A1a** nach Beendigung der Bestrahlung bei 254 nm.



**Abbildung 3-36:** Emissionseigenschaften nach Bestrahlung bei 254 nm und nach thermischer Rückreaktion über mehrere Zyklen.

**Tabelle 3-9:** Fluoreszenz Abklingzeit von reduziertem **A1a**, **A1b** mit und ohne Bestrahlung.

	$\tau_f$ [ps]
<b>A1a</b> „aus“	4
„an“	4960
<b>A1b</b> „aus“	3
„an“	5270

Der Rückgang der Emission erfolgt mono-exponentiell (Abbildung 3-37 am Beispiel von **A1b**). Allerdings handelt es sich um ein Gesetz pseudo-erster Ordnung, denn die Variation der im Überschuss eingesetzten Verbindungen DBU und Propandithiol hat großen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Rückreaktion. So ist mit Erhöhung der Konzentration an DBU

ein linearer Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden (Abbildung 3-38). Es ist anzunehmen, dass ein Deprotonierungsschritt ein geschwindigkeitsbestimmender Faktor ist. Dagegen wird mit zunehmender Konzentration an Propandithiol eine Verlangsamung der Reaktion beobachtet. Die Messpunkte können gut mit einem reziproken Zusammenhang beschrieben werden (Abbildung 3-39).

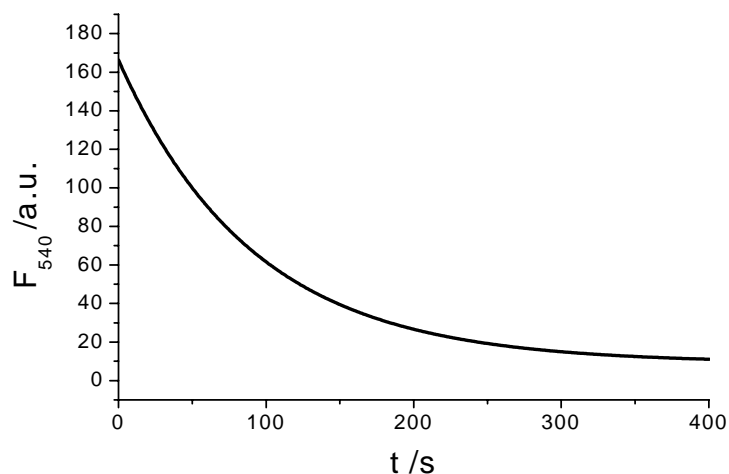


Abbildung 3-37: Zeitlicher Verlauf der Emission nach Ende der Bestrahlung ( $\lambda_{em} = 540$  nm).

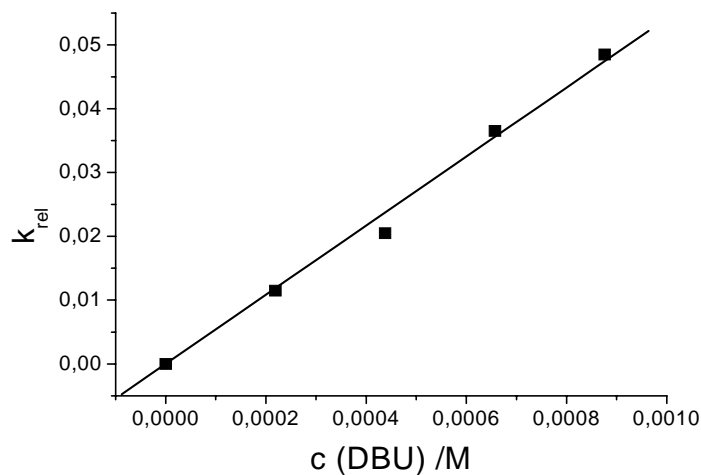
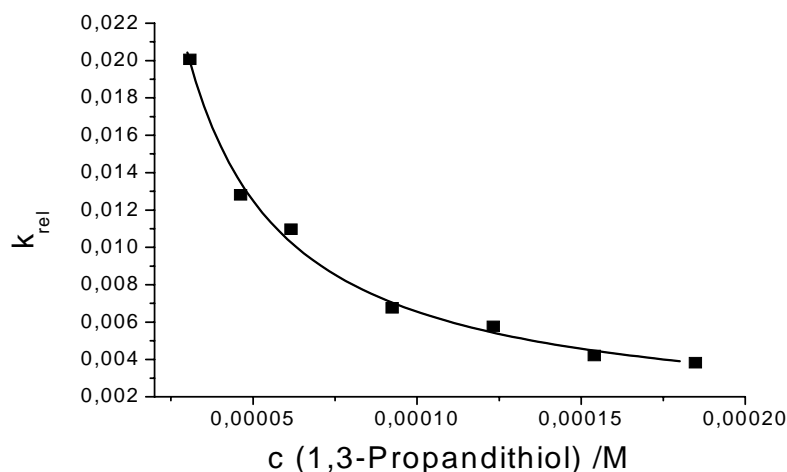


Abbildung 3-38: Abhängigkeit des Emissionsrückgangs von der Konzentration an DBU.



**Abbildung 3-39:** Abhängigkeit des Emissionsrückgangs von der Konzentration an Propandithiol.

Basierend auf den vorgestellten Ergebnissen soll soweit möglich ein Reaktionsmechanismus aufgestellt werden. Es ist davon auszugehen, dass UV-Licht die homolytische Spaltung der Disulfidbindung auslöst. Folgereaktionen führen zur Oxidation der Konjugate **A1a-A1c**. Bei der Verwendung von 3-Thiokresol bleibt die Reaktion auf dieser Stufe stehen (eine Reduktion ist thermisch nicht möglich), bei Propandithiol kommt es zur sofortigen Rückreduktion. Während der UV-Licht Bestrahlung finden daher im zweiten Fall ständig Oxidation und Reduktion parallel statt. Die Akkumulierung eines Nebenproduktes, das eine ausreichende Lebensdauer besitzt, ist deswegen auch dann möglich, wenn es in einer reversiblen Nebenreaktion von nur untergeordneter Bedeutung gebildet wird. An eine solche Spezies sind folgende Anforderungen zu stellen: Die Verbindung ist fluoreszent (Emission des BDP) und geht mit einer Halbwertszeit von Minuten wieder in die reduzierte Form der Konjugate über. Dies erklärt den Rückgang der Emission nach Beendigung der Bestrahlung und die Reversibilität über mehrere Zyklen. Die kinetischen Daten legen nahe, dass eine Deprotonierung ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Rückreaktion ist. Über die Rolle des Dithiols kann keine einfache Interpretation getroffen werden.

Aufgrund der kurzen Lebensdauer der Spezies und der ausgesprochenen Sauerstoffempfindlichkeit dieser Reaktionen ist eine Strukturaufklärung mittels gängiger Analytik nicht möglich. Es können daher nur Vermutungen über die Struktur der emittierenden Verbindung getroffen werden. Zunächst ist davon auszugehen, dass die Reaktionen ausschließlich am Isoalloxazin und nicht am BDP ablaufen. Anders wäre eine Emission des BDP nicht erklärbar. Außerdem muss das Isoalloxazinderivat mehr Elektronendichte als in der oxidierten Form, und weniger als in der reduzierten Form besitzen. Ansonsten wäre Löschen der Fluoreszenz mittels PET anzunehmen. Weiter kann vermutet

werden, dass Propandithiol aufgrund seiner Bifunktionalität eine besondere Bedeutung zukommt. Mit Ethanthiol konnten die reversible Bildung der fluoreszenten Komponente nicht beobachtet werden. Ein Radikal kann ausgeschlossen werden, weil diese im Allgemeinen nicht emittieren. Adduktbildung zwischen Thiol und Isoalloxazin ist eine mögliche Erklärung, da Addukte eine Elektronendichte zwischen oxidierter und reduzierter Form des Isoalloxazins besitzen. Allerdings ist das einzig bekannte Thioaddukt, nämlich das an C-4a Position (vgl. **A10** in 3-25) nach den bisherigen Untersuchungen unwahrscheinlich, weil dieses während der thermischen Reduktion, welche innerhalb von Sekunden abläuft, als Zwischenstufe durchlaufen wird. Dies ist nicht vereinbar mit der Halbwertszeit im Minutenbereich, die beim Rückgang der Emission beobachtet wird. Obwohl keine anderen Beispiele für Thioaddukte in der Literatur zu finden sind, kann nicht ausgeschlossen werden, dass unter den extremen Reaktionsbedingungen eine bisher unbekannte Verbindung gebildet wird. Abbildung 3-40 gibt einige Strukturvorschläge wieder, die für die emittierende Spezies in Frage kommen könnten. Abbildung 3-41 deutet an, nach welchem Mechanismus diese Verbindungen gebildet werden könnten.

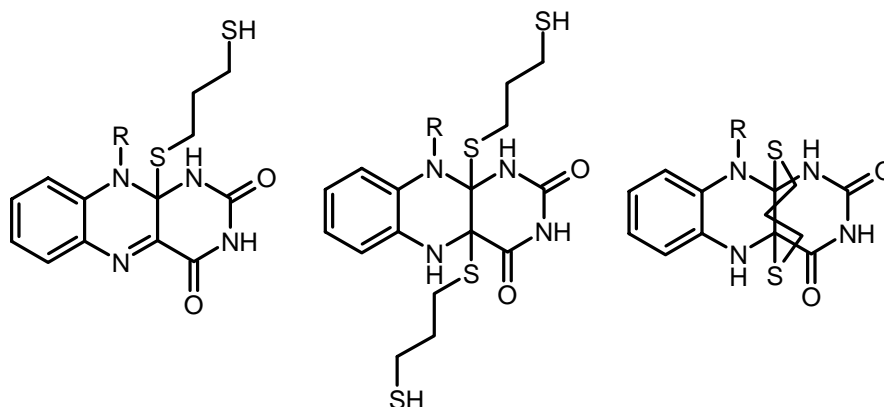


Abbildung 3-40: Mögliche Strukturen der emittierenden Spezies.

Letztendlich ist eine endgültige Klärung der ablaufenden Reaktionen nicht möglich. So darf z.B. nicht vergessen werden, dass DBU unter UV-Bestrahlung als Opfer-Elektronendonator wirken könnte und auf diese Weise in den Reaktionsmechanismus involviert ist. Weitere Untersuchungen müssen angestellt werden, um die Natur der emittierenden Spezies aufzuklären.

Es bleibt jedoch festzuhalten, dass Fluorophor-substituierte und im speziellen BDP-substituierte Flavine **A1a-A1c** sich dazu eignen, chemische Vorgänge am Isoalloxazin zu verfolgen. Sie können wertvolle Hilfsmittel zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen, vor allem im reduktiven Regime sein, wo Isoalloxazine nicht fluoreszent sind.

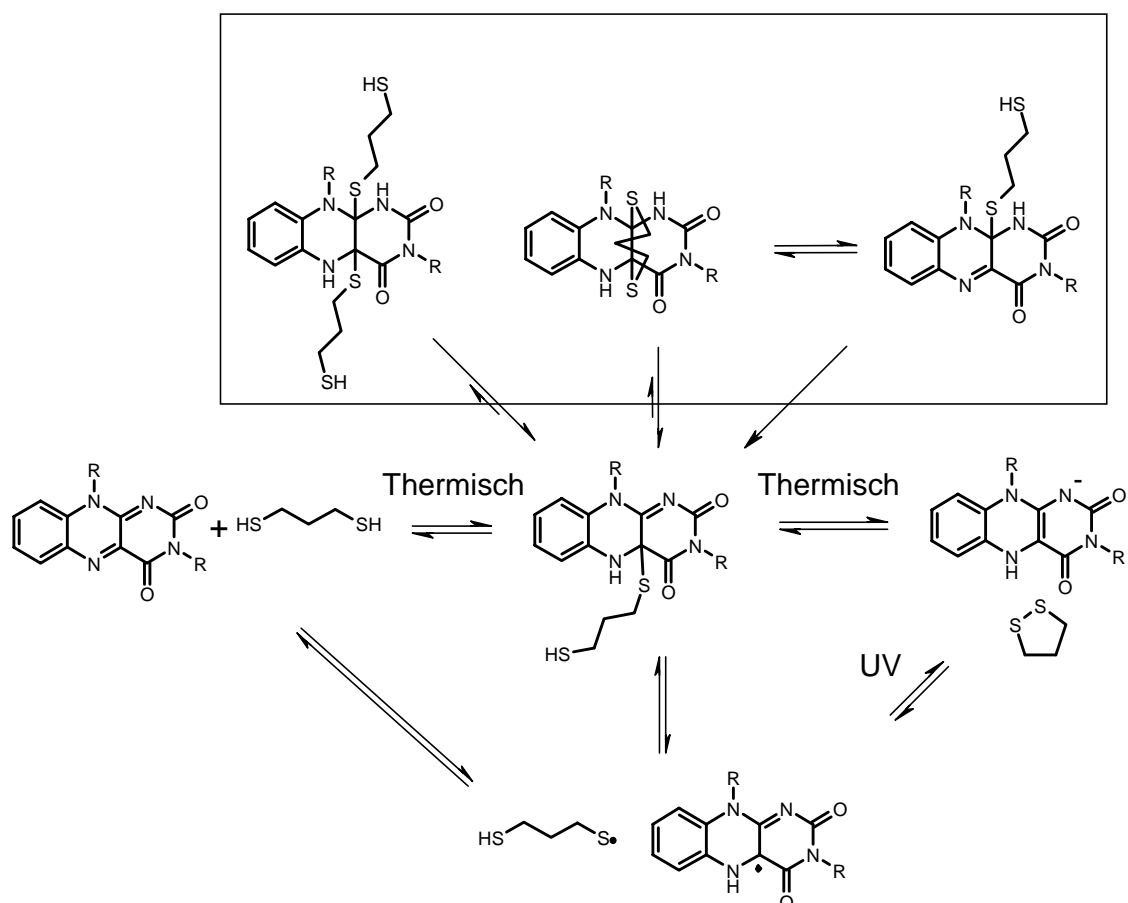


Abbildung 3-41: Möglicher Mechanismus zur Bildung der fluoreszenten Verbindung.

### 3.8 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurden die Konjugate **A1a-A1c** (Abbildung 3-42) synthetisiert und auf ihre Eigenschaften untersucht. Die Motivation lag zunächst darin, die interchromophoren Wechselwirkungen in Grund- und angeregtem Zustand, sowie in unterschiedlichen Redox-, Protonierungs- und Komplexierungszuständen des Isoalloxazins zu untersuchen. Das Potential der Verbindungen als fluoreszente Sonden für Reaktionen am Isoalloxazin, im speziellen in der biologisch bedeutenden Kombination Flavin-Thiol-Licht wurde getestet. Folgende Ergebnisse konnten erhalten werden:

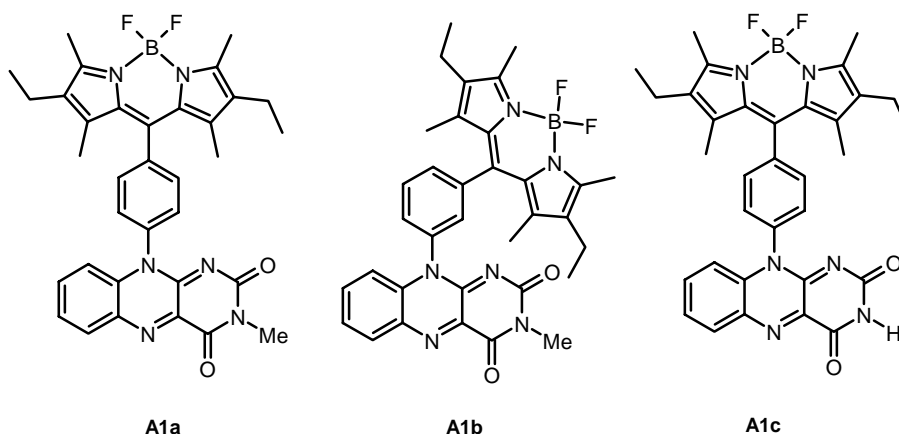


Abbildung 3-42: Konjugate **A1a-A1c**.

- Die Verbindungen liegen im Grundzustand als bichromophore Systeme vor. Obwohl die den Konjugaten zugrunde liegenden Substanzklassen starke Fluorophore sind, sind **A1a-A1c** nahezu nicht fluoreszent. In statischen und zeitaufgelösten Messungen kann ein PET-Effekt von Bor-Dipyrrromethen zu Isoalloxazin als wahrscheinlichste Ursache dafür postuliert werden. Zusätzlich ist ein Energietransfer von Isoalloxazin zu Bor-Dipyrrromethen erkennbar.
- Durch Deprotonierung (**A1c**) und Komplexierung mit Silber können die Emissionseigenschaften beeinflusst werden. Basenzugabe zu **A1c** führt zu einem Anstieg der Fluoreszenz um das 11-fache, Zugabe von  $\text{AgClO}_4$  zu einem Rückgang der Emission um das 8-fache.
- Elektrochemische Untersuchungen geben das für Bor-Dipyrrromethene und Isoalloxazine typische Verhalten wieder. So kann der für Flavine charakteristische ECE-Mechanismus verifiziert werden. Die Prozesse können eindeutig den einzelnen Subchromophoren zugeordnet werden. Die Absorptionsänderungen während der Reduktion sind im Einklang mit denen der Einzelchromophore.
- Zur Untersuchung der Emission im reduzierten Zustand wurde die chemische Reduktion von **A1a-A1c** mit verschiedenen Thiolen durchgeführt. Die Konjugate sind auch im reduzierten Zustand nahezu nicht fluoreszent. Ein PET-Effekt von reduziertem Isoalloxazin zu Bor-Dipyrrromethen wird als Deaktivierungsmechanismus postuliert, also in umgekehrter Richtung wie im oxidierten Zustand.
- Bestrahlungsexperimente einer Lösung von reduzierten Konjugaten und Propandithiol bzw. Disulfid mit UV-Licht zeigen das Auftreten einer thermisch instabilen, stark emittierenden BDP-Spezies. Nach Beendigung der Bestrahlung bilden sich die reduzierten Konjugate innerhalb von Minuten zurück. Die Reaktion kann über

mehrere Zyklen wiederholt werden, was die Reversibilität beweist. Die endgültige Aufklärung des Reaktionsmechanismus und der Struktur der emittierenden Verbindung steht noch aus. Aufgrund der großen Bedeutung der Reaktion von Flavinen mit Thiolen im thermischen oder photonischen Regime (z.B.: Glutathionreduktase und Phototropin) sind die erhaltenen Ergebnisse unter Umständen auch unter biologischen Gesichtspunkten interessant.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Konjugate **A1a-A1c** ein vielseitig steuerbares multichromophores System darstellen. Die vielen Interaktionsmöglichkeiten am Isoalloxazinchromophor können durch die Eigenschaften des BDP im angeregten Zustand gut verfolgt werden. Auch wenn noch nicht alle untersuchten Prozesse vollständig aufgeklärt werden konnten, kann festgestellt werden, dass die Konjugate sich als Fluoreszenzsonden für chemische, elektrochemische und photochemische Prozesse am Isoalloxazin eignen.

## 4 Bor-Dipyrromethen-Dihydroazulen-Konjugat

### 4.1 Einführung

Die photoinduzierte Ringöffnung des Dihydroazulens (DHA) **B1a** (Abbildung 4-1) zum korrespondierenden Vinylheptafulven (VHF) **B1b** bringt eine starke Veränderung der elektronischen Struktur mit sich. So nimmt im Dihydroazulen die Dicyanogruppe nicht an der Konjugation teil, während sich die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen nach der Photoisomerisierung zum VHF über das gesamte Chromophorsystem erstreckt. Neben der bathochromen Verschiebung des  $S_{0 \rightarrow 1}$  Übergangs ist dies am ca. 600 mV niedrigeren Reduktionspotential von VHF zu erkennen. Die Ursache liegt in der erhöhten Akzeptorstärke aufgrund des  $-M$  Effekts der beiden Cyanosubstituenten.<sup>134</sup> Bei geschickter Wahl der Brücke kann die Änderung der elektronischen Eigenschaften auch Auswirkungen auf den Substituenten R haben. Ein Einfluss unter anderem auf Absorptions-, Emissions- und Redoxeigenschaften des Restes ist denkbar. Besonders die Einführung elektroaktiver Gruppen stellt eine Erweiterung des DHA/VHF-Schaltsystems mit Potential zur Entwicklung von multi-schaltbaren Molekülen und photovoltaischen Systemen dar.<sup>135</sup> Das Dihydroazulen übernimmt die Funktion der lichtsensitiven Schalteinheit.

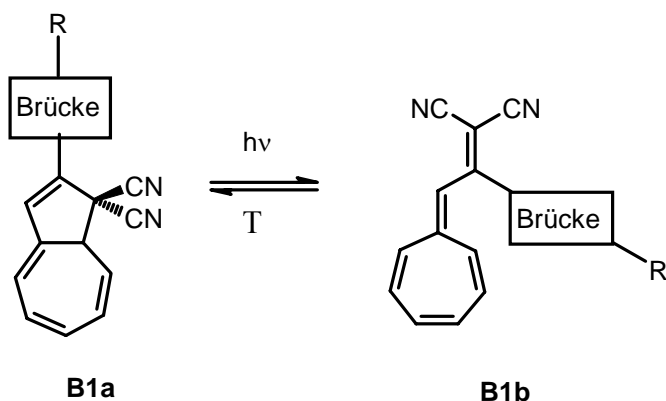


Abbildung 4-1: Umwandlung von DHA (**B1a**) zu VHF (**B1b**).

In der Literatur finden sich bereits einige Beispiele elektroaktiver Fluorophor-substituierter Dihydroazulene, wie z.B. das Anthracen-funktionalisierte DHA/VHF-System **B2a/B2b** (Abbildung 4-2). **B2a** emittiert nach Anregung bei 366 nm mit einem Emissionsmaximum

<sup>134</sup> a) H. Hirschlag, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg **1995**, S. 81-83.

b) H. Spreitzer, *Dissertation*, Universität Regensburg **1994**, S. 108.

<sup>135</sup> a) H. Spreitzer, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1150-1158.

b) H. Mrozek, *Dissertation*, Universität Regensburg **1993**, 64-86.

c) J. Achatz, C. Fischer, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Commun.* **1991**, 504-507.

d) J. Daub, C. Fischer, J. Salbeck, K. Ulrich, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 366-369.

von 442 nm. **B2b** ist nicht fluoreszent, was auf einen Energie- oder Elektronentransfer von Anthracen zu VHF ( $\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$ ) zurückzuführen ist. **B2a/B2b** zeigt somit das Verhalten eines on/off Schalters bezogen auf die Anthracenemission.<sup>136</sup>

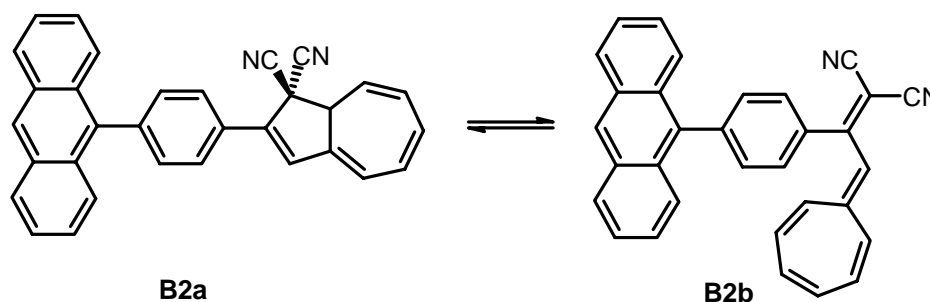


Abbildung 4-2: Anthracen-funktionalisiertes DHA/VHF-System.

Der Nachteil dieser Verbindung ist, dass eine selektive Anregung der Subchromophore aufgrund der überlappenden Absorption von Anthracen und Dihydroazulen nicht möglich ist. Die Emission des Anthracens konkurriert mit der Photoreaktion, wodurch die Fluoreszenzquantenausbeuten stark sinken. Der Schaltzustand des Systems kann mittels der Anthracenemission nicht abgefragt werden, ohne dass der Schaltprozess selbst ausgelöst wird. Das Reduktionspotential von Anthracen ist negativer als die irreversible DHA-Reduktion, was einige potentielle Anwendungen, wie z.B. ECL ausschließt. Im Vergleich dazu absorbieren BDP-Fluorophore bei 520 nm und gehen reversible Redoxprozesse innerhalb des DHA-Spannungsfensters ein. Daher scheint der BDP-Chromophor wesentlich geeigneter für eine Kombination mit DHA.

Basierend auf den vorangegangenen Überlegungen soll das Bor-Dipyrromethen-Dihydroazulen-Konjugat **B3a/B3b** (Abbildung 4-3) synthetisiert werden. Die Verbrückung über zwei Benzolringe wurde hauptsächlich aus synthetischen Gesichtspunkten gewählt (s. Kapitel 4.2). Als Referenz soll das entsprechende Dihydrovinylheptafulven **B4** untersucht werden.

<sup>136</sup> H. Spreitzer, J. Daub, *Liebigs Annalen* **1995**, 9, 1637-1641.

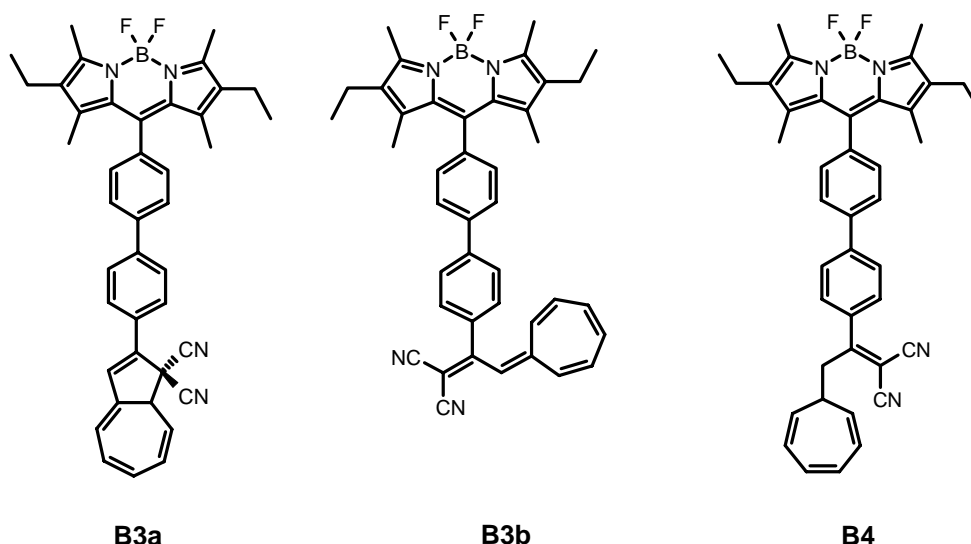


Abbildung 4-3: Zielverbindungen **B3a**, **B3b** und **B4**.

Von zentralem Interesse sind die Emissionseigenschaften des BDP in Abhängigkeit des Schaltzustands des DHA/VHF-Systems. Auswirkungen der Photoreaktion auf die elektrochemischen Eigenschaften (speziell ECL-Eigenschaften) des BDP-Chromophors sollen diskutiert werden. Zum besseren Verständnis der DHA/VHF-Elektrochemie sollen, soweit es die Redoxprozesse erlauben, SEC-Messungen an den Verbindungen durchgeführt werden.

## 4.2 Synthese

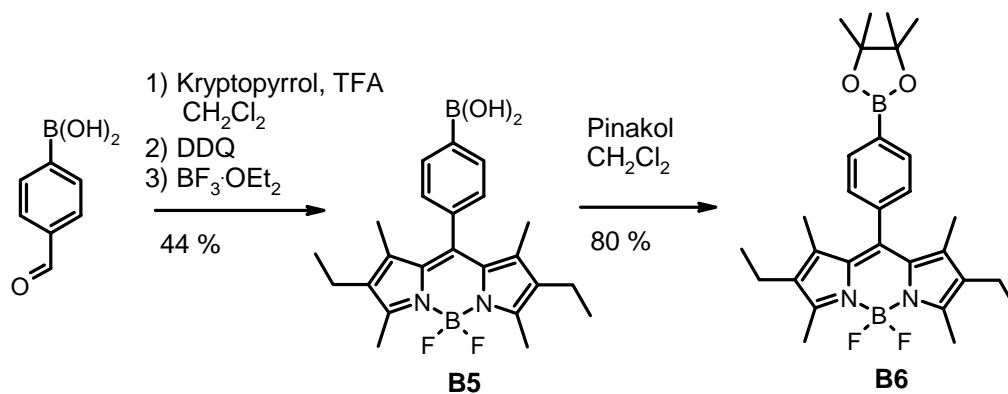
Die Synthese von **B3a** und **B4** ist aufgrund der Empfindlichkeit von Dihydroazulen<sup>137</sup> und Bor-Dipyrromethen gegenüber einer Vielzahl von Reaktionsbedingungen herausfordernd. Eine sequentielle Synthese der Zielmoleküle wäre -wenn überhaupt- nur unter großen Ausbeuteverlusten möglich. Deswegen wurde der getrennte Aufbau der Subchromophore mit anschließender Metall katalysierter Kupplung<sup>138</sup> als Synthesestrategie gewählt. Aufgrund der geringen Toxizität von Boronsäurederivaten und hier im speziellen Fall deren besserer Zugänglichkeit, wurde die Suzuki Kupplung als Verknüpfungsmethode angewendet.

BDP **B5** erhält man ausgehend von kommerziell erhältlicher 4-Formylphenylboronsäure nach der in *Kapitel 2.2* beschriebenen Synthese in 44 % Ausbeute. Zur besseren Handhabung wurde **B5** in den löslicheren Pinakolester **B6** überführt (Abbildung 4-4), welcher als Edukt für die Suzuki-Kupplung eingesetzt wird.<sup>139</sup>

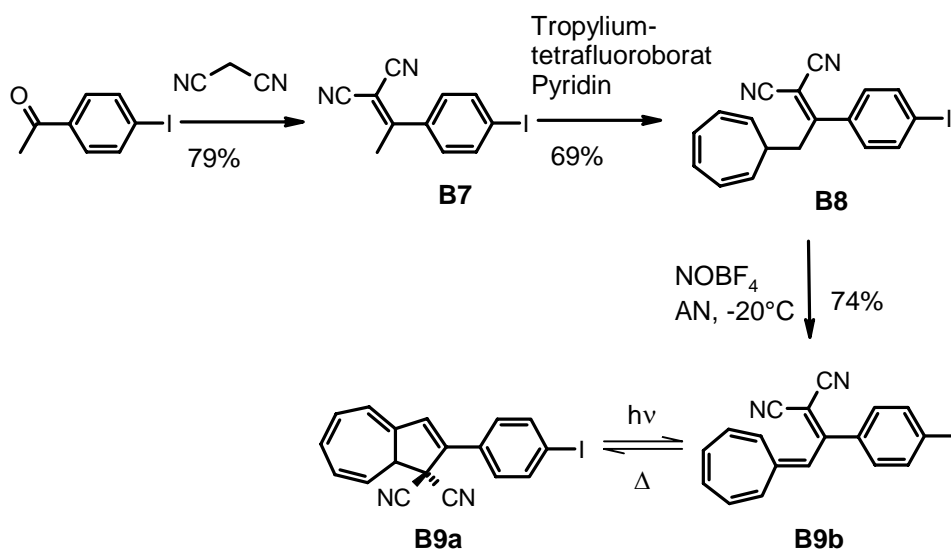
<sup>137</sup> vgl. z.B.: T. Mrozek, *Dissertation*, Universität Regensburg **2000**, S. 188.

<sup>138</sup> einen Überblick gibt: J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469 und darin zitierte Literatur.

<sup>139</sup> Lit.<sup>138</sup>, S. 1420-1421.

Abbildung 4-4: Synthese von **B6**.

Als Kupplungspartner wird das von *T. Mrozek* beschriebene Iod-funktionalisierte Dihydroazulen **B9a** (bzw. dessen Vorstufe Dihydrovinylheptafulven **B8**), wie in *Kapitel 2.3* aufgeführt, über drei (zwei) Stufen in einer Gesamtausbeute von 40 % (51 %) synthetisiert (Abbildung 4-5).<sup>140</sup>

Abbildung 4-5: Synthese von Dihydroazulen **B9** und Dihydrovinylheptafulven **B8**.

Suzuki Kupplung von **B9a** mit **B6** in Toluol/DME bei 95 °C unter Lichtausschluss liefert in Gegenwart von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{NaHCO}_3$  nach 3 h **B3a** in 60 % Ausbeute (Abbildung 4-6, oben). **B4** wird unter leicht modifizierten Bedingungen in 52 % aus **B8** und **B6** erhalten (Abbildung 4-6, unten).

<sup>140</sup> T. Mrozek, *Dissertation*, Universität Regensburg 2000, S. 176.

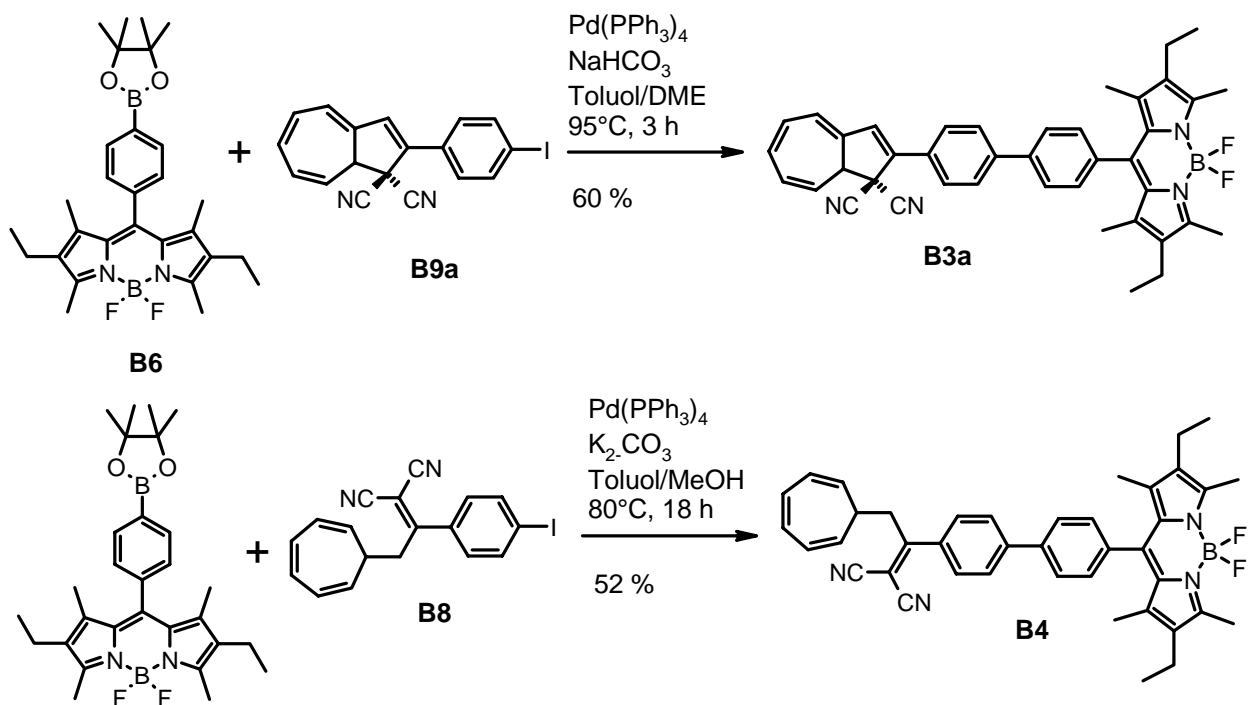
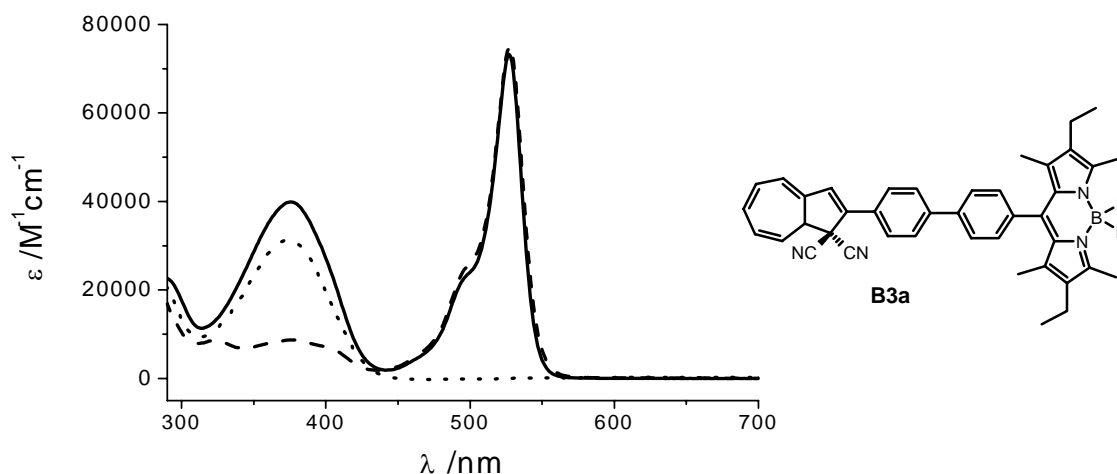


Abbildung 4-6: Suzuki Kupplung zu den Zielverbindungen **B3a** und **B4**.

### 4.3 UV/Vis- und Emissionsspektroskopie

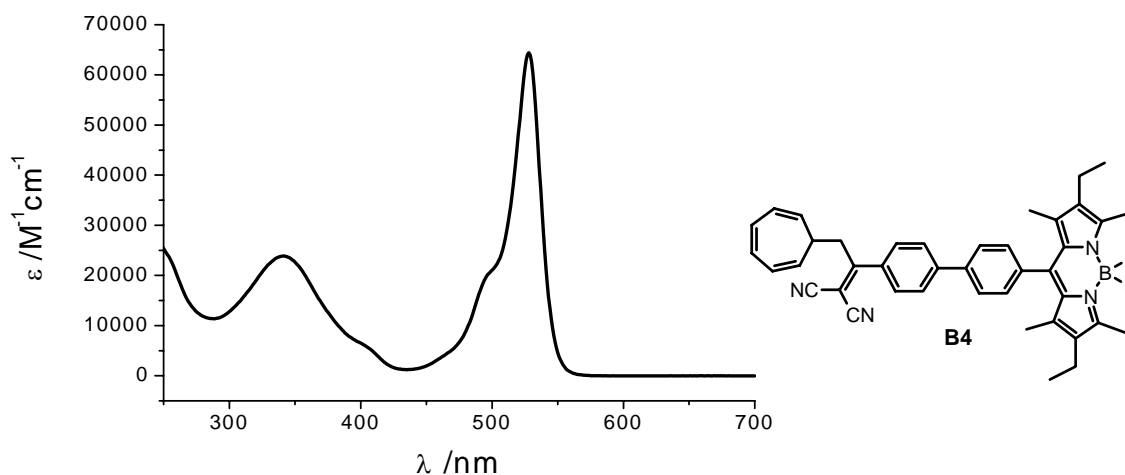
#### 4.3.1 Absorptionsspektroskopie

Das Absorptionsspektrum von **B3a** in Chloroform (Abbildung 4-7, durchgezogene Linie) beruht auf einer Superposition der Subchromophore, mit charakteristischen Übergängen des BDPs bei 527 nm ( $\epsilon = 72500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und der Dihydroazuleneinheit bei 376 nm ( $\epsilon = 40000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Eine genauere Betrachtung der Einzelchromophore in Abbildung 4-7 macht deutlich, dass die Anregung von DHA mit dem  $\text{S}_{0>2}$ -Übergang des BDP zusammenfällt. Eine selektive Anregung der photochromen Einheit ist nicht möglich, weswegen anzunehmen ist, dass die Quantenausbeute der Photoreaktion niedriger als üblich liegt. Der BDP-Teil kann bei 520 nm selektiv angeregt werden.



**Abbildung 4-7:** UV/Vis-Spektrum von **B3a** in  $\text{CHCl}_3$  (durchgezogene Linie). Zum Vergleich sind Spektren eines einfach substituierten BDP (Striche) und DHA (Punkte) eingezeichnet.

Das UV/Vis-Spektrum von **B4** (Abbildung 4-8) zeigt ebenfalls den signifikanten Bor-Dipyrromethen Übergang bei 528 nm ( $\epsilon = 64600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Die Absorption des Dihydrovinylheptafulventeils ist im Vergleich zum Dihydroazulen aufgrund des kleineren konjugierten Systems hypsochrom verschoben. Tabelle 4-1 fasst die Ergebnisse aus der UV/Vis-Spektroskopie zusammen.



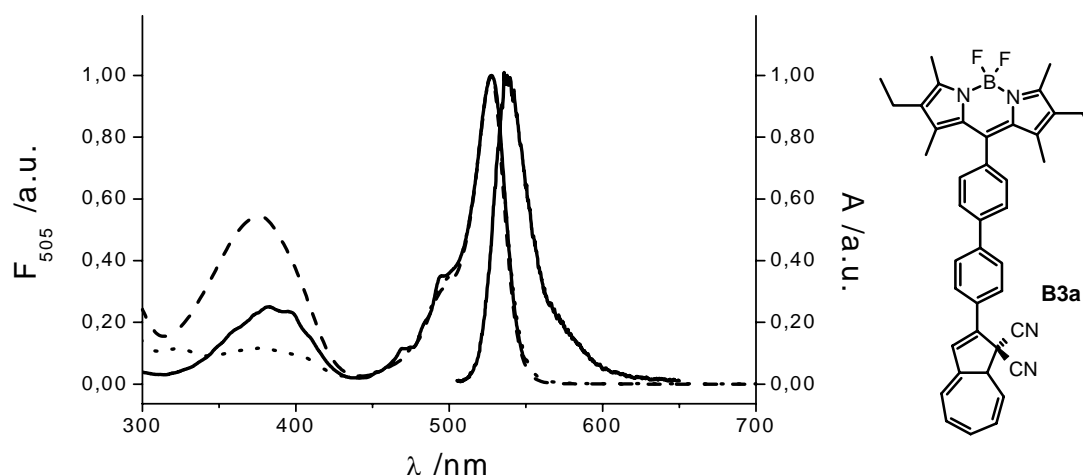
**Abbildung 4-8:** Absorptionsspektrum von **B4** in  $\text{CHCl}_3$ .

**Tabelle 4-1:** Übersicht über die die Absorptionseigenschaften in  $\text{CHCl}_3$  ( $c = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ).

	$\lambda$ [nm] (log( $\epsilon$ ))
<b>B3a</b>	527 (4.86), 497 (sh)(4.37), 376 (4.60), 289 (4.35)
<b>B4</b>	528 (4.81), 500 (sh)(4.32), 398 (sh)(3.92), 340 (4.37)

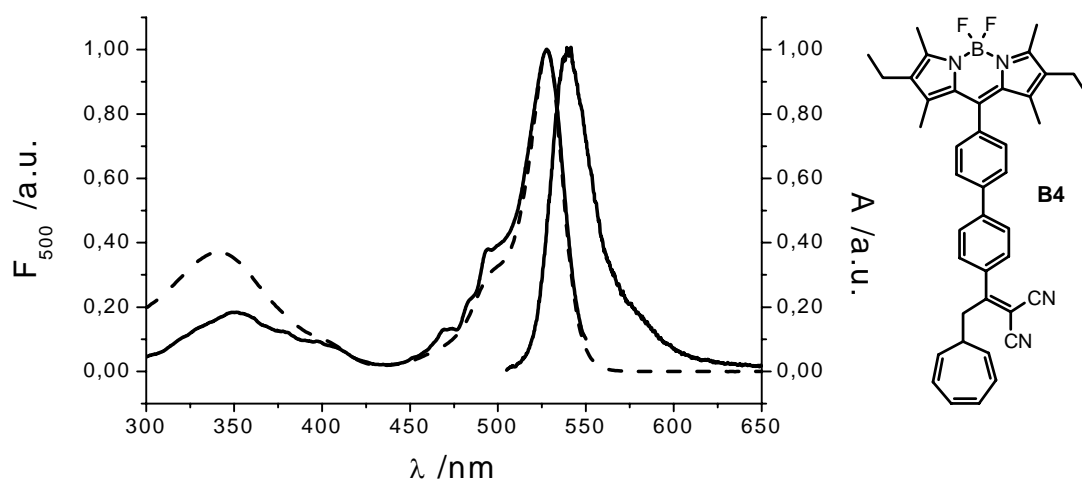
### 4.3.2 Emissionsspektroskopie

**B3a** ist ein starker Fluorophor mit einem Emissionsmaximum in Dichlormethan bei 540 nm ( $\Phi_f = 0.67$ ). Auch nach Anregung bei 380 nm findet man nur Emission des BDP-Chromophors und nicht die -gewöhnlich schwache- DHA-Fluoreszenz. Dieser Hinweis auf Energietransfer (EET) von BDP zu DHA wird durch einen Vergleich des normierten Anregungsspektrums von **B3a** mit den normierten Absorptionsspektren von **B3a** und eines unfunctionalisierten BDPs bestärkt (Abbildung 4-9). Im Bereich von 380 nm trägt ein größerer Anteil zur Emission des BDP bei (Anregungsspektrum von **B3a**, durchgezogene Linie), als durch den BDP  $S_{0 \rightarrow 2}$  Übergang anzunehmen wäre (Absorptionsspektrum des Referenz-BDPs, Punkte). Der große Unterschied zwischen Anregungsspektrum und Absorptionsspektrum von **B3a** (Striche) im Bereich von 380 nm schließt aber Energietransfer als dominierenden Prozess nach optischer Anregung aus.



**Abbildung 4-9:** Normierte Anregungs- ( $\lambda_{em} = 560$  nm, durchgezogene Linie), Absorptions- (Striche) und Emissionsspektrum ( $\lambda_{ex} = 505$  nm, durchgezogene Linie) von **B3a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Zum Vergleich: Absorptionsspektrum eines nicht substituierten BDPs (Punkte).

Auch **B4** ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  emittierend (Abbildung 4-10). Ein Vergleich von Anregungs- und Absorptionsspektrum (Striche) deutet auf einen geringen Anteil von EET im Bereich von 350 nm von Dihydrovinylheptafulven zu BDP hin.



**Abbildung 4-10:** Normierte Anregungs- ( $\lambda_{em} = 560$  nm) und Emissions- ( $\lambda_{ex} = 505$  nm) und Absorptionsspektren von **B4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Untersuchungen von **B3a** und **B4** in verschiedenen Lösungsmitteln (Tabelle 4-2) lassen erkennen, dass die Emissionseigenschaften von **B3a** unabhängig, die von **B4** abhängig von der Solvenspolarität sind. So beträgt die Quantenausbeute von **B4** in Ether 0.67, in Acetonitril nur noch 0.16. Die zeitaufgelösten Messungen sind noch nicht abgeschlossen, weswegen der Quenchmechanismus nicht bestimmt werden kann. Vorbehaltlich einfacher Zerfallskinetiken ist PET eine denkbare Deaktivierungsmöglichkeit.

**Tabelle 4-2:** Optische Eigenschaften von **B3a** und **B4** in verschiedenen Lösungsmitteln.

	Solvens	$\lambda_{abs}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]	$\Phi_f$
<b>B3a</b>	Acetonitril	523	536	0.62
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	526	540	0.67
	$\text{OEt}_2$	524	536	0.66
<b>B4</b>	Acetonitril	523	536	0.16
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	527	540	0.27
	$\text{OEt}_2$	524	536	0.67

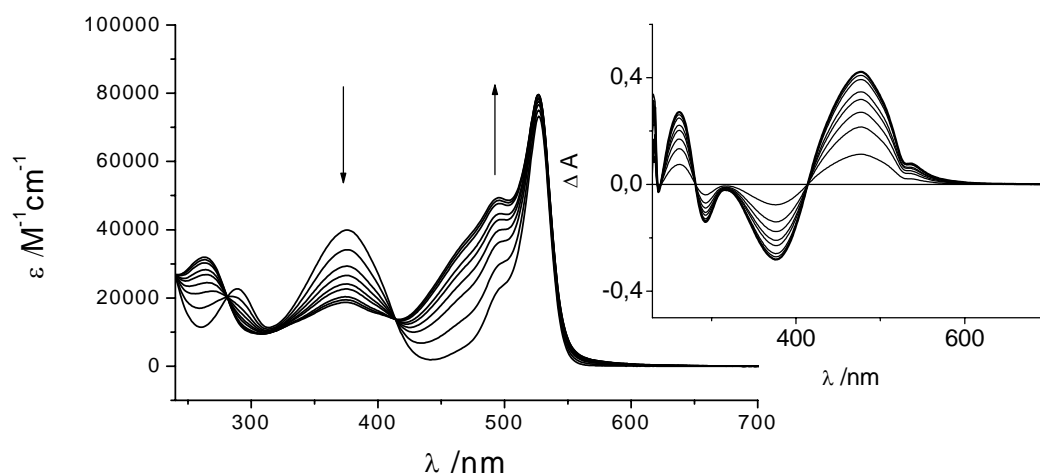
#### 4.3.3 Photoreaktion von DHA zu VHF

**B3a** besitzt die für das DHA/VHF-System typischen photochromen Eigenschaften.<sup>141</sup> Bestrahlt man in einem inerten Lösungsmittel (z.B.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) mit einer Wellenlänge von 366 nm, so geht die DHA-Bande bei 376 nm zurück, und es entstehen neue

<sup>141</sup> z.B.: J. Daub, C. Fischer, J. Salbeck, T. Knöchel, H. Kunkely, K.M. Rapp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1541-1543.

Absorptionsbanden bei 476 nm und 263 nm, welche dem VHF **B3b** zugeordnet werden können (Abbildung 4-11). Die Absorptionseigenschaften des BDP-Chromophors bleiben weitgehend unbeeinflusst von der Photoreaktion. Allerdings ist eine selektive Anregung der Chromophore in **B3b** wegen der Überlagerung der VHF- und BDP-Absorption nicht mehr möglich. Die scharfen isosbestischen Punkte im Differenzspektrum zeigen die Reversibilität der Reaktion. Vollständige Konversion von DHA zu VHF kann beobachtet werden. Die Quantenausbeute der Photoreaktion<sup>142</sup> liegt mit 1 % in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> niedriger als für vergleichbare DHA/VHF Systeme,<sup>143</sup> was in Einklang mit der überlagernden BDP-Absorptionsbande und einem konkurrierenden EET von DHA zu BDP gebracht werden kann. Makroskopisch ist die Photoreaktion lediglich in einer Vertiefung der roten Farbe erkennbar, weil das BDP in beiden Verbindungen die farbbestimmende Komponente ist. Die Halbwertszeit der monoexponentiellen Rückisomerisierung beträgt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur 346 Minuten.

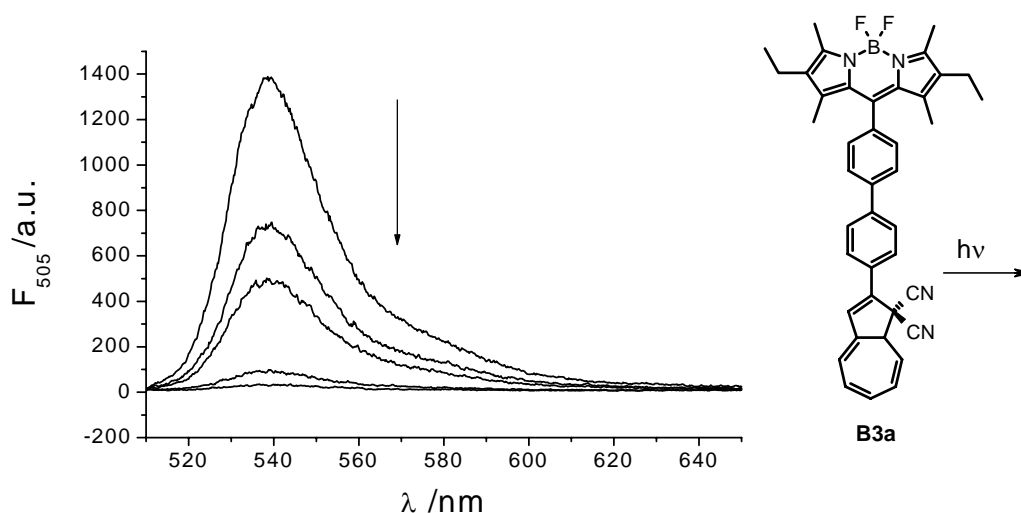
Die Photoreaktion hat starke Auswirkungen auf die Emissionseigenschaften der Verbindung. Im Gegensatz zu **B3a** ist **B3b** nur schwach fluoreszent. Abbildung 4-12 zeigt den nahezu vollständigen Rückgang der Emission während der Bestrahlung ( $\lambda_{\text{ex}} = 505 \text{ nm}$ ). Die Quantenausbeute bezogen auf die BDP-Emission sinkt auf 0.013. Damit erfüllt Verbindung **B3a/b** die Kriterien eines molekularen Fluoreszenzschalters. Photoisomer **B3a** repräsentiert den angeschalteten, **B3b** den ausgeschalteten Zustand.



**Abbildung 4-11:** Änderung des UV/Vis Spektrums während der Bestrahlung ( $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) von **B3a** ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Bestrahlungsintervalle je 5 Sekunden. Inset: Differenzspektrum.

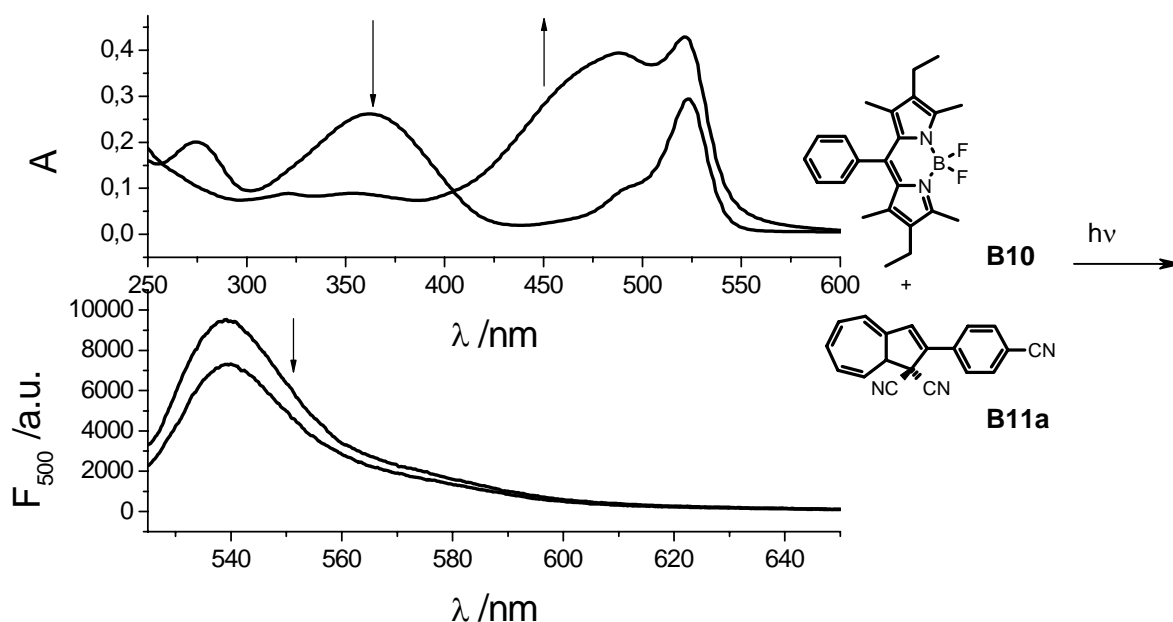
<sup>142</sup> Die Bestimmung der Quantenausbeute wurde von PD Dr. Knör, Universität Regensburg, durchgeführt.

<sup>143</sup> H. Görner, C. Fischer, S. Gierisch, J. Daub, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4110-4117.



**Abbildung 4-12:** Änderung des Fluoreszenzspektrums während der Bestrahlung von **B3a** ( $\lambda = 366 \text{ nm}$ ,  $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $\lambda_{\text{ex}} = 505 \text{ nm}$ .

Intermolekulare Prozesse, die zur Fluoreszenzlöschung führen, können ausgeschlossen werden, weil eine 1:1 Mischung der beiden nicht funktionalisierten Grundkörper (DHA/VHF **B11a/B11b** und BDP **B10**) in beiden Schaltzuständen des DHA/VHF-Systems die Emission des Bor-Dipyrromethens zeigt (Abbildung 4-13). Der geringe Rückgang der Fluoreszenz dürfte lediglich auf Emissions-Reabsorptionsvorgängen beruhen.

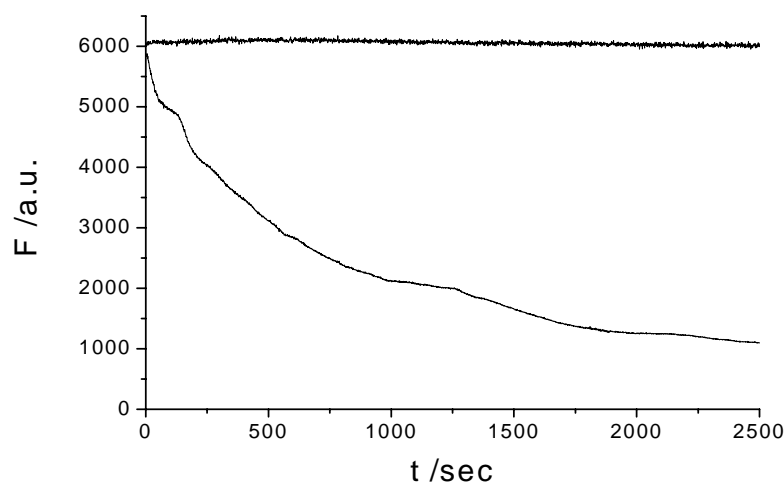


**Abbildung 4-13:** Bestrahlung einer Mischung von DHA **B11a** und BDP **B10** (Überschuss von **B11a**) in Chloroform. UV/Vis-Spektrum oben. Die Emission verringert sich nur leicht (unten).

Als intramolekulare Ursache für die Fluoreszenzlöschung kommt unter anderem photoinduzierter Elektronentransfer (s. *Kapitel 1.1.4.1*) in Betracht. Wie in *Kapitel 4.4* noch

gezeigt wird, ist VHF im Vergleich zu DHA sowohl ein besserer Donor, als auch Akzeptor. Eine Rehm-Weller-Abschätzung deutet darauf hin, dass vor allem oxidativer PET am BDP (von BDP zu VHF) thermodynamisch begünstigt ist (s. *Kapitel 4.4.2*). Die noch ausstehenden zeitaufgelösten Messungen sollen eine Klärung über den vorherrschenden Quenchmechanismus in **B3b** liefern.

Bestrahlungsexperimente, in denen die Änderung von Emissionsintensität und Absorptionsspektrum von **B3a** verfolgt wurden, stellen sicher, dass die Photoreaktion nicht durch Anregen bei 520 nm (Detektionswellenlänge) ausgelöst wird. Abbildung 4-14 verdeutlicht, dass bei Einstrahlen mit einer Wellenlänge von 505 nm die Intensität der Emission konstant ist, während bei einer Wellenlänge von 380 nm ein monoexponentieller Rückgang der Fluoreszenz auftritt, gleichbedeutend mit der Photoreaktion von DHA zu VHF. Entsprechende Resultate ergeben Bestrahlungsexperimente an der optischen Bank in Zusammenarbeit mit *PD Dr. Knör*. Somit ist sichergestellt, dass der Schaltzustand nicht durch die Detektion desselbigen beeinflusst wird. Die langsame Photoreaktion und die relativ hohe Restfluoreszenz in Abbildung 4-14 sind auf die geringe Bestrahlungsintensität zurückzuführen.

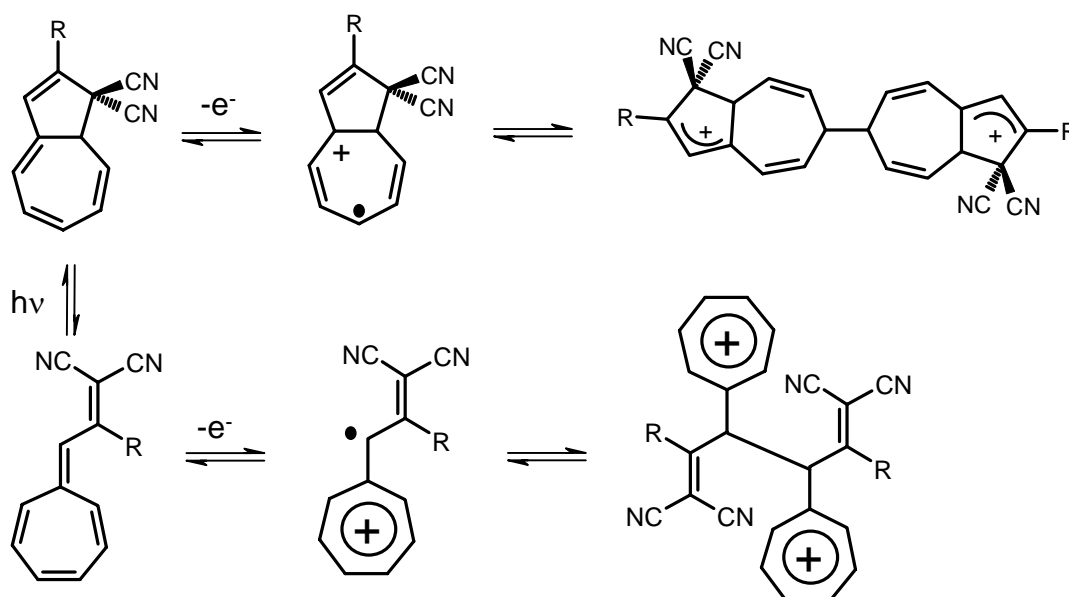


**Abbildung 4-14:** Zeitabhängige Änderung der Emission in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei einer Emissionswellenlänge von 520 nm und Anregungswellenlängen von 505 nm und 380 nm (fallende Kurve). Die Spektren sind auf gleiche Anfangsemission normiert.

## 4.4 Elektrochemische Untersuchungen

### 4.4.1 Cyclovoltammetrie

Während BDP-Verbindungen sich reversibel oder quasi-reversibel in Einelektronenprozessen reduzieren und oxidieren lassen, zeichnen sich DHA/VHF-Systeme durch eine kompliziertere Redoxchemie aus. Redoxprozesse, die am Dihydroazulen oder Vinylheptafulven erfolgen, lösen chemische Folgereaktionen aus (EC-Mechanismus: Elektronentransfer-Chemische Reaktion). Während der Oxidation wird in beiden Schaltzuständen vermutlich eine Dimerisierungsreaktion induziert.<sup>144</sup> Bei Dihydroazulen findet die Dimerisierung am siebengliedrigen Ringsystem statt. Beim Vinylheptafulven wurden als reaktive Zentren die Vinylpositionen postuliert (Abbildung 4-15). Je nach Substituentenmuster und Schaltzustand kann die Dimerisierung reversibler oder irreversibler Natur sein.



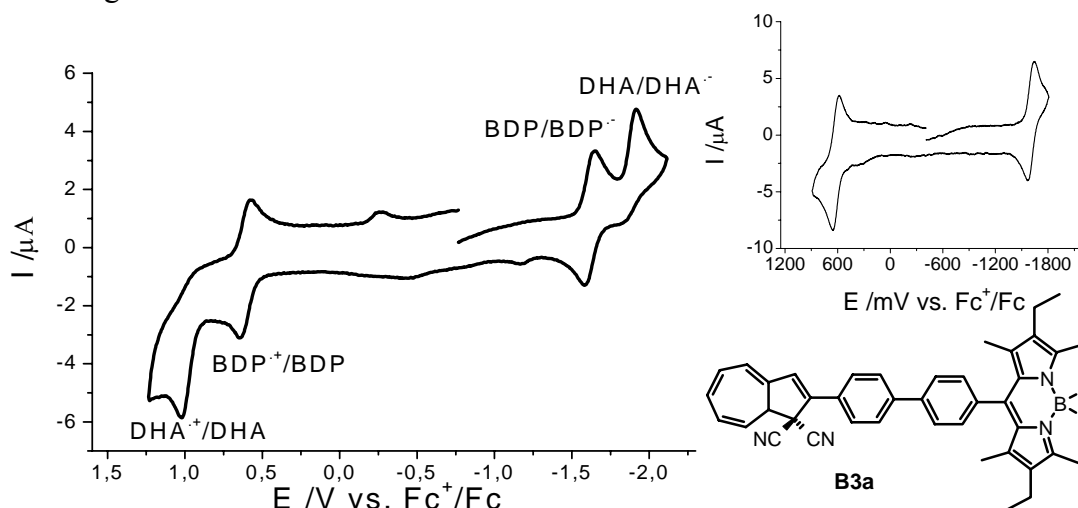
**Abbildung 4-15:** Mögliche Dimerisierungsprodukte bei der Oxidation von Dihydroazulen und Vinylheptafulvenen.

Die elektrochemischen Messungen von **B3a** wurden unter Ausschluss von Licht durchgeführt, um photoinduzierte Konversion zu **B3b** zu vermeiden. Anschließend wurde **B3b** nach einstündiger Bestrahlung mit einer UV-Handlampe (366 nm) quantitativ erzeugt und vermessen.

Das Cyclovoltammogramm von **B3a** ist in Abbildung 4-16 gezeigt. Die quasi-reversible Oxidation und reversible Reduktion des BDP-Chromophors liegen bei 615 mV und -1615 mV. Die irreversible Oxidation des Dihydroazulenteils erfolgt bei einem Peakpotential

<sup>144</sup> H. Hirschlag, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg 1995, S. 85-87.

von 1025 mV mit der dazugehörigen Rückreduktion bei -265 mV. Bei -1920 mV wird das Dihydroazulen irreversibel reduziert. Sämtliche Potentiale liegen im typischen Bereich der jeweiligen Prozesse. Multi-Sweep Experimente in der Dünnschicht zeigen, dass die Reduktion des BDP-Chromophors vollständig reversibel ist, die Oxidation von einer geringen Zersetzung des Moleküls begleitet ist. Die Prozesse am Dihydroazulen sind irreversibel. **B3a** sollte ECL-aktiv sein, weil Oxidation und Reduktion des BDP-Teils innerhalb der DHA-Prozesse liegen.



**Abbildung 4-16:** Cyclovoltammogramm von **B3a** ( $c = 1.0 \cdot 10^{-3}$  M) in AN/0.2 M TBAH. Inset: Reduktion und Oxidation des BDP-Teils.

Nach Bestrahlung der Lösung ändert sich das Cyclovoltammogramm signifikant (Abbildung 4-17). Sowohl Reduktion als auch Oxidation der Vinylheptafulveneinheit liegen mit -1325 mV und 760 mV im Vergleich zum Dihydroazulen bei wesentlich niedrigeren Potentialen. Der Grund dürfte im Fall der Reduktion die in Konjugation stehende Dicyanogruppe und das größere konjugierte System sein. Die Oxidation ist begünstigt, weil die Bildung eines aromatischen Tropyliumions zu einer Mesomeriestabilisierung des Kations führt. Die Redoxprozesse am Bor-Dipyrromethen mit -1610 mV und 630 mV bleiben weitgehend unbeeinflusst von der Photoreaktion.

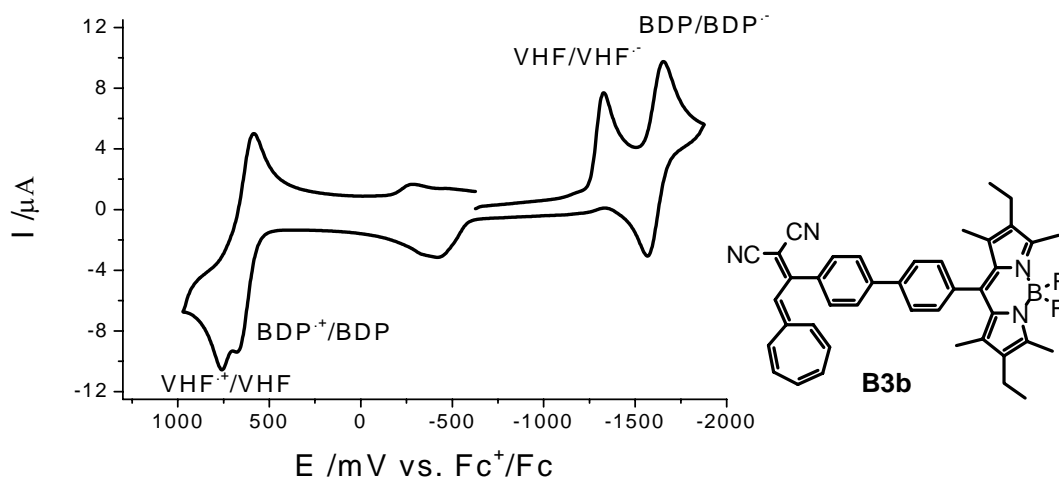


Abbildung 4-17: Cyclovoltammogramm von **B3b** ( $c = 1.0 \cdot 10^{-3}$  M) in AN/0.2 M TBAH.

Sämtliche Redoxprozesse am Vinylheptafulven sind in der Dünnschicht im Multi-Sweep-Experiment irreversibel. Die Reduktion des VHF und BDP von **B3b** über 5 Zyklen ist in Abbildung 4-18 dargestellt. Bereits nach dem 1. Zyklus erkennt man an dem veränderten CV die Bildung einer neuen Komponente. Diese wird in den folgenden Zyklen nahezu reversibel reduziert und rückoxidiert. Erkennbar ist, dass die Reduktion des BDP in **B3b** nicht reversibel ist, was auf die erhöhte Ladungsdichte bedingt durch die vorgeschaltene Reduktion zurückzuführen sein dürfte.

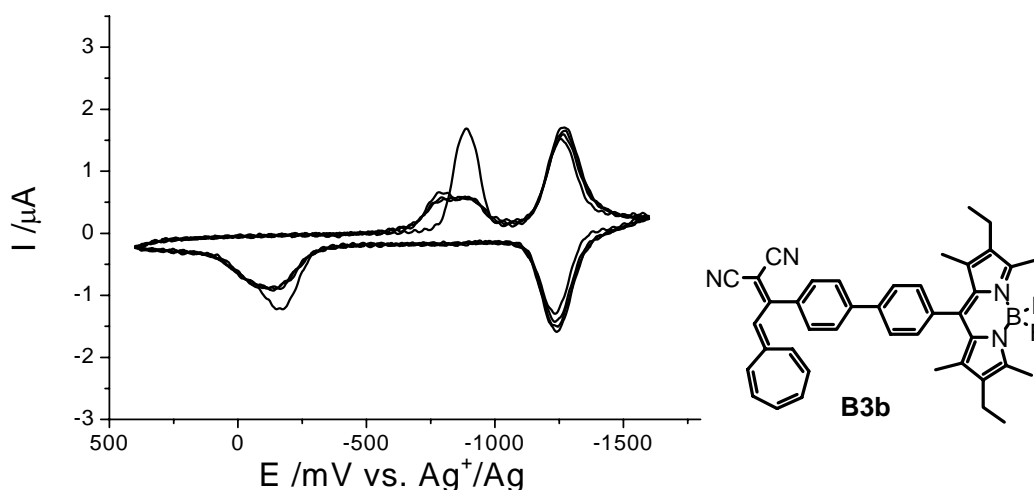


Abbildung 4-18: Multi-Sweep-Experiment unter Dünnschichtbedingungen der Reduktion von **B3b** ( $c=1 \cdot 10^{-3}$  M) in AN/0.2 M TBAH.

Abschließend ist das Cyclovoltammogramm von **B4** in Abbildung 4-19 dargestellt. Aus der Analyse der Peakflächen kann man erkennen, dass im Reduktiven eine Zweielektronenübertragung bei -1590 mV stattfindet. Multi-Sweep-Experimente unter Dünnschichtbedingungen zeigen die Irreversibilität der Reduktion. Die quasi-reversible

Oxidation des BDP-Teils erfolgt bei 625 mV. Die Ergebnisse der CV-Messungen sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

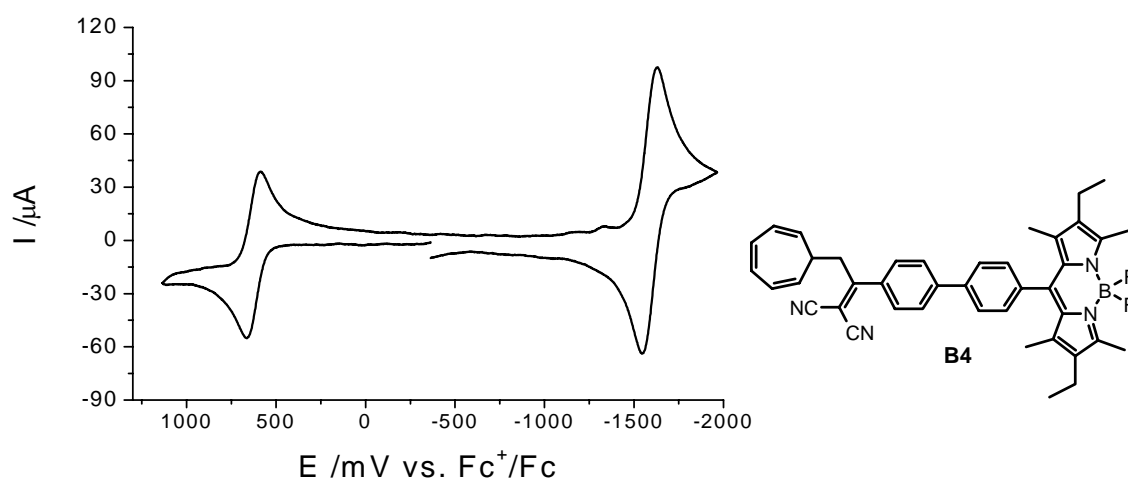


Abbildung 4-19: Cyclovoltammogramm von **B4** ( $c = 1.0 \cdot 10^{-3}$  M) in AN/0.2 M TBAH.

Tabelle 4-3: Redoxpotentiale von **B3a**, **B3b** und **B4** in Acetonitril.

	$E_{1/2}^{\text{red}}$ ( $\Delta E$ ) [mV] BDP	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ ( $\Delta E$ ) [mV] BDP	$E_p^{\text{red}}$ [mV]	$E_p^{\text{ox}}$ [mV]
<b>B3a</b>	-1615 (70)	615 (65)	-1920 $E_p^{\text{ox}} = -405$	1025 $E_p^{\text{red}} = -265$
<b>B3b</b>	-1610 (60)	630 (70)	-1325	760 $E_p^{\text{red}} = -295$
<b>B4</b>	-1590	625 (70)	-1590	

#### 4.4.2 Abschätzung des PET nach Rehm-Weller

Nach der bereits vorgestellten Gleichung (3-1) in Kapitel 3.5.3 werden die Werte für  $\Delta G_{\text{ET}}$  eines möglichen PET für **B3a** und **B3b** bestimmt. Dabei wird sowohl ein reduktiver (Elektronenübertragung von DHA zu BDP), als auch ein oxidativer (von BDP zu DHA) Elektronentransfer am Bor-Dipyrromethen in Betracht gezogen.

$$(3-1) \quad -\Delta G_{\text{ET}} = \Delta E_{00} - E_{1/2}(\text{D}^+/\text{D}) + E_{1/2}(\text{A}/\text{A}^-) + 2\Delta G^{\text{solv}} + E_c$$

Es muss beachtet werden, dass die Redoxprozesse des Dihydroazulens in **B3a** erst nach Oxidation (Reduktion) des Bor-Dipyrromethens erfolgen. Die Konsequenz ist, dass die Redoxübergänge am DHA aufgrund der bereits eingeführten Ladung etwas erschwert sind. Die Potentiallagen des DHA-Teils sind daher nicht repräsentativ für die Rehm-Weller-Gleichung, weil für diese das Redoxpotential der ungeladenen Verbindungen benötigt wird.

Dies wird berücksichtigt, indem als  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  ( $E_{1/2}^{\text{red}}$ ) nicht die Werte aus dem CV, sondern durchschnittliche Werte von Dihydroazulen aus früheren Arbeiten<sup>145</sup> verwendet werden (1.00 eV für Oxidation und -1.90 eV für die Reduktion). Entsprechendes gilt für die Redoxpotentiale des BDP in **B3b**. Hier zeigt sich aber, dass die Lage der Oxidation und Reduktion weitgehend unbeeinflusst von der VHF-Untereinheit ist, weswegen die tatsächlich gemessenen Werte eingesetzt werden. Tabelle 4-4 ist zu entnehmen, dass für **B3a** sowohl reduktiver, als auch oxidativer PET nicht begünstigt ist. Dagegen ergibt sich in der Vinylheptafulvenform **B3b** für einen PET von BDP zu DHA ein stark exergonischer Betrag. Auch wenn die Werte für  $\Delta G_{\text{ET}}$  nur unter groben Näherungen erhalten werden, unterstützen sie tendenziell Ladungstransfer als Quenchmechanismus. Allerdings müssen die Ergebnisse aus den zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen abgewartet werden, um genauere Aussagen treffen zu können.

**Tabelle 4-4:** Elektrochemische Daten und ET-Parameter in AN (Potentiale vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ).

	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ [eV]	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [eV]	$E_{00}$ [eV] $S_{0 \rightarrow 1}$ BDP	$E_c$ [eV] <sup>a</sup>	$\Delta G_{\text{ET}}$ [eV]
<b>B3a (BDP<sup>-</sup>DHA<sup>+</sup>)</b>	1.00	-1.62	2.39	0.1	0.13
<b>B3a (BDP<sup>+</sup>DHA<sup>-</sup>)</b>	0.63	-1.90	2.39	0.1	0.04
<b>B3b (BDP<sup>-</sup>VHF<sup>+</sup>)</b>	0.75	-1.61	2.39	0.1	-0.13
<b>B3b (BDP<sup>+</sup>VHF<sup>-</sup>)</b>	0.62	-1.33	2.39	0.1	-0.54

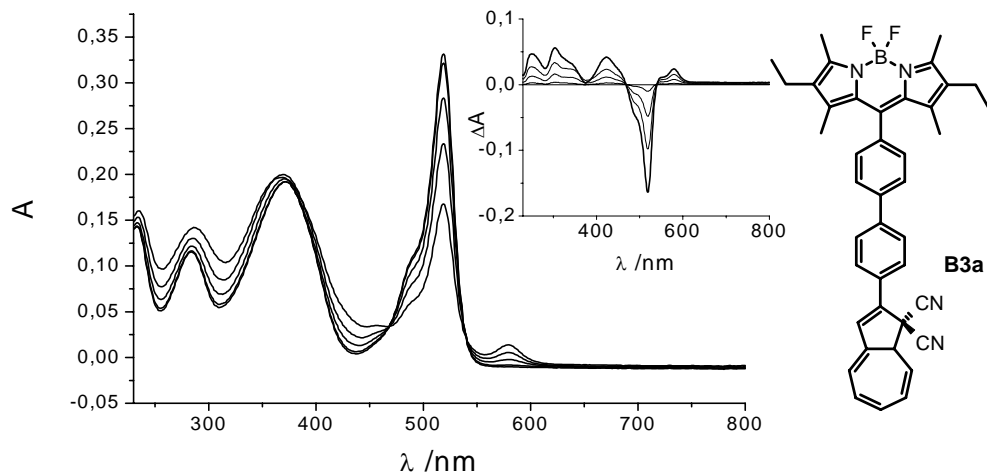
#### 4.4.3 UV/Vis-Spektroelektrochemie

Obwohl in der Cyclovoltammetrie festgestellt wurde, dass nur die BDP-Reduktion von **B3a** reversibel ist, wurde die Spektroelektrochemie für alle Redoxprozesse von **B3a/B3b** durchgeführt. Ziel ist es, weitere Einblicke in die Redoxchemie des DHA/VHF-Systems und deren irreversiblen Folgereaktionen zu erhalten.

Die erste Reduktion (Abbildung 4-20) findet, wie erwartet am BDP-Chromophor statt. Das Entstehen der Radikalanionbande bei 579 nm, sowie der Rückgang der Absorption bei 527 nm sind ein typisches Merkmal der Reduktion am Bor-Dipyrromethen. Die scharfen isosbestischen Punkte zeigen die Reversibilität des Redoxprozesses. Überraschenderweise setzt in der SEC die zweite Reduktion ein, bevor der erste Prozess abgeschlossen ist. Im CV sind diese Prozesse um ca. 300 mV separiert (s. Tabelle 4-3). Die Ursache für die Potentialverschiebung ist noch nicht geklärt. Auf eine Abbildung der zweiten Reduktion wird

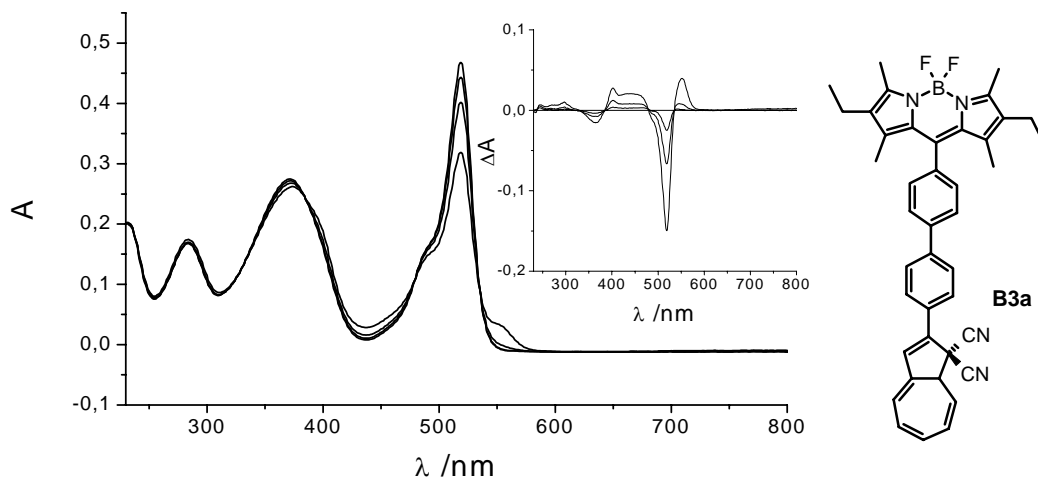
<sup>145</sup> H. Spreitzer, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1996.

verzichtet, weil die Überlagerung der beiden Prozesse zusammen mit der Irreversibilität der DHA-Reduktion eine Interpretation des Spektrums unmöglich macht. Die Daten können Tabelle 4-4 (S. 78) entnommen werden.



**Abbildung 4-20:** Spektroelektrochemie von **B3a** ( $c=1 \cdot 10^{-3}$  M) in AN/0.2 M TBAH. 1. Reduktionsprozess. Inset: Differenzspektrum.

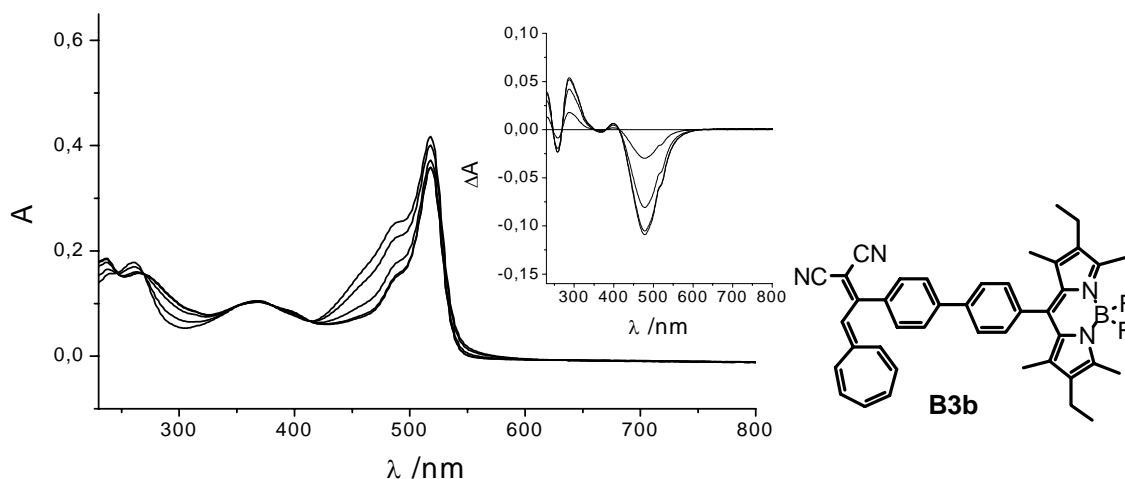
Auch die Oxidationen von BDP und Dihydroazulen gehen in der Spektroelektrochemie stufenlos ineinander über. Abbildung 4-21 zeigt den Beginn der ersten Elektronenübertragung, die eindeutig dem BDP zugeordnet werden kann. Mit Einsetzen der zweiten Oxidation ist eine Interpretation der Spektren nicht mehr möglich.



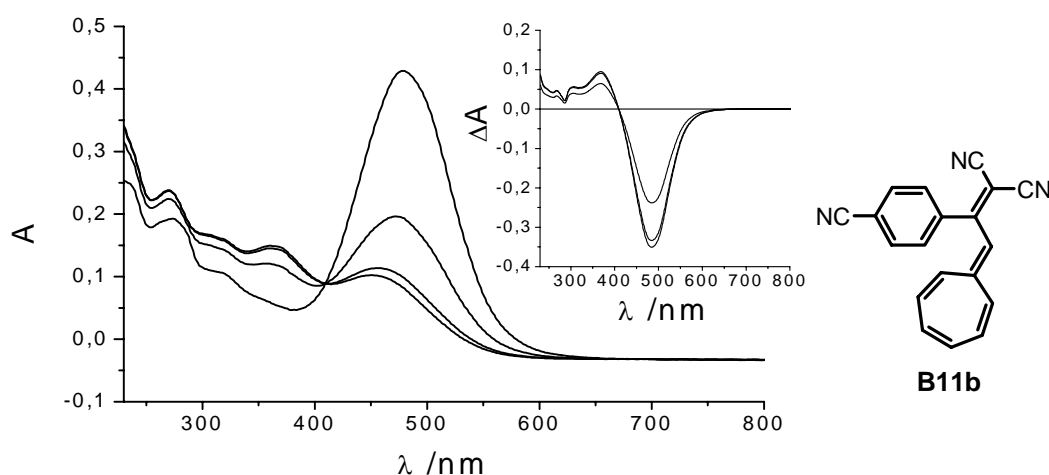
**Abbildung 4-21:** Spektroelektrochemie von **B3a** ( $c=1 \cdot 10^{-3}$  M) in AN/0.1 M TBAH. 1. Oxidationsprozess. Inset: Differenzspektrum.

VHF-Derivat **B3b** wird nach Bestrahlung der Lösung mit einer Quecksilberdampfampe (366 nm) für 1 h erhalten. Um thermische Rückisomerisierung zu DHA zu vermeiden, wird die Messdauer möglichst kurz gehalten.

Der Rückgang der Absorption bei 477 nm und der Erhalt der BDP-Absorption während des ersten Reduktionsprozesses bestätigen, dass die Elektronenübertragung am Vinylheptafulventeil erfolgt (Abbildung 4-22). Ein Vergleich mit dem Akzeptor substituierten VHF **B11b** (Abbildung 4-23) lässt Ähnlichkeit (Abnahme der Bande bei 478 nm) der Differenzspektren erkennen, was auf homologe Folgeprozesse schließen lässt.

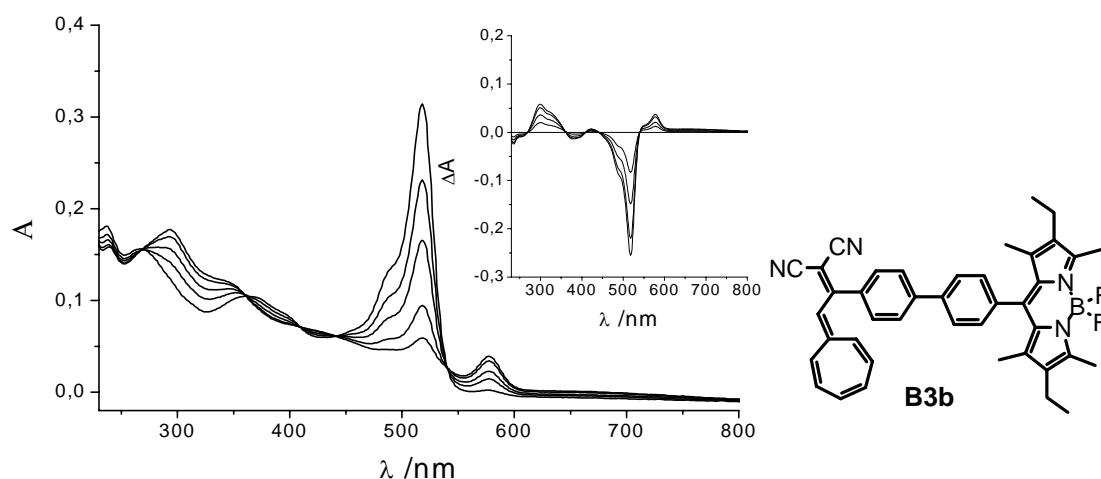


**Abbildung 4-22:** Spektroelektrochemie von **B3b** ( $c=1 \cdot 10^{-3}$  M) in AN/0.2 M TBAH. 1. Reduktionsprozess. Inset: Differenzspektrum.



**Abbildung 4-23:** Spektroelektrochemie von **B11b** ( $c=1 \cdot 10^{-3}$  M) in AN/0.2 M TBAH. 1. Reduktionsprozess. Inset: Differenzspektrum.

Bei weiterer Erniedrigung des Potentials setzt die Reduktion des Bor-Dipyrromethens ein (Abbildung 4-24). Obwohl isosbestische Punkte während beider Reduktionen vorhanden sind, kann das Ausgangsspektrum nicht mehr vollständig erhalten werden.



**Abbildung 4-24:** Spektroelektrochemie von **B3b** ( $c=1 \cdot 10^{-3}$  M) in AN/0.2 M TBAH. 2. Reduktionsprozess. Inset: Differenzspektrum.

Die Oxidationen von **B3b** lassen sich, wie schon aus der Cyclovoltammetrie ersichtlich, nicht voneinander abtrennen. Auf eine Abbildung wird verzichtet. Die Daten aus der Spektroelektrochemie von **B3a/B3b** sind in Tabelle 4-5 zusammengestellt. Wegen der Überlagerung der Redoxprozesse sind die Ergebnisse nicht einfach interpretierbar. Lediglich die Reduktion von **B3b** erlaubt die getrennte Beobachtung der Elektronenübertragung.

**Tabelle 4-5:** Absorptionsbanden der SEC von **B3a/3b** in Acetonitril.

	1. Reduktion			2. Reduktion		
	Bandenrückgang [nm]	Bandenentstehung [nm]	Isosbestisch [nm]	Bandenrückgang [nm]	Bandenentstehung [nm]	Isosbestisch [nm]
<b>B3a</b>	519	579, 423, 304, 251	540, 468	519, 361	421, 311, 259	-
<b>B3b</b>	478, 367, 258	400, 287	414, 379, 351, 269, 247	518, 381	578, 422, 321 (sh), 299,	540, 441, 409, 360, 268
	1. Oxidation			2. Oxidation		
	Bandenrückgang [nm]	Bandenentstehung [nm]	Isosbestisch [nm]	Bandenrückgang [nm]	Bandenentstehung [nm]	Isosbestisch [nm]
<b>B3a</b>	519, 365	550, 440, 402, 296	535, 477, 329	367	804, 469, 269	407,
<b>B3b</b>	517, 482, 263	338, 294,	404, 277	520, 356,	547, 431, 275	-

#### 4.4.4 ECL-Messungen

##### 4.4.4.1 Grundlagen<sup>146</sup>

Die Generierung eines lichtemittierenden Zustands von Molekülen kann außer auf photonische Weise auch elektrochemisch erfolgen. Die Rekombination von Radikalkationen und Radikalanionen via homogenem Elektronentransfer liefert Neutrale Moleküle, die im angeregten Zustand vorliegen (Abbildung 4-25). Die heißen Zustände teilen sich statistisch in Singulett- und Triplettzustände im Verhältnis 1:3 auf. Die Emission erfolgt meist aus dem  $S_1$ , der in geringem Ausmaß auch durch Triplett-Triplett-Annhilierung entstehen kann. Dieses Phänomen wird als elektrochemisch generierte Lumineszenz (ECL) bezeichnet. Die im ECL-Experiment erzeugten Kationen und Anionen können auch von einer einzigen Molekülspezies stammen ( $M_1=M_2$ ). Voraussetzung ist, dass der Fluorophor reversibel reduzierbar und oxidierbar ist.

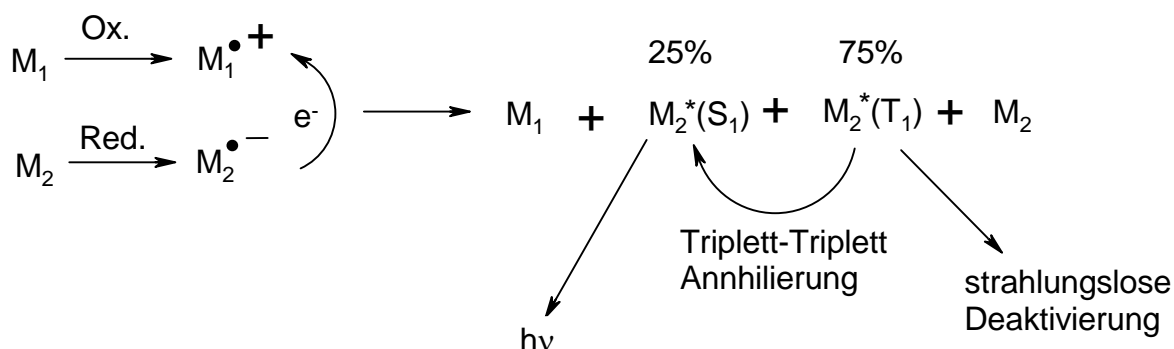


Abbildung 4-25: Schematische Darstellung des ECL-Experiments.

ECL-Experimente haben in der jüngeren Literatur im Bereich der Molekül-<sup>147</sup> oder Metallionenerkennung<sup>148</sup> an Bedeutung gewonnen. Vor allem aber stellt ECL das Grundprinzip der Funktionsweise von Leuchtdioden (LEDs) dar. Der Einsatz von organischen Molekülen in OLEDs (organic light emitting devices) ist eine viel versprechende

<sup>146</sup> a) M.M. Richter, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3003-3036.

b) A.W. Knight, *Trends Anal. Chem.* **1999**, *18*, 47.

c) L.R. Faulkner, R.S. Glass in *Chemical and Biological Generation of Excited States*, Academic Press, New York, **1982**.

d) L.R. Faulkner, A.J. Bard, *Electroanalytical Chemistry Vol. 10*, Dekker, New York, **1977**.

<sup>147</sup> a) R.G. Maus, R.M. Wightman, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3993-3998.

b) A.J. Bard, F.-R.F. Fan, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 572-578.

<sup>148</sup> a) R.Y. Lai, M. Chiba, N. Kitamura, A.J. Bard, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 551-553.

b) J. Strauss, J. Daub, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 683-686.

Zukunftstechnologie.<sup>149</sup> Die nachfolgenden Experimente zur ECL in Lösung wurden in einer Messzelle mit Dreielektrodenanordnung (Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode) durchgeführt.<sup>150</sup> Die Potentiallagen der angelegten Wechselspannung wurden aus vorgeschalteten Cyclovoltammetrie Experimenten bestimmt. Die Konzentration des Fluorophors lag im Bereich von  $10^{-3}$  M. Zur Vermeidung von Migrationsströmen wurde 0.2 M TBAH zugesetzt (s. Kapitel 8.1.4.4).

#### 4.4.4.2 ECL-Experimente von **B3a**

Viele Bor-Dipyrromethene sind ECL aktiv. Anhand von Molekül **B10** (Abbildung 4-26) konnte gezeigt werden, dass BDP-Verbindungen potentielle Kandidaten für OLEDs sind.<sup>151</sup>

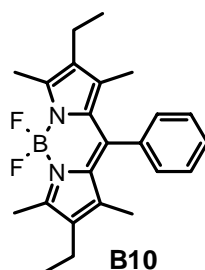


Abbildung 4-26: Erfolgreich eingesetzter BDP-Farbstoff in OLEDs.

Auch **B3a** sollte ECL-aktiv sein, weil die reversiblen Redoxprozesse des BDP-Grundgerüsts innerhalb der irreversiblen Oxidation bzw. Reduktion des Dihydroazulens liegen. Abbildung 4-27 zeigt das ECL-Spektrum von **B3a** bei einer Schaltfrequenz von 1 s und 250 ms. Das Maximum der Lumineszenz ist mit 560 nm etwas rotverschoben verglichen mit den Fluoreszenzdaten von **B3a**. Dies ist ein generell beobachtetes Phänomen, welches in den erhöhten Konzentrationen während der ECL-Messung und der Anwesenheit von Leitsalz begründet ist.

Um abzuschätzen, ob die Energie durch Ladungsrekombination ausreichend ist, den Singulettzustand direkt zu populieren, oder ob ein defizitäres System mit Triplett-Triplett-Annihlierung vorliegt, kann Gleichung (4-1) verwendet werden:

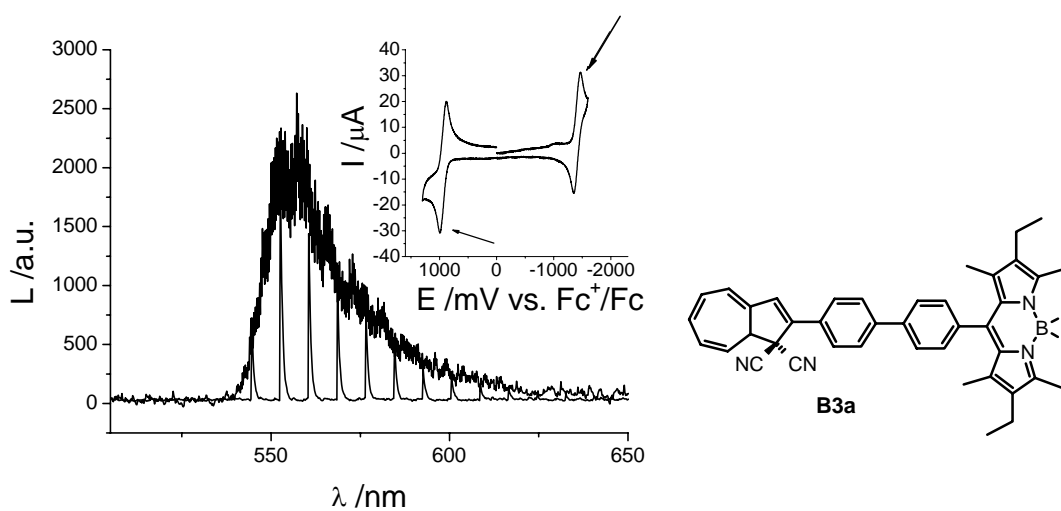
$$(4-1) \quad -\Delta H = -\Delta G_{ea} - T\Delta S \geq \Delta H_{exc} \quad \text{mit} \quad -\Delta G_{ea} = e(E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red})$$

<sup>149</sup> J.D. Anderson, E.M. McDonald, P.A. Lee, M.L. Anderson, E.L. Ritchie, H.K. Hall, T. Hopkins, E.A. Mash, J. Wang, A. Padias, S. Thayumanavan, S. Barlow, S.R. Marder, G.E. Jabbour, S. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, R.M. Wightman, N.R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9646-9655.

<sup>150</sup> S. Hien, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1995**.

<sup>151</sup> M. Kollmannsberger, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1999**.

Wird der Singulettzustand direkt besetzt, so muss die elektrochemisch induzierte Energie  $-\Delta H$  mindestens so groß sein, wie die Energie des emittierenden Singulettzustands  $\Delta H_{\text{exc}}$ . Der Entropieterm  $T\Delta S$  wird empirisch auf 0.1 eV geschätzt.<sup>152</sup>  $\Delta G_{\text{ea}}$  ergibt sich aus der Lage der Halbstufenpotentiale. Die Daten (Tabelle 4-6) lassen erkennen, dass die energetischen Beiträge nahezu gleich liegen. Die geringe Differenz von  $\Delta H_{\text{exc}} - \Delta H$  lässt aufgrund der groben Vereinfachungen in Gleichung (4-1) keine eindeutige Aussage zu, ob der Singulett-Zustand direkt besetzt wird.



**Abbildung 4-27:** ECL von **B3a** ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  M) in Acetonitril/0.2 M TBAH. Schaltfrequenzen 1 s und 250 ms. Inset: Cyclovoltammogramm.

**Tabelle 4-6:** Thermodynamische Werte für das ECL Experiment von **B3a** in Acetonitril.

	$\lambda_{\text{ECL}}$ [nm]	$\Delta H_{\text{exc}}$ [eV]	$\Delta G_{\text{ea}}$ [eV]	$\Delta H$ [eV]	$\Delta H_{\text{exc}} - \Delta H$ [eV]
<b>B3a</b>	560	2.21	2.25	2.15	0.06

**B3b** ist erwartungsgemäß nicht ECL-aktiv. Dies liegt an den irreversiblen Redoxprozessen des VHF-Teils. Eine ECL-Aktivität ist auch deswegen nicht zu erwarten, weil **B3b** nicht fluoreszent ist. Die ECL-Eigenschaften von **B3** können somit durch die photochrome Reaktion gesteuert werden. Ein Nachteil der Verbindung ist allerdings, dass in der VHF-Form **B3b** die irreversiblen Redoxprozesse des Vinylheptafulvens zur Zersetzung des Chromophors bei Ausführung des ECL-Experiments führen.

<sup>152</sup> S.K. Lee, Y. Zu, A. Hermann, Y. Geerts, K. Müllen, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513-3520.

## 4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Bor-Dipyrrromethen/Dihydroazulen Konjugat **B3a** kombiniert in viel versprechender Weise die Eigenschaften seiner beiden Submoleküle und weist folgende Charakteristika auf:

- **B3a** geht die für Dihydroazulene typische photochrome Reaktion zum Vinylheptafulven **B3b** ein. Die Halbwertszeit der thermischen Rückreaktion liegt in Chloroform bei ca. 6 h (Raumtemperatur). Somit ist die thermische Stabilität des VHF-Derivats für Schaltanwendungen im Sekunden- oder Minutenbereich ausreichend.
- Die Photoisomerisierung von **B3a** zu **B3b** ist makroskopisch neben der Farbvertiefung an dem nahezu vollständigen Rückgang der BDP-Fluoreszenz erkennbar. **B3a/B3b** ist daher ein effizientes Schaltsystem, das nur durch optische Eingabe- (Bestrahlung) und Ausgabebedingungen (Emission) definiert wird.
- Die Lage der Redoxpotentiale von **B3a** ermöglicht die ECL-Aktivität des Bor-Dipyrrromethens. **B3b**, bei dem die Redoxprozesse des VHF innerhalb des BDP-Spannungsfensters liegen, zeigt keine ECL-Aktivität. Somit können die ECL-Eigenschaften des BDP photochemisch gesteuert werden. Nachteilig ist, dass im Fall von **B3b** das ECL-Experiment wegen den irreversiblen Elektronenübertragungen am VHF mit Substanzverlust verbunden ist.

Zusätzlich wurden sämtliche Redoxprozesse spektroskopisch untersucht. Ein Vergleich mit korrespondierenden Dihydroazulen- und Vinylheptafulvenderivaten zeigt jedoch, dass die Redoxprozesse in den Konjugaten aufgrund ihrer Überlagerung etwas schwieriger zu interpretieren sind.

Der Reiz des Dihydroazulensystems liegt darin, dass neben den relativ langsamen, makroskopisch beobachtbaren Schaltprozessen auch solche im Femto- und Pikosekundenbereich auftreten (s. *Kapitel 1.2.3*). Ob das Konjugat auch in diesem Zeitregime interessante Eigenschaften besitzt, soll in zeitaufgelösten Fluoreszenz- und transienten Absorptionsmessungen untersucht werden.

## 5 Rezeptor funktionalisierte Chromophore

### 5.1 Einführung

In den bisherigen Kapiteln wurde die gegenseitige Beeinflussung von kovalent miteinander gebundenen Dihydroazulen bzw. Isoalloxazin und Bor-Dipyrromethen diskutiert. In diesem Abschnitt sollen die Wechselwirkungen jener Chromophore mittels nichtkovalenter Bindungen untersucht werden. Das dem Thymin analoge Strukturmotiv des Isoalloxazins erlaubt die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu komplementären Rezeptoren (s. *Kapitel 3.6*). Funktionalisiert man Bor-Dipyrromethene oder Dihydroazulene mit solchen Rezeptormolekülen, so kann festgestellt werden, inwieweit Isoalloxazin und BDP bzw. DHA über Wasserstoffbrückenbindungen interagieren. So sind Auswirkungen auf das Redoxpotential des Isoalloxazins<sup>153</sup> und erhöhte Energie-<sup>154</sup> oder Elektronentransferraten<sup>155</sup> zwischen den Chromophoren denkbar. Bei der Verwendung eines DHA-funktionalisierten Rezeptors stellt sich außerdem die Frage, ob die Assoziationskonstante durch die Photoreaktion zum VHF beeinflusst werden kann. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Isoalloxazinen und funktionalisierten Rezeptoren können auch als Grundmotiv für supramolekulare funktionale Systeme aufgefasst werden. Denn in Anlehnung an ihre biologischen Funktionen, wie z.B. die Stabilisierung der Sekundärstruktur von Proteinen<sup>156</sup> oder die RNA/DNA-Basenpaarerkenung,<sup>157</sup> haben Wasserstoffbrückenbindungen große Bedeutung beim gezielten Aufbau supramolekularer Strukturen erlangt.<sup>158</sup>

Als Rezeptormoleküle werden 2,6-Diamidotriazine, trotz der etwas geringeren Bindungskonstanten - etwa im Vergleich zu homologen Pyridinen - gewählt, weil sie synthetisch einfacher zugänglich sind (Abbildung 5-1). 2,6-Diamidotriazine bieten weiterhin den Vorteil, dass durch entsprechende Wahl der Substituenten an 2- und 6-Position ein Übergang zu oligomeren Rezeptoren leicht zu realisieren ist. Somit könnten bei erfolgreicher Konzeption supramolekulare Strukturen aufgebaut werden. Zudem kann das Triazin an einem

<sup>153</sup> a) A.O. Cuello, C.M. McIntosh, V. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *123*, 3517-3521.

b) E. Breinlinger, A. Niemz, V.M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5379-5380.

<sup>154</sup> R. Reichenbach-Klinke, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2002**.

<sup>155</sup> B. König, M. Pelka, R. Reichenbach-Klinke, J. Schelter, J. Daub, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2297-2303.

<sup>156</sup> E. Vass, M. Hollosi, F. Besson, R. Buchet, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1917-1954.

<sup>157</sup> a) S.-H. Chou, K.-H. Chin, A. H.-J. Wang, *Nucleic Acids Res.* **2003**, *31*, 2461-2474.

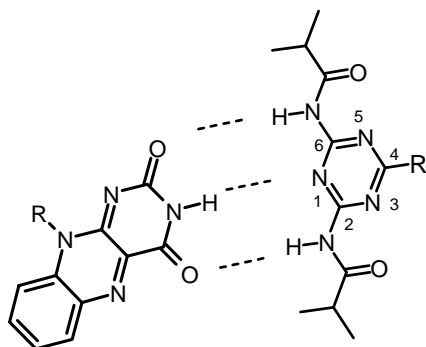
b) U. Diederichsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1655-1657.

<sup>158</sup> a) A. T. ten Cate, H. Kooijman, A. L. Spek, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3801-3808.

b) F. Sansone, L. Baldini, A. Casnati, E. Chierici, G. Faimani, F. Ugozzoli, R. Ungaro, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6204-6205.

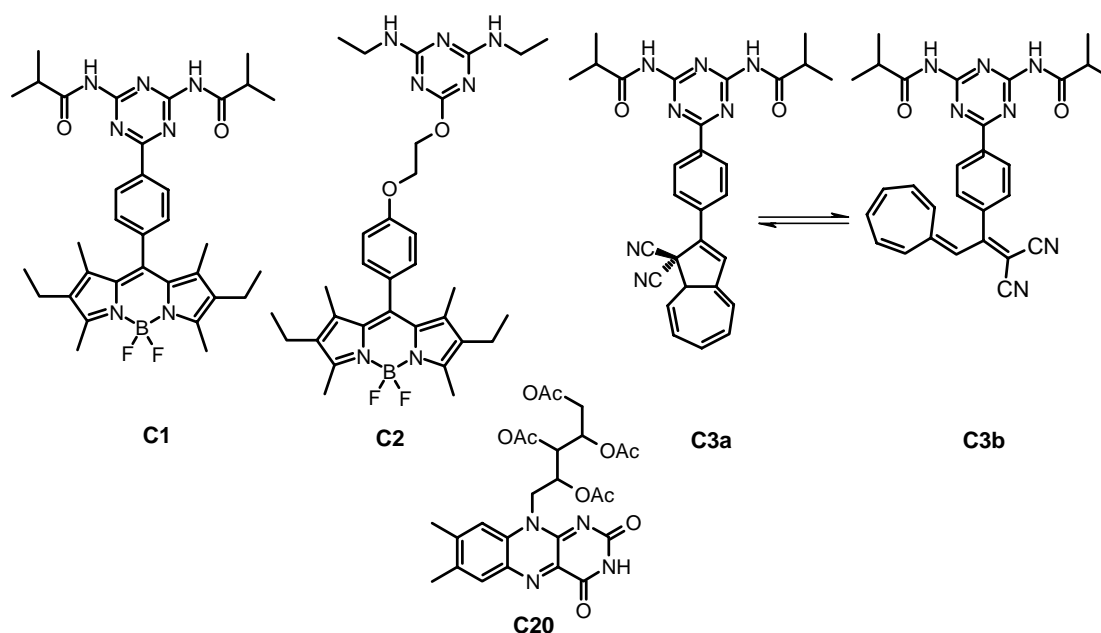
c) I. Yoshikawa, J. Li, Y. Sakata, K. Araki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 100-103.

der Stickstoffe protoniert werden, was Auswirkungen auf die kovalent gebundenen BDP- und DHA-Chromophore erwarten lässt.



**Abbildung 5-1:** Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Isoalloxazin und Diamidotriazin.

Abbildung 5-2 zeigt die vor diesem Hintergrund geplanten BDPs **C1** und **C2**, sowie das DHA/VHF System **C3a/C3b**. Die elektrochemischen und optischen Eigenschaften der Verbindungen sollen untersucht werden. Darüber hinaus soll der Einfluss von Säurezugabe auf Absorption und Emission und der Einfluss von Säurezugabe auf die Komplexbildung zwischen **C1**, **C2** und **C3a** und Riboflavintetraacetat **C20** mittels NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Die BDP-funktionalisierten Verbindungen **C1** und **C2** sollen zeigen, ob die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu **C20** Auswirkung auf die Emissionseigenschaften der Chromophore hat. Ein Vergleich von **C1** und **C2** soll aufklären, inwieweit die Flexibilität des Chromophors von Bedeutung ist. Wie bereits angedeutet, soll DHA **C3a** Aufschluss geben, ob die Assoziationskonstante zwischen 2,6-Diamidotriazin und Riboflavintetraacetat durch die Photoreaktion von DHA zu VHF beeinflusst werden kann.



**Abbildung 5-2:** Synthetisierte Zielmoleküle **C1**, **C2**, **C3a**, und Riboflavintetraacetat **C20**.

## 5.2 Synthese

Der Schlüsselschritt beim Aufbau des Diamidotriazinbausteins ist die Reaktion der Nitrile **C4** bzw. **C5** mit 1-Cyanguanidin (**C6**), welche in 95 % bzw. 90 % Diaminotriazine **C7** und **C8** liefert (Abbildung 5-3).<sup>159</sup> Die anschließende Umsetzung mit Isobutyrochlorid (**C9**) in Pyridin ergibt nach saurer Aufarbeitung Diamidotriazine **C10** und **C11** (22 % und 64 %). **C10** und **C11** dienen als Ausgangsverbindungen für die Darstellung der Chromophore.

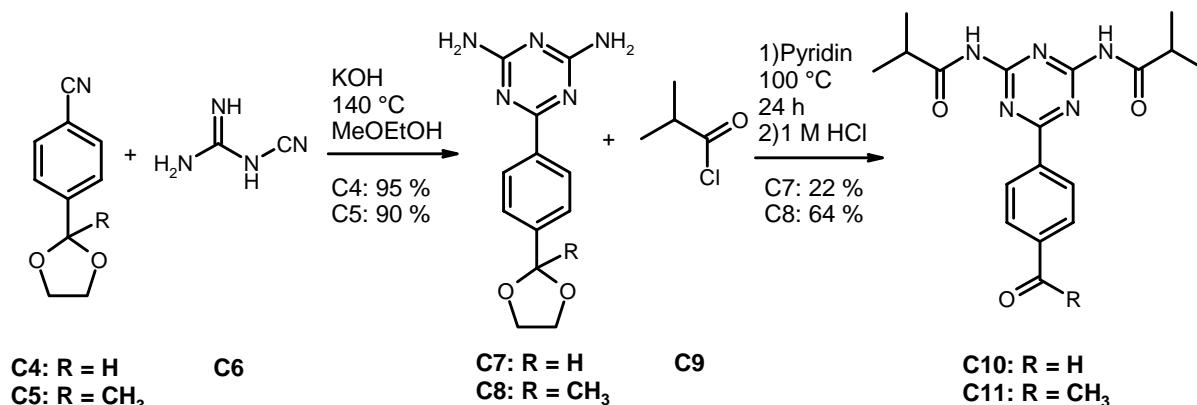


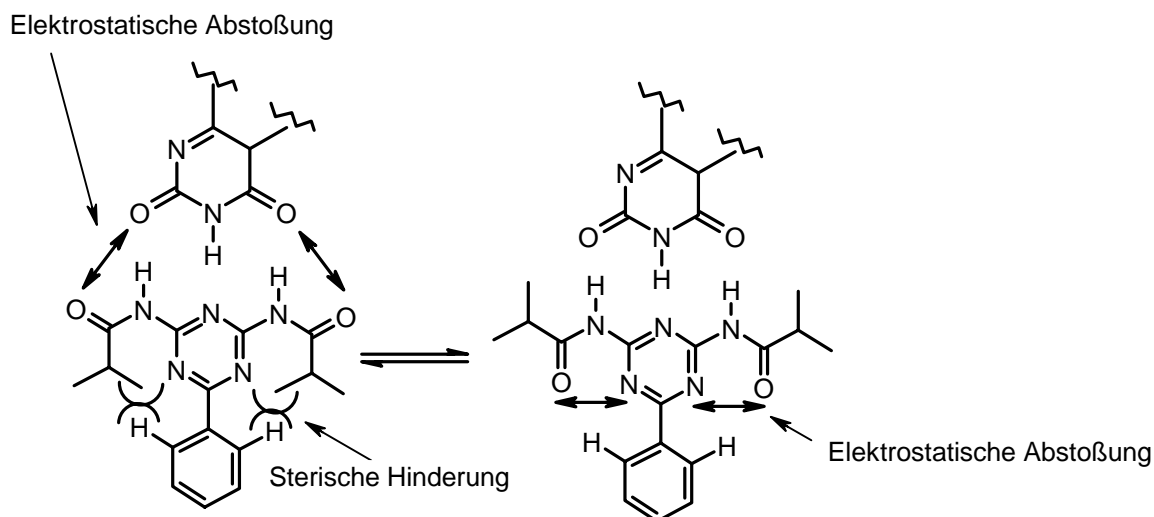
Abbildung 5-3: Synthese der Diamidotriazine **C10** und **C11**.

Die Konvertierung der Diaminotriazine **C7** und **C8** in die Diamidotriazine **C10** und **C11** führt zu Erhöhung von Löslichkeit und Assoziationsfähigkeit. Allerdings sind die Bindungseigenschaften des Rezeptors stark vom verwendeten Säurechlorid abhängig. Abbildung 5-4 verdeutlicht, dass die elektrostatische Abstoßung der freien Elektronenpaare von Carbonyl-Sauerstoff und Triazin-Stickstoff (Abbildung 5-4, rechts) eine Konformation begünstigt, die aus elektronischen Gründen nicht optimal für die Komplexierung ist (Abbildung 5-4, links). Bei Verwendung von räumlich anspruchsvollen Säuren, wie z.B. Isobuttersäure, wirkt die sterische Hinderung zwischen Säurerest und Arylproton der elektrostatischen Abstoßung entgegen. Dies führt zur gewünschten Erhöhung der Komplexbildungskonstante zwischen Rezeptor und Isoalloxazin.<sup>160</sup>

<sup>159</sup> J. Simons, M. Saxton, *Organic Syntheses*, Wiley, New York **1963**.

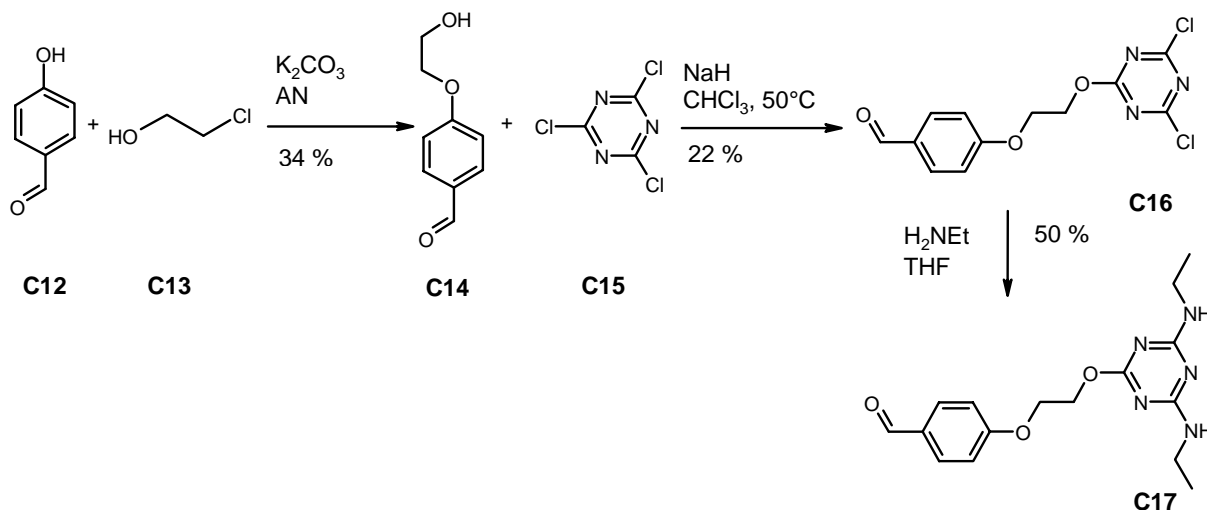
<sup>160</sup> a) R. Deans, G. Cooke, V.M. Rotello, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 836-839.

b) F.H. Beijer, R.P. Sijbesma, J.A.J.M. Vekemans, E.W. Meijer, H. Kooijman, A.L. Spek, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6371-6380.



**Abbildung 5-4:** Konformationen von 2,6-Diamidotriazin. Links: Komplexbildung wird aufgrund elektronischer Abstoßung erschwert, sterische Hinderung im Fall großer Säurereste. Rechts: Komplexbildung günstig, aber elektrostatische Abstoßung zwischen Sauerstoff und Stickstoff.

Diaminotriazin **C2** wird ausgehend von 4-Formylphenol (**C12**) synthetisiert. Durch Umsetzung von **C12** mit 2-Chlorethanol (**C13**) unter basischen Bedingungen erhält man 4-(2-Hydroxyethoxy)-benzaldehyd (**C14**) in 34 % Ausbeute.<sup>161</sup> Die Reaktion von **C14** mit Cyanurchlorid (**C15**) in Gegenwart von Natriumhydrid bei 50 °C zum monosubstituierten Triazinderivat **C16** gelingt in 22 % Ausbeute. Kondensation mit Ethylamin unter Rückfluss liefert **C17** in 50 % Ausbeute (Abbildung 5-5).<sup>162</sup>



**Abbildung 5-5:** Syntheseroute von **C17**.

Aus **C10**, **C11** und **C17** werden nach Standardprotokollen die Chromophore **C1-C3** dargestellt (s. Kapitel 2). So ergibt die Kondensation von **C10** bzw. **C17** mit Kryptopyrrol

<sup>161</sup> W. Aeungmaitrepirom, Z. Asfari, J. Vicens, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1907-1910.

<sup>162</sup> G.A. Kraus, S.V. Louw, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7520-7521.

unter sauren Bedingungen mit anschließender Oxidation und Komplexierung mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in 10 % bzw. 34 % Ausbeute die entsprechenden Bor-Dipyrromethene **C1** und **C2** (Abbildung 5-6). DHA **C3a** wird ausgehend von **C11** in drei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 42 % synthetisiert (Abbildung 5-7).

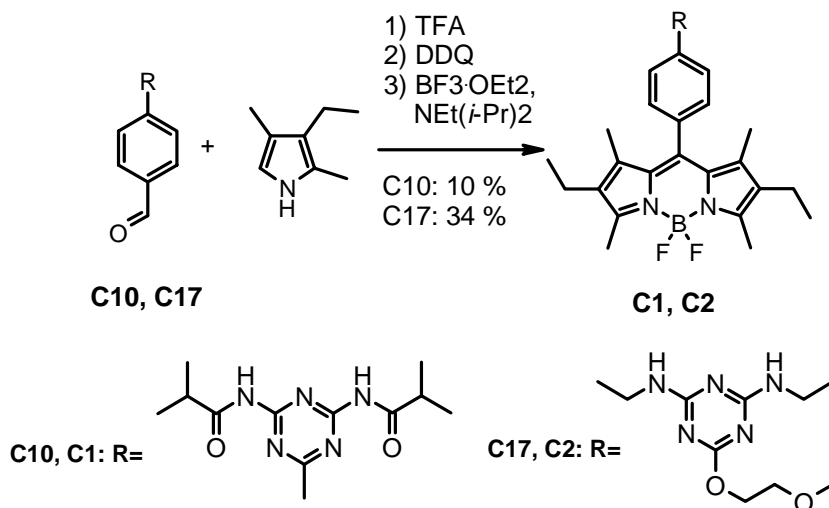


Abbildung 5-6: Synthese der Bor-Dipyrromethene **C1** und **C2**.

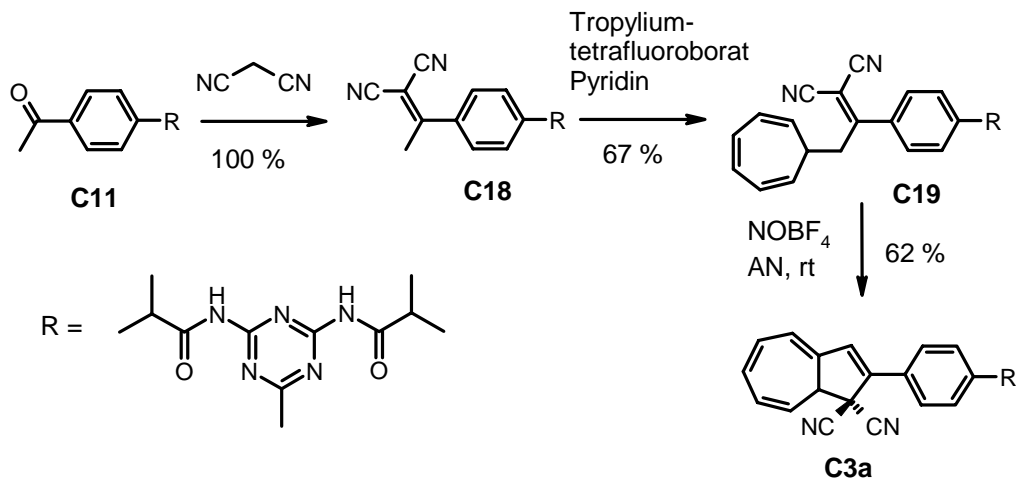
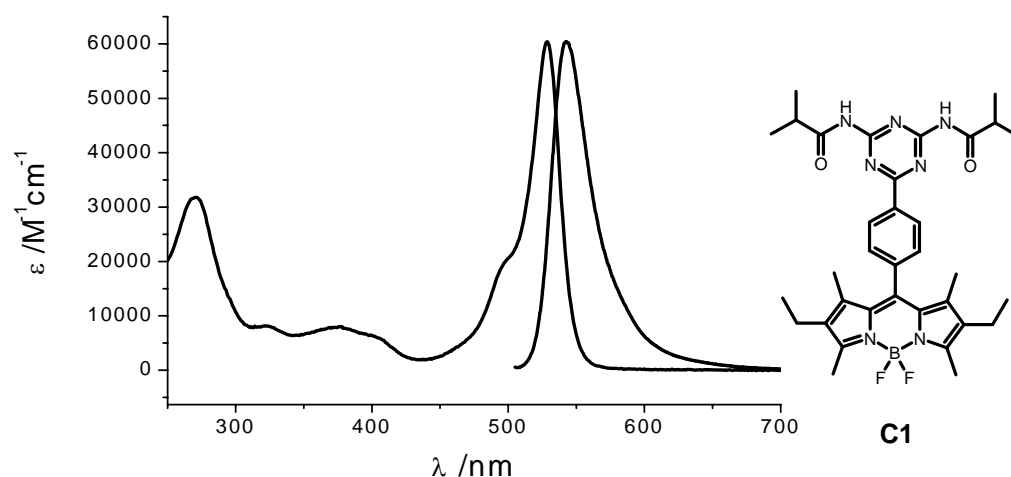


Abbildung 5-7: Synthese von Dihydroazulen **C3a**.

## 5.3 Absorptions- und Emissionsspektroskopie

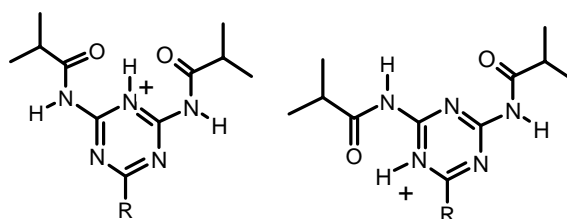
### 5.3.1 Bor-Dipyrromethen-substituierte 2,6-Diamidotriazine C1 und C2

**C1** und **C2** zeigen die typische BDP-Absorption mit Maxima in  $\text{CHCl}_3$  bei 527 nm (**C1**) bzw. 526 nm (**C2**) und Absorptionskoeffizienten von  $60250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  bzw.  $72800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 5-8, **C1**). Die Maxima der Emission liegen bei 542 nm bzw. 543 nm.



**Abbildung 5-8:** Absorptionsspektrum und Emissionsspektrum von **C1** in  $\text{CHCl}_3$ .

Wie bereits in *Kapitel 5.1* erwähnt, sind 2,6-Diamidotriazine schwache Basen. Die Protonierung findet vermutlich an einem der Stickstoffe am Triazin statt, wahrscheinlich unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu den Carbonylsauerstoffen (Abbildung 5-9).

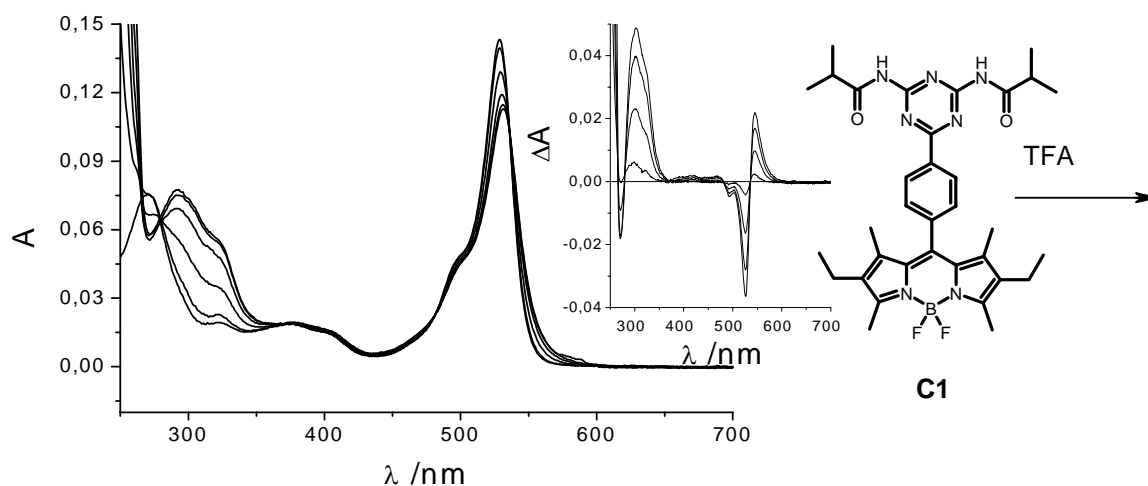


**Abbildung 5-9:** Mögliche Protonierung von 2,6-Diamidotriazinen.

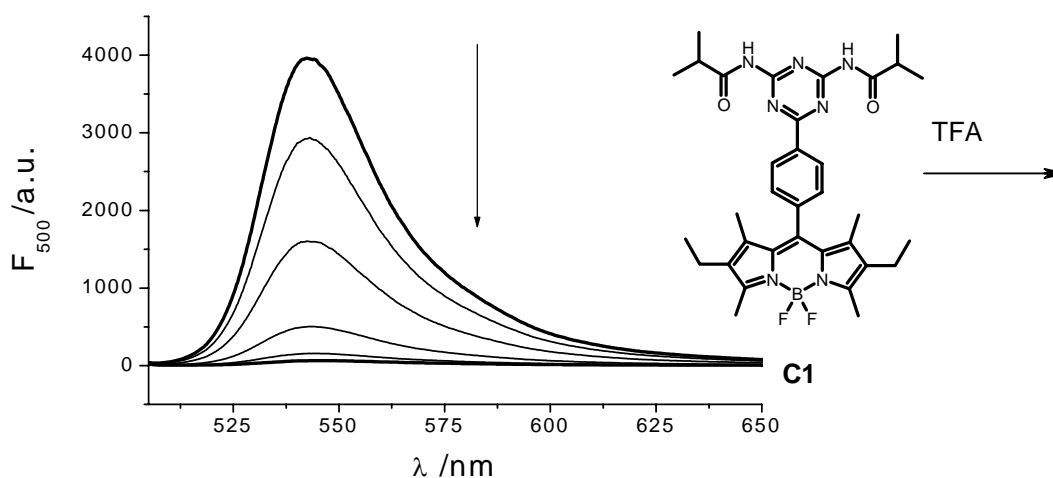
Im Folgenden soll untersucht werden, ob die Protonierung des Triazins Auswirkungen auf die Emissionseigenschaften des BDP **C1** hat.

Die Zugabe von TFA (großer Überschuss) zu einer Lösung von **C1** bewirkt im Absorptionsspektrum eine geringe bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorption von 527 nm auf 531 nm und eine Abnahme des Absorptionskoeffizienten auf  $47900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 5-10). Bei 292 nm entsteht eine neue Bande. Im Emissionsspektrum ist die Gegenwart von TFA an einem 55-fachen Rückgang der Fluoreszenz erkennbar (Abbildung

5-11). Nach Neutralisation mit Triethylamin können die Ausgangsspektren erhalten werden, was die Reversibilität des Prozesses beweist. Da unfunktionalisiertes BDP **B10** nach TFA-Zugabe keine Änderung in Absorptions- oder Emissionsspektrum aufweist, ist die angesprochene Protonierung des 2,6-Diamidotriazins als Ursache für die optischen Änderungen anzunehmen.



**Abbildung 5-10:** Änderung des UV/Vis-Spektrums von **C1** ( $c = 10^{-6}$  M) in 2.5 mL  $\text{CHCl}_3$  während der Zugabe von TFA (jeweils 10  $\mu\text{L}$ -Zugaben).



**Abbildung 5-11:** Rückgang der Emission ( $\lambda_{\text{ex}} = 500$  nm) von **C1** ( $c = 10^{-6}$  M) in 2.5 mL  $\text{CHCl}_3$  während der Zugabe von TFA (jeweils 10  $\mu\text{L}$  Zugaben).

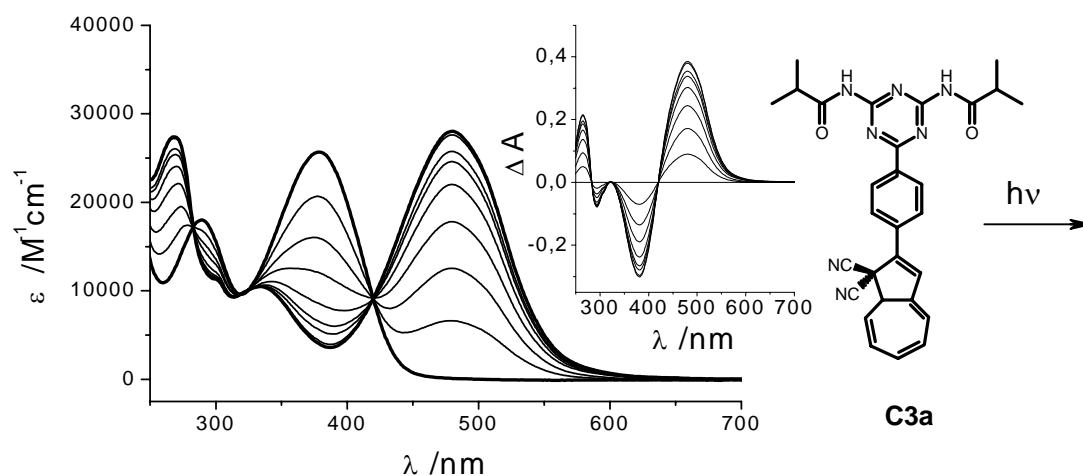
Der Grund für den Emissionsrückgang ist noch nicht geklärt. Möglich ist ein oxidativer PET am BDP, also photoinduzierter Elektronentransfer von BDP zu Triazin, bedingt durch die hohe Akzeptorstärke des protonierten Triazins. Verbindung **C1** ist ein Beispiel eines Protonen-sensitiven BDPs mit effizientem und reversiblen Quenchmechanismus. Die optischen Daten von **C1**, dem protonierten Analogon **C1H** und **C2** können Tabelle 5-1 entnommen werden.

**Tabelle 5-1:** Absorptions- und Emissionsdaten von **C1**, **C1H** und **C2** in Chloroform.

	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm] ( $\log(\epsilon)$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]
<b>C1</b>	527 (4.78), 498 (sh)(4.31), 376 (3.85), 324 (3.84), 268 (4.49)	542
<b>C1H</b>	531 (4.68), 499 (sh)(4.28), 376 (3.85), 292 (4.51)	-
<b>C2</b>	526 (4.88), 497 (4.39), 372 (3.95), 264 (3.78)	543

### 5.3.2 Dihydroazulen-substituiertes 2,6-Diamidotriazin **C3a**

**C3a** besitzt die typischen spektralen Eigenschaften von Dihydroazulenene mit dem  $S_{0 \rightarrow 1}$  Übergang in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 379 nm und einem Absorptionskoeffizienten von  $25700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Einstrahlen bei 380 nm löst die Photoreaktion zu VHF **C3b** aus (Abbildung 5-12). **C3b** hat sein Absorptionsmaximum bei 480 nm ( $\epsilon = 28200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und reagiert bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von 254 min. zurück zu **C3a**. DHA **C3a** ist schwach fluoreszent mit einem Maximum bei ca. 495 nm. Das in der Photoreaktion gebildete **C3b** ist nicht fluoreszent.

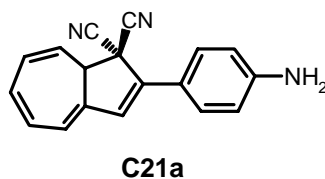


**Abbildung 5-12:** Absorptionsspektrum von DHA **C3a** und photochrome Reaktion zu VHF **C3b** ( $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

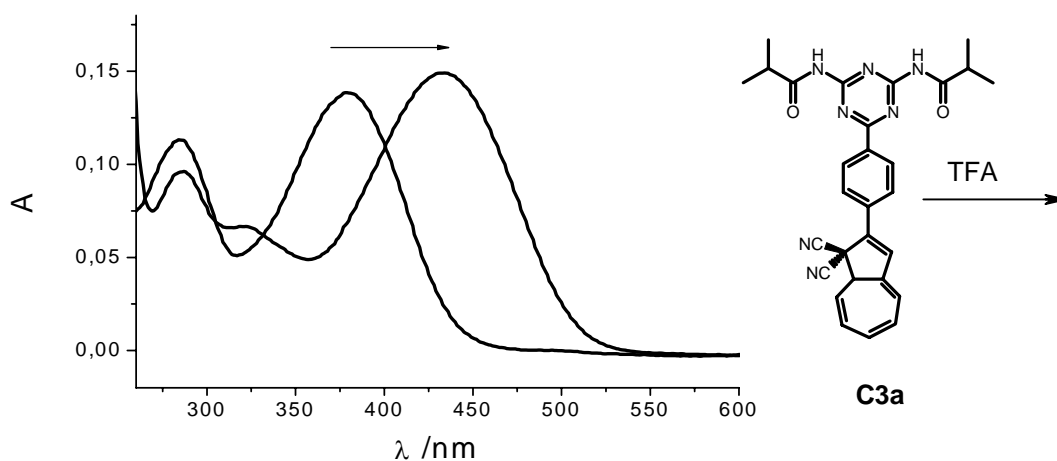
Dihydroazulene zeigen gewöhnlich keine nennenswerten spektralen Änderungen in Abhängigkeit von Lösungsmittelpolarität oder Substituentenmuster. Auch Protonierung z.B. von Amino-funktionalisiertem DHA **C21a** hat keinen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften.<sup>163</sup> Vinylheptafulvene sind dagegen wesentlich sensitiver, was auf den polareren Charakter von VHF zurückzuführen ist. Je polarer das Lösungsmittel und je

<sup>163</sup> H. Görner, J. Daub, C. Fischer, S. Gierisch, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4110-4117.

elektronenärmer die Substituenten, desto bathochromer liegt die Absorption und umso schneller findet die Rückreaktion statt.<sup>164</sup>



Entgegen den oben genannten Kenntnissen verschiebt sich die Absorption von **C3a** bei TFA-Zugabe (Überschuss) bathochrom von 379 nm auf 434 nm (Abbildung 5-13). Gleichzeitig ist ein Anstieg der Emission um das 37-fache erkennbar ( $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm, Abbildung 5-14). Das Emissionsmaximum wandert von 495 nm zu 585 nm. Die Lage von Absorptions- und Emissionsmaxima sind unabhängig von der Menge zugegebener TFA. Abbildung 5-15 macht die gute Übereinstimmung von Absorptions- und Anregungsspektrum im Bereich des langwelligeren Übergangs bei 430 nm deutlich. Durch Zugabe von Triethylamin können die Ausgangsspektren zurück erhalten werden, was die Reversibilität der Protonierung von **C3a** zu **C3aH** zeigt. Andere Säuren mit hinreichender Azidität, wie z.B.  $\text{HClO}_4$  oder *p*-Toluolsulfonsäure bewirken die gleichen Effekte, weswegen Anionen spezifische Ursachen ausscheiden. Mit schwachen Säuren, wie z.B. Essigsäure sind aufgrund der geringen Basizität von **C3a** keine Auswirkungen auf Absorptions- und Emissionsspektrum beobachtbar.

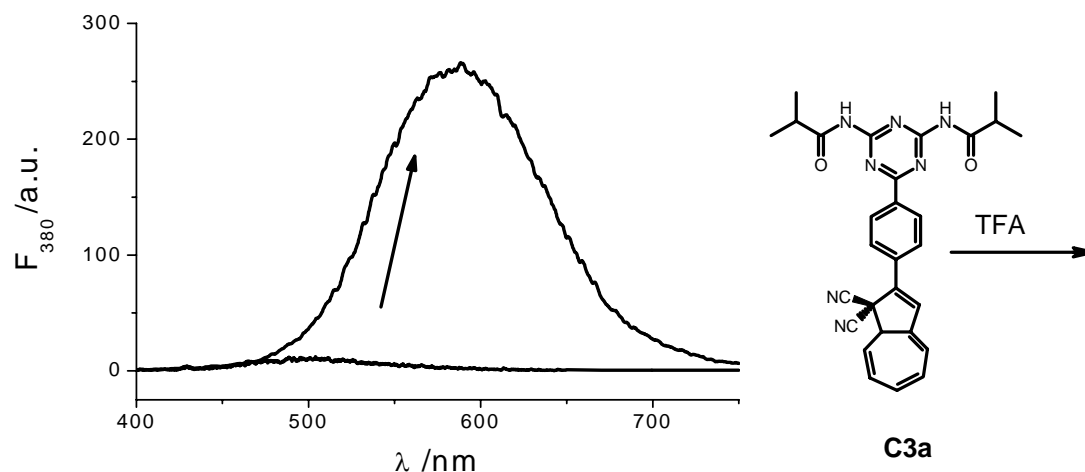


**Abbildung 5-13:** Bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums von **C3a** ( $c = 1 \cdot 10^{-6}$  M) in 2.5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Zugabe von TFA (20  $\mu\text{L}$ ).

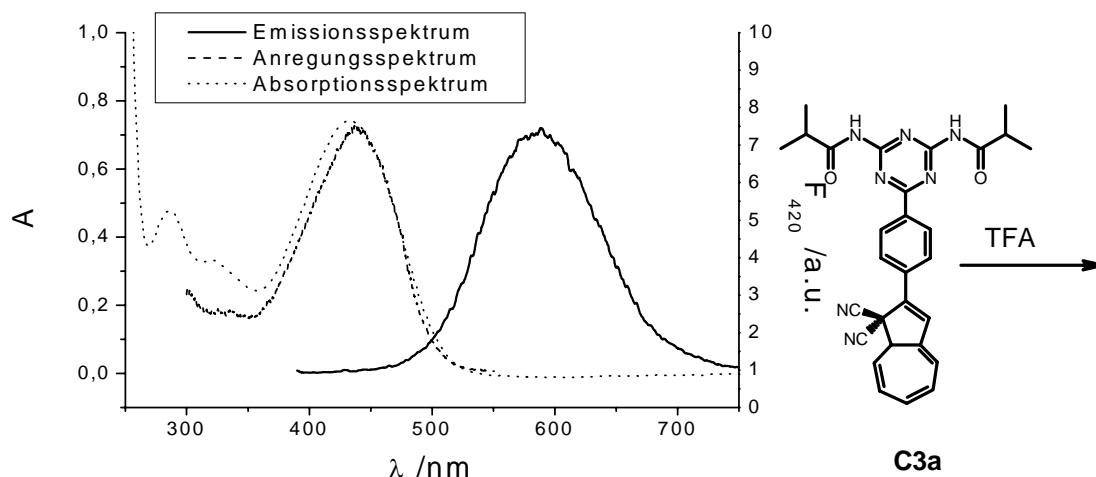
<sup>164</sup>a) L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 674-678.

b) J. Daub, C. Fischer, S. Gierisch, J. Sixt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 217, 177-185.

c) S. Gierisch, *Dissertation*, Universität Regensburg **1989**.



**Abbildung 5-14:** Änderung des Emissionsspektrums von C3a (c = 1 · 10<sup>-6</sup> M) in 2.5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Zugabe von TFA (20 μL),  $\lambda_{\text{ex}}$  = 380 nm.



**Abbildung 5-15:** Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektrum von C3aH in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TFA.

Die photophysikalische Ursache für die beobachteten Effekte wird gegenwärtig noch untersucht.<sup>165</sup> Vor allem die drastische Veränderung der Absorption kann nicht einfach erklärt werden. Sie steht auch im Gegensatz zu BDP C1 (Kapitel 5.3.1), bei dem Säurezugabe fast keine Auswirkungen auf die Lage des Absorptionsmaximums hat. Eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten könnte in der Konformation der Verbindungen zu suchen sein. Während Dihydroazulene sich planar zum Phenylring anordnen können und daher besser in Konjugation mit den Substituenten treten können, sind BDP-Chromophore mit pyrrolischen Methylgruppen in  $\gamma$ -Position zu Stickstoff aus sterischen Gründen stark aus der Arylebene herausgedreht.

Das Absorptionsmaximum von VHF **C3b** verschiebt sich bei Zugabe von TFA ebenfalls bathochrom von 480 nm auf 517 nm (Abbildung 5-16). Die erhaltene Verbindung **C3bH** ist nicht langzeitstabil, sondern wandelt sich innerhalb von Minuten in die protonierte DHA-Form **C3aH** um (Abbildung 5-17). Lage des Absorptionsmaximums und Geschwindigkeit der Rückreaktion sind stark abhängig von der Menge zugegebener TFA. So beträgt die Halbwertszeit bei Anwesenheit von 15  $\mu\text{L}$  TFA in 2.5 mL VHF-Lösung ( $c \approx 2 \cdot 10^{-5}$  M) etwa 15 min. ( $\lambda_{\text{max}} = 504$  nm), in Gegenwart von 80  $\mu\text{L}$  TFA nur knapp sechs Minuten ( $\lambda_{\text{max}} = 517$  nm). In jedem Fall liegt die Halbwertszeit deutlich unter dem Wert für **C3b** in Chloroform von 254 Minuten.

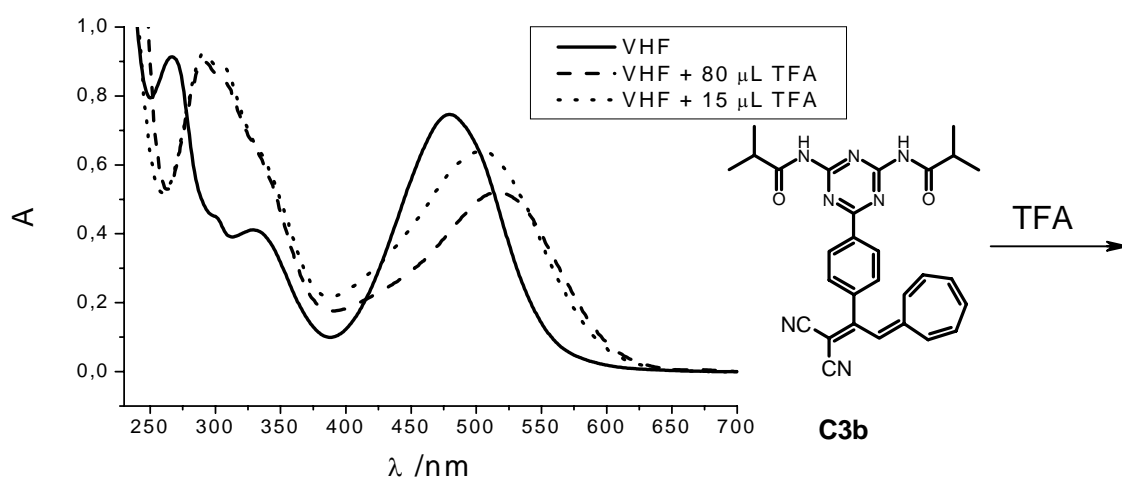


Abbildung 5-16: Zugabe von TFA zu **C3b** ( $c = 2 \cdot 10^{-5}$  M) in 2.5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

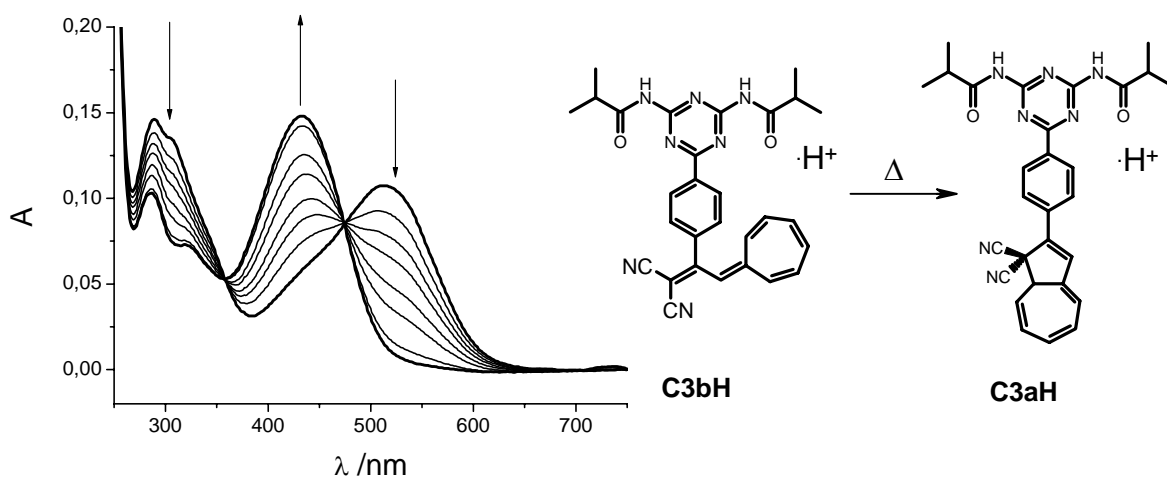


Abbildung 5-17: Thermische Rückreaktion von **C3bH** ( $c = 5 \cdot 10^{-6}$  M) zu **C3aH** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Eine Interpretation der Protonierungsexperimente von VHF **C3b** wird dadurch erschwert, dass Vinylheptafulvene im Gegensatz zu Dihydroazulen im Allgemeinen sensitiv gegenüber

Solvenseffekte sind. So führt, wie bereits erwähnt, eine polarere Lösungsumgebung (z.B. Anwesenheit von TFA) generell zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums und einer Beschleunigung der Rückreaktion. Eine weitere Komplikation ist, dass Vinylheptafulvene ein basisches Zentrum an C-3-Position besitzen (Abbildung 5-18), welches in Gegenwart starker Säuren protoniert werden kann.<sup>166</sup> Allerdings konnte diese protonierte Spezies im Fall von **C3b** unter den experimentellen Bedingungen im NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden.

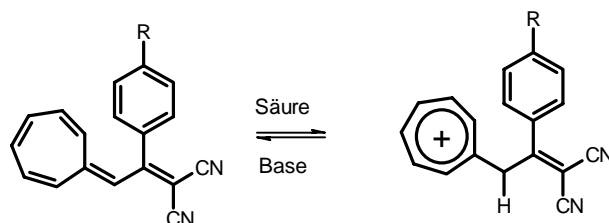
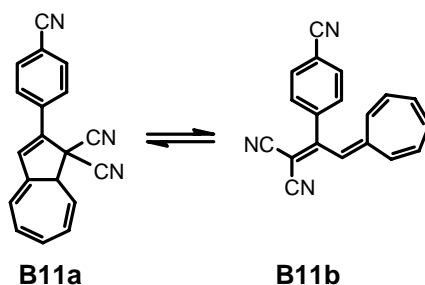


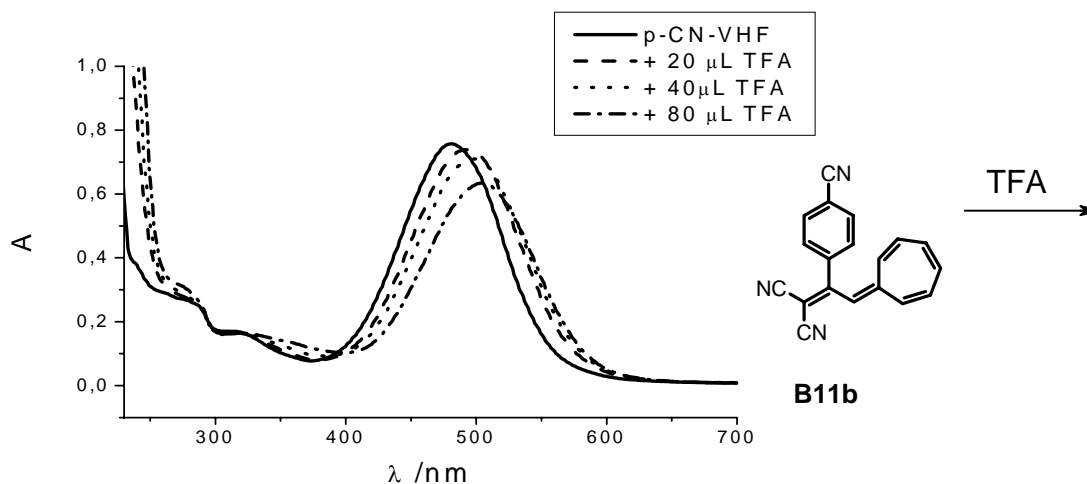
Abbildung 5-18: Protonierung von Vinylheptafulvenen an der C-3 Position.

Für zuverlässigere Aussagen wurden Messungen mit 4'-Cyanophenyl-substituiertem DHA/VHF **B11a/b** als Protonen-inaktive Referenzverbindung durchgeführt.



Gibt man zu DHA **B11a** TFA, so sind keine Änderungen im UV/Vis-Spektrum beobachtbar. Die photochrome Reaktion wird durch TFA nicht beeinträchtigt. Auch ein Anstieg der Emission wird nicht beobachtet. Dagegen sind in der VHF-Form **B11b** ähnliche Auswirkungen der TFA-Zugabe wie bei **C3b** festzustellen. Die Verschiebung in den niederenergetischen Bereich ist allerdings nicht so stark ausgeprägt ( $\lambda_{\text{max}}=505$  nm, 80  $\mu\text{L}$  TFA in 2.5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Abbildung 5-19) und die Halbwertszeiten der Rückreaktion liegen ca. um Faktor 6 bis 8 höher als für **C3bH**. Es ist daher zu vermuten, dass bei **C3bH** zwei gleichgerichtete Ursachen die optischen Änderungen bewirken: Zum einen unspezifische Solvens-Effekte, die sich aus der Erhöhung der Lösungsmittelpolarität ergeben, zum anderen die Erhöhung der Akzeptorstärke, die für **C3bH** spezifisch aus der Protonierung des Triazinteils resultiert.

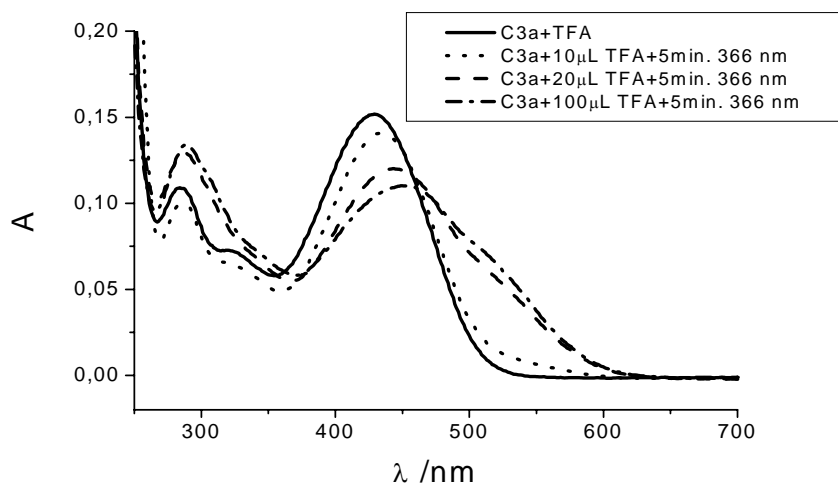
<sup>166</sup> S. Gierisch, *Dissertation*, Universität Regensburg 1989, S. 98.



**Abbildung 5-19:** Rotverschiebung des Absorptionsmaximums von **B11b** ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  M) in 2.5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Zugabe von TFA.

Die Untersuchungen zur Photochromie des protonierten **C3aH** sind noch nicht abgeschlossen.<sup>167</sup> Erste Bestrahlungsexperimente mit einer Wolframlampe (400 Watt) und einer UV-Handlampe ( $\lambda=366$  nm) deuten aber darauf hin, dass die photochrome Reaktion weit weniger effizient abläuft, als im unprotonierten Zustand. Dies ist aufgrund der stärkeren Emission von **C3aH** auch zu erwarten. Die Effizienz der Konversion von **C3aH** zu **C3bH** ist stark abhängig von der Menge zugegebener TFA. Abbildung 5-20 zeigt die Bestrahlung von **C3aH** für jeweils 5 min. (366 nm) in Gegenwart unterschiedlicher TFA-Konzentrationen. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit höherer Säurekonzentration die Photoreaktion von **C3aH** zu **C3bH** unterdrückt wird. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die schnellere thermische Rückreaktion von **C3bH** zu **C3aH** (s. oben) eine Akkumulierung von **C3bH** verhindert. Eine weitere Möglichkeit ist, dass **C3a**, das sich im Gleichgewicht mit **C3aH** befindet, die photoaktive Spezies ist. Mit steigender Säurekonzentration wird dieses Gleichgewicht in Richtung **C3aH** verschoben. Unter Umständen findet vor der eigentlichen Photoreaktion eine Photodeprotonierung im angeregten Zustand statt. Auch in diesem Fall sollte eine Abhängigkeit von der Säurekonzentration festgestellt werden. Die Reversibilität der Photoreaktion ist bei **C3aH** deutlich geringer als bei **C3a**. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer entsteht irreversibel eine emittierende Verbindung mit einem Emissionsmaximum bei 490 nm, deren Natur noch nicht geklärt ist.

<sup>167</sup> In Zusammenarbeit mit Dr. Görner, MPI Mülheim/Ruhr.



**Abbildung 5-20:** Zugabe unterschiedlicher Mengen TFA zu **C3a** in 2.5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und anschließende Bestrahlung mit 366 nm.

Insgesamt lassen sich die besprochenen Beobachtungen zu folgendem Bild zusammenfassen (Abbildung 5-21). Unprotoniertes **C3a** wandelt sich unter Bestrahlung mit 380 nm in seine photoisomere Form **C3b** um. **C3b** ist thermisch nicht stabil und geht bei Raumtemperatur innerhalb von ca. 250 min. in **C3a** über. Sowohl **C3a**, als auch **C3b** können mit TFA protoniert werden, was sich im Absorptionsspektrum an einem bathochromen Shift der Maxima zeigt. Protoniertes VHF **C3bH** geht eine schnelle thermische Rückreaktion ein, wobei innerhalb einer Stunde **C3aH** quantitativ gebildet wird. Durch Basenzugabe zu **C3aH** oder **C3bH** können die unprotonierten **C3a** und **C3b** zurück erhalten werden, was die Reversibilität der Protonierung zeigt.

Bestrahlung von DHA **C3aH** mit 380 nm, bzw. 430 nm initiiert zwar eine Photoreaktion, jedoch weit weniger effizient als im unprotonierten Zustand. Eine Abhängigkeit von der Säurekonzentration kann beobachtet werden. Es ist noch nicht geklärt, ob die schnelle thermische Rückreaktion eine Anreicherung der VHF-Form verhindert, oder ob im angeregten Zustand von **C3aH** die Photoreaktion von anderen Deaktivierungsprozessen dominiert wird. Für letzteres spricht die höhere Emissionsintensität von **C3aH**, was auf niedrigere Quantenausbeuten der Photoreaktion deutet. Weitere Untersuchungen, vor allem mittels zeitaufgelöster Spektroskopie sollen genaue Erkenntnisse über die Vorgänge im angeregten Zustand geben. Tabelle 5-2 fasst die wichtigsten Daten zusammen.

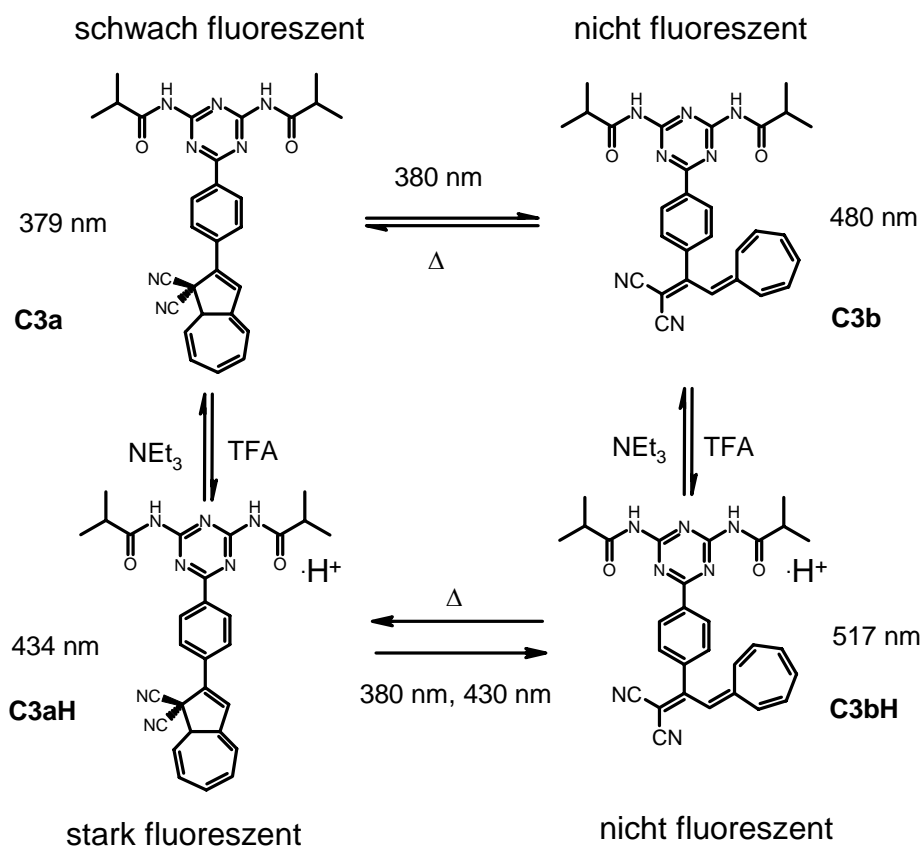


Abbildung 5-21: Schema der Schaltmöglichkeiten von C3 mit Protonen und Photonen als Eingabesignal.

Tabelle 5-2: Absorptions- und Emissionsdaten von C3a, C3b, C3aH und C3bH in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm] ( $\log(\epsilon)$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\tau_{1/2}$ [min]
<b>C3a</b>	379 (4.41), 283 (4.27),	495	-
<b>C3b</b>	480 (4.45), 334 (4.03), 268 (4.45)	-	254
<b>C3aH</b>	434 (4.43), 323 (sh)(4.20), 285 (4.30)	585	-
<b>C3bH</b>	517, 291 <sup>a</sup>	-	5.75 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $\log(\epsilon)$ -Werte werden wegen ihrer fehlenden Aussagekraft aufgrund zu schneller Rückreaktion nicht angegeben.

<sup>b</sup> Zugabe von 80  $\mu\text{L}$  TFA

Abschließend lässt sich sagen, dass **C3a/C3b** in mehreren Zuständen existiert, welche selektiv ineinander überführt werden können. Die Formen können anhand von Absorptions- und Emissionsspektroskopie unterschieden werden. Die ausreichende Separation der UV/Vis-Spektren ist für Anwendungen im Bereich der molekularen Schalter sehr wichtig, um eine selektives Lesen der Information zu gewährleisten. Aus Abbildung 5-22 wird deutlich, dass die Absorption von **C3b** ab einer Wellenlänge von 520 nm sehr gut von **C3aH** und **C3a** separiert ist. Auch die Bande von **C3aH** im Bereich von 430 nm ist gut von **C3a** und **C3b** abgegrenzt. Allerdings ist fraglich, ob dies für technische Anwendungen ausreichend wäre. **C3bH** wurde nicht abgebildet, weil es aufgrund der schnellen thermischen Rückreaktion nicht in Reinform erhalten wurde.

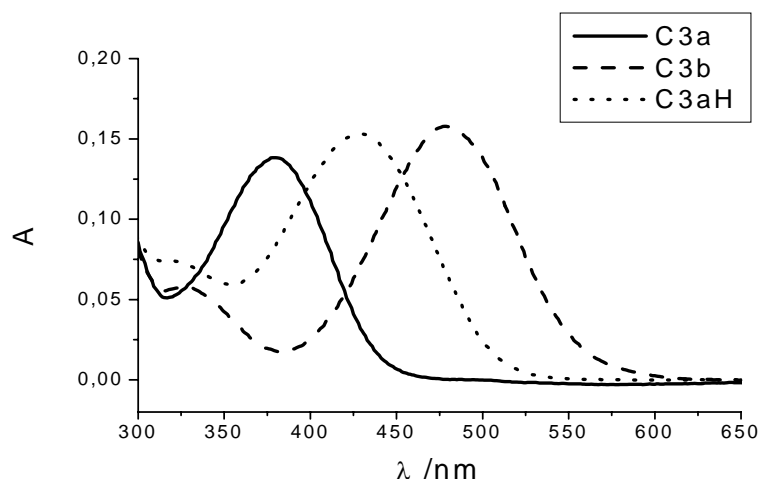
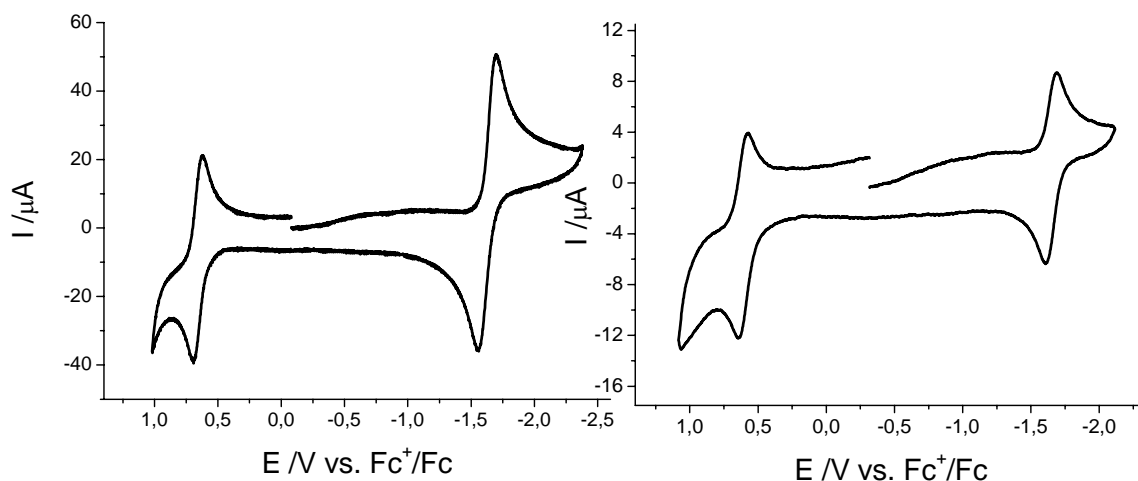


Abbildung 5-22: UV/Vis-Spektren von C3a, C3b und C3aH.

#### 5.4 Cyclovoltammetrie<sup>168</sup>

Die Cyclovoltammogramme von **C1** und **C2** sind in Abbildung 5-23 (**C1** links, **C2** rechts) gezeigt. Die BDP-Einheiten werden bei 650 mV (**C1**) und 610 mV (**C2**) oxidiert und bei -1620 mV (**C1**) und -1650 mV (**C2**) reduziert (Tabelle 5-3). Auffallend ist, dass bei **C1** die Reduktion des Triazinteils mit der Reduktion des Bor-Dipyrromethens zusammenfällt (Zwei-Elektronenübertragung), während im Fall von **C2** die Elektronenübertragung zum Triazin nicht innerhalb des Spannungsfensters liegt. Dies ist auf die höhere Elektronendichte am Heterozyklus von **C2** aufgrund der stärkeren Donorsubstitution (Alkylamino und Alkoxy) im Vergleich zu **C1** (Acylamino) zurückzuführen. Die Reduktion von **C2** ist reversibel, die von **C1** nur quasi-reversibel, was durch die Überlagerung der Redoxprozesse von BDP und Triazin bedingt ist. Die BDP-Oxidationen sind quasireversibel.

<sup>168</sup> Auf Messungen von **C3a/b** wurde verzichtet, weil keine reversiblen Prozesse zu erwarten sind.



**Abbildung 5-23** Cyclovoltammogramm von C1 (links) und C2 (rechts) ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.2 \text{ M TBAH}$ ,  $v = 250 \text{ mV/s}$ .

**Tabelle 5-3:** Redoxpotentiale von C1 und C2 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (mV)	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (mV) BDP	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (mV) Tr <sup>a</sup>
C1	650	-1620	-1620
C2	610	-1650	-

a Tr = Triazin

## 5.5 Bestimmung der Bindungskonstanten zwischen C1-C3 und C11

Wie in *Kapitel 5.1* angesprochen, soll untersucht werden, ob C1-C3 Wasserstoffbrückenbindungen mit Isoalloxazinen ausbilden können und damit potentielle Kandidaten zum Aufbau von supramolekularen Strukturen sind.

Die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten  $K_a$  kann über NMR-Spektroskopie,<sup>169</sup> optische Spektroskopie,<sup>170</sup> Kalorimetrie<sup>171</sup> und Potentiometrie<sup>172</sup> erfolgen. Sind, wie im hier vorliegenden Fall, Wasserstoffbrückenbindungen Grundlage der Komplexierung, ist die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie die Methode der Wahl. Die an der Wasserstoffbrücke beteiligten Protonen erfahren durch die Komplexbildung eine große Veränderung der chemischen

<sup>169</sup> Beispiele in der Literatur:

a) S. Watanabe, N. Kosaka, S. Kondo, Y. Yano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 569-574.

b) I. Smukste, B.E. House, D.B. Smithrud, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2559-2571.

<sup>170</sup> z.B.: a) I. Stanculescu, C. Mandravel, F. Delattre, D. Landy, P. Woisel, G. Surpateanu, *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, *161*, 79-85.

b) J. Strauss, J. Daub, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 683-686.

<sup>171</sup> z.B.: a) J.D. Dignam, S. Nada, J.B. Chaires, *Biochemistry* **2003**, *42*, 5333-5340.

b) E.L. Kovrigin, R. Cole, J.P. Loria, *Biochemistry* **2003**, *42*, 5279-5291.

<sup>172</sup> z.B.: a) J.C. Mareque-Rivas, R. Prabakaran, R.T. Martin de Rosales, *Chem. Commun.* **2004**, 76-77.

b) Y. Niu, L. Sun, R.M. Crooks, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5725-5731.

Umgebung, was sich signifikant auf ihre Signallage im NMR-Spektrum auswirkt. Ist die Halbwertszeit des Komplexes groß im Vergleich zur Messdauer des NMR-Experiments, so können diskrete Absorptionen für Komplex und freien Ligand erhalten werden. Das Verhältnis der beiden Komponenten und damit auch die Assoziationskonstante kann in einfacher Weise aus den Peakflächen berechnet werden.

Ist die Lebensdauer des Komplexes  $\tau$  kürzer als

$$\tau = \frac{1}{\nu_m - \nu_k}, \text{ mit } \nu_m \text{ und } \nu_k \text{ als Absorptionsfrequenz von Monomer und Komplex,}$$

kann nur ein gemittelt Signal mit einem  $\delta$ -Wert zwischen demjenigen des ungebundenen Moleküls und des komplexierten Moleküls beobachtet werden. Die Lage des Peaks ist abhängig von dem Konzentrationsverhältnis von Komplex zu freiem Ligand. Durch NMR-Titrationsexperimente kann der Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und dem Konzentrationsverhältnis von Gast zu Rezeptor experimentell ermittelt werden. Iterative Näherungen erlauben die Berechnung der Bindungskonstante.

### 5.5.1 NMR-Messungen

Zur Untersuchung der Bindungseigenschaften der Rezeptoren **C1-C3** werden NMR-Titrations mit Riboflavintetraacetat (**C20**) (Abbildung 5-24) in  $\text{CDCl}_3$  durchgeführt. Aufgrund der bekannten Neigung von 2,6-Diamidotriazinen zur Dimerisierung (Abbildung 5-25) werden zunächst die Dimerisierungskonstanten der Rezeptoren **C1-C3** anhand konzentrationsabhängiger NMR-Messungen bestimmt. Der erhaltene Wert wird in die Berechnung der Komplexbildungskonstante zwischen Rezeptor und Riboflavin einbezogen. Die geringe Dimerisierungstendenz von Riboflavin wird vernachlässigt.

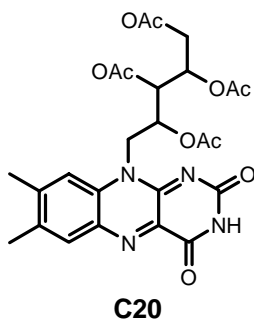


Abbildung 5-24: Riboflavintetraacetat (**C20**).

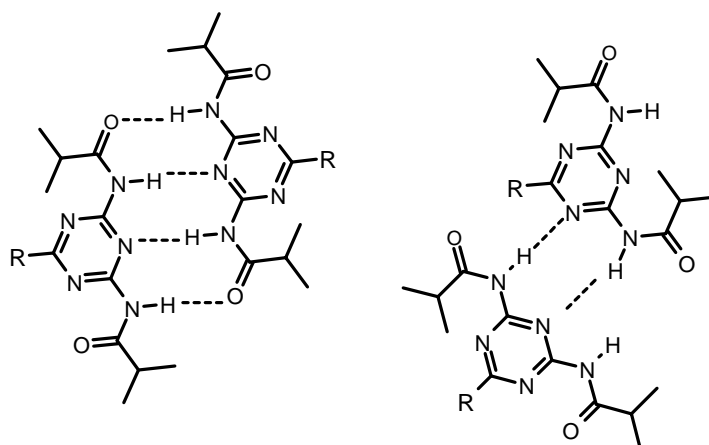


Abbildung 5-25: Mögliche Dimerisierungsgeometrien von Triazinen.

### 5.5.1.1 Bestimmung der Dimerisierungskonstanten von C1-C3

Zur Bestimmung der Dimerisierungskonstante werden NMR-Experimente mit variierender Konzentration an **C1-C3** von  $c = 0.0015 \text{ M}$  bis  $c = 0.018 \text{ M}$  durchgeführt.<sup>173</sup> Das an der Wasserstoffbrücke beteiligte Amidproton der Verbindungen dient als Sonde für die Dimerisierung. Mit zunehmender Konzentration von **C1-C3** ist im NMR-Spektrum eine Verschiebung des Amidprotons zu tieferem Feld, gleichbedeutend mit einer Konzentrationserhöhung an Dimer, festzustellen. Der Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung  $\delta_{\text{obs}}$  und Dimerisierungskonstante  $K_{\text{dim}}$  kann mit Funktion (5-1)<sup>174</sup> beschrieben werden. Durch Fitten der erhaltenen Messpunkte an diese Gleichung erhält man die gesuchte Dimerisierungskonstante.<sup>175</sup>

$$(5-1) \quad \delta_{\text{obs}} = \delta_m + \frac{\delta_{\text{dim}} - \delta_m}{c} \left( c + \frac{1}{4K_{\text{dim}}} - \sqrt{\left( c + \frac{1}{4K_{\text{dim}}} \right)^2 - c^2} \right),$$

mit den experimentell zugänglichen  $\delta_{\text{obs}}$ , (gemessene Verschiebung des N-H Protons) und  $c$  (Rezeptorkonzentration). Die chemische Verschiebung des Monomers  $\delta_m$ , die chemische Verschiebung des Dimers  $\delta_{\text{dim}}$  und die Dimerisierungskonstante  $K_{\text{dim}}$  können durch eine Fitprozedur bestimmt werden.

Abbildung 5-26 lässt am Beispiel von **C3b** den Einfluss der Konzentration auf die chemische Verschiebung des Amidprotons erkennen. Der  $\delta$ -Wert steigt von 8.52 ppm ( $c = 0.0015 \text{ M}$ ) auf 9.47 ppm ( $c = 0.018 \text{ M}$ ). Die sichtbar gute Übereinstimmung zwischen Messpunkten und

<sup>173</sup> Die genauen experimentellen Bedingungen finden sich in Kapitel 8.1.1.2.

<sup>174</sup> Eine Herleitung der Funktion findet sich in Kapitel 5.7.1.

<sup>175</sup> Die Fitprozedur wurde mit dem Programm Origin 7G nach der least square Methode durchgeführt.

gefitteter Funktion spiegelt sich in dem hohen  $R^2$ -Wert von 0.999 wider. Die mit Gleichung (5-1) berechneten Werte für die Dimerisierungskonstanten von **C1-C3** sind in Tabelle 5-4 zusammengestellt. Sie liegen zwischen  $35 \text{ M}^{-1}$  und  $63 \text{ M}^{-1}$  und damit im erwarteten Bereich.<sup>176</sup> Anzumerken ist, dass Aminotriazin **C2** im Gegensatz zu den Amidotriazinen im NMR-Spektrum zwei separate Signale für Dimer und Monomer zeigt. Die Dimerisierungskonstante wird daher aus den Peakflächen ermittelt und über mehrere Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen gemittelt.

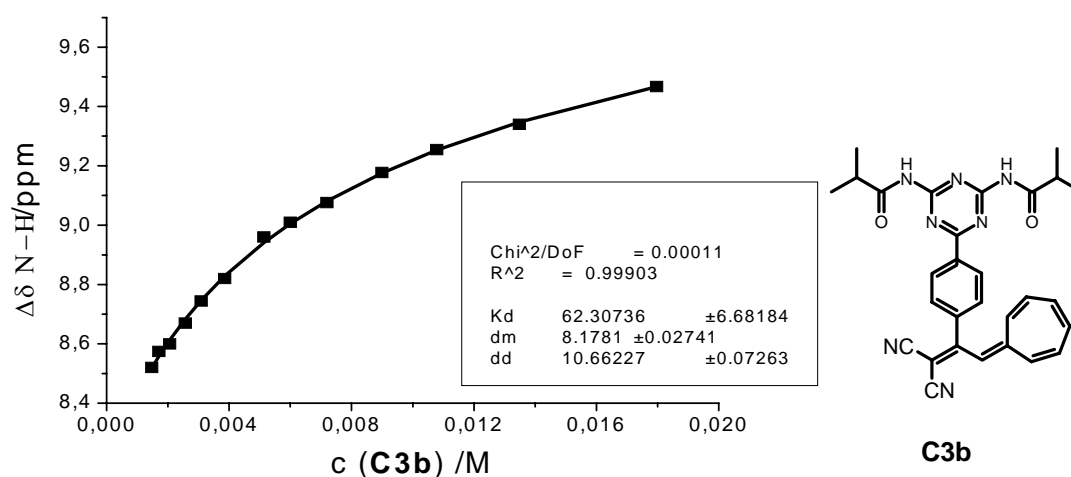


Abbildung 5-26: Konzentrationsabhängige chemische Verschiebung des N-H Protons von **C3b** in  $\text{CDCl}_3$ .

Tabelle 5-4: berechnete Werte aus den Dimerisierungsexperimenten von **C1-C3** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$K_{\text{dim}} (\text{M}^{-1})$	$\delta_{\text{Dimer}} (\text{ppm})$	$\delta_{\text{monomer}} (\text{ppm})$	$R^2$
<b>C1</b>	$34 \pm 6$	$10.50 \pm 0.10$	$8.20 \pm 0.04$	0.9989
<b>C2</b>	$61 \pm 6$	5.01	5.13	-
<b>C3a</b>	$63 \pm 6$	$10.75 \pm 0.07$	$8.10 \pm 0.03$	0.9991
<b>C3b</b>	$62 \pm 7$	$10.66 \pm 0.07$	$8.18 \pm 0.03$	0.9990

### 5.5.1.2 Bestimmung der Assoziationskonstante zwischen **C20** und **C1-C3**

Die Komplexbildungskonstante  $K_a$  zwischen **C1-C3** und **C20** in Chloroform wird durch Variation der Konzentration von **C1-C3** ( $c = 0.02 \text{ M}$  bis  $0.0004 \text{ M}$ ) bei gleich bleibender Konzentration an **C20** (ca.  $c = 0.002 \text{ M}$ ) erhalten.<sup>177</sup> Als Sonde eignet sich die Absorption des

<sup>176</sup> s. Lit<sup>160</sup>

<sup>177</sup> Die genauen experimentellen Bedingungen finden sich in Kapitel 8.1.1.2.

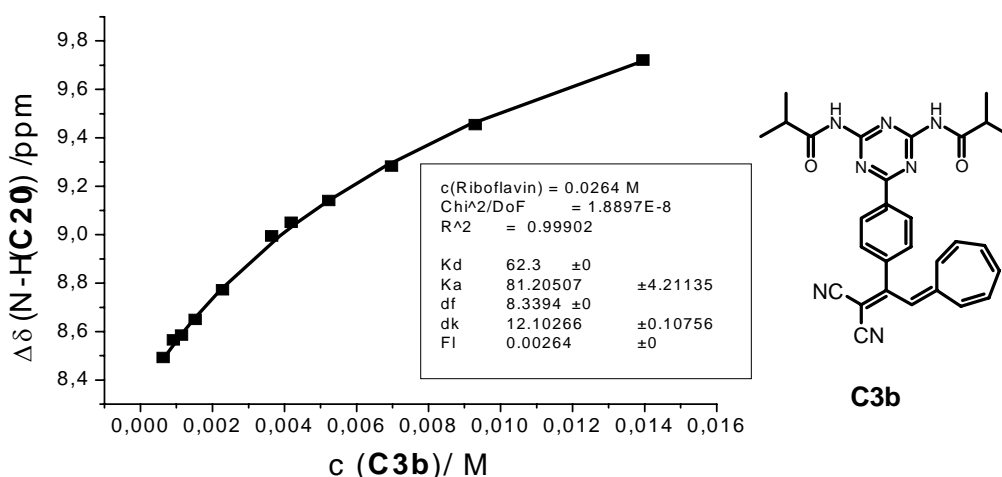
N-3 Protons von **C20**, welches mit zunehmender Komplexierung einen Shift zu tieferen Feldstärken erfährt. Die so erhaltenen Messpunkte werden an Funktion (5-2) gefittet.<sup>178</sup>

(5-2)

$$c_r^0 = \left( \frac{\delta_{obs} - \delta_m}{\delta_{kom} - \delta_m} \right)^3 c_{Fl}^0 + \left( \frac{\delta_{obs} - \delta_m}{\delta_{kom} - \delta_m} \right)^2 \left( \frac{2K_{dim}}{K_a^2} - \frac{1}{K_a} - c_r^0 - 2c_{Fl}^0 \right) + \frac{\delta_{obs} - \delta_m}{\delta_{kom} - \delta_m} \left( \frac{1}{K_a} + c_{Fl}^0 + 2c_r^0 \right) ,$$

wobei die Ausgangskonzentration an Riboflavin  $c_{Fl}^0$ , die Ausgangskonzentration an Rezeptor  $c_r^0$ , die chemische Verschiebung des beobachteten Protons ohne Anwesenheit von Rezeptor  $\delta_m$ , die chemische Verschiebung des beobachteten Protons unter Anwesenheit des Rezeptors  $\delta_{obs}$  experimentell zugänglich sind. Für  $K_{dim}$  wird der oben berechnete Wert der Dimerisierungskonstante von **C1-C3** verwendet. Die Assoziationskonstante  $K_a$  und die chemische Verschiebung des beobachteten Protons im Komplex  $\delta_{kom}$  werden in der Fitprozedur bestimmt.

Abbildung 5-27 verdeutlicht am Beispiel von **C3b** die Ergebnisse aus den Titrationsexperimenten. Mit Erhöhung der Rezeptorkonzentration erfährt das Signal des N-3 Protons eine Tieffeldverschiebung von 8.49 ppm (Verhältnis **C20/C3b** = 4) zu 9.72 ppm (Verhältnis **C20/C3b** = 1/5.3). Eine weitere Erhöhung der Rezeptorkonzentration ist wegen der eingeschränkten Löslichkeit der Verbindungen nicht möglich.



**Abbildung 5-27:** NMR-Titration von Riboflavintetraacetat **C20** ( $c = 0.00264 \text{ M}$ ) mit **C3b** in  $\text{CDCl}_3$ . Abgebildet ist die chemische Verschiebung des N-3 Protons von **C20** in Abhängigkeit der Konzentration an **C3b**.

Die berechneten Assoziationskonstanten der Verbindungen **C1-C3** liegen im erwarteten Bereich von  $60\text{-}80 \text{ M}^{-1}$  (Tabelle 5-5). Die Konstante von DHA **C3a** ist mit  $68 \text{ M}^{-1}$  niedriger

<sup>178</sup> Eine Herleitung der Funktion findet sich in Kapitel 5.7.2.

als diejenige des VHF's **C3b** mit  $81 \text{ M}^{-1}$ . Dies ist verständlich aufgrund der Erhöhung der Akzeptorstärke beim Übergang von DHA zu VHF. Die daraus resultierende geringere Elektronendichte am Triazin führt zu einer Erhöhung der Affinität zum Flavin.<sup>179</sup> Anhand von **C3a** und **C3b** kann somit im Ansatz gezeigt werden, dass das DHA/VHF System eine Beeinflussung von Assoziationseigenschaften mittels Photoisomerisierung erlaubt. Allerdings ist einschränkend anzumerken, dass sowohl die Bindungskonstanten selbst, als auch die Änderungen in den Bindungskonstanten klein sind. Folgearbeiten sollten daher die Synthese und Untersuchung von DHA/VHF-substituierten Rezeptor-Gast-Systemen mit höheren Komplexbildungskonstanten beinhalten.

**Tabelle 5-5:** Ergebnisse aus den NMR-Titrationen zwischen **C20** und Rezeptoren **C1-C3** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$K_a (\text{M}^{-1})$	$\Delta G_a (\text{kcalM}^{-1})$	$\delta_{\text{Komplex}} (\text{ppm})$	$R^2$
<b>C1</b>	$61 \pm 3$	$-2.43 \pm 0.03$	$13.1 \pm 0.1$	0.9988
<b>C2</b>	$77 \pm 3$	$-2.57 \pm 0.03$	$18.0 \pm 0.2$	0.9983
<b>C3a</b>	$68 \pm 5$	$-2.50 \pm 0.05$	$11.6 \pm 0.1$	0.9990
<b>C3b</b>	$81 \pm 4$	$-2.60 \pm 0.03$	$12.1 \pm 0.1$	0.9990

### 5.5.2 UV/Vis- und Fluoreszenztitrationen

Erwartungsgemäß führen die geringen Bindungskonstanten dazu, dass im Konzentrationsbereich von UV/Vis- ( $10^{-5} \text{ M}$ ) oder Emissionsspektroskopie ( $10^{-6} \text{ M}$ ) fast ausschließlich die Monomere vorliegen. Deswegen zeigen UV/Vis- und Fluoreszenztitrationen keine Effekte, die über die Eigenschaften der bloßen Monomere hinausgehen. Der Einfluss der unterschiedlichen Verknüpfung von BDP und Triazin bei **C1** und **C2** auf die Wechselwirkung der Chromophore konnte nicht bestimmt werden. Zur Untersuchung der Interaktionen von BDP bzw. DHA/VHF mit Isoalloxazin unter Komplexbildung mittels optischer Spektroskopie sind daher Rezeptorsysteme mit größeren Assoziationskonstanten nötig.

<sup>179</sup> s. Lit. 160

## 5.6 Zusammenfassung

Dieses Kapitel widmete sich den BDP- und DHA-substituierten 2,6-Diamidotriazinen **C1**, **C3** und dem BDP-substituierten 2,6-Diaminotriazin **C2** (Abbildung 5-28). Ziel war es, die Auswirkung der Protonierung am schwach basischen Triazin auf Bor-Dipyrromethen oder Dihydroazulen zu erörtern. Die Komplexierungseigenschaften der Verbindungen mit Riboflavintetraacetat (**C20**) wurden untersucht. Folgende Ergebnisse konnten erhalten werden:

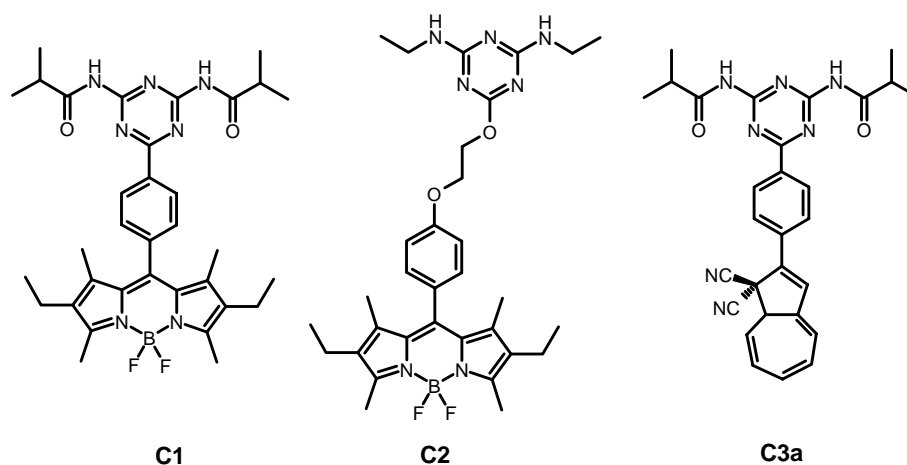


Abbildung 5-28: Zielverbindungen **C1-C3**.

- Die Anwesenheit von TFA bewirkt bei **C1** einen starken Rückgang der Emission. Protonierung am Triazin wird als Ursache vermutet. Die Emissionseigenschaften von **C1** lassen sich somit durch Säurezugabe steuern.
- DHA **C3a** ist photochrom und lässt sich durch Bestrahlung in die korrespondierende VHF-Form **C3b** umwandeln. Die thermische Rückreaktion vollzieht sich bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 250 Minuten. TFA-Zugabe zu **C3a** führt zu einem bathochromen Shift der langwelligen Absorption um ca. 55 nm und einem starken Anstieg der Fluoreszenz. Als Ursache für die Effekte wird Protonierung am Triazin postuliert. Die photophysikalische Ursache ist noch nicht geklärt. Die photochrome Reaktion wird durch Protonierung verlangsamt und zeigt Nebenprodukte. Die Zugabe von TFA zu VHF **C3b** bewirkt eine starke bathochrome Verschiebung und eine drastische Beschleunigung der Rückreaktion mit  $\tau_{1/2}$  von ca. 5 Minuten.
- NMR-Experimente zeigen, dass für alle Rezeptorsysteme die Dimerisierungskonstanten und Assoziationskonstanten zwischen  $40 \text{ M}^{-1}$  und

$80 \text{ M}^{-1}$  und damit im typischen Bereich für 2,6-Diamidotriazine liegen. Im Fall von **C3a** führt die photochrome Reaktion zu VHF **C3b** zu einer leichten Erhöhung der Bindungskonstante. Somit ist eine Steuerung der Rezeptoreigenschaften über das DHA/VHF System prinzipiell möglich. Allerdings müssen die Systeme in Bezug auf Höhe der Bindungskonstante verbessert werden.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass Verbindungen **C1-C3** die erwarteten Komplexierungseigenschaften besitzen, allerdings sind die Assoziationskonstanten zu niedrig, um Potential für Anwendungen zu finden. Weitere Arbeiten sollen daher Darstellung und Untersuchung von BDP und DHA/VHF Chromophoren mit besseren Rezeptoreigenschaften zum Ziel haben. Die Basizität des Triazinteils erlaubt eine Beeinflussung der Chromophorsysteme über Protonierung.

Die Kombination von Rezeptoreigenschaften, Protonensensitivität, Fluoreszenz und Photochromie am Beispiel von **C3a/b** ist ein viel versprechender Ausgangspunkt für multi-schaltbare molekulare Einheiten, mit Potential zur Ausweitung auf supramolekulare Systeme.

## 5.7 Anhang

### 5.7.1 Herleitung von Funktion (5-1)

$K_{\text{dim}}$  = Dimerisierungskonstante

$c_{\text{dim}}$  = Konzentration Dimer

$c_m$  = Konzentration Monomer

$c$  = Gesamtkonzentration Rezeptor

$\delta_{\text{obs}}$  = gemessene chemische Verschiebung,

$\delta_m$  = chemische Verschiebung Monomer

$\delta_{\text{dim}}$  = chemische Verschiebung Dimer

$$(3) \quad K_{\text{dim}} = \frac{c_{\text{dim}}}{c_m^2}$$

$$(4) \quad c = c_m + 2c_{\text{dim}}$$

$$(5) \quad K_{\text{dim}} = \frac{c_{\text{dim}}}{(c - 2c_{\text{dim}})^2}$$

$$(6) \quad \frac{c_{\text{dim}}}{c} = \frac{1}{2} \frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_m}{\delta_{\text{dim}} - \delta_m} = y$$

$$(7) \quad K_{\text{dim}} = \frac{c_{\text{dim}}}{c^2 - 4cc_{\text{dim}} + 4c_{\text{dim}}^2}$$

$$(8) \quad K_{\text{dim}} = \frac{1}{\frac{c}{y} - 4c + 4cy}$$

$$(9) \quad 0 = K_{\text{dim}}c - (4K_{\text{dim}}c + 1)y + 4K_{\text{dim}}cy^2$$

$$(10) \quad y_{1/2} = \frac{4K_{\text{dim}}c + 1 \pm \sqrt{(4K_{\text{dim}}c + 1)^2 - 16K_{\text{dim}}^2c^2}}{8K_{\text{dim}}c}$$

$$(11) \quad y_{1/2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{8K_{\text{dim}}c} \pm \sqrt{\frac{(4K_{\text{dim}}c + 1)^2}{64K_{\text{dim}}^2c^2} - \frac{1}{4}}$$

$$(12) \quad y_{1/2} = \frac{1}{2c} \left( c + \frac{1}{4K_{\text{dim}}} \right) \pm \frac{1}{2c} \sqrt{\frac{(4K_{\text{dim}}c + 1)^2}{16K_{\text{dim}}^2} - c^2}$$

$$(13) \quad y_{1/2} = \frac{1}{2c} \left( c + \frac{1}{4K_{\text{dim}}} \pm \sqrt{c^2 + \frac{c}{8K_{\text{dim}}} + \frac{1}{16K_{\text{dim}}^2} - c^2} \right)$$

$$(14) \quad y_{1/2} = \frac{1}{2c} \left( c + \frac{1}{4K_{\text{dim}}} \pm \sqrt{\left( c + \frac{1}{4K_{\text{dim}}} \right)^2 - c^2} \right)$$

$$(15) \quad \frac{1}{2} \frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_m}{\delta_{\text{dim}} - \delta_m} = \frac{1}{2c} \left( c + \frac{1}{4K_{\text{dim}}} - \sqrt{\left( c + \frac{1}{4K_{\text{dim}}} \right)^2 - c^2} \right)$$

$$(1) \quad \delta_{\text{obs}} = \delta_m + \frac{\delta_{\text{dim}} - \delta_m}{c} \left( c + \frac{1}{4K_{\text{dim}}} - \sqrt{\left( c + \frac{1}{4K_{\text{dim}}} \right)^2 - c^2} \right)$$

### 5.7.2 Herleitung von Funktion (5-2)

$c_{kom}$  = Konzentration an Komplex

$c_{Fl}$  = Konzentration Flavinmonomer,  $c_{Fl}^0$  = Ausgangskonzentration Riboflavin

$c_r$  = Konzentration an Rezeptormonomer,  $c_r^0$  = Ausgangskonzentration Rezeptor

$c_{dim}$  = Konzentration an Dimerkomplex aus Rezeptormolekülen

$\delta_{obs}$  = beobachteter Shift des Protons von Riboflavin bei jeweiliger Rezeptorkonzentration

$\delta_m$  = Shift von Riboflavin ohne Anwesenheit von Rezeptor

$\delta_{kom}$  = Shift von N-3 Proton im Komplex

$K_{dim}$  = Dimerisierungskonstante

$K_a$  = Assoziationskonstante

$$(16) \quad y = \frac{c_{kom}}{c_{Fl}^0} = \frac{\delta_{obs} - \delta_m}{\delta_{kom} - \delta_m}$$

$$(17) \quad K_{dim} = \frac{c_{dim}}{c_r^2}$$

$$(18) \quad K_a = \frac{c_{kom}}{c_{Fl}c_r}$$

$$(19) \quad c_{Fl} = c_{Fl}^0 - c_{kom} = c_{Fl}^0(1 - y)$$

$$(20) \quad c_r = c_r^0 - c_{kom} - 2K_{dim}c_r^2$$

$$(21) \quad c_r = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_{dim}(c_r^0 - c_{Fl}^0)y}}{4K_{dim}}$$

$$(22) \quad K_a = \frac{4yK_{dim}}{(1-y)\sqrt{1 + 8K_{dim}(c_r^0 - c_{Fl}^0)y} - (1-y)}$$

$$(23) \quad K_a(1-y)\sqrt{1 + 8K_{dim}(c_r^0 - c_{Fl}^0)y} = 4yK_{dim} + (1-y)K_a$$

$$(24) \quad (K_a(1-y)\sqrt{1 + 8K_{dim}(c_r^0 - c_{Fl}^0)y})^2 = (4yK_{dim} + (1-y)K_a)^2$$

$$(25) \quad (1-y)^2(8K_{dim}(c_r^0 - c_{Fl}^0)y) = \frac{16y^2K_{dim}^2}{K_a^2} + \frac{8yK_{dim}}{K_a} - \frac{8y^2K_{dim}}{K_a}$$

$$(26) \quad (1-2y+y^2)(K_{dim}(c_r^0 - c_{Fl}^0)y) = \frac{2y^2K_{dim}^2}{K_a^2} + \frac{yK_{dim}}{K_a} - \frac{y^2K_{dim}}{K_a}$$

$$(27) \quad K_{dim}c_r^0 - yK_{dim}c_{Fl}^0 - 2yK_{dim}c_r^0 - 2y^2K_{dim}c_{Fl}^0 + y^2K_{dim}c_r^0 - K_{dim}y^3c_{Fl}^0 = \frac{2y^2K_{dim}^2}{K_a^2} + \frac{yK_{dim}}{K_a} - \frac{y^2K_{dim}}{K_a}$$

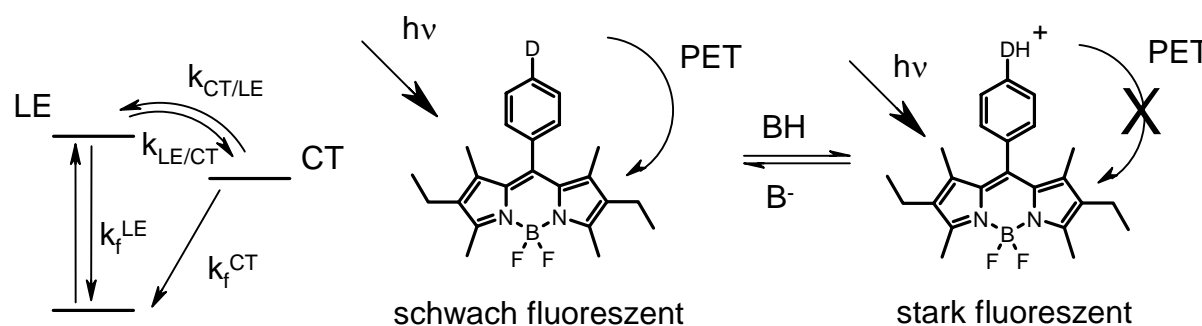
$$(28) \quad K_{dim}c_r^0 = y^3c_{Fl}^0 + y^2\left(\frac{2K_{dim}^2}{K_a^2} - \frac{K_{dim}}{K_a} - K_{dim}c_r^0 - 2K_{dim}c_{Fl}^0\right) + y\left(\frac{K_{dim}}{K_a} + K_{dim}c_{Fl}^0 + K_{dim}c_r^0\right)$$

$$(2) \quad c_r^0 = \left(\frac{\delta_{obs} - \delta_m}{\delta_{kom} - \delta_m}\right)^3 c_{Fl}^0 + \left(\frac{\delta_{obs} - \delta_m}{\delta_{kom} - \delta_m}\right)^2 \left(\frac{2K_{dim}}{K_a^2} - \frac{1}{K_a} - c_r^0 - 2c_{Fl}^0\right) + \frac{\delta_{obs} - \delta_m}{\delta_{kom} - \delta_m} \left(\frac{1}{K_a} + c_{Fl}^0 + 2c_r^0\right)$$

## 6 Thio-substituierte Bor-Dipyrromethene

### 6.1 Einführung

Während die vorangegangenen Kapitel darauf abzielten multifunktionale, schaltbare Moleküle durch kovalente und nichtkovalente Kombination von Bor-Dipyrromethenen, Dihydroazulenen und Isoalloxazinen darzustellen, konzentrieren sich die folgenden Kapitel auf die Synthese und Untersuchung von funktionalisierten Bor-Dipyrromethenen. Ziel ist es, durch geeignete Substitution die Emission des BDPs mittels externer Einflüsse regulieren zu können. Eine gängige Methode ist die Variation der Donorstärke des Restes an meso-Position durch Protonierung, Deprotonierung oder Metallkomplexierung. Ist der Substituent ein starker Donor findet nach optischer Anregung ein photoinduzierter Elektronentransfer (PET, s. *Kapitel 1.1.4.1*) von Substituent zu BDP (reduktiver PET) statt, und die Emission aus dem LE-Zustand (locally excited) ist stark gequenchet. In einigen Fällen kann die Emission aus dem ladungstrennten Zustand (CT) beobachtet werden.<sup>180</sup> Ist die Donorstärke z.B. durch Protonierung abgeschwächt, wird der PET unterdrückt, und das BDP ist stark fluoreszent (Abbildung 6-1). Auf dieser Basis wurden bereits einige Fluoreszenzschalter mit Hydroxy-<sup>181</sup>, Amino-<sup>182</sup> und Azakronenetherderivaten<sup>183</sup> beschrieben.



**Abbildung 6-1:** Funktionsweise von BDP-Fluoreszenzschaltern am Beispiel von Protonierung.

In Fortführung dieser Arbeiten sollen Thio-substituierte BDPs synthetisiert werden. Neben der Deprotonierung des Thiols zum Thiolat ist der Redoxübergang Thiol/Disulfid eine weitere interessante Steuerungsmöglichkeit mit großem biologischem Hintergrund. So spielt das Thiol/Disulfid-Gleichgewicht in Form des Tripeptids Glutathion (L- $\gamma$ -Glutamyl-L-Cysteyl-L-Glycin) eine überragende Rolle im Zellmetabolismus. Es ist an zahlreichen Enzymreaktionen

<sup>180</sup> M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10211-10220.

<sup>181</sup> T. Gareis, C. Huber, O.S. Wolfbeis, J. Daub, *Chem. Commun.* **1997**, *18*, 1717-1718.

<sup>182</sup> M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, W. Rettig, J. Daub, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *329*, 363-369.

und Regulationen von Stoffwechselfvorgängen beteiligt.<sup>184</sup> Seine Hauptaufgabe ist der reduktive Abbau von hochreaktiven und daher schädlichen Spezies, wie z.B. organischen Hydroperoxiden, in der Zelle.

Thio-substituierte BDPs könnten auch Einsatz als chemische Fluoreszenzsonden für Reaktionen am Schwefel finden. Ein Beispiel ist die Reaktion von Thiolen mit Flavinen, die Grundlage für die Funktionsweise zahlreicher Enzyme ist. Zu diesen Enzymen zählen Glutathion Reduktase<sup>185</sup>, Phototropin<sup>186</sup> und Lipoamid Dehydrogenase im Pyruvat Dehydrogenase Multienzymkomplex (s. *Kapitel 3.7.1*).<sup>187</sup> Durch Anknüpfung an Cystein in Proteinen über Disulfidbrücken könnten Thio-substituierte BDPs ferner als Marker in der Biosensorik eingesetzt werden.

Die Verwendung von Thiolen bzw. Disulfiden in redoxgesteuerten molekularen Schaltern wurde schon von einigen Arbeitsgruppen beschrieben.<sup>188</sup> Diese Systeme basieren meist auf dem konformativen Effekt, der sich aus Bildung bzw. Spaltung der Schwefel-Schwefel Bindung ergibt. Am Beispiel von Diarylethen **D1a** von *Irie et al.* soll dieses Prinzip kurz erklärt werden (Abbildung 6-2).<sup>189</sup> Das farblose **D1a** lässt sich durch Bestrahlen mit UV-Licht in einer elektrozyklischen Ringschlussreaktion in das rote **D1b** umwandeln. Die Rückreaktion kann mit sichtbarem Licht ausgelöst werden. Durch Oxidation von **D1a** zu Disulfid **D2a** wird die photochrome Reaktion inhibiert, weil ein Übergang von der offenen Form **D2a** zur

<sup>183</sup> K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 968-969.

<sup>184</sup> a) H. Sies, *Free Radic. Biol. Med.* **1999**, *27*, 916-921.

b) A. Meister, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 9397-9400.

<sup>185</sup> a) P.A. Karplus, G.E. Schulz, *J. Mol. Biol.* **1987**, *195*, 701-729.

b) G.E. Schulz, E.F. Pai, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 1752-1757.

c) R. Thieme, E.F. Pai, R.H. Schirmer, G.E. Schulz, *J. Mol. Biol.* **1981**, *152*, 763-782.

<sup>186</sup> Einige aktuelle Literaturstellen zu Phototropin:

a) S.B. Corchnoy, T.E. Swartz, J.W. Lewis, I. Szundi, W.R. Briggs, R.A. Bogomolni, *J. Biol. Chem.* **2003**, *278*, 724-731.

b) T. Kottke, J. Heberle, D. Hehn, B. Dick, P. Hegemann, *Biophys. J.* **2003**, *84*, 1192-1201.

c) T. Kottke, B. Dick, R. Fedorov, I. Schlichting, R. Deutzmann, P. Hegemann, *Biochemistry* **2003**, *42*, 9854-9862.

d) C. Neiss, P. Saalfrank, *Photochem. Photobiol.* **2003**, *77*, 101-109.

e) K. Ataka, P. Hegemann, J. Heberle, *Biophys. J.* **2003**, *84*, 466-474.

f) R. Fedorov, I. Schlichting, E. Hartmann, T. Domratcheva, M. Fuhrmann, P. Hegemann, *Biophys. J.* **2003**, *84*, 2474-2482.

e) S. Crosson, R. Sudarshan, K. Moffat, *Biochemistry* **2003**, *42*, 2-10.

f) J.T.M. Kennis, S. Crosson, M. Gauden, I.H.M. van Stokkum, K. Moffat, R. van Grondelle, *Biochemistry* **2003**, *42*, 3385-3392.

<sup>187</sup> zur Funktion der Lipoamid Dehydrogenase als Bestandteil des Pyruvat Dehydrogenase Multienzymkomplexes:

a) A. Argyrou, J.S. Blanchard, B. Palfey, *Biochemistry* **2002**, *41*, 14580-14590.

b) C.H. Williams Jr. in *Chemistry and Biochemistry of Flavoenzymes* (F. Müller Hrsg.), CRC Press, Boca Raton, **1992**, 121-211.

<sup>188</sup> a) H. Graubaum, F. Tittelbach, G. Lutze, K. Gloe, M. Mackrodt, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 55-58.

b) S. Shinkai, K. Inuzuka, O. Manabe, *Chem. Lett.* **1983**, *5*, 747-750.

d) T. Minami, S. Shinkai, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5167-5170.

<sup>189</sup> M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, T. Eriguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9894-9900.

geschlossenen Form **D2b** wegen der konformativen Fixierung des Moleküls durch die Schwefel-Schwefel-Bindung nicht möglich ist. **D1a/b** repräsentiert daher ein elektrochemisch gesteuertes photochromes System.

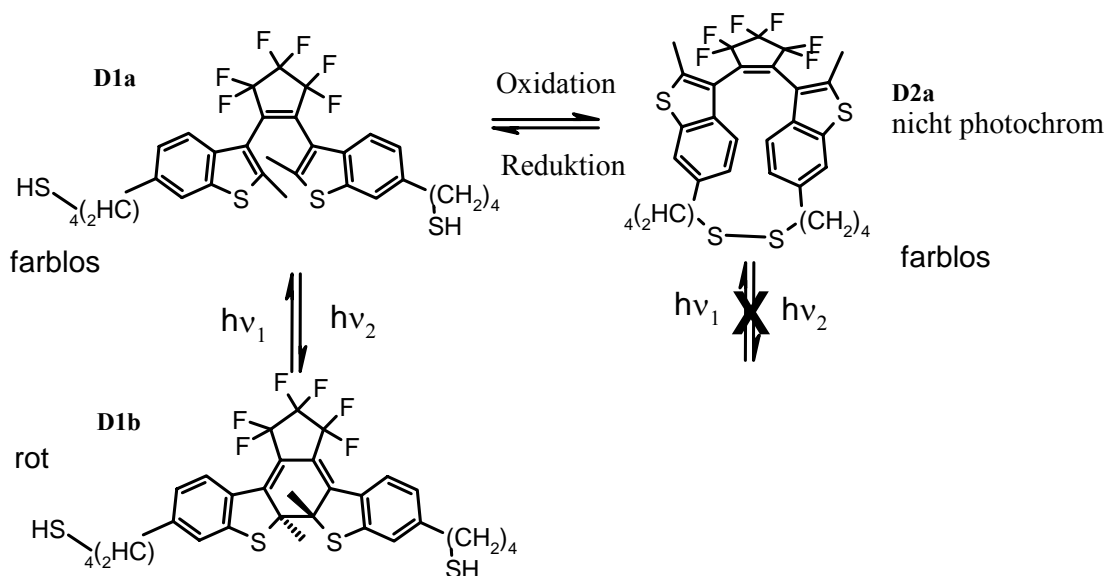


Abbildung 6-2: Photochromes Diarylethen **D1a/D1b** mit redoxaktiver Thioleinheit.

Neben diesen sterisch bedingten Auswirkungen resultiert aus der Umwandlung von Thiol bzw. Thiolat zu Disulfid auch ein elektronischer Effekt, der sich aus den unterschiedlichen Donorstärken des Schwefels ergibt. Wie zu Beginn erwähnt, sollten diese Unterschiede auch Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften des Thio-substituierten BDPs haben.

Deswegen sollen die funktionalisierten BDP-Verbindungen **D3-D5** bezüglich ihrer elektrochemischen und optischen Eigenschaften untersucht werden (Abbildung 6-3). Im Vordergrund soll die elektrochemisch gesteuerte Oxidation von Thiol **D3** bzw. seiner deprotonierten Form **D3-H** zu Disulfid **D4** und deren Einfluss auf die Emissionseigenschaften des BDPs stehen. Es soll geprüft werden, ob **D3/D4** als molekulare Schalter fungieren können. BDP **D5** ist am Schwefel redox-inaktiv und dient als Referenzsubstanz. Das ortho-ständige Disulfid **D6** soll zeigen, welche Auswirkungen die höhere sterische Hinderung auf den Thiol-Disulfid Übergang hat.

Die Emissionseigenschaften der Disulfide **D4**, **D6** sowie einer weiteren dimeren Verbindung **D7** sollen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel vermessen werden. Dadurch sollen Informationen über die interchromophoren Wechselwirkungen im angeregten Zustand erhalten werden.

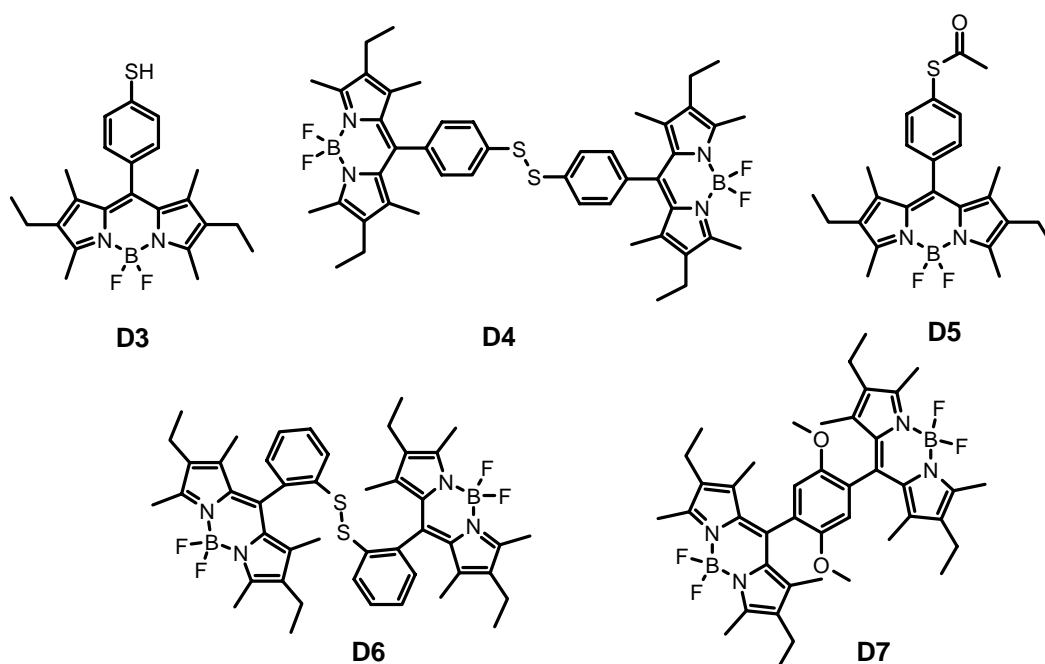


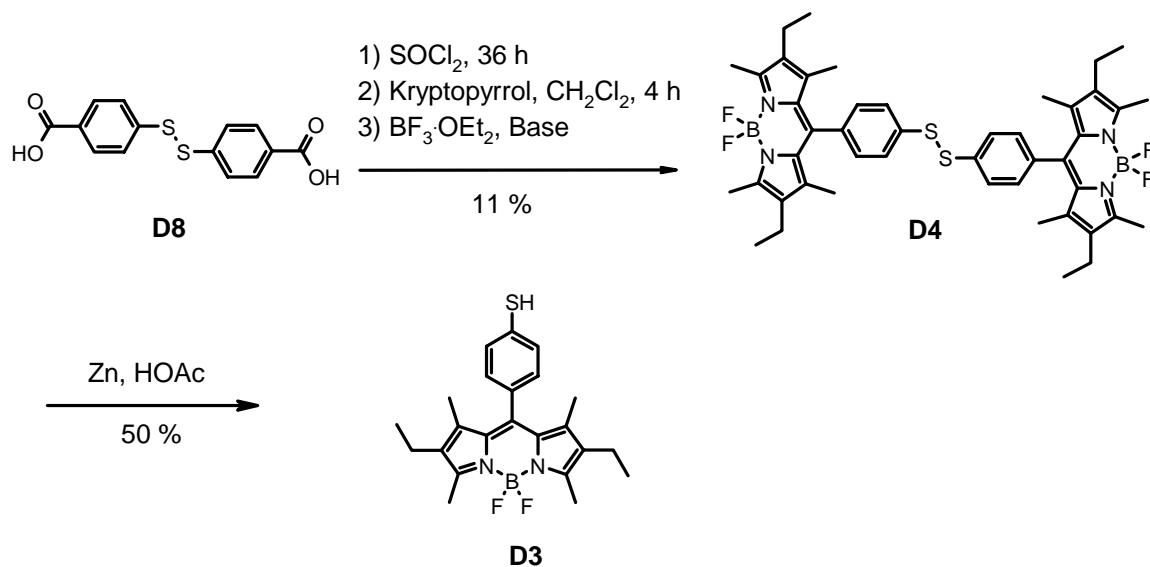
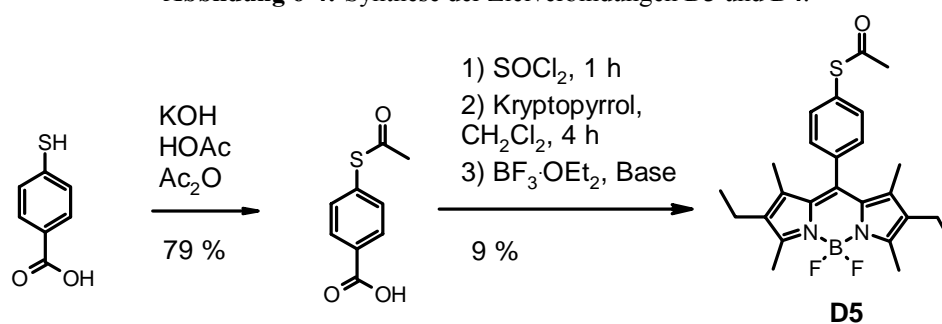
Abbildung 6-3: Zielmoleküle D3-D7.

## 6.2 Synthese

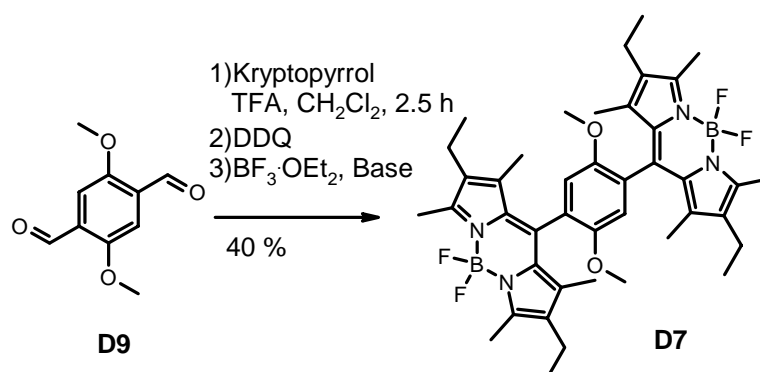
Das BDP-funktionalisierte Disulfid **D4** wird ausgehend von 4,4'-Dithiobisbenzoesäure **D8** über in-situ Darstellung des Säurechlorids nach der gängigen Synthesevorschrift (*Kapitel 2.2*) in 11 % Ausbeute erhalten. Die Synthese von **D6** gelingt analog aus 2,2'-Dithiobisbenzoesäure in ebenfalls 11%-iger Ausbeute. Die Reduktion von **D4** mit Zink/Essigsäure liefert **D3** in 50 % Ausbeute (Abbildung 6-4).<sup>190</sup> Mehrere Versuche, das zu **D6** korrespondierende Monomer zu erhalten, schlugen fehl. Ergebnisse aus der Cyclovoltammetrie (*Kapitel 6.4.1*) lassen vermuten, dass die Nähe des nukleophilen Thiols zum BDP-Gerüst zur Instabilität der Verbindung führt. Referenzchromophor **D5** gewinnt man durch Acetylierung von 4-Mercaptobenzoesäure<sup>191</sup> und Umsetzung des entstandenen Thioesters zum Bor-Dipyrromethen (Abbildung 6-5).

<sup>190</sup> P. Nagy, A. Csampai, D. Szabo, J. Varga, V. Harmat, F. Ruff, A. Kucsman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 3, 339-349.

<sup>191</sup> P.R. Menard, J.T. Suh, H. Jones, B. Loev, E.S. Neiss, J. Wilde, A. Schwab, W.S. Mann, *J. Med. Chem.* **1985**, 28, 328-332.

Abbildung 6-4: Synthese der Zielverbindungen **D3** und **D4**.Abbildung 6-5: Synthese der BDP-Verbindung **D5**.

BDP-Dimer **D7** kann durch Umsetzung von Kryptopyrrol mit 2,5-Dimethoxybenzol-1,4-dicarbaldehyd **D9** in 40 % Ausbeute erhalten werden (Abbildung 6-6).

Abbildung 6-6: Synthese von **D7**.

## 6.3 Optische Spektroskopie

### 6.3.1 Absorptions- und Emissionseigenschaften

Die Absorptionsspektren der Verbindungen **D3-D7** sind typisch für den BDP-Chromophor (Abbildung 6-7, **D4**). Die Maxima liegen in Acetonitril bei  $\approx 520$  nm ( $S_{0 \rightarrow S_1}$ ) und  $\approx 370$  nm ( $S_{0 \rightarrow 2}$ ). Für **D3** und **D5** betragen die Absorptionskoeffizienten der langwelligeren Absorption  $\approx 60000$   $M^{-1}cm^{-1}$  für die Dimere **D4** und **D7** nehmen sie einen doppelt so hohen Wert von  $\approx 119000$   $M^{-1}cm^{-1}$  an (Tabelle 6-1). **D6** weist einen etwas niedrigeren Absorptionskoeffizienten auf ( $102000$   $M^{-1}cm^{-1}$ ). Sämtliche Verbindungen zeigen keine nennenswerte Lösungsmittelabhängigkeit. (Tabelle 6-2, S. 117)

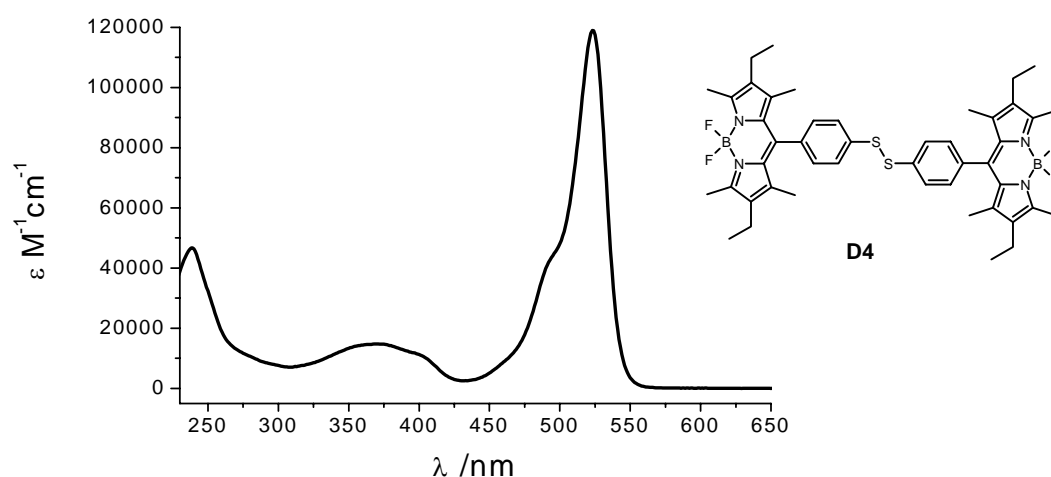


Abbildung 6-7: Absorptionsspektrum von **D4** in Acetonitril.

Alle Chromophore emittieren aus dem LE-Zustand des Bor-Dipyrromethens (Abbildung 6-8, **D4**). Ein Vergleich der Fluoreszenzquantenausbeuten von **D3-D7** in Acetonitril lässt eine deutliche Substituentenabhängigkeit erkennen (Tabelle 6-1). Für die acetylierte Verbindung **D5** nimmt die Quantenausbeute mit 0.72 den höchsten Wert an. Thiol **D3** emittiert mit etwas geringerer Intensität ( $\Phi_f = 0.64$ ). Dies kann mit der höheren Donorstärke des Schwefels in **D3** begründet werden. Dimer **D4** besitzt eine Quantenausbeute von  $\Phi_f = 0.52$ , während **D6**, dessen BDP-Einheiten räumlich näher zueinander angeordnet sind, nur schwach emittiert ( $\Phi_f = 0.07$ ). Die unterschiedliche Brückenstruktur von **D7** führt zu einer nochmals geringeren Quantenausbeute ( $\Phi_f = 0.02$ ). Duale Fluoreszenz kann bei keiner der Verbindungen beobachtet werden, daher kann die Bildung eines emittierenden ladungstrennten Zustands ausgeschlossen werden.

Die Abklingzeiten liegen in Acetonitril für **D3** und **D5** bei 4.72 ns und 4.68 ns, für Dimer **D4** bei 3.44 ns. Die orthoständigen Dimere **D6** und **D7** zeigen in Acetonitril kein mono-exponentielles Abklingverhalten.

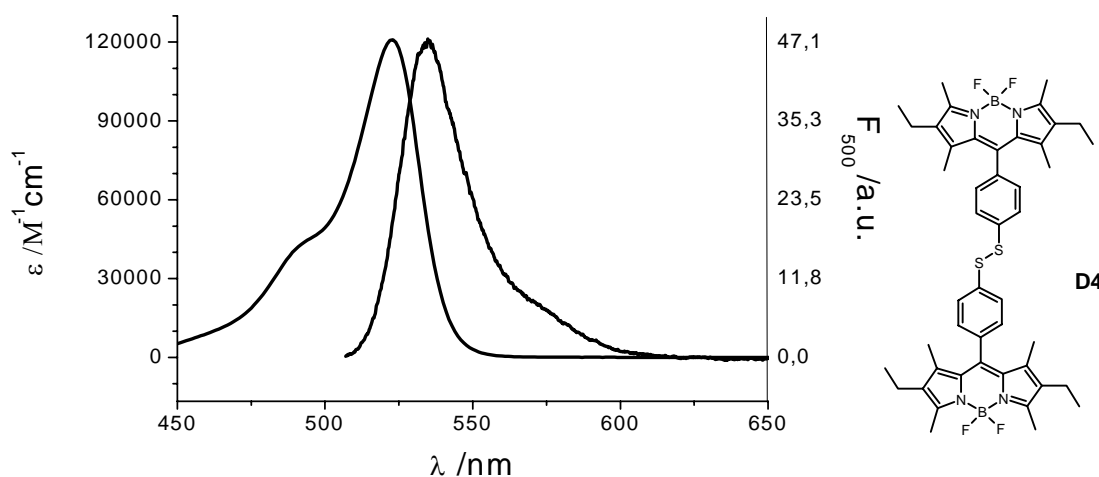


Abbildung 6-8: Langwellige Absorption und Emission von **D4** in Acetonitril.

Tabelle 6-1: Spektroskopische Daten von **D3-D7** in Acetonitril.

	$\lambda$ [nm] ( $\log(\epsilon)$ )	$\lambda_{em}$ [nm]	$\Phi_f$	$\tau_f$ [ns]	$k_f$ [ $10^8 s^{-1}$ ]	$k_{nr}$ [ $10^8 s^{-1}$ ]
<b>D3</b>	522(4.77), 492 (4.34), 369 (3.84), 236 (4.40)	533	0.64	4.72	1.36	0.76
<b>D4</b>	523 (5.08), 494 (sh)(4.64), 370 (4.18), 239 (4.67)	534	0.52	3.44	1.42	1.48
<b>D5</b>	523 (4.78), 495 (sh) (4.34), 377 (3.83), 238 (4.38)	534	0.72	4.68	1.54	0.60
<b>D6</b>	<sup>a</sup> 535 (5.01), 506 (sh) (4.54), 377 (4.06), 240 (4.65)	544	0.07	<sup>b</sup>	-	-
<b>D7</b>	<sup>a</sup> 529 (5.08), 505 (sh) (4.74), 380 (4.20),	544	0.02	<sup>b</sup>	-	-

<sup>a</sup> UV/Vis-Spektrum zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten in Chloroform vermessen, aufgrund der geringen Löslichkeit in Acetonitril. <sup>b</sup> Abklingzeiten nicht monoexponentiell, s. Text.

Um die Ursache für das abweichende Verhalten von **D6** und **D7** zu verstehen, wurden Quantenausbeuten und Abklingkurven der Dimere **D4**, **D6** und **D7**, sowie von **D5** und **B10** als Referenz in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht (Tabelle 6-2). Die Emissionseigenschaften von **D5** und **B10** sind weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel. Auch **D4** weist nur geringe Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität auf, was ein Hinweis dafür ist, dass die Phenyl-Disulfid-Phenyl Brücke zu groß für effiziente, interchromophore Wechselwirkungen ist. Entsprechende Beobachtungen wurden von Wang *et al.* an ähnlichen Systemen mit Naphtalimidyl-Chromophoren beschrieben.<sup>192</sup> Eine deutliche Solvensabhängigkeit der Emissionseigenschaften kann dagegen bei **D6** beobachtet werden. So

steigt die Quantenausbeute von 0.07 in Acetonitril auf 0.78 im unpolaren Hexan. (Tabelle 6-2). Auch **D7** ist in apolaren Lösungsmittel ein wesentlich stärkerer Fluorophor ( $\Phi_f = 1.03$  in Diethylether<sup>193</sup>), als in polaren. Auffällig ist die bisher für BDPs nicht beobachtete lange Abklingzeit von 9.97 ns. Außerdem sind die Abklingzeiten von **D7** in apolaren Solventien mono-exponentiell.

**Tabelle 6-2:** Emissionsmaxima und Quantenausbeuten von **D4**, **D5**, **D6** und **B10** in verschiedenen Lösungsmitteln.<sup>194</sup>

		$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Phi_f$	$\tau_f$ [ns]	$k_f$ [ $10^8 \text{ s}^{-1}$ ]	$k_{nr}$ [ $10^8 \text{ s}^{-1}$ ]
<b>D4</b>	Hexan	527	539	0.67	3.78	1.77	0.87
	THF	527	539	0.72	4.17	1.73	0.67
	Aceton	525	537	0.63	4.02	1.57	0.93
	Acetonitril	524	537	0.52	3.44	1.51	1.40
<b>D5</b>	Hexan	526	538	0.73	4.02	1.82	0.67
	THF	526	539	0.72	4.11	1.75	0.68
	Aceton	524	537	0.69	4.23	1.63	0.73
	Acetonitril	523	537	0.72	4.68	1.54	0.60
<b>D6</b>	Hexan	532	545	0.78	<sup>a</sup>	-	-
	THF	533	547	0.76	<sup>a</sup>	-	-
	Aceton	531	545	0.24	<sup>a</sup>	-	-
	Acetonitril	530	544	0.07	<sup>a</sup>	-	-
<b>D7</b>	OEt <sub>2</sub>	525	544	1.03 <sup>b</sup>	9.97	1.03	<sup>b</sup>
	THF	525	546	0.93	8.03	1.16	0.09
	Aceton	524	544	0.35	4.48	0.78	1.45
	Acetonitril	523	543	0.02	<sup>a</sup>	-	-
<b>B10</b>	Hexan	524	535	0.87	5.25	1.66	0.25
	Acetonitril	524	537	0.82	4.77	1.72	0.38

<sup>a</sup> s. Text und Tabelle 6-3. <sup>b</sup> s.<sup>193</sup>

Als Grund für das Emissionsverhalten von **D6** und **D7** in polaren Lösungsmitteln sind Chromophor-Interaktionen wahrscheinlich.<sup>195</sup> Analysiert man die nicht mono-exponentielle Abklingkurven von **D6** und **D7** in Acetonitril, erhält man nur brauchbare Ergebnisse, wenn drei Exponentialfunktionen, gleichbedeutend mit drei emittierenden Komponenten, miteinbezogen werden. Berücksichtigt man, dass in den statischen Messungen nur das typische BDP-Emissionsspektrum beobachtet werden kann, so müssten diese drei Spezii emittierenden (monomeren) BDPs zugeordnet werden, was für ein bichromophores System unwahrscheinlich ist.

<sup>192</sup> Y. Wang, C.-P. Chang, Y. Wu, H. Tian, *Dyes and Pigments* **2001**, *51*, 127-136.

<sup>193</sup> Quantenausbeuten über 1 werden bei stark emittierenden Fluorophoren manchmal gemessen, unter Umständen sind die Literaturwerte von Fluorescein und Rhodamin zu hoch.

<sup>194</sup> Werte übernommen von H. Röhr, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, in Vorbereitung.

<sup>195</sup> H. Falk, G. Schoppel, *Monatsh. Chem.* **1990**, 67-76.

Eine andere Möglichkeit zur Auswertung kann unter der Annahme erfolgen, dass die Verbindungen in einer quasi-kontinuierlichen Verteilung von Halbwertszeiten emittieren. Dies ist gleichbedeutend mit vielen verschiedenen fluoreszierenden Komponenten mit ähnlicher Halbwertszeit. Eine solche Annahme ist gerechtfertigt, wenn man davon ausgeht, dass die mikroskopische Umgebung des Fluorophors heterogen ist. Bei flexibel gebundenen bichromophoren Systemen wie **D6** kann ein solches Phänomen auftreten, wenn die Orientierung der Untereinheiten zueinander bereits im Grundzustand um eine bevorzugte Konformation variiert.<sup>196</sup> Führt man eine als LDA (lifetime distribution analysis) bezeichnete Methode anhand der zeitaufgelösten Emissionsdaten von **D6** durch,<sup>197</sup> findet man in mittleren und apolaren Solventien eine breite, monomodale Verteilung mit Halbwertszeiten zwischen 5-6 ns. In Lösungsmitteln, die polarer als Aceton sind, beobachtet man eine bimodale Verteilung mit einer zusätzlichen mittleren Halbwertszeit von 0.5 ns (Tabelle 6-3). Der Anteil der beiden Verteilungen zueinander ändert sich mit der Polarität des Lösungsmittels. In DMSO dominieren die schnellen Abklingzeiten, während in Aceton die langen Abklingzeiten den Hauptanteil stellen (Abbildung 6-9).

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass **D6** bereits im Grundzustand Anordnungen um zwei bevorzugte Konformationen annimmt. Die erste Konformation, die zu der kurzen mittleren Abklingzeit von  $\langle \tau_1 \rangle$  führt ist in polaren Lösungsmitteln dominierend, die zweite mit der mittleren Halbwertszeit von  $\langle \tau_2 \rangle$  in apolaren Solventien. Dementsprechend zeigen Geometrieoptimierungen von **D6** auf AM1-Niveau, durchgeführt von *K. Rurack*, eine Konvergenz zu zwei verschiedenen Konformationen. Eine U-förmige mit hohem Dipolmoment, in der die beiden Chromophore räumlich nahe sind und eine Z-förmige, mit niedrigerem Dipolmoment, in der die BDP-Einheiten weiter entfernt voneinander sind (schematisch in Abbildung 6-10). Es ist schlüssig, dass die Konformationen mit hohem Dipolmoment (U-Form) in polaren Lösungsmitteln bevorzugt werden. Durch die räumliche Nähe der Chromophore bereits im Grundzustand kann es nach Anregung zu effizienten interchromophoren Wechselwirkungen kommen, gleichbedeutend mit einem Rückgang der Quantenausbeuten.<sup>198</sup> In apolaren Lösungsmitteln sind Anordnungen um die Konformation mit geringerem Dipolmoment dominierend. Wegen der größeren Entfernung der

<sup>196</sup> A. Siemiarz, W.R. Ware, *J. Phys. Chem.* **1987**, 3677-3682.

<sup>197</sup> Analyse wurde von *K. Rurack* und *H. Röhr* durchgeführt.

<sup>198</sup> H- oder J-Aggregation kann als Quenchmechanismus ausgeschlossen werden, weil sich das UV/Vis-Spektrum mit der Lösungsmittelpolarität nicht ändert. Das Fehlen von Anklingszeiten schließt weiter Excimer- oder Ladungstransfermodelle aus. Unter Umständen ist ein effizienter Energietransfer Ursache für das Quenchen.

Chromophore zueinander, sind die Interaktionen zwischen den BDPs geringer und die Quantenausbeuten höher.

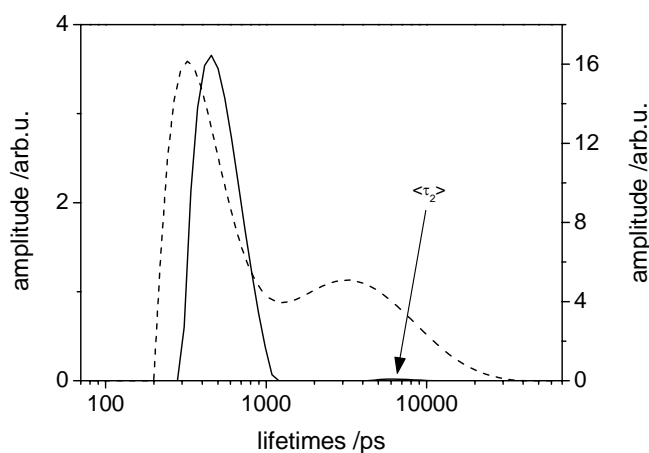


Abbildung 6-9: Bimodale Verteilung der Lebenszeiten in DMSO (Linie) und Aceton (Striche).



Abbildung 6-10: Schematische Darstellung der beiden Vorzugskonformationen von **D6**.

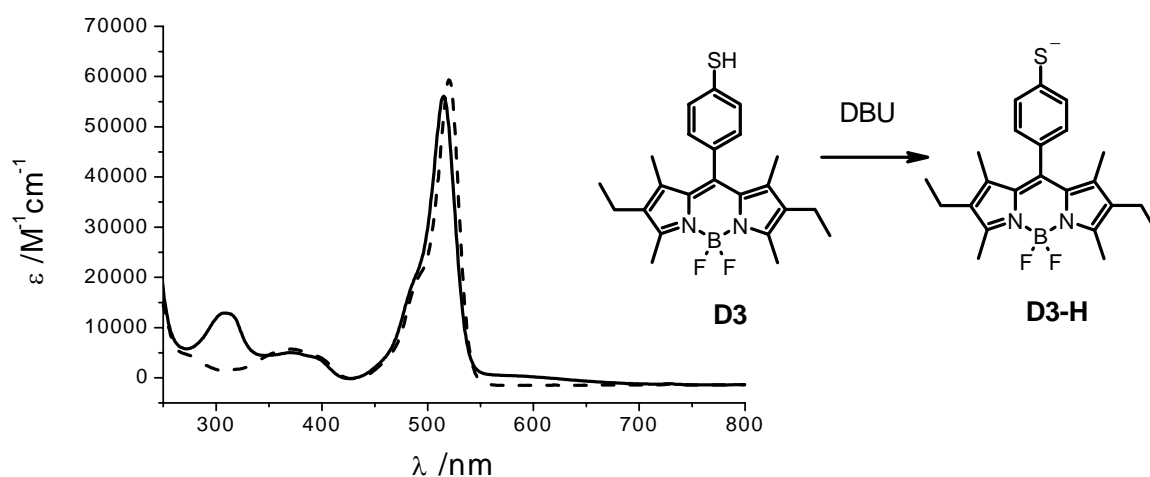
Tabelle 6-3: Modale Verteilung der Halbwertszeiten von **D6** in verschiedenen Solvens.

Solvens	$\langle \tau_1 \rangle$ [ns]	$\langle \tau_2 \rangle$ [ns]	$\Phi_1^{\text{rel}}$
<b>D6</b> DMSO	0.41±0.16	5.23±1.00	0.64
Acetonitril	0.92±0.21	6.81±0.64	0.68
Aceton	0.33±0.09	3.29±2.35	0.06
THF	-	5.44±1.52	-
Hexan	-	5.99±1.37	-

Im Fall von **D7** führt die LDA-Analyse für die Daten in Acetonitril nicht zu einer bimodalen Verteilung, sondern weiter zu drei diskreten Lebenszeiten mit geringer Verteilungsbreite. Es ist daher davon auszugehen, dass tatsächlich drei verschiedene emittierende Spezies vorliegen. Es ist im Moment noch nicht klar, worauf dies zurückzuführen ist.

### 6.3.2 Deprotonierung von **D3** mit DBU

Die Deprotonierung der Thiolgruppe an **D3** ist verbunden mit einer starken Erhöhung der Donorstärke. Ein Einfluss auf die optischen Eigenschaften analog zu anderen Donor-substituierten BDPs ist zu erwarten.<sup>199</sup> In Abbildung 6-11 ist die Änderung des UV/Vis-Spektrums nach Zugabe von DBU zu **D3** in Acetonitril gezeigt.<sup>200</sup> Das BDP-Absorptionsmaximum erfährt nur einen geringen hypsochromen Shift nach 515 nm. Zusätzlich entstehen neue Banden bei 576 nm und 309 nm. Im Fall von **D4** und **D5** hat die Gegenwart von DBU keine Auswirkungen auf das Absorptionsspektrum, was Deprotonierung als Grund für die Änderungen wahrscheinlich macht. Die Reversibilität der Protonenabstraktion kann durch Rückbildung des ursprünglichen Spektrums mit TFA belegt werden.



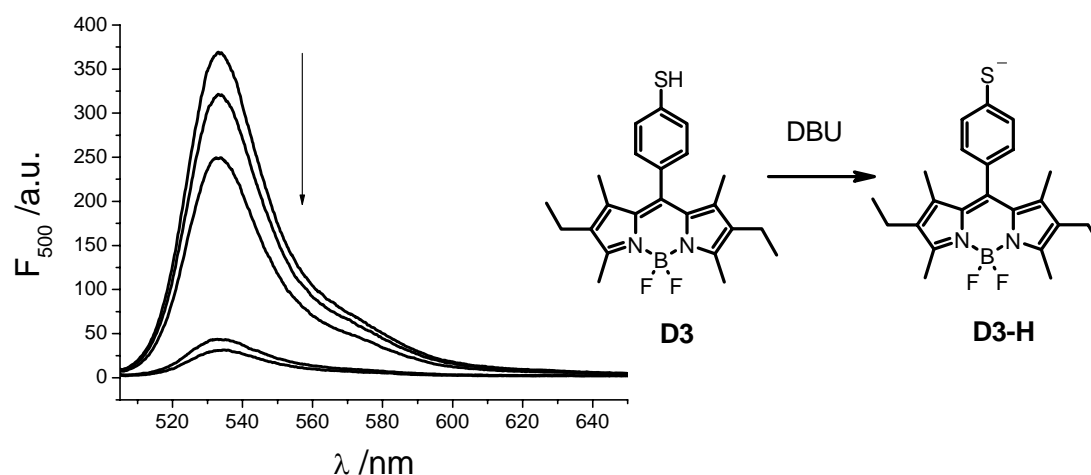
**Abbildung 6-11:** Absorptionsspektrum von **D3** (Striche) und **D3-H** (Linie) in Acetonitril unter Argon-Atmosphäre.

Im Fluoreszenzspektrum ist der Übergang von **D3** nach **D3-H** an einem Rückgang der Emission erkennbar (Abbildung 6-12). **D3-H** ist fast nicht-fluoreszent, und die Abklingzeit liegt unter der Messgrenze von 3 ps (Tabelle 6-4). Die relativ hohe Restfluoreszenz in Abbildung 6-12 stammt nicht von **D3-H**, sondern dürfte von restlichem, nicht deprotoniertem **D3** oder von einem Oxidationsprodukt des reaktiven **D3-H** resultieren. Durch Neutralisation mit TFA kann die Emission wieder angeschaltet werden. Basenzugabe zu den Protonen-inaktiven **D4** oder **D5** hat keinen Einfluss auf die Emissionseigenschaften. Dynamisches Quenchen - also thermische, unspezifische Stoß-Deaktivierung zwischen angeregtem

<sup>199</sup> T. Werner, C. Huber, S. Heintl, M. Kollmannsberger, J. Daub, O.S. Wolfbeis, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 359, 150-154.

<sup>200</sup> Wegen der Oxidationsempfindlichkeit von Thiolationen wurden sämtliche Messungen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

Fluorophor und anderen Molekülen - als Ursache für den Emissionsrückgang kann daher ausgeschlossen werden. Die effiziente strahlungslose Deaktivierung ist analog zu anderen BDP-Sonden auf einen Ladungstransfer von Thiolat zu BDP zurückzuführen.<sup>201</sup>



**Abbildung 6-12:** Emissionsrückgang von **D3** ( $c = 1.76 \cdot 10^{-6}$  M) während Zugabe je 40  $\mu\text{L}$  einer  $2.65 \cdot 10^{-4}$  M DBU-Lsg. in Acetonitril. Anregungswellenlänge 500 nm.

**Tabelle 6-4:** Vergleich der Daten aus Absorptions- und Emissionsspektroskopie von **D3** und **D3-H**.

	$\lambda$ [nm] ( $\log(\epsilon)$ )	$\lambda_{em}$ [nm]	$\Phi_f$	$\tau_f$ [ns]	$k_f$ [ $10^8 \text{s}^{-1}$ ]	$k_{nr}$ [ $10^8 \text{s}^{-1}$ ]
<b>D3</b>	520(4.77), 492 (4.34), 369 (3.84),	533	0.64	4.72	1.36	0.76
AN	236 (4.40)					
<b>D3-H</b>	572 (2.69), 515 (4.75), 487 (sh)	-	-	< 0.003	-	-
AN	(4.29), 371 (3.70), 309 (4.11)					

## 6.4 Elektrochemische Untersuchungen

Neben den Redoxprozessen am Bor-Dipyrromethen ist bei **D3** eine oxidativ initiierte Disulfidbildung, bzw. bei **D4** und **D6** eine reaktiv ausgelöste Disulfidspaltung zu erwarten.<sup>202</sup> Mittels Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie sollen diese Prozesse eindeutig zugeordnet werden. Als weiteres Hilfsmittel steht die Simulation von CV-Spektren durch Computer gestützte Methoden zur Verfügung.<sup>203</sup>

Eine weitere Frage ist, ob eine elektronische Kopplung zwischen den Chromophoren in den dimeren Verbindungen **D4**, **D6** und **D7** festgestellt werden und mittels Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie untersucht werden kann.

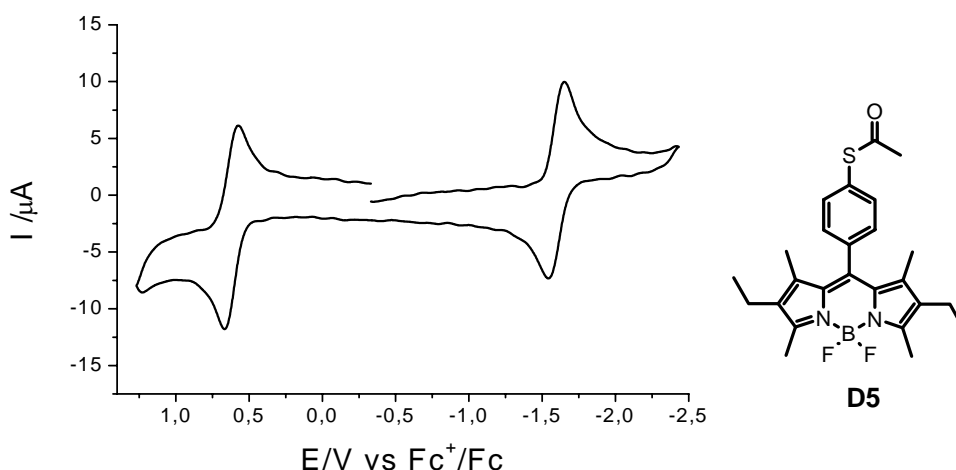
<sup>201</sup> s. Lit. 179-181.

<sup>202</sup> J. Simonet in *Supplement S: The chemistry of sulphur-containing functional groups*, (S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg.), John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England, **1993**, 438-493.

<sup>203</sup> M. Rudolph, S.W. Feldberg, *Digisim3.03 a*, Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, IN, USA, **1994-2000**.

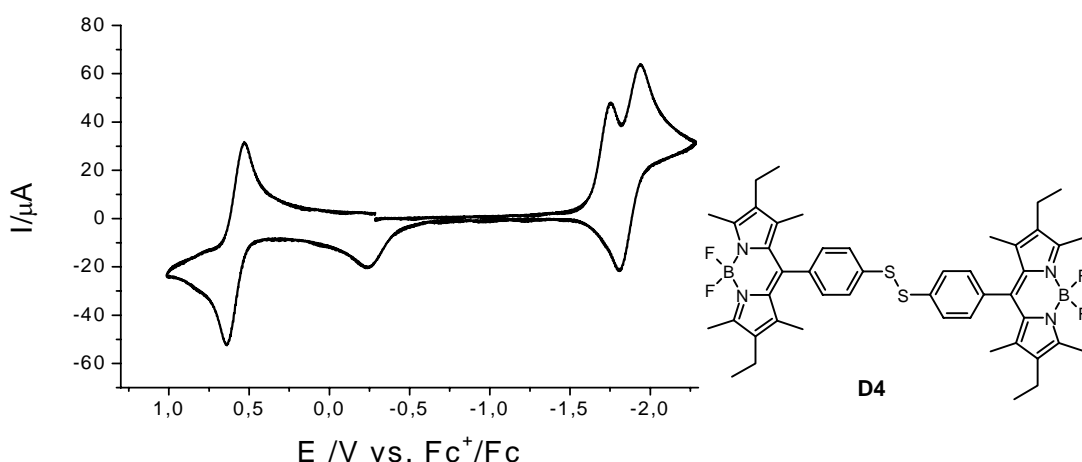
### 6.4.1 Cyclovoltammetrie

Die Referenzverbindung **D5** wird in Acetonitril bei typischen Halbstufenpotentialen von -1600 mV und 620 mV reversibel reduziert bzw. quasi-reversibel oxidiert. (Abbildung 6-13) Das Thioacetat geht erwartungsgemäß keinen Redoxprozess ein.



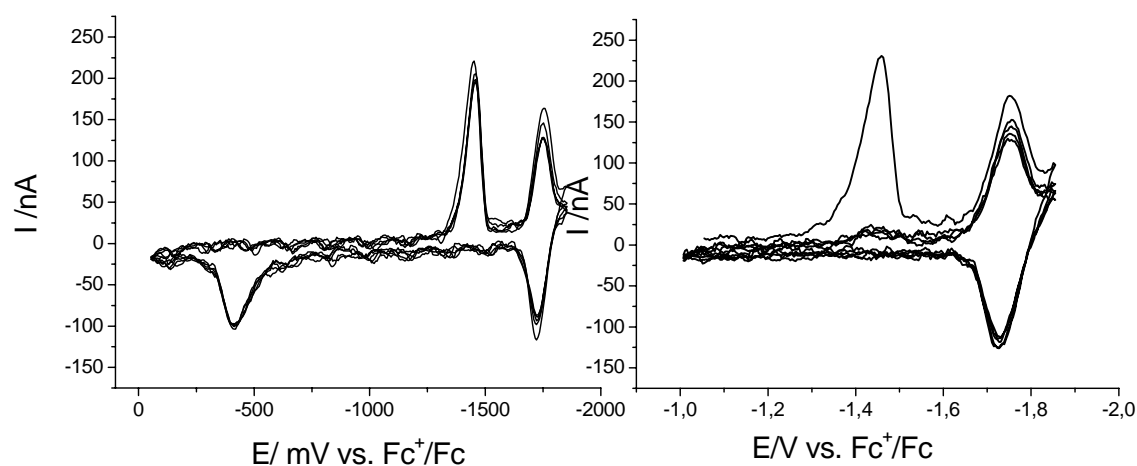
**Abbildung 6-13:** Cyclovoltammogramm von **D5** ( $c = 1.0 \cdot 10^{-3}$  M) in Acetonitril/0.2 M TBAH,  $v = 250$  mV/s.

Im Cyclovoltammogramm von **D4** treten neben Reduktion und Oxidation des BDPs zwei weitere elektrochemisch irreversible Prozesse auf (Abbildung 6-14). Das Halbstufenpotential der quasi-reversiblen BDP-Reduktion liegt in Acetonitril bei -1735 mV (-1875 mV in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), das der BDP-Oxidation bei 645 mV (590 mV). Der Peak bei -1545 mV (-1750 mV) kann der Reduktion des Schwefels mit anschließender Disulfidspaltung zum Thiolation **D3-H** zugeordnet werden. Die Rückoxidation, begleitet von der Dimerisierung zu **D4** ist kinetisch stark gehemmt und findet bei einem Potential von -265 mV (-225 mV) statt.



**Abbildung 6-14:** Cyclovoltammogramm von **D4** ( $c = 0.5 \cdot 10^{-4}$  M) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /0.2 M TBAH,  $v = 250$  mV/s.

Multisweep-Experimente unter Dünnschichtbedingungen bestätigen, dass die beiden Redoxprozesse bei  $-1545$  mV und  $-265$  mV zusammen gehören und reversibel sind, was im Einklang mit der postulierten Disulfidspaltung/-bildung ist. Nur wenn die Rückoxidation des Thiolats in die Messung miteinbezogen wird (Abbildung 6-15, links), tritt die Reduktion des Disulfids über alle Zyklen ein. Ansonsten erfolgt sie nur im ersten Zyklus (Abbildung 6-15, rechts). Auffallend ist, dass die Potentiale der Disulfidspaltung bzw. Disulfidbildung in der Dünnschicht mit  $-1450$  mV und  $-410$  mV in Acetonitril im Vergleich zum Cyclovoltammogramm verschoben sind. Den Messungen kann außerdem entnommen werden, dass die BDP-Reduktion nicht reversibel ist. Dies liegt an dem starken Donor-Charakter des Thiolations, welcher auch für die im Vergleich zu **D5** um ca.  $130$  mV negativere BDP-Reduktion verantwortlich sein dürfte.



**Abbildung 6-15** Multi-Sweep Dünnschichtexperimente von **D4** in Acetonitril/0.2 M TBAH,  $v = 10$  mV/s, unterschiedliche Potentialbereiche rechts und links.

BDP-Dimer **D6** mit ortho-ständiger Disulfidbrücke zeigt ein zu **D4** analoges Cyclovoltammogramm, weswegen auf eine Abbildung verzichtet wird (Tabelle 6-6). Die Disulfidspaltung ist mit  $-1500$  mV in Acetonitril im Vergleich zu **D4** um  $45$  mV erleichtert, was auf die erhöhte sterische Hinderung in **D6** zurückzuführen ist. Die zweite Reduktion ist, bedingt durch die Nähe des entstandenen Thiolations zum zweiten Redoxzentrum mit  $-1885$  mV stark erschwert. Die oxidative Dimerisierung zum Disulfid liegt, wahrscheinlich ebenfalls aus sterischen Gründen, mit  $-235$  mV bei leicht positiverem Potential als für **D4**. Sämtliche Redoxprozesse sind in der Dünnschicht nicht reversibel.

Abbildung 6-16 verdeutlicht den ECE-Mechanismus während der reduktiven Disulfidspaltung von **D4** (analog **D6**). Die Elektronenübertragung auf den Schwefel führt zur Dissoziation der Schwefel-Schwefelbindung unter Bildung von Thiolat **D3-H** und Thioradikal **D3a**. Das

Thioradikal **D3a** wird bei dem vorherrschenden Potential sofort zu **D3-H** weiter reduziert. Insgesamt werden zwei Elektronen während der ersten Reduktion übertragen.

Die Disulfidbildung (Abbildung 6-17) wird durch Oxidation des Thiolats **D3-H** zu **D3a** initiiert. **D4** kann durch Dimerisierung zweier Moleküle **D3a** oder Reaktion von **D3a** mit **D3-H** und anschließender Oxidation gebildet werden.

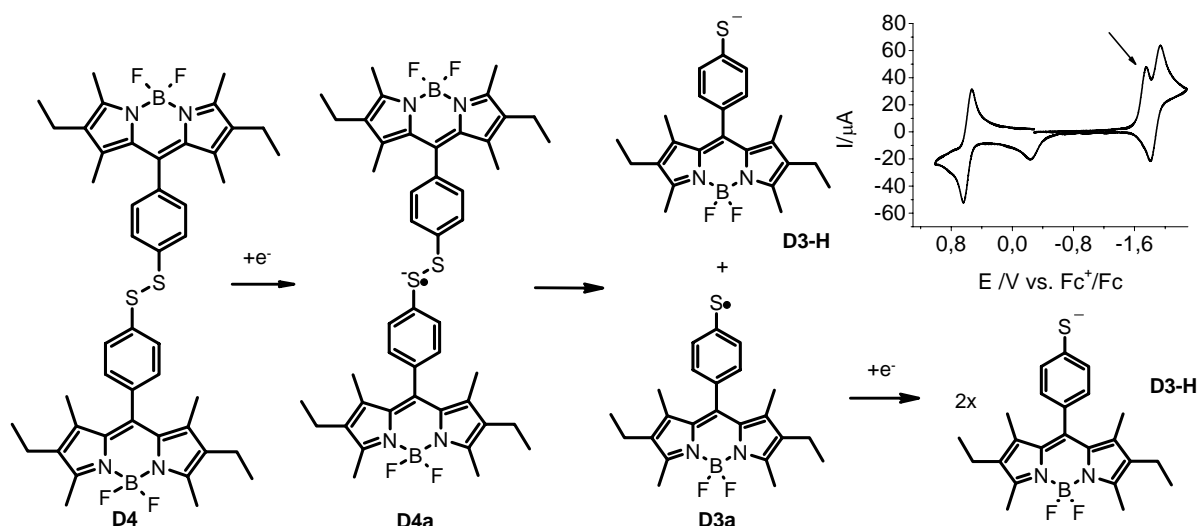


Abbildung 6-16: ECE-Mechanismus der ersten Reduktion von **D4**. Inset: Cyclovoltammogramm.

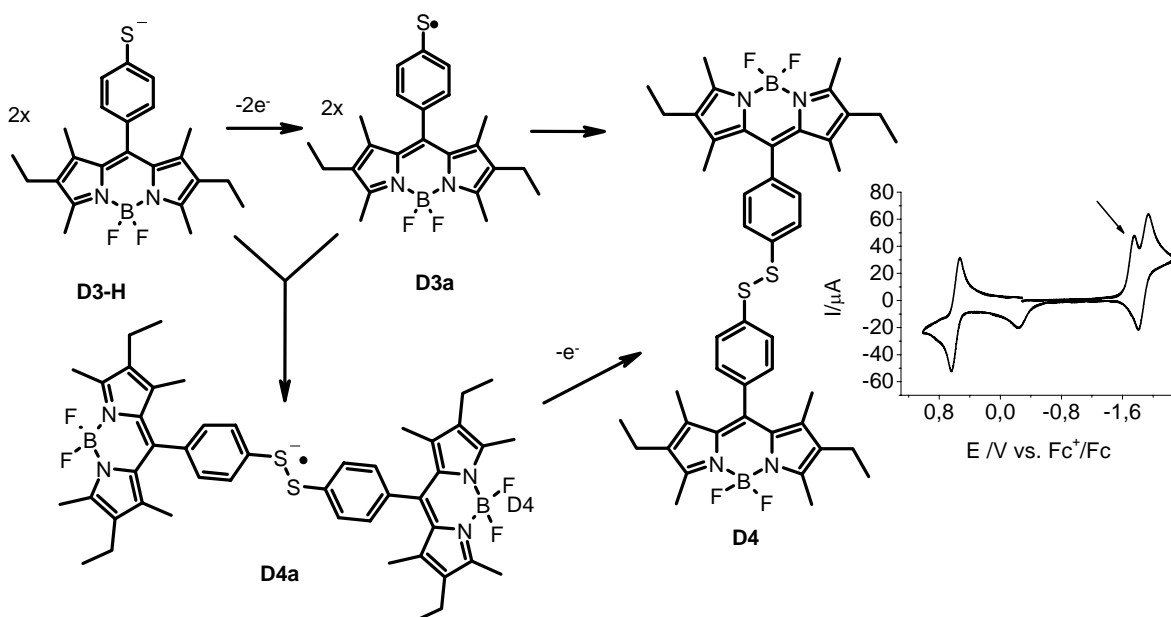


Abbildung 6-17: Oxidation von **D3-H** mit anschließender Dimerisierung zum Disulfid **D4**. Inset: Cyclovoltammogramm.

Um die oben diskutierten Mechanismen während Reduktion und Oxidation zu untermauern, wurde eine qualitative Simulation des Cyclovoltammogramms von **D4** basierend auf den oben genannten Annahmen durchgeführt. Die gute Übereinstimmung des simulierten und des gemessenen CVs ist in Abbildung 6-18 gezeigt. Der verwendete, formale Mechanismus und die errechneten Redoxpotentiale sind in Tabelle 6-5 zusammengefasst.

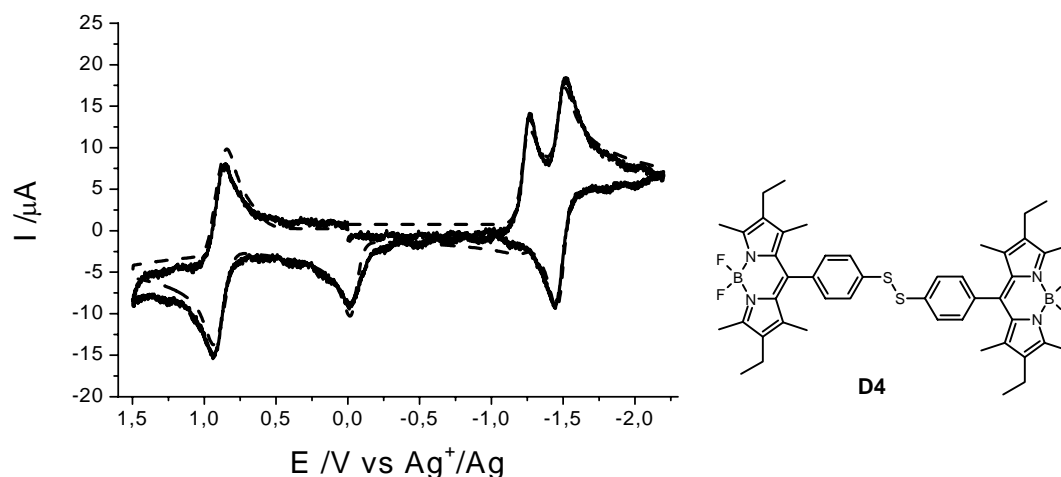


Abbildung 6-18: Simulation (Striche) und gemessenes CV von **D4**.

Tabelle 6-5: Eingabeschema und Ergebnisse aus der Simulation des CVs von **D4**.

	Reaktionsschema <sup>a</sup>	Redoxpotential berechnet <sup>b</sup> [mV]	Redoxpotential gemessen <sup>b,c</sup> [mV]
1	$4 + e^- = 4a$	-1214	
2	$3a + e^- = 3-H$	-37	
3	$3-H + e^- = 3b$	-1480	-1480
4	$4b + e^- = 4$	875	895
5	$4c + e^- = 4b$	910	895
6	$4a = 3a + 3-H$		
7	$3a + 3a = 4$		

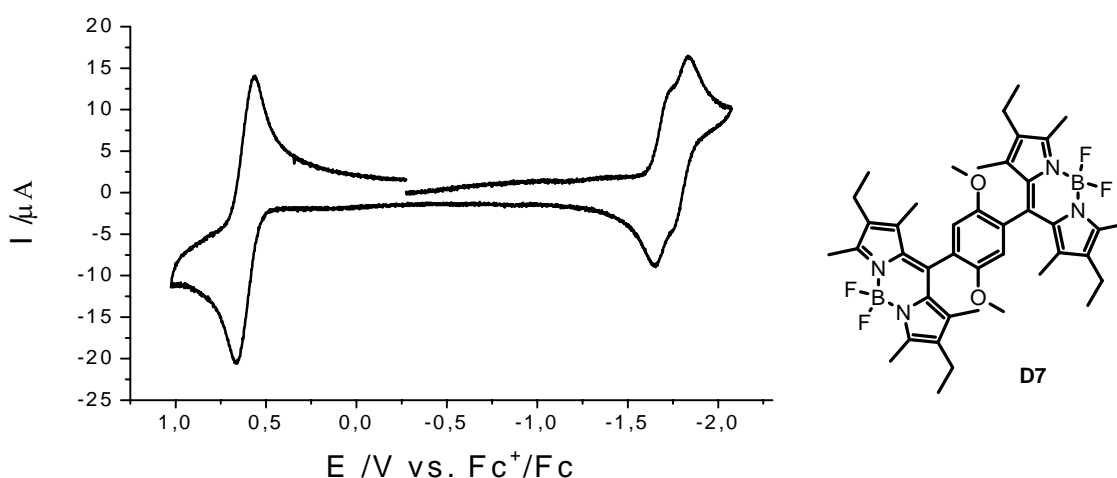
<sup>a</sup>Sämtliche Redoxprozesse sind als Reduktionsprozesse formuliert. <sup>b</sup> vs. Ag/AgCl. <sup>c</sup> nur Halbstufenpotentiale sind angegeben

Wie schon kurz angedeutet, werfen die dimeren Strukturen von **D4**, **D6** und **D7** die Frage auf, ob die beiden Chromophore während des Oxidationsprozesses elektronisch gekoppelt sind, d.h. inwieweit sich die beiden Ladungszentren an den jeweiligen Untereinheiten gegenseitig beeinflussen.

Aus den Cyclovoltammetriemessungen von **D4** und **D6** kann, wie gezeigt, keine Auftrennung der Oxidation erkannt werden. SEC-Messungen, welche Hinweise auf eine Kopplung liefern könnten, sind wegen der zu geringen Stabilität der oxidierten Spezies nicht durchführbar.

Auch im Cyclovoltammogramm von **D7** (Abbildung 6-19) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kann während der Oxidation bei  $E_{1/2} = 610$  mV keine Aufspaltung der Prozesse beobachtet werden. Im reduktiven Bereich tritt dagegen eine deutliche Separierung der Reduktion um ca. 110 mV auf (1660 mV und 1770 mV), was auf eine Kopplung der Chromophore schließen ließe. Multi-

Sweep-Experimente zeigen die fehlende Reversibilität der Redoxprozesse, weswegen eine genauere Untersuchung von **D7** mittels SEC nicht möglich ist.



**Abbildung 6-19:** Cyclovoltammogramm von **D7** ( $c = 0.5 \cdot 10^{-4}$  M) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.2$  M TBAH,  $v = 250$  mV/s.

Tabelle 6-6 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der CV-Messungen von **D4** bis **D7**.

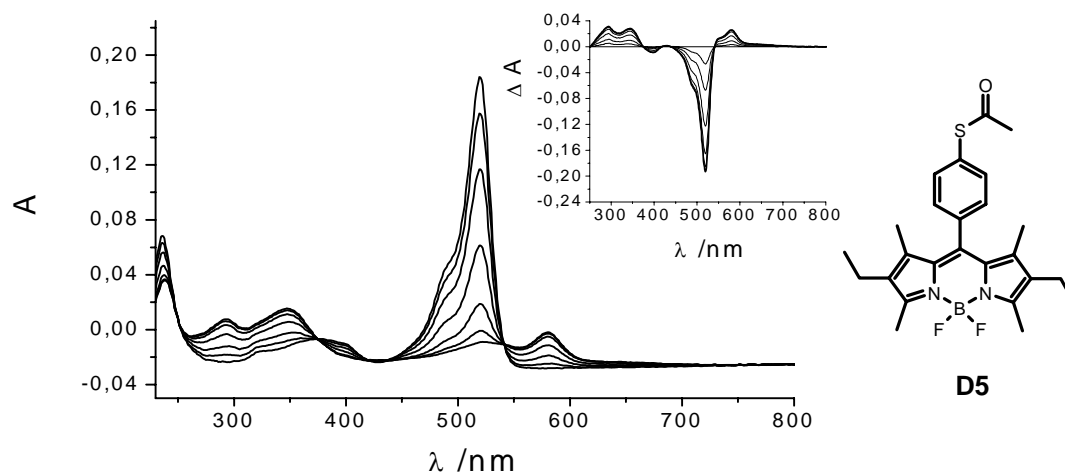
**Tabelle 6-6:** Redoxpotentiale von **D4**, **D5**, **D6** und **D7**.

	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [mV]	$E_{\text{p}}^{\text{red}}$ [mV] <sup>a</sup>	$E_{\text{p}}^{\text{ox}}$ [mV] <sup>a</sup>	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ [mV]
<b>D4 (MC)</b>	-1875	-1750	-225	590
<b>D4 (AN)</b>	-1735	-1545	-265	645
<b>D5 (AN)</b>	-1600	-	-	620
<b>D6 (AN)</b>	-1885	-1500	-235	690
<b>D7 (MC)</b>	-1770 -1660	-	-	610

<sup>a</sup> elektrochemisch irreversibler Prozess, Peakpotential.

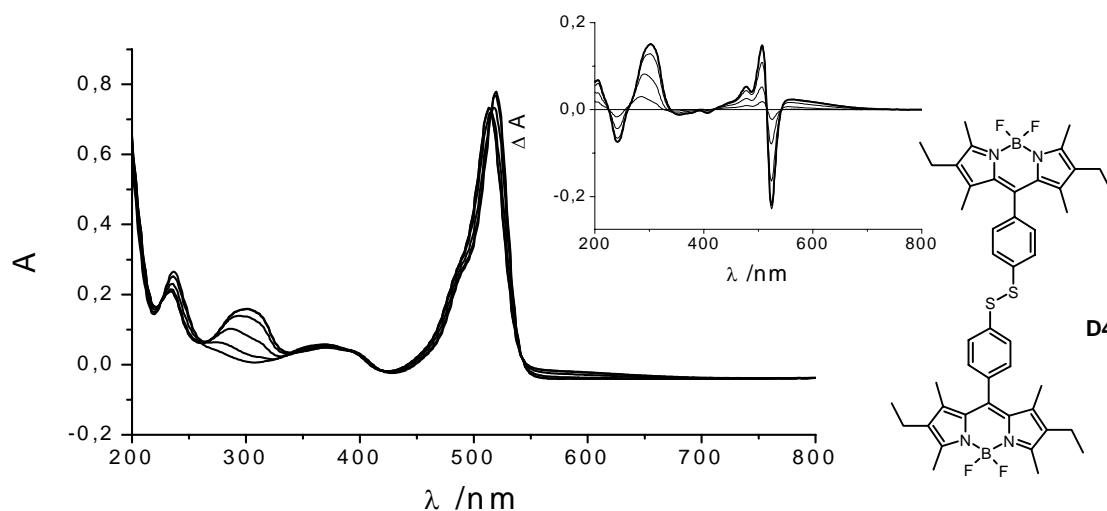
#### 6.4.2 UV/Vis-Spektroelektrochemie

Abbildung 6-20 zeigt die Spektroelektrochemie der Reduktion von **D5**. Die Absorption der Neutralverbindung bei 519 nm geht zurück, und die typische Radikalanionenbande bei 581 nm entsteht. Weiteres Bandenwachstum findet sich bei 348 nm und 293 nm. Die scharfen isosbestischen Punkte sprechen für die Reversibilität des Prozesses. Das Ausgangsspektrum kann nach der Reduktion vollständig wieder erhalten werden.



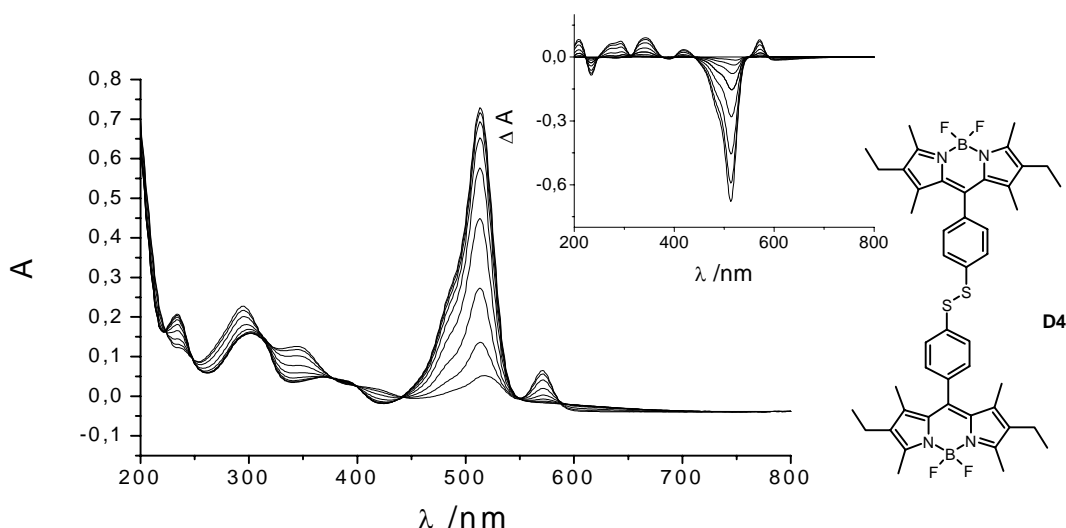
**Abbildung 6-20:** Spektroelektrochemie von **D5** ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  M) in AN/0.2 M TBAH, Reduktionsprozess Inset: Differenzspektrum.

Die Spektroelektrochemie von **D4** bekräftigt die in der Cyclovoltammetrie gezogenen Schlüsse. So ist das resultierende Spektrum der einfach reduzierten Spezies (Abbildung 6-21) identisch mit dem Spektrum von **D3-H** in Abbildung 6-11, im Einklang mit der postulierten Disulfidspaltung.



**Abbildung 6-21:** Spektroelektrochemie von **D4** ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  M) in AN/0.2 M TBAH, 1. Reduktionsprozess Inset: Differenzspektrum.

Die zweite Reduktion (Abbildung 6-22) führt zum Rückgang der BDP-Absorption bei 513 nm und der Entstehung der Radikalbanden bei 571 nm, 419 nm, 343 nm und 293 nm. Die isosbestischen Punkte sind zwar gut ausgebildet, das Ausgangsspektrum wird aber nicht mehr vollständig erhalten.



**Abbildung 6-22:** Spektroelektrochemie von **D4** ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  M) in AN/0.2 M TBAH, 2. Reduktionsprozess. Inset: Differenzspektrum.

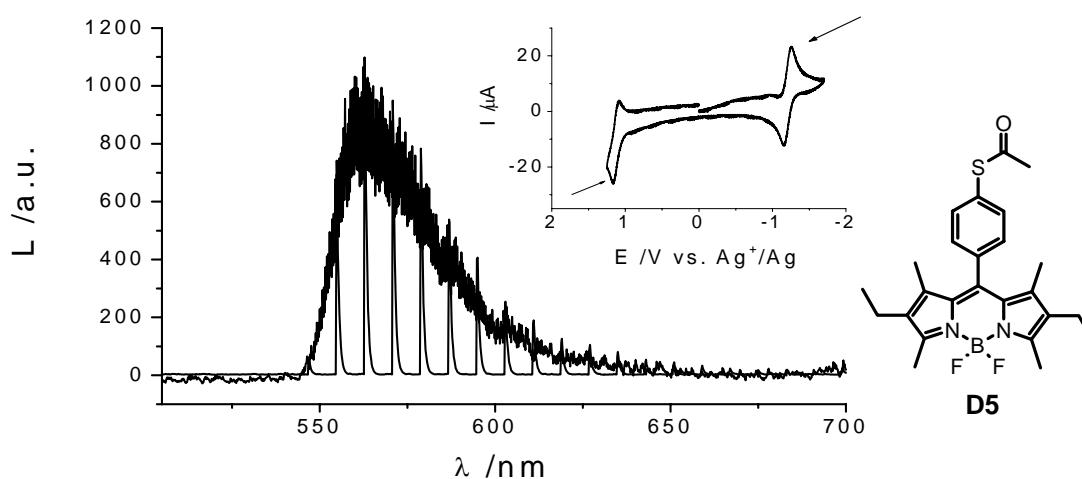
Tabelle 6-7 gibt die Daten aus der Spektroelektrochemie der Verbindungen **D4** und **D5** wieder. Zusammen mit den Ergebnissen aus der Cyclovoltammetrie kann gezeigt werden, dass die Dimerisierung des Thiols **D3** bzw. Thiolats **D3-H** zu Disulfid **D4** und die entsprechende Rückreaktion elektrochemisch gesteuert werden kann. Die Disulfidbildung bzw. -spaltung ist im Gegensatz zu den Prozessen am Bor-Dipyrrromethen vollkommen reversibel. Da **D3-H** nicht fluoreszent ist, **D4** dagegen emittiert, ist **D3-H/D4** in die Reihe der elektrochemisch steuerbaren Fluoreszenzschalter einzuordnen. Aus dem Cyclovoltammogramm von **D4** kann weiter geschlossen werden, dass Oxidation und Reduktion des Thiol/Disulfid-Paares kinetisch stark gehemmt sind und eine Peakseparation von weit über 1 V besitzen. In diesem Bereich ist **D3-H/D4** ein echtes bistabiles System, d.h. beide Formen können in dieser Potentiallage unter gleichen Bedingungen existieren. Welche Form tatsächlich vorliegt, hängt davon ab, ob das Molekül vorher einem Reduktions- oder Oxidationsprozess unterworfen wurde. **D3-H/D4** kann als elektrochemisches Analogon zu bistabilen photochromen Verbindungen gesehen werden, die unter gleichen äußeren Bedingungen in verschiedenen Zuständen vorkommen, je nachdem mit welchen Wellenlängen sie bestrahlt wurden. Ein solches Verhalten wird auch als Memory-Effekt bezeichnet und hat Bedeutung für die Bildung molekularer Speichereinheiten.

**Tabelle 6-7:** Ergebnisse aus der SEC in Acetonitril von **D4** und **D5**.

	1. Reduktion			2. Reduktion		
	Bandenrückgang [nm]	Bandenentstehung [nm]	Isosbestisch [nm]	Bandenrückgang [nm]	Bandenentstehung [nm]	Isosbestisch [nm]
<b>D4</b>	525, 407, 355, 242	576, 513, 477, 305	542, 517, 418, 339, 259, 225	605, 513, 388, 234	571, 419, 343, 293	588, 549, 441, 399, 376, 248
<b>D5</b>	-	-	-	519, 378	581, 347, 293	541, 434, 372

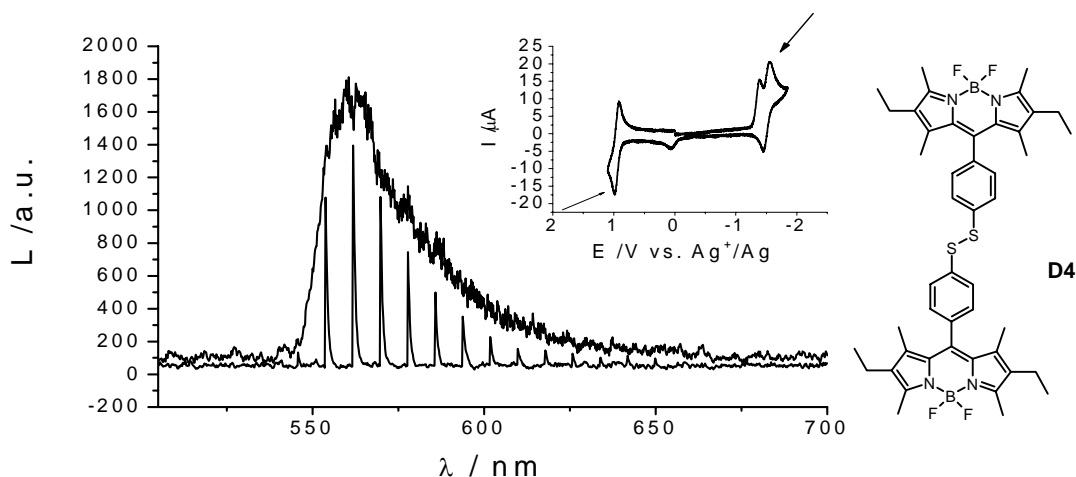
### 6.4.3 Untersuchungen zur Elektrochemilumineszenz

Obwohl die Redoxprozesse am BDP-Chromophor nur quasi-reversibel sind, ist die Stabilität für die Zeitskala von ECL-Messungen ausreichend. Abbildung 6-23 zeigt das ECL-Experiment von **D5** bei Schaltfrequenzen von 1 s (diskrete Linien) und 50 ms (Kurve). Das Maximum bei 562 nm ist im Vergleich zur Fluoreszenz (539 nm) bathochrom verschoben (s. Kapitel 4.4.4.2.)

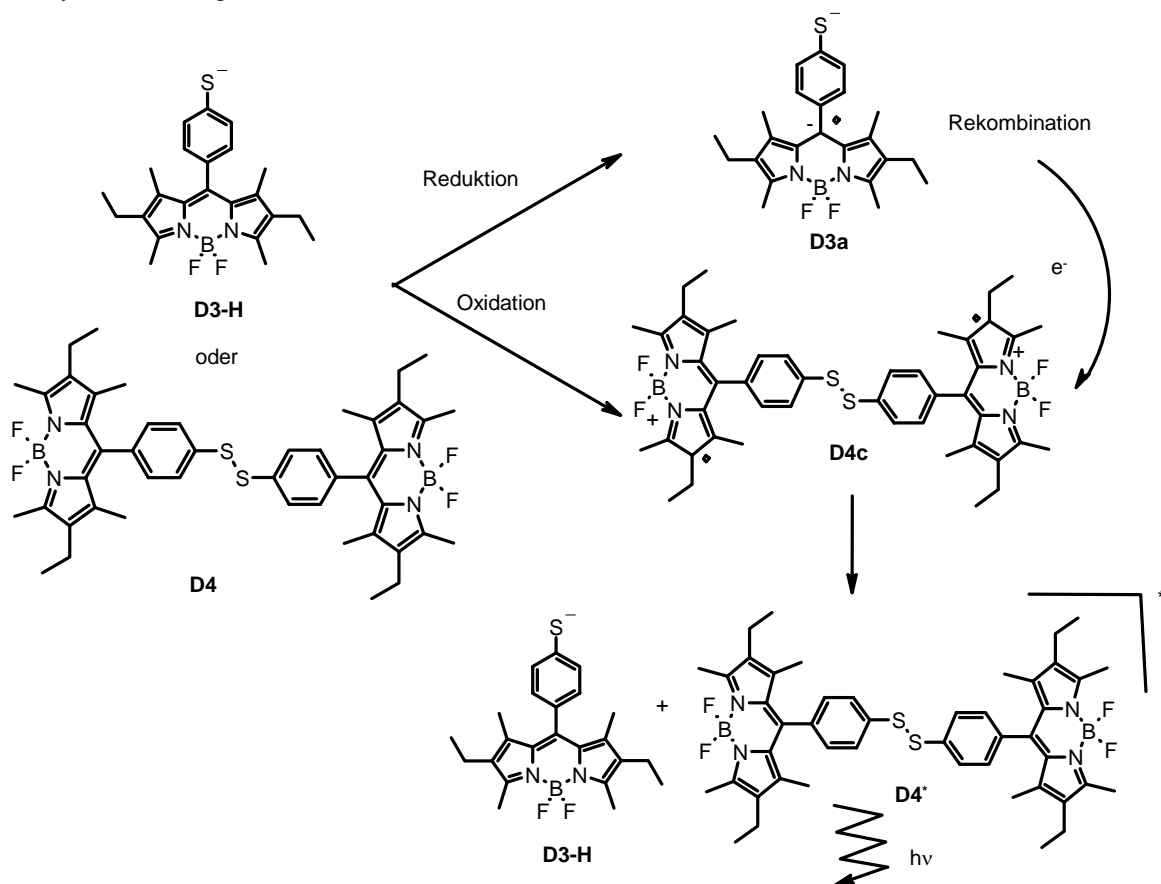


**Abbildung 6-23:** ECL von **D5** ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  M) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.2$  M TBAH bei Schaltfrequenzen von 1 s und 50 ms. Inset: Cyclovoltammogramm von **D5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.2$  M TBAH.

Auch Disulfid **D4** ist ECL-aktiv mit einem Maximum bei 561 nm (Abbildung 6-24), wenn die Potentiallagen von BDP-Reduktion und Oxidation angesteuert werden. Da der Disulfid/Thiol Übergang zwischen den beiden BDP-Redoxpotentialen liegt, kann davon ausgegangen werden, dass der angeregte Zustand aus der Rekombination von Dianion **D3a** und zweifach positiv geladenem BDP-Disulfid **D4c** gebildet wird (Abbildung 6-25). Die Emission muss von angeregtem **D4** stammen, weil **D3-H** nicht fluoreszent ist.



**Abbildung 6-24:** ECL von **D4** ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  M) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.2$  M TBAH bei Schaltfrequenzen von 1s und 20 ms. Inset: Cyclovoltammogramm von **D4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.2$  M TBAH.



**Abbildung 6-25:** Mechanismus des ECL-Experiments von **D4**.

Dimer **D7** ist ebenfalls ECL-aktiv. Wegen der Analogie des Spektrums zu den bereits gezeigten, wird hier auf eine Abbildung verzichtet. **D6** weist keine ECL-Aktivität auf. Anscheinend sind die Prozesse selbst für die kurze Zeitperiode der ECL nicht stabil genug. Analog zu dem BDP-Dihydroazulen-Konjugat in *Kapitel 4.4.4.2* werden die thermodynamischen Daten des ECL-Experiments von **D4**, **D5** und **D7** nach Gleichung 4-1 errechnet.

$$(4-1) -\Delta H = -\Delta G_{ea} - T\Delta S \geq \Delta H_{exc} \text{ mit } -\Delta G_{ea} = e(E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red})$$

Für **D4** und **D5**, sowie für die zweifach reduzierte Form von **D7** ergibt sich, dass der angeregte Singulett-Zustand elektrochemisch besetzt werden kann. Für einfach reduziertes **D7** errechnet sich ein leicht positiver Wert von 0.04 eV, der darauf hindeuten könnte, dass der Singulett-Zustand nicht mehr direkt populierte werden kann. Allerdings sind die Energiedifferenzen zu gering, um unter den vorgenommenen Vereinfachungen eine Aussage treffen zu können (Tabelle 6-8).

**Tabelle 6-8:** Energetische Abschätzung des ECL-Experiments von **D4**, **D5** und **D7** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

	$\lambda_{ECL}$ [nm]	$\Delta H_{exc}$ [eV]	$\Delta G_{ea}$ [eV]	$\Delta H$ [eV]	$\Delta H_{exc} - \Delta H$ [eV]
<b>D4</b>	561	2.21	2.47	2.37	-0.16
<b>D5</b>	562	2.21	2.33	2.23	-0.02
<b>D7</b> Red <sub>1</sub>	560	2.21	2.27	2.17	0.04
<b>D7</b> Red <sub>2</sub>	560	2.21	2.38	2.28	-0.07

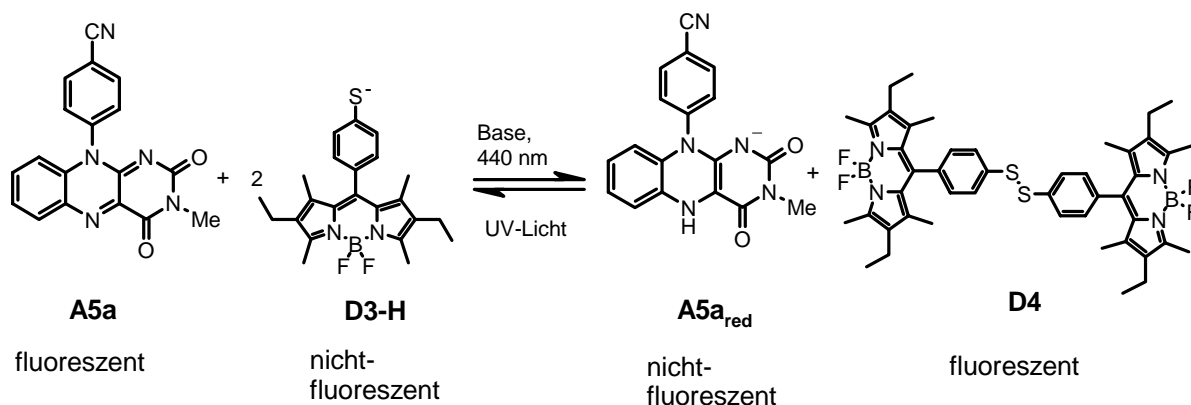
## 6.5 Untersuchungen zur Reaktivität von **D3** und **D4**

Die starke Erhöhung der Emission beim Übergang von **D3-H** zum Disulfid **D4** oder anderen Schwefelderivaten mit geringerer  $\pi$ -Donor Stärke, kombiniert mit der hohen Reaktivität des Thiolations könnte dazu genutzt werden, um chemische Reaktionen am Schwefel fluorimetrisch zu verfolgen. Im folgenden Abschnitt soll versucht werden, durch einfache Testreaktionen die prinzipielle Möglichkeit dieses Verfahrens zu verifizieren. Als Versuche werden die photochemische Oxidation von **D3-H** durch Flavine und die Substitution an Cyanurchlorid besprochen.

### 6.5.1 Photoinduzierte Reduktion von Isoalloxazin A5a mit **D3-H**

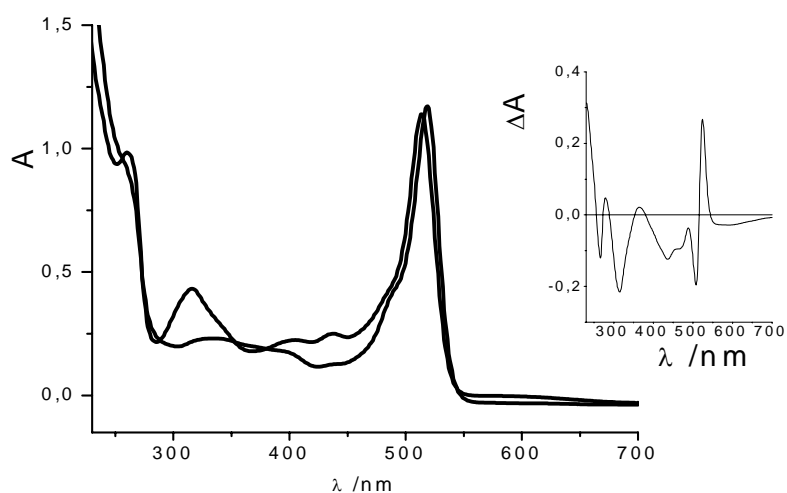
Thiophenole können im basischen Milieu mit Isoalloxazinen photoinduziert zu Disulfiden oxidiert werden (s. *Kapitel 3.7*). Die photonische Anregung erfolgt bei einer Wellenlänge von 440 nm, also dem S<sub>0</sub>->1 Übergang des Isoalloxazins. Die Rückreaktion (Disulfidspaltung unter Oxidation des reduzierten Isoalloxazins) wird durch Bestrahlen bei 254 nm ausgelöst (Abbildung 6-26). Das Isoalloxazin/Thiophenol Paar stellt somit ein beidseitig photoinduziert schaltbares photochromes System dar. Wählt man als Thiol das nicht-fluoreszente **D3-H**, so

ist es denkbar, die Fluoreszenz von oxidiertem Isoalloxazin und Disulfid **D4** wechselseitig ein und ausschalten zu können.



**Abbildung 6-26:** Photoreaktion zwischen Isoalloxazinen und **D3-H**.

Abbildung 6-27 zeigt die Ergebnisse der Bestrahlung einer 1/2 Mischung von Isoalloxazin **A5a** und **D3-H** ( $1 \cdot 10^{-3}$  M DBU als Base) in Acetonitril/Methanol 1/1 unter Argon-Atmosphäre. Nach einigen Minuten Bestrahlung erkennt man im UV/Vis-Spektrum eine Abnahme der Flavinbande bei 440 nm und eine Verschiebung der BDP-Absorption von 514 nm auf 519 nm. Der Rückgang der Banden bei 572 nm und 309 nm deuten auf ein Verschwinden des Thiolats **D3-H** hin. Die Änderung im UV-Spektrum ist verbunden mit einer Zunahme der BDP Emission. Es ist somit zu vermuten, dass eine Reduktion von Isoalloxazinen durch **D3-H** stattfindet. Bestrahlung mit 254 nm löst allerdings nicht die erwartete Rückreaktion aus, sondern irreversible Nebenreaktionen, die unter anderem zur Zersetzung des BDP-Chromophors führen. Eine einheitliche Reaktionsführung, wie sie für den Aufbau von Schaltsystemen nötig wäre, ist nicht möglich. Deswegen wird diese Reaktion nicht weiter verfolgt.



**Abbildung 6-27:** Photoreduktion von **A5a** mit **D3-H** (rechts),  $1 \cdot 10^{-3}$  M DBU. Bestrahlung mit einer Wolframlampe und einem Kantenfilter 430 nm. Inset: Differenzspektrum.

### 6.5.2 Reaktion von D3-H mit Cyanurchlorid

Als weitere Testreaktion wurde die Reaktion von **D3-H** mit Cyanurchlorid durchgeführt. Die Zugabe von Cyanurchlorid zu einer Lösung aus **D3-H** in Acetonitril/MeOH resultiert in einer spontanen Zunahme der Emission. Das nahezu ausschließlich entstandene Produkt zeigt in der Dünnschichtchromatographie einen von **D3** verschiedenen  $R_F$ -Wert und wurde mittels Massenspektroskopie als monosubstituierte Spezies **D12** identifiziert (Abbildung 6-28).

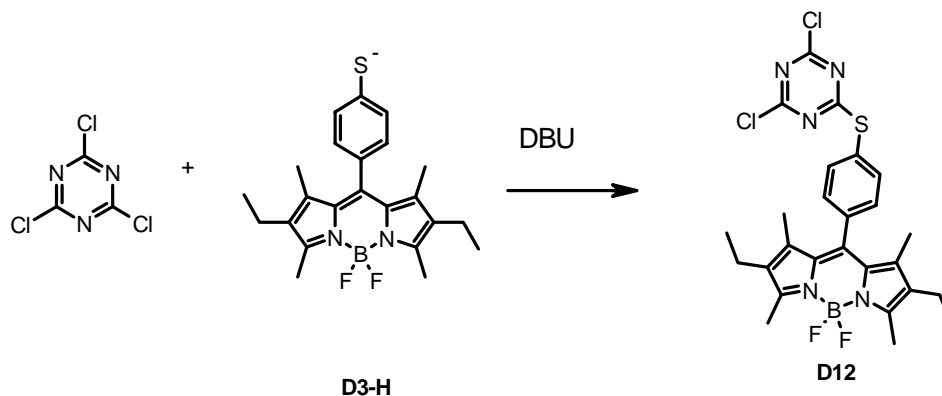


Abbildung 6-28: Nukleophile Substitution von **D3-H** an Cyanurchlorid.

Abbildung 6-29 zeigt die Änderung von Absorptions- und Emissionsspektrum bei der Zugabe von Cyanurchlorid. Im UV/Vis-Spektrum ist ein bathochromer Shift von einigen Nanometern zu erkennen. Der starke Anstieg der Emission lässt die Reaktion am Thiolat erkennen (Zur vorhandenen Anfangsfluoreszenz s. Kapitel 6.3.2).

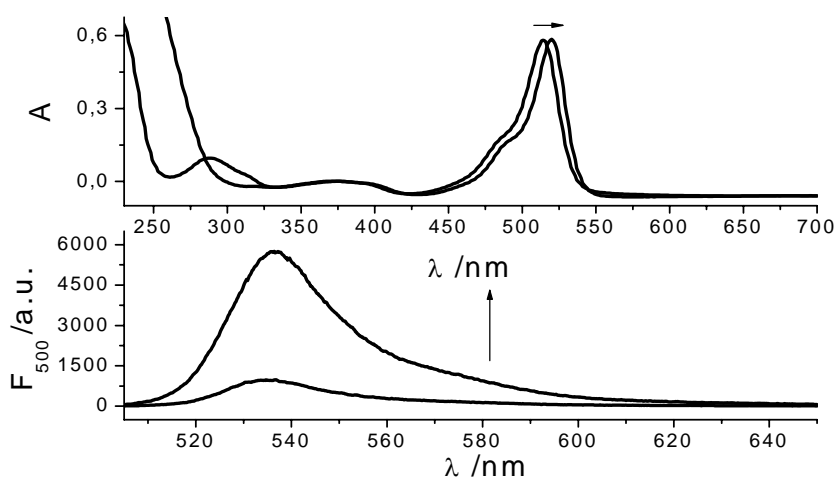


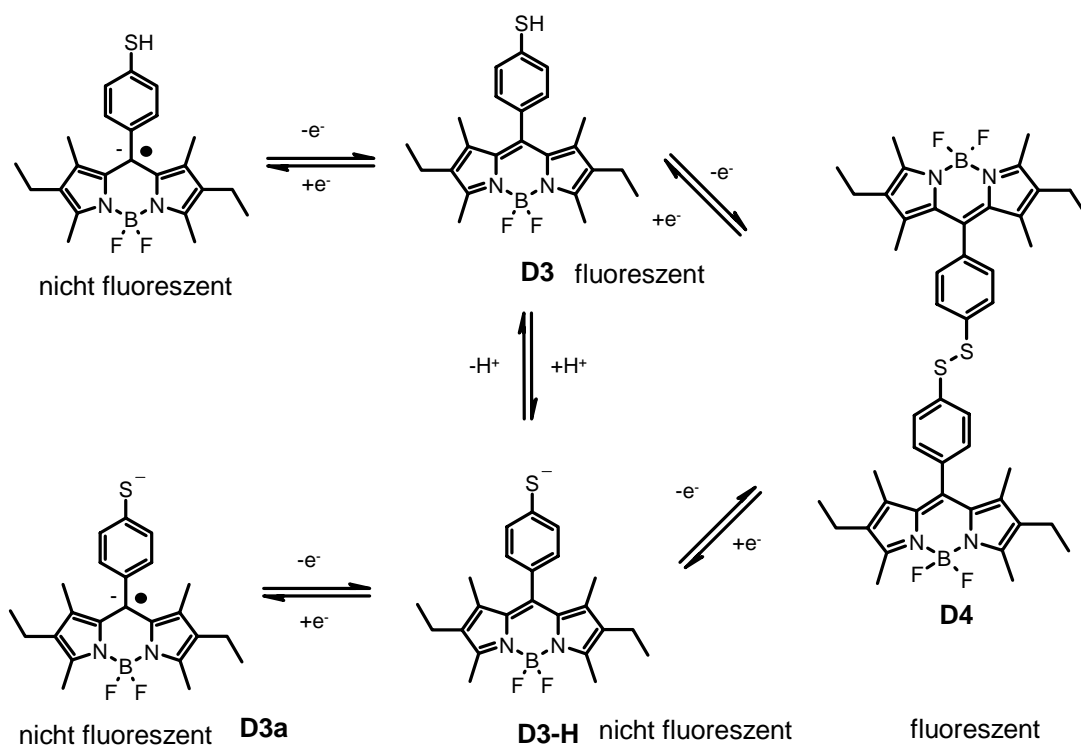
Abbildung 6-29: Änderung von Absorptions- und Emissionsspektrum während der nukleophilen Substitution von **D3-H** an Cyanurchlorid in AN/MeOH. Als Base wird DBU verwendet.

## 6.6 Zusammenfassung

**D3** und **D4** kombinieren die spektralen und elektrochemischen Eigenschaften von Bor-Dipyrromethenen mit der elektrochemisch steuerbaren Dimerisierung von Thiolen. Fasst man die Ergebnisse aus Spektroskopie und Elektrochemie zusammen, so lässt sich feststellen, dass der nicht fluoreszente Zustand **D3-H** sowohl elektrochemisch, als auch chemisch reversibel erzeugt werden kann.

Abbildung 6-30 verdeutlicht die verschiedenen Zustände von **D3/D4**. **D3/3-H** kann als molekulares Schaltsystem mit Säuren bzw. Basen als Steuerungselement aufgefasst werden. Das Redoxsystem von **D3-H/D4** erlaubt Einflussnahme auf die Emission mittels elektrochemischer Eingabe. Auch Reduktion von **D3** zu **D3a** kann zum Ausschalten der Emission verwendet werden. Ein weiterer interessanter Aspekt von **D4** ist seine ECL-Aktivität.

Zusätzlich zu den oben angesprochenen Schaltprozessen ist **D3** auch wegen der Reaktivität des Thiols interessant. Eine chemische Ankopplung an größere Systeme und damit ein Einsatz als Fluoreszenz-Sonde in Makromolekülen ist denkbar. Weitere Untersuchungen sollen daher zeigen, ob eine gezielte, gekreuzte Disulfidbildung mit Cystein durchführbar ist. In diesem Fall wäre eine Anbindung von **D3** an Proteine über Disulfidbrücken möglich.



**Abbildung 6-30:** Schema über die verschiedenen Schaltzustände der BDP Chromophore **D3** und **D4**.

Die Emissionseigenschaften von Dimer **D6** wurden in verschiedenen Lösungsmitteln vermessen. Die starke Abhängigkeit von Quantenausbeuten und Abklingverhalten von der Solvenspolarität wurde untersucht. Es wird postuliert, dass **D6** bereits im Grundzustand Anordnungen um zwei verschiedene Vorzugskonformationen annimmt. Welche dieser Konformationen hauptsächlich eingenommen wird, hängt von der Polarität des Lösungsmittels ab. In polaren Solventien, wie z.B. Acetonitril wird vermutlich eine U-förmige Anordnung bevorzugt, in der die beiden BDP-Einheiten räumlich nahe sind. Nach Anregung können interchromophore Wechselwirkungen stattfinden, die zu den niedrigen Quantenausbeuten führen.

## 7 Amino-substituierte Bor-Dipyrrromethene

### 7.1 Einführung

Ähnlich wie in *Kapitel 6* soll in diesem Teil der Arbeit die Emission des Bor-Dipyrrromethens durch Variation der Donorstärke des Substituenten gesteuert werden. Als funktionelle Gruppen sollen Aminoderivate dienen, deren freies Elektronenpaar durch Protonierung oder Metallkomplexierung gebunden werden kann. Abbildung 7-1 zeigt die realisierten Zielmoleküle **E5-E8**.

Das Donor-Akzeptor-substituierte BDP **E6** soll als Protonensonde im roten Wellenlängenbereich eingesetzt werden.<sup>204</sup> BDP-Chromophor **E7** enthält mit der Oxa-dithia-aza-krone eine Komplexierungsstelle für  $\text{Fe}^{3+}$  und soll hinsichtlich seiner Eignung als Eisen(III)-Sonde in wässrigen Systemen untersucht werden. Komplexierungsstellen für zwei unterschiedliche Kationen besitzt Bor-Dipyrrromethen **E8** ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$ ). Ziel ist der Aufbau einer logischen Schaltung, welche zwei Eingabegrößen mit zwei Ausgabegrößen korrelieren kann.

Außerdem soll festgestellt werden, ob die asymmetrischen BDPs **E5** und **E6** Unterschiede in den Bindungslängen der sonst gleichwertigen Pyrroleinheiten aufweisen. Auch eine asymmetrische Komplexierung des  $\text{BF}_2$ -Fragments durch den Donor- bzw. Akzeptor-substituierten Pyrrolteil ist denkbar. Um Informationen zu diesen Fragestellungen zu erhalten, sollen Röntgenstrukturen von **E6** und **E5** mit denen der symmetrischen BDPs **E7** und **D5** verglichen werden.

---

<sup>204</sup> Analog zu: K. Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 385-387.

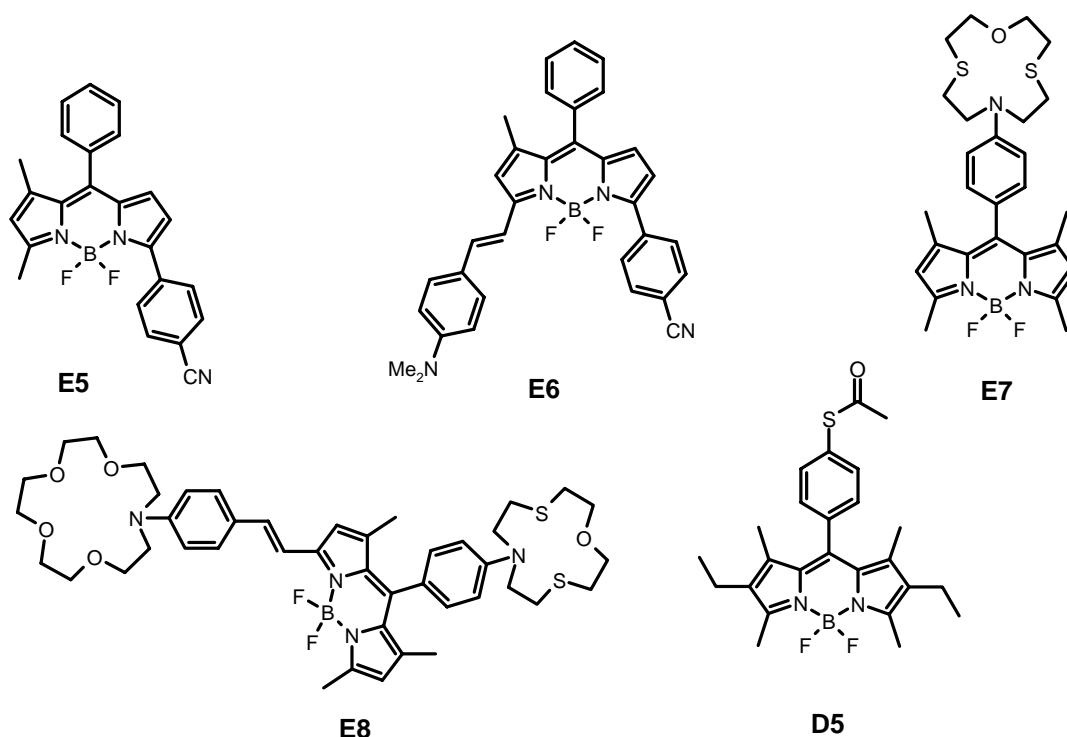


Abbildung 7-1: Zielmoleküle E5-E8 und D5.

## 7.2 Synthese

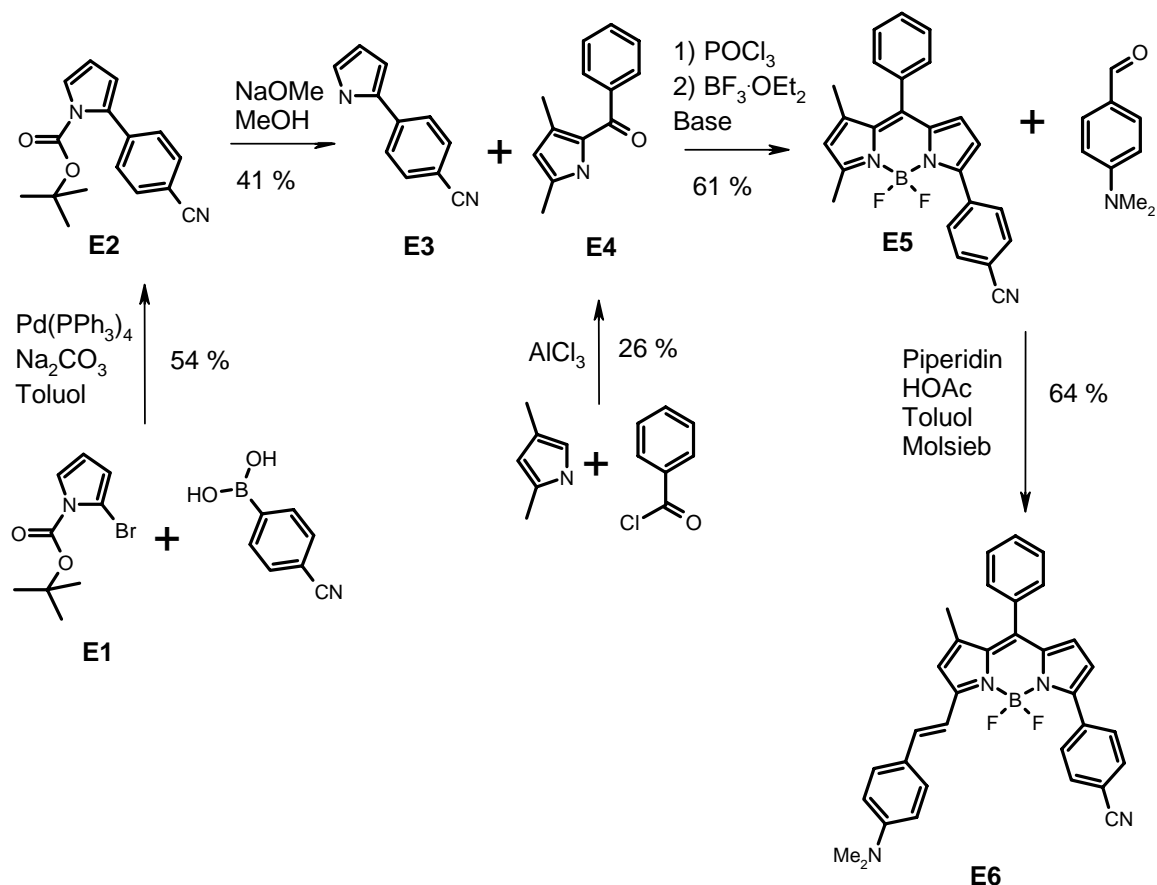
Die Synthese von **E6** bzw. seiner Vorstufe **E5** beginnt mit einer Suzuki-Kupplung in Toluol ausgehend von einfach zugänglichem BOC-geschützten 2-Brompyrrol<sup>205</sup> (**E1**) und 4-Cyanophenylboronsäure mit  $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$  als Katalysator und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Base. In dieser Reaktion wird **E2** in 54 % Ausbeute erhalten. Die Entschützung des Pyrrols zu **E3** gelingt unter basischen Bedingungen (41 % Ausbeute).<sup>206</sup> Kondensation von **E3** mit Acylpyrrol **E4**<sup>207</sup> in Gegenwart von Phosphorylchlorid, und anschließende Komplexierung mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  liefert BDP **E5** in 61 % Ausbeute. Im letzten Syntheseschritt wird in einer Knoevenagel-ähnlichen Reaktion p-Dimethylaminobenzaldehyd in Gegenwart von HOAc, Piperidin und Molsieb mit der reaktiven Methylgruppe an **E5** zur Reaktion gebracht (64 %).<sup>208</sup> Das Reaktionsschema ist in Abbildung 7-2 gezeigt.

<sup>205</sup> W. Chen, E.K. Stephenson, M.P. Cava, Y.A. Jackson, *Org. Synth.* **1992**, *70*, 151-156.

<sup>206</sup> A. Burghart, K. Heejin M.B. Welch, L.H. Thoresen, J. Reibenspies, K. Burgess, F. Bergström, L.B.-Å. Johansson, *J. Org. Chem.*, **1999**, *21*, 7813-7819.

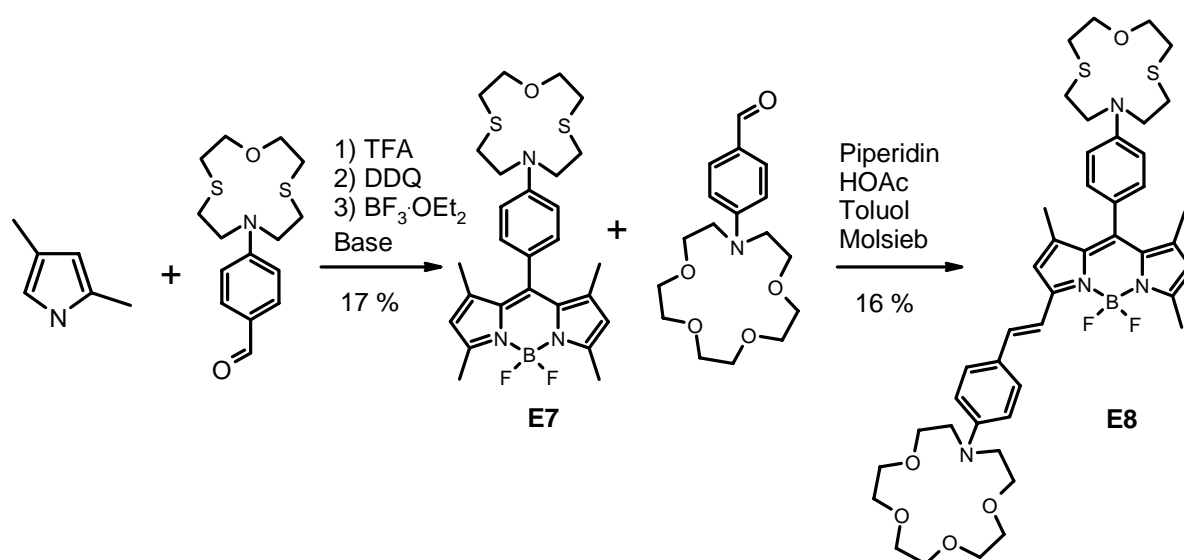
<sup>207</sup> S. Cadamuro, I. Degani, S. Dughera, R. Fochi, A. Gatti, L. Piscopo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, 273-284.

<sup>208</sup> ähnlich zu M. Kollmannsberger, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1999**.

Abbildung 7-2: Synthese von **E5** und **E6**.

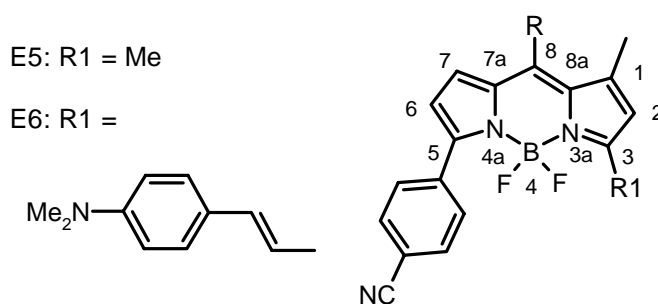
Das Kronenether-substituierte BDP **E7** wird in der gängigen Synthese (s. Kapitel 2.2), ausgehend von 2,4-Dimethylpyrrol und 4-(1-Oxa-4,10-dithia-7-aza-cyclododec-7yl)-benzaldehyd<sup>209</sup> in 17 % Ausbeute erhalten. Die Darstellung von **E8** gelingt ausgehend von **E7** analog zur Synthese von **E6** aus **E5**, allerdings in wesentlich geringeren Ausbeuten (16 %). Dies ist auf die höhere Elektronendichte am Dipyrromethen und die dadurch bedingte geringere CH-Azidität von **E7** zurückzuführen (Abbildung 7-3).

<sup>209</sup> Die Kronenvorstufen wurden in der Arbeitsgruppe von K. Rurack von A. Koval'chuk synthetisiert.

Abbildung 7-3: Synthese von **E7** und **E8**.

### 7.3 Röntgenstrukturen

Für die Verbindungen **E5**, **E6** und **E7** konnten Röntgenstrukturen erhalten werden. Sie kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen  $C 2/c$  (**E5**),  $P21/c$  (**E6(1)**) und  $P21/a$  (**E7**).<sup>210</sup> **E6** kristallisiert in einer zweiten, orthorhombischen Raumgruppe  $Pc21 b$  (**E6(2)**). Als weitere Vergleichsverbindung wird auch die Röntgenstruktur von **D5** (Kapitel 6) an dieser Stelle besprochen. **D5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P21$ . Anhand von Tabelle 7-1 können die Bindungslängen in der Bor-Dipyrrometheneinheit der verschiedenen Chromophore verglichen werden (Nummerierung analog Abbildung 7-4).

Abbildung 7-4: Nummerierung der Bor-Dipyrromethene **E5** bzw. **E6**.

In den symmetrischen **D5** und **E7** sind die zueinander homologen Bindungen der Pyrroleinheiten, wie z.B. C8-C8a und C8-C7a, oder C8a-C1 und C7a-C7 (in Tabelle 7-1 untereinander aufgelistet) im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Das Donor-Akzeptor-substituierte BDP **E6** weist dagegen in beiden Kristallstrukturen deutlich unterschiedliche

<sup>210</sup> Die Röntgenstrukturdaten sind in Kapitel 9 angegeben.

Bindungslängen auf (in geringerem Ausmaß trifft dies auch für **E5** zu). So sind die Bindungen C8-C7a, C8a-C1, C7-C6 und C2-C3 in beiden Kristallsystemen länger als die homologen Bindungen C8-C8a, C7a-C7, C1-C2 und C6-C5. Die Ergebnisse deuten auf eine Bevorzugung von Grenzstrukturen hin, in denen eine höhere Elektronendichte am p-Cyanophenylsubstituierten Pyrrolteil lokalisiert ist (Abbildung 7-5). Dies kann durch den stabilisierenden Effekt der Cyanogruppe erklärt werden. Zusätzlich wird die positive Ladung am stilbenoid substituierten Pyrrol durch die Aminogruppe stabilisiert. Im Fall von **E6(1)** scheint auch die Bor-Stickstoffbindung N4a-B4 geringfügig länger zu sein als N3a-B4, was für eine stärkere Bindung des Bordifluor-Fragments an das Akzeptor-substituierte Pyrrol spricht. In **E6(2)** sind die Stickstoff-Bor Bindungslängen aber nahezu identisch. Eine endgültige Aussage, ob die Bordifluor-Einheit in **E6** tatsächlich stärker an einen der beiden Stickstoffe gebunden ist, ist daher nicht möglich. Unter Umständen haben auch die unterschiedlichen Anordnungen der Chromophore zueinander in den beiden Kristallstrukturen Auswirkungen auf die beobachteten Bindungslängen.

**Tabelle 7-1:** Bindungslängen der BDPs **D5**, **E5**, **E6** und **E7**.

	<b>D5</b>	<b>E5</b>	<b>E6(1)</b>	<b>E6(2)</b>	<b>E7</b>
<b>C8-C8a</b>	1.405(5)	1.388(4)	1.376(2)	1.373(4)	1.389(6)
<b>C8-C7a</b>	1.403(5)	1.409(4)	1.420(2)	1.419(4)	1.401(6)
<b>C8a-C1</b>	1.434(5)	1.440(4)	1.445(2)	1.445(4)	1.420(6)
<b>C7a-C7</b>	1.433(5)	1.401(4)	1.398(2)	1.393(4)	1.428(6)
<b>C1-C2</b>	1.389(5)	1.375(4)	1.360(2)	1.355(4)	1.377(7)
<b>C7-C6</b>	1.381(5)	1.377(4)	1.387(2)	1.381(4)	1.363(7)
<b>C2-C3</b>	1.407(5)	1.409(4)	1.428(2)	1.414(4)	1.402(7)
<b>C6-C5</b>	1.396(5)	1.411(3)	1.394(2)	1.389(4)	1.402(7)
<b>C3-N3a</b>	1.357(5)	1.341(3)	1.348(2)	1.358(4)	1.358(6)
<b>C5-N4a</b>	1.365(5)	1.373(3)	1.370(2)	1.386(5)	1.357(6)
<b>N3a-C8a</b>	1.399(5)	1.403(3)	1.399(2)	1.399(4)	1.411(6)
<b>N4a-C7a</b>	1.408(4)	1.399(3)	1.384(2)	1.397(4)	1.414(6)
<b>N3a-B4</b>	1.554(5)	1.549(3)	1.557(2)	1.541(4)	1.539(7)
<b>N4a-B4</b>	1.547(5)	1.549(3)	1.547(2)	1.540(4)	1.545(6)

Die geringe Verdrillung der p-Dimethylanilinogruppe zum Dipyrromethen von ca. 10° (sowohl in **E6(1)**, als auch **E6(2)**) ist Zeichen für eine Beteiligung am delokalisierten System.

Die Phenylgruppe an 8-Position ist entsprechend früherer Beobachtungen mit einem Diederwinkel von ca.  $75^\circ$  stark aus der Ebene heraus gedreht und nimmt an der Konjugation nicht teil (analog dazu **E6(2)**  $70^\circ$ , **E5**  $68^\circ$ ). Bei **E7** und **D5**, welche sowohl an C1, als auch an C7 Position Methylgruppen tragen, ist der Phenylring nahezu orthogonal angeordnet ( $88^\circ$  bzw.  $81^\circ$ ). Auch der Phenylrest an 5-Position von **E5** und **E6** ist mit  $22^\circ$  bzw.  $47^\circ$  (**E6(1)**) und  $38^\circ$  (**E6(2)**) etwas aus der Ebene gedreht.

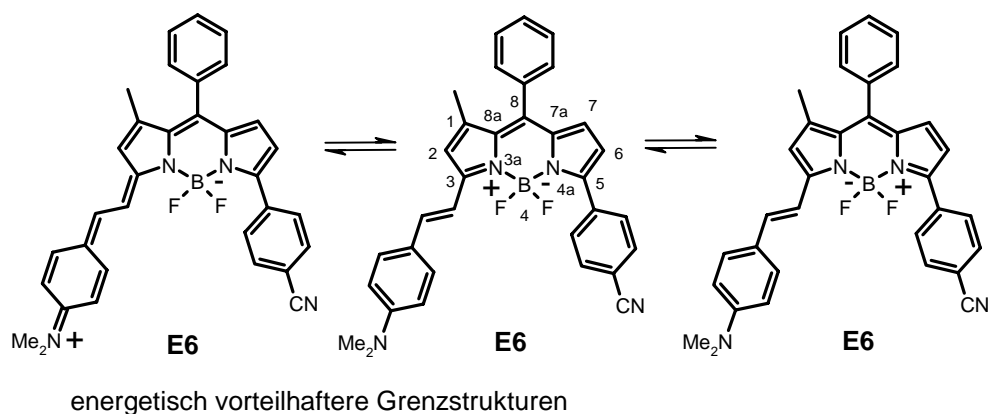


Abbildung 7-5: Mesomere Grenzstrukturen von **E6**.

## 7.4 Absorptions- und Emissionsspektroskopie

### 7.4.1 Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsmaxima von **E5** und **E7** liegen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 522 nm und 497 nm. **E6** und **E8** absorbieren aufgrund der Konjugation zur p-Aminophenylgruppe mit 641 nm und 606 nm deutlich rotverschoben (Tabelle 7-2). Die Differenzen der Maxima zwischen **E5** und **E7**, sowie zwischen **E6** und **E8** sind auf den p-Cyanophenylrest zurückzuführen.

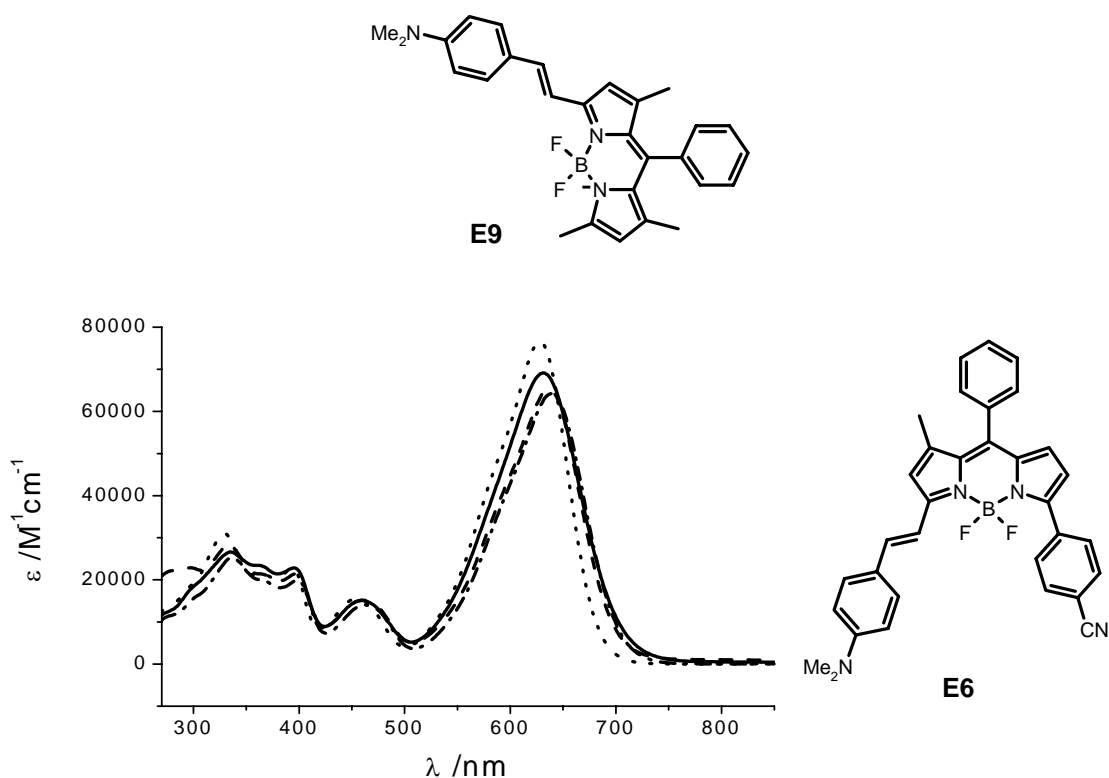
Tabelle 7-2: Absorptionsdaten von **E5**, **E6**, **E7** und **E8** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

	$\lambda$ [nm] ( $\log(\epsilon)$ )
<b>E5</b>	522 (4.80), 293 (4.41)
<b>E6</b>	641 (4.81), 463 (4.15), 398 (4.30), 337(4.40)
<b>E7</b>	497 (4.75), 362 (3.56), 305 (3.83), 267 (4.41)
<b>E8<sup>a)</sup></b>	606, 566(sh), 386, 314

a) Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen wurde kein Absorptionskoeffizient bestimmt.

Analog zu dem bereits von M. Kollmannsberger untersuchten, ähnlich aufgebauten BDP **E9** kann für **E6** und **E8** eine Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption beobachtet werden. Mit

zunehmender Polarität des Solvens ist im UV-Spektrum eine Verbreiterung der Bande erkennbar (Abbildung 7-6), was gegen eine BDP-LE-Bande spricht. Allerdings verschiebt sich das Maximum der Absorption nur wenig, was auch einen CT-Übergang unwahrscheinlich macht (Tabelle 7-5, S. 146). Analog zu **E9** kann man daher davon ausgehen, dass sich die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen über die Anilino-Gruppe erstreckt, wodurch sich Auswirkungen auf die Absorptionseigenschaften ergeben.



**Abbildung 7-6:** UV/Vis-Spektrum von **E6** in Diethylether (Punkte), THF (Striche), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Punkt-Strich) und Acetonitril (durchgezogen).

#### 7.4.2 Emissionsspektroskopie

**E5** zeigt die typische BDP-Emission bei einer Wellenlänge von 548 nm mit geringer Solvensabhängigkeit. Dagegen ist **E7** nur schwach fluoreszent mit starker Abhängigkeit vom Lösungsmittel. So liegt das Maximum in Acetonitril bei 508 nm mit einer Quantenausbeute von 0.0003. In wässriger Lösung erkennt man bei einer Gesamtquantenausbeute von 0.0022 neben der Emission aus dem LE-Zustand (locally excited) bei 510 nm noch eine zweite, sehr breite CT-Emission bei 630 nm (ähnlich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Diese Ergebnisse sind analog zu dem strukturverwandten N-Dimethylanilino-substituierten BDP-Derivat **E10** (vgl. Abbildung

7-7).<sup>211</sup> Nach Anregung in den LE-Zustand, kommt es zu einem schnellen Ladungstransfer in den CT-Zustand. Das Verhältnis  $\Phi_f^{\text{CT}}/\Phi_f^{\text{LE}}$  ist abhängig vom Lösungsmittel und beträgt z.B. in Wasser 21, in den wässrigen Puffersystemen 0.01 M TRIS/HCl und 0.01 M MOPS 10 bzw. 11.3 und in Dichlormethan 5 (vgl. Abbildung 7-8). In Acetonitril ist die CT-Emission so schwach, dass sie nicht mehr detektiert werden kann (s. Tabelle 7-3). Aufgrund der starken Verdrillung ist das Übergangsmoment klein und die Emission generell stark verboten.

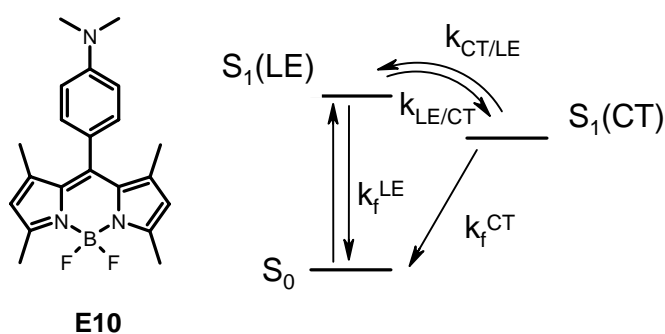


Abbildung 7-7: BDP **E10** und Jablonski-Schema für den CT-Übergang.

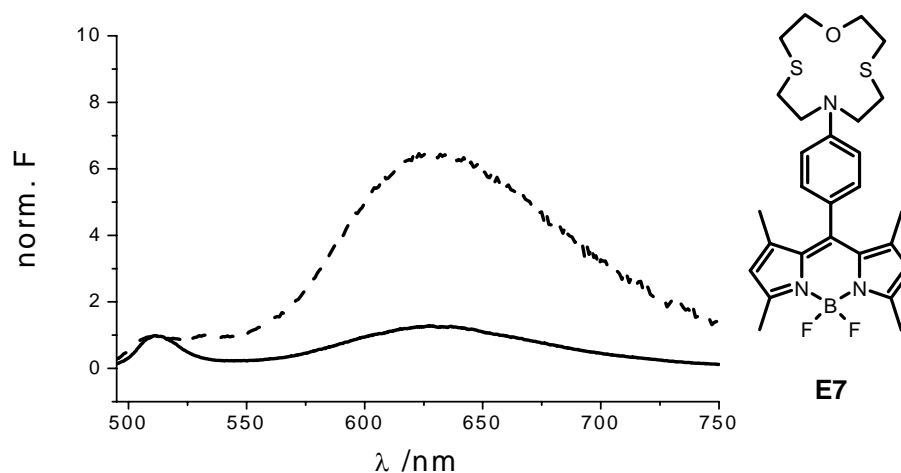


Abbildung 7-8: Normiertes Emissionsspektrum von **E7** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (durchgezogene Linie) und in  $\text{H}_2\text{O}/\text{MOPS}$  (Striche).

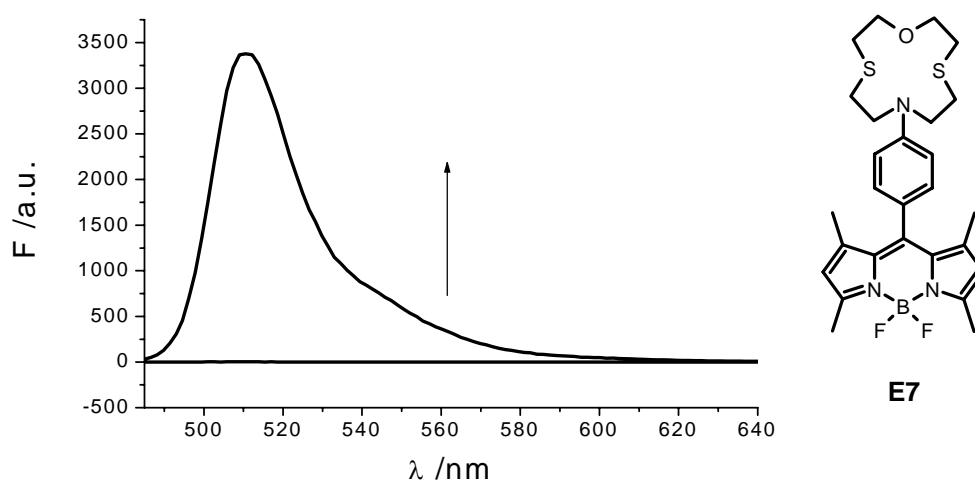
Tabelle 7-3: Emissionsdaten von **E7** in verschiedenen Lösungsmitteln.

	Solvens	$\lambda_{\text{em}}[\text{nm}]$	Hb[nm] <sup>a</sup>	$\Phi_f^{\text{CT}}/\Phi_f^{\text{LE}}$
<b>E5</b>	Acetonitril	548	25	-
<b>E7</b>	Acetonitril	508	25	-
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	510/630	25	5
	$\text{H}_2\text{O}$	508/635	43/125	21
	$\text{H}_2\text{O}/\text{MOPS}^{\text{b}}$	508/634	52/121	11.3
	$\text{H}_2\text{O}/\text{TRIS}^{\text{c}}$	509/632	49/124	10

<sup>a</sup> Hb= Halbwertsbreite. <sup>b</sup> eingestellt auf pH 5.1. <sup>c</sup> eingestellt auf pH 5.8.

<sup>211</sup> M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10211-10220.

Die Oxa-dithia-aza-krone an der meso-Position von **E7** ist zur Komplexierung von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  fähig. Die Bindung des freien Elektronenpaars am Stickstoff durch die Metallkomplexierung sollte den Ladungstransfer unterdrücken und zu einem Anstieg der Emission aus dem LE-Zustand führen. Gibt man dementsprechend in Acetonitril wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  zu **E7**, ist eine Intensitätszunahme um den Faktor 240 erkennbar ( $\Phi_f = 0.072$ , Abbildung 7-9). Größere Auswirkungen auf das UV/Vis-Spektrum ergeben sich wegen der orthogonalen Anordnung des meso-Substituenten nicht. Die Zugabe eines  $\text{Cu(II)}$ -Salzes führt zu einer Erhöhung der Quantenausbeute auf 0.222 (740-fache Steigerung).  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  haben keinen Einfluss auf die Emissionseigenschaften von **E7**.



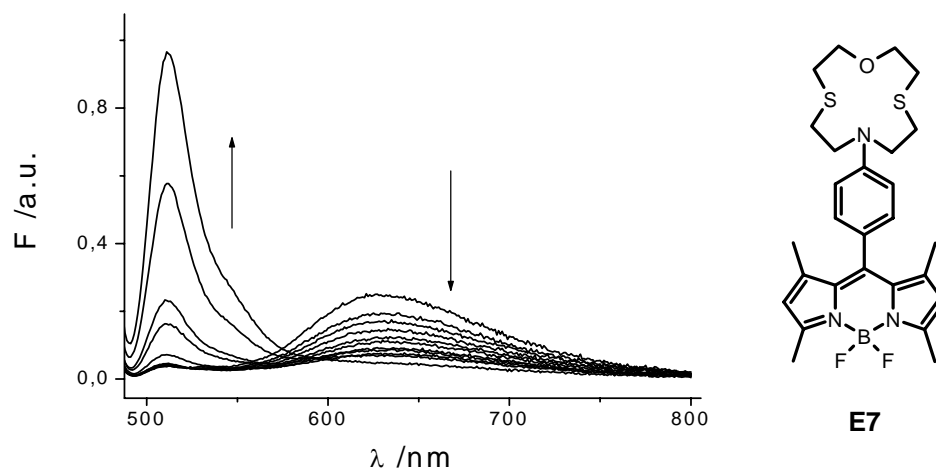
**Abbildung 7-9:** Erhöhung der Emissionsintensität ( $\lambda_{\text{ex}} = 480 \text{ nm}$ ) von **E7** ( $c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) in Acetonitril durch Zugabe von  $\text{Fe(III)}$ -chlorid.

Führt man die Komplexierungsstudien in wässrigen Systemen durch, so nimmt die Selektivität von  $\text{Fe}^{3+}$  gegenüber  $\text{Cu}^{2+}$  drastisch zu. Die Emission in  $\text{H}_2\text{O/MOPS}$  ( $\text{pH} = 5.1$ ) bzw.  $\text{H}_2\text{O/TRIS/HCl}$  ( $\text{pH} = 5.8$ ) steigt bei  $\text{Fe}^{3+}$ -Zugabe um das 14- bzw. 15-fache (bezogen auf die LE-Emission), während mit  $\text{Cu}^{2+}$  kein Effekt erzielt werden kann. Die Ursache für die unterschiedliche Selektivität in Wasser und Acetonitril dürfte in der höheren Hydratationsenergie von  $\text{Cu}^{2+}$  gegenüber  $\text{Fe}^{3+}$  zu suchen sein.<sup>212</sup>  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  werden wie in Acetonitril nicht komplexiert. Daraus folgt, dass **E7** eine selektive Sonde für  $\text{Fe}^{3+}$  in wässriger Lösung ist.

Da, wie oben behandelt, **E7** in Wasser duale Fluoreszenz zeigt, ist die Zunahme der LE-Emission verbunden mit einem Rückgang der Emission aus dem CT-Zustand. Damit ist es möglich die Eisenkomplexierung bei zwei verschiedenen Wellenlängen zu verfolgen (510 nm

<sup>212</sup> E. Wiberg (Hrsg.), A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, 1995.

und 630 nm). Daraus ergibt sich der große Vorteil, dass das Verhältnis von komplexiertem **E7-Fe<sup>3+</sup>** und unkomplexiertem **E7** einfach aus dem Verhältnis der LE- zur CT-Emission ermittelt werden kann (s. Abbildung 7-10). Ein solches System nennt man ratiometrisch oder selbst-kalibrierend,<sup>213</sup> weil man unabhängig von der gemessenen Emissionsintensität absolute Aussagen treffen kann. Dies ist deswegen wichtig, weil die Intensität von zahlreichen externen Parametern, wie Anregungsintensität, Detektorempfindlichkeit oder Messanordnung abhängig ist.



**Abbildung 7-10:** Erhöhung der LE-Emission ( $\lambda_{\text{ex}} = 485$  nm) und Rückgang der CT-Emission von **E7** ( $c = 1 \cdot 10^{-6}$  M) in  $\text{H}_2\text{O}/\text{MOPS}$  ( $\text{pH} = 5.1$ ) bei Zugabe von  $\text{Fe(III)-chlorid}$  in 0.001 mM Schritten.

Ab einem pH-Wert unter 3 wird die Aminofunktion protoniert, was ebenfalls zu einem Fluoreszenzanstieg führt ( $\Phi_f = 0.44$ , Anstieg der LE-Emission um das 440-fache). Tabelle 7-4 fasst die Daten der Komplexbildung zusammen.

**Tabelle 7-4:** Emissionsanstieg von **E7** nach Zugabe von  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{H}^+$ .

	Solvens	$\lambda_{\text{em}}[\text{nm}]$	$\text{FEF}^{\text{LE}^a}$
<b>E7-Fe<sup>3+</sup></b>	Acetonitril	512	240
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	518	220
	MeOH	513	265
	$\text{H}_2\text{O}$ MOPS <sup>b</sup>	512	14
	$\text{H}_2\text{O}$ TRIS <sup>c</sup>	511	15
<b>E7-Cu<sup>2+</sup></b>	Acetonitril	512	740
	MeOH	512	8
<b>E7-H<sup>+</sup></b>	$\text{H}_2\text{O}$	511	440

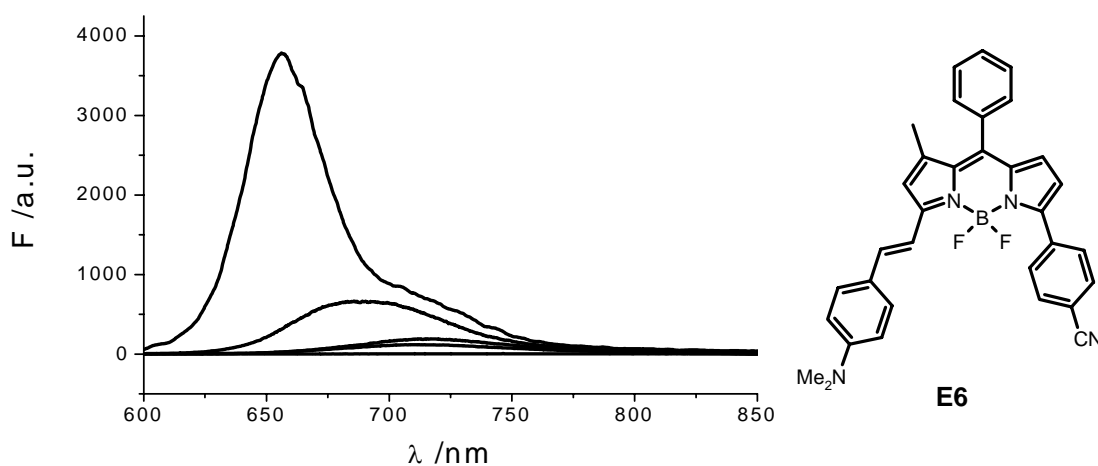
<sup>a</sup> Kation-induzierter Fluoreszenzanstieg. <sup>b</sup> eingestellt auf pH 5.1. <sup>c</sup> eingestellt auf pH 5.8.

<sup>213</sup> M. Maus, K. Rurack, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 677-686.

Gegenwärtige Untersuchungen konzentrieren sich auf die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten zwischen **E7** und  $\text{Fe}^{3+}$  in verschiedenen Lösungsmitteln. Zeitaufgelöste Emissionsmessungen sollen weitere Informationen über Geschwindigkeitskonstanten liefern.

Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass **E7** ein viel versprechender Kandidat für  $\text{Fe}^{3+}$ -Bestimmung in wässrigen Systemen ist. Die Selektivität von **E7** gegenüber  $\text{Fe}^{3+}$  in Gegenwart einer Reihe von weiteren Metallionen kann gezeigt werden. Ein besonderer Vorteil der Verbindung, welcher sich aus der dualen Emission in wässrigen Systemen ergibt, ist, dass die Konzentrationsbestimmung ratiometrisch erfolgen kann.

Auch die Emissionsspektren von **E6** und **E8** sind bezüglich Intensitäten und Maxima stark von der Lösungsmittelpolarität abhängig (Abbildung 7-11). In Acetonitril liegt das Emissionsmaximum von **E6** mit sehr geringer Intensität bei 740 nm. Im unpolaren Cyclohexan erkennt man eine intensive Emission mit einem Maximum bei 656 nm. Diese Lösungsmittelabhängigkeit lässt vermuten, dass die Fluoreszenz aus einem stark polaren Zustand erfolgt. Für **E8** gilt entsprechendes, nur dass die Maxima wegen des fehlenden p-Cyanophenylrest hypsochrom verschoben sind (Tabelle 7-5).



**Abbildung 7-11:** Emissionsspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 595 \text{ nm}$ ) von **E6** ( $c=1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) in Cyclohexan, Ether,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF und Acetonitril (von oben nach unten).

**Tabelle 7-5:** Lösungsmittelabhängigkeit von Absorption und Emission von **E6** und **E8**.

		Cyclohexan	Ether	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	THF	AN
<b>E6</b>	$\lambda_{\text{abs.}}$ [nm]	633	629	637	640	631
	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	656	688	711	716	740
	$\Phi_{\text{f}}^{\text{rel a}}$	1	0.27	0.06	0.05	0.002
<b>E8</b>	$\lambda_{\text{abs.}}$ [nm]	- <sup>b</sup>	597	604	606	599
	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	-	630	645	656	675
	$\Phi_{\text{f}}^{\text{rel a}}$	-	1	0.52	0.39	0.08
	f-0.5f'	0.100	0.251	0.308	0.319	0.393

<sup>a</sup> relative Quantenausbeute bezogen auf Cyclohexan (**E6**) bzw. Ether (**E8**).<sup>b</sup> zu geringe Löslichkeit.

Unter Verwendung der Lippert-Mataga<sup>214</sup> Gleichung, welche die Emissionsmaxima in Beziehung mit Lösungsmittel spezifischen Polaritätsparametern setzt, können Hinweise auf die Polarität des emittierenden Zustands gewonnen werden. Unter der Annahme eines Lösungsmittelkontinuums und unter Vernachlässigung der Polarisierbarkeit kann Gleichung 7-1 erhalten werden, wenn man das Molekül als Punktdipol mit einem Radius von  $a_0$  betrachtet.

$$(7-1) \quad \tilde{\nu}_{CT}^{\text{max}} = \tilde{\nu}_{CT}^{\text{max}}(0) - \frac{2\vec{\mu}_e(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)}{4\pi\epsilon_0 h c a_0^3} [f - 0.5f']$$

$$\text{mit } f = \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \quad \text{und} \quad f' = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

$\tilde{\nu}_{CT}^{\text{max}}(0)$  ist das Maximum der CT-Bande in der Gasphase,  $\tilde{\nu}_{CT}^{\text{max}}$  das beobachtete Emissionsmaximum.  $\mu_e$  und  $\mu_g$  sind die Dipolmomente des Grund- und angeregten Zustands.  $n$  stellt den Brechungsindex des Lösungsmittels dar und  $\epsilon_r$  die relative Dielektrizitätskonstante.

In Abwesenheit von spezifischen Solvenseffekten liefert die Auftragung des Emissionsmaximums gegen f-0.5f' (s. Tabelle 7-5) eine Gerade. Wie aus Abbildung 7-12 am Beispiel von **E6** zu entnehmen ist, können die experimentell erhaltenen Messpunkte gut linear gefittet werden ( $R^2=0.984$  für **E6** und 0.972 für **E8**). Aus der Steigung, welche auch als Dipolfaktor bezeichnet wird, kann unter größeren Näherungen das Dipolmoment berechnet werden. Die Dipolfaktoren betragen  $5860 \pm 430 \text{ cm}^{-1}$  (**E6**) und  $7520 \pm 910 \text{ cm}^{-1}$  (**E8**) und liegen damit niedriger als für **E9** mit  $9360 \pm 1300 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>215</sup> Dies kann auf ein geringeres

<sup>214</sup> a) E. Lippert, Z. Naturforsch. **1955**, 10A, 541.

b) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1955**, 28, 690.

<sup>215</sup> s. Lit.<sup>208</sup>.

Dipolmoment der Verbindungen **E6** und **E8** im angeregten Zustand deuten, was sich unter Umständen durch das unterschiedliche Substitutionsmuster von **E6** und **E8** gegenüber **E9** erklären ließe. Es muss aber beachtet werden, dass die genaue Bestimmung des Dipolmoments nur unter Kenntnis der unbekanntenen Größe  $a_0$  und des Winkels zwischen Dipolmoment in Grund- und angeregtem Zustand möglich ist. Eine Interpretation der Ergebnisse ist daher nur schwer vorzunehmen, weswegen auch auf eine absolute Berechnung des Dipolmomentes verzichtet wird. Analog zu **E9** ist aber davon auszugehen, dass die Emission aus einem polaren CT-Zustand erfolgt. Die gute Linearität des Lippert-Mataga-Plots schließt spezifische Solvenseffekte nahezu aus.

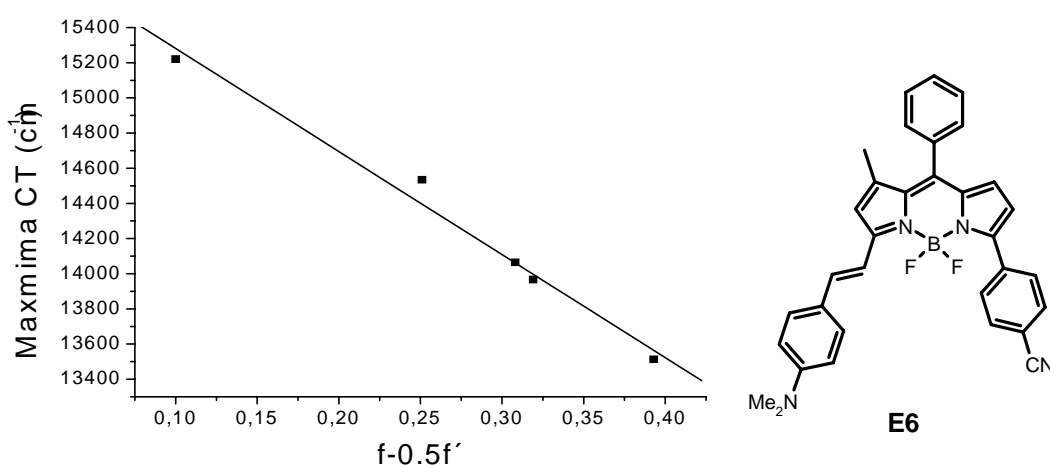


Abbildung 7-12: Lippert-Mataga-Plot für **E6**.

Die optischen Eigenschaften von **E6** können analog zu **E9** durch Säurezugabe gesteuert werden. Inhibiert man mittels Protonierung der Aminofunktionalität die Donoreigenschaften des Stickstoffs, so erfahren Absorption und Emission eine hypsochrome Verschiebung (Maxima in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 585 nm und 613 nm, Abbildung 7-13 und Abbildung 7-14). Gleichzeitig erkennt man einen Anstieg der Emissionsintensität. Absorptions- und Emissionsbande haben die typische Form von BDP-LE-Übergängen und sind weitgehend unabhängig von Lösungsmiteleinflüssen.

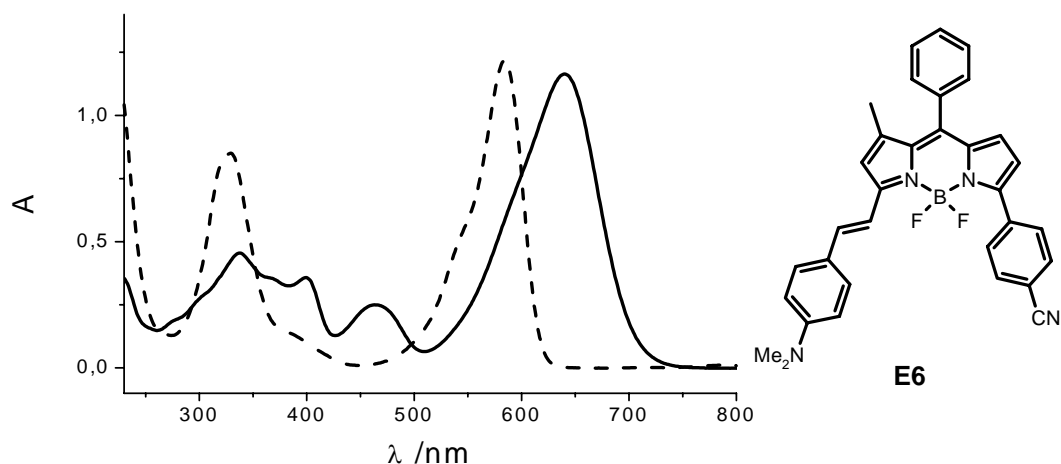


Abbildung 7-13: Absorptionsspektren von **E6** ( $c = 1 \cdot 10^{-6}$  M, Linie) und **E6H<sup>+</sup>** (Striche) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

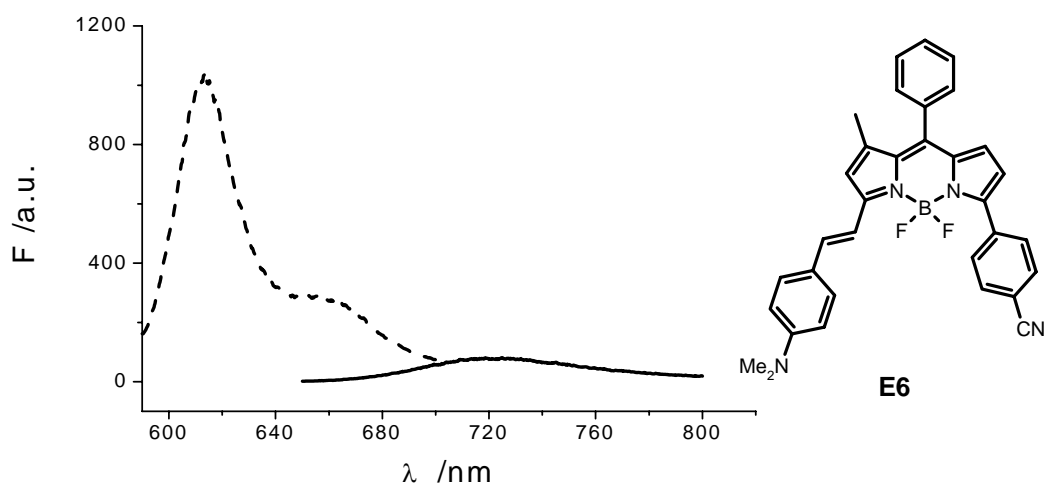


Abbildung 7-14: Auswirkung der Protonierung von **E6** ( $c = 1 \cdot 10^{-6}$  M) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf die Emissionseigenschaften ( $\lambda_{\text{ex}} = 650$  nm (**E6**, Linie),  $\lambda_{\text{ex}} = 580$  nm (**E6H<sup>+</sup>**, Striche)).

**E8** besitzt neben der Thiakrone an meso-Position eine zweite Komplexierungsstelle, welche  $\text{Na}^+$ -Ionen binden kann. Das Ziel ist der Aufbau einer zweifach adressierbaren molekularen Schaltung, welche durch Variation von PET- bzw. CT-Prozessen am Stickstoff eine Steuerung der LE- und CT-Emission ermöglichen soll.<sup>216</sup> Die statischen und dynamischen Emissionsmessungen sind zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen, weswegen nur auf die prinzipielle Idee eingegangen werden kann (Abbildung 7-15, Tabelle 7-6).

Sind weder  $\text{Na}^+$  noch  $\text{Fe}^{3+}$  anwesend, haben die freien Elektronenpaare an beiden Stickstoffatomen starken Donorcharakter. Quenchen, sowohl der LE- als auch der CT-Emission ist zu erwarten. Bei Zugabe von  $\text{Na}^+$  wird der CT-Prozess unterdrückt und

<sup>216</sup> Konzept nach K. Rurack, A. Koval'chuck, J.L. Bricks, J.L. Slominskii, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6205-6206.

schwache Emission aus dem LE-Zustand sollte ähnlich zu **E7** beobachtet werden können. Wird  $\text{Fe}^{3+}$  zugegeben, ist die Donorstärke der Aminogruppe in meso-Position verringert und eine starke Emission aus dem CT-Zustand sollte analog zu **E9** auftreten. Bei Komplexierung beider Kronenetherderivate sollten beide Quenchprozesse aufgehoben sein und **E8** sollte aus dem LE-Zustand mit hohen Quantenausbeuten emittieren.

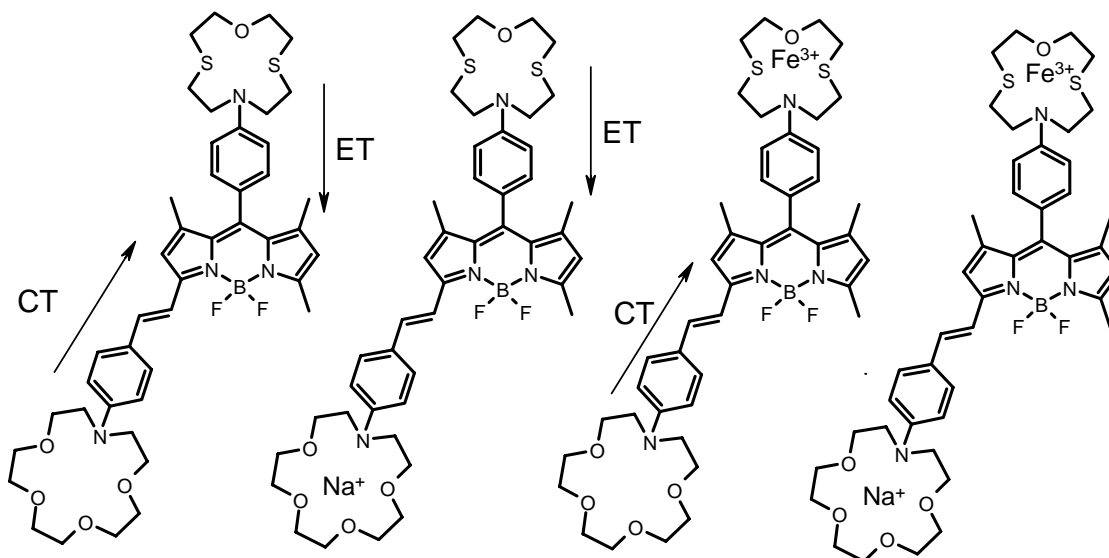


Abbildung 7-15: Die verschiedenen Schaltzustände von **E8**.

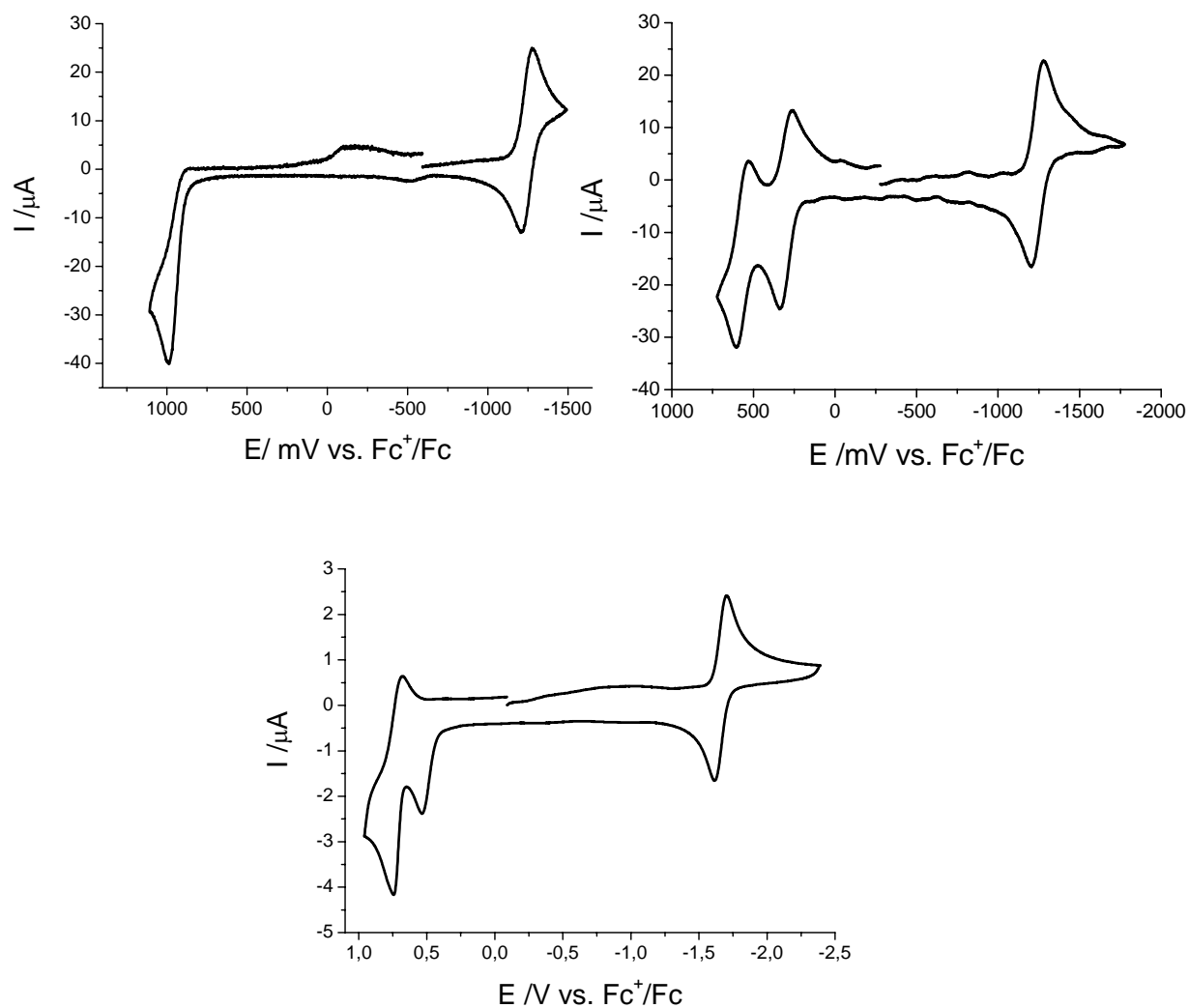
Tabelle 7-6: Erwünschtes optisches Verhalten von **E8** bei Kationenzusatz

	Aktiver Prozess	abs./fluo.	abs./fluo.
		550/560 nm	600/730 nm
<b>E8</b>	CT, ET	-	schwach
<b>Na<sup>+</sup>-E8</b>	ET	schwach	-
<b>E8-Fe<sup>3+</sup></b>	CT	-	stark
<b>Na<sup>+</sup>-E8-Cu<sup>2+</sup></b>	-	stark	-

## 7.5 Elektrochemische Untersuchungen

Die Cyclovoltammogramme von **E5**, **E6** und **E7** sind in Abbildung 7-16 zusammengestellt. **E6** (oben rechts) und **E7** (unten) lassen sich reversibel reduzieren, **E5** (oben links) wird unter geringer Zersetzung reduziert, was an dem kleinen Rückoxidationspeak bei -500 mV erkennbar ist. Die verhältnismäßig niedrigen Reduktionspotentiale der Chromophore **E5** und **E6** von ca. -1250 mV sind auf die Cyanosubstitution zurückzuführen. Die Oxidation des BDP

ist in allen Verbindungen nicht reversibel. Auch hier ist der Substituenteneffekt der p-Cyanophenylgruppe auf die Potentiallagen von **E5** und **E6** deutlich zu erkennen (Tabelle 7-7). **E6** und **E7** gehen zusätzlich eine quasi-reversible, bzw. irreversible Aminoxidation bei 620 mV bzw. 530 mV ein.



**Abbildung 7-16:** Cyclovoltammogramme von **E5** (oben links), **E6** (oben links) und **E7** (unten)  $c=1 \cdot 10^{-3}$  M in Acetonitril/0.2 M TBAH.

**Tabelle 7-7:** Redoxpotentiale von **E5**, **E6** und **E7** in Acetonitril.

	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [mV]	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ [mV] Amin <sup>a</sup>	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ [mV] BDP <sup>a</sup>
<b>E5</b>	-1245		990 <sup>p</sup>
<b>E6</b>	-1250	620	895
<b>E7</b>	-1660	530 <sup>p</sup>	745 <sup>p</sup>

<sup>a</sup> p irreversibler Prozess, Peakpotential

## 7.6 Zusammenfassung

Dieses Kapitel befasst sich mit Amino-funktionalisierten BDPs, welche Metallionenkomplexierung eingehen können bzw. Protonen-sensitiv sind. Außerdem wird die Struktur von asymmetrischen BDPs mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen diskutiert und mit symmetrischen Bor-Dipyrromethenen verglichen. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

- Ein Vergleich der Röntgenstrukturen der symmetrischen Verbindungen **D5** und **E7** mit den asymmetrischen BDPs **E5** und **E6** zeigt, dass durch Donor-Akzeptor-Substitution der Dipyrrometheneinheit die Entartung der Bindungslängen an den beiden ansonsten gleichwertigen Pyrrolteilen aufgehoben wird. Ein Unterschied in den N-B Bindungslängen, gleichbedeutend mit einer asymmetrischen Komplexierung des  $\text{BF}_2$ -Fragments kann aber nur in geringem Ausmaß anhand von **E6** festgestellt werden.
- **E7** zeigt in polaren Lösungsmitteln duale Fluoreszenz mit Maxima bei 508 nm und 630 nm. Dies wird auf die Besetzung eines emittierenden CT-Zustands durch PET von der Aminogruppe zum BDP zurückgeführt. Auch **E6** und **E8** weisen eine große Abhängigkeit der Emissionseigenschaften von der Lösungsmittelpolarität auf. Auch hier wird analog zu der vergleichbaren Verbindung **E9** Emission aus einem CT-Zustand vermutet. Protonierung der Aminofunktion von **E6** und **E8** verringert die Donorstärke des Stickstoffs, was sich sowohl im Absorptions-, als auch Emissionsspektrum an einer deutlichen hypsochromen Verschiebung bemerkbar macht.
- **E7** weist interessante Komplexierungseigenschaften in wässrigen Systemen auf.  $\text{Fe}^{3+}$  wird selektiv in Gegenwart zahlreicher anderer Metallionen ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) komplexiert, was sich in einem drastischen Anstieg der LE-Emission zeigt. Die Tatsache, dass **E7** in Wasser duale Emission zeigt, kann zur ratiometrischen Eisenbestimmung ausgenutzt werden. Noch nicht abgeschlossen sind die Bestimmung der Komplexierungskonstanten und zeitaufgelöste Emissionsmessungen.
- Die Intention für **E8** als logische Schaltung wurde kurz vorgestellt. Die Ergebnisse stehen noch aus.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Allgemeines

#### 8.1.1 Spektroskopie

##### 8.1.1.1 IR-Spektroskopie

Bio-Rad FT-IR-Spektrometer FTS 155.

Intensive Signale werden fett geschrieben.

##### 8.1.1.2 NMR-Spektroskopie

- Bruker AC-250 ( $^1\text{H}$ : 250.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 62.9 MHz), Messtemperatur: 24 °C.
- Bruker ARX-400 ( $^1\text{H}$ : 400.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz), Messtemperatur: 21 °C.
- Avance 300 ( $^1\text{H}$ : 300.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75.5 MHz), Messtemperatur: 26 °C.
- Avance 400 ( $^1\text{H}$ : 400.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz), Messtemperatur: 26 °C.
- Avance 600 ( $^1\text{H}$ : 600.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 150.9 MHz), Messtemperatur: 26 °C.

Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten (ppm) relativ zu TMS als internem Standard angegeben. Die Auswertung erfolgt soweit möglich nach erster Ordnung.

Angabemodus: Chemische Verschiebung (Multiplizität, Anzahl der Protonen, Kopplungskonstante, Zuordnung).

Abkürzungen: s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, dd = Dublett vom Dublett, ddd = Dublett vom Dublett vom Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, p = pseudo-.

Genauigkeit der Angabe: chemische Verschiebung i.d.R. 0.01 ppm bei  $^1\text{H}$ -NMR, 0.1 ppm bei  $^{13}\text{C}$ -NMR; Kopplungskonstante: 0.1 Hz.

Die Zuordnung der Resonanzsignale in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgt mit Hilfe von DEPT-Aufnahmetechniken 135 und 90, deren Ergebnisse wie folgt aufgeführt werden: + = primäre und tertiäre C - Atome (positives DEPT 135 Signal), - = sekundäre C - Atome (negatives DEPT 135 Signal), q = quartäre C - Atome (kein DEPT 135 Signal).

Das verwendete Lösungsmittel ist jeweils bei den Spektren vermerkt.

Titrationsexperimente wurden am Avance 300 durchgeführt.

Zur Bestimmung der Dimerisierungskonstanten von **C1-C3** wird zunächst die höchste zu vermessende Rezeptorkonzentration in 0.7 mL Chloroform (Anfangskonzentration ca. 0.02 M) eingestellt und im Fortlauf der Titration im NMR-Rohr mit Chloroform verdünnt (Endkonzentration ca. 0.002 M).

Zur Bestimmung der Assoziationskonstante von **C1-C3** mit Riboflavin werden die Rezeptoren in einer Riboflavinstammlösung (Konzentration ca. 0.002 M) gelöst (Anfangskonzentration ca. 0.015-0.02 M) und im NMR-Rohr mit der Stammlösung verdünnt (Endkonzentration ca. 0.0003 M). Durch diese Methode wird eine konstante Konzentration an Riboflavin gewährleistet.

#### 8.1.1.3 UV/Vis-Spektroskopie

Perkin-Elmer Lambda 9 UV/Vis/NIR-Spektrophotometer.

Verwendet werden 1 cm und 0.1 cm-Quarzküvetten der Firma Hellma sowie Uvasol-Lösungsmittel der Firmen Acros und Aldrich.

#### 8.1.1.4 Fluoreszenzspektroskopie

F-4500 Hitachi Fluoreszenz-Spektrophotometer.

Spectronics-Instruments-8100-Spektralfluorometer; Bestimmung der Quantenausbeuten nach Lit.<sup>217,218</sup>; Verwendet werden 1 cm-Quarzküvetten der Firma Hellma und Uvasol-Lösungsmittel der Firmen Acros und Aldrich. Soweit nicht anders angegeben, wird jeweils bei der langwelligsten Absorptionsbande angeregt. Die Konzentration der Messlösung liegt im Bereich von  $10^{-6}$  M.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie: Laserimpulsfluorometer mit ps Zeitauflösung<sup>218,219</sup> mit einem synchron gepumpten Rhodamin-6G-Farbstofflaser von Spectra-Physics, Fitprozedur: Referenzfaltung mit Zerfällen von Kresylviolett (Global Unlimited V2.2, Laboratory for Fluorescence Dynamics, University of Illinois).

<sup>217</sup> M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10211-10220.

<sup>218</sup> Die Messungen wurden von K. Rurack, Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin durchgeführt.

### 8.1.1.5 Massenspektren

- Varian CH-5 (EI).
- Finnigan MAT 95 (FAB und FD).
- Finnigan MAT SSQ 7000 (ESI).

Bei FAB dient Xenon als Ionisationsgas. Die Matrix ist jeweils aufgeführt.

## 8.1.2 Analytik

### 8.1.2.1 Schmelzpunkte

- Mikroskop-Heiztisch Reichert Thermovar.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

### 8.1.2.2 Elementaranalysen

Mikroanalytisches Labor des Fachbereichs Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg.

### 8.1.2.3 HPLC

- **Analytische HPLC:** LC System Agilent 1100 mit DA-Detektor, Chromatographiesäule: Phenomenex Luna C18 (5 $\mu$ m, 150 mm, 4.6 mm)

Die analytischen Retentionszeiten werden bei einem Fluss von 1mL/min ermittelt.

- **Präparative HPLC:** LC-System Knauer HPLC-Pump K-1001 mit UV-Detektor K-2600, Chromatographiesäule: Phenomenex Luna C18 (2) (10  $\mu$ m, 250 mm, 21.2 mm).

Als Eluenten kommen bei allen drei Methoden Gradienten aus Acetonitril und Wasser zum Einsatz, die jeweils 0.075 % TFA enthalten.

## 8.1.3 Synthese

### 8.1.3.1 Säulenchromatographie

Kieselgel Merck Geduran SI 60.

---

<sup>219</sup> U. Resch, K. Rurack, *Proc. SPIE Int. Opt. Eng.* **1997**, 3105, 96-103.

### 8.1.3.2 Dünnschichtchromatographie

Aluminiumfolien Merck 60 F<sub>254</sub> Kieselgel, Schichtdicke 0.2 mm.

### 8.1.3.3 Lösungsmittel

Reinigung und Trocknung nach den üblichen Verfahren.<sup>220</sup>

Wenn nicht anders vermerkt, werden handelsübliche Qualitäten eingesetzt. Der Siedebereich des eingesetzten Petrolethers liegt zwischen 40 °C und 60 °C

## 8.1.4 Elektrochemie

### 8.1.4.1 Cyclovoltammetrie

Die Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen erfolgt in speziell gereinigten Lösungsmitteln. Die Konzentration der untersuchten Lösungen beträgt etwa  $10^{-3}$  M. Um eine ausreichende Leitfähigkeit der Lösung zu gewährleisten und um Migrationsströme zu vermeiden, wird Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAH) in einer Konzentration von 0.2 M als Leitsalz zugesetzt. Die Messung erfolgt in einer Zelle mit Dreielektrodenanordnung, wobei die Messwerte gegen Ferrocenium/Ferrocen ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) als internem Standard geeicht werden.

- Elektrochemiesystem (Potentiostat/Galvanostat) EG&G 283A.
- Ungeteilte Messzelle mit polierter Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode, mit großflächigem, erst vernickeltem, dann vergoldetem V2A-Stahlblech als Gegenelektrode und mit Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode (interne Eichung gegen Ferrocen).
- Lösungsmittel und Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAH) wie in Lit.<sup>221</sup> beschrieben.

---

<sup>220</sup> a) S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Einführung in die apparativen und spektroskopischen Methoden in der Organischen Chemie*, Regensburg, Würzburg, **1990**.

b) Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 17. Auflage, Berlin, **1988**.

<sup>221</sup> a) J. Salbeck, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1988**.

b) J. Salbeck, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 340, 169-175.

#### 8.1.4.2 *Coulometrische Eichexperimente*

Die Zahl der übertragenen Elektronen bei cyclovoltammetrischen Experimenten wird durch Eichung gegen eine äquimolar eingewogene Menge an Ferrocen in Dünnschicht-CV-Experimenten bestimmt.

#### 8.1.4.3 *UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie*

- UV/Vis/NIR-Spektrophotometer Perkin-Elmer Lambda 9.
- Potentiostat/Galvanostat Amel 2053.
- Spektroelektrochemische Quarz-Messzelle mit Minigridd-Goldnetz als transparente Arbeitselektrode.<sup>222</sup>

#### 8.1.4.4 *Elektrochemilumineszenz-Messungen*

Hitachi F-4500 Fluoreszenzspektrometer. ECL-Zelle und Messanordnung wie in Lit.<sup>223</sup> beschrieben.

Die Durchführung der ECL-Messungen erfolgt in den Lösemitteln der Elektrochemie. Die Konzentration der untersuchten Lösungen beträgt etwa  $10^{-3}$  M. Um eine ausreichende Leitfähigkeit der Lösung zu gewährleisten und um Migrationsströme zu vermeiden, wird Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat von 0.2 M als Leitsalz zugesetzt.

### 8.1.5 **Layout**

Diese Arbeit wurde mit Microsoft WORD 2003 für WINDOWS editiert und gesetzt. Formelzeichnungen wurden mit ISIS/Draw 2.4 entworfen. Graphische Zeichnungen wurden mit Origin 7.0 und Microsoft Powerpoint 2003 für Windows angefertigt.

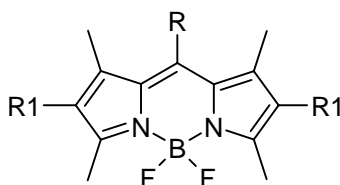
---

<sup>222</sup> J. Salbeck, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2169-2173.

<sup>223</sup> S. Hien, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1995**.

## 8.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften AAV

### 8.2.1 Synthese der Bor-Dipyrromethene



#### 8.2.1.1 BDP-Synthese aus Aldehyden und 2-Alkylpyrrolen AAV1

**Darstellung:** analog Lit.<sup>224</sup>

Unter Stickstoffatmosphäre werden 1.0 eq des jeweiligen Aldehyds mit 2.0 eq Kryptopyrrol und drei Tropfen TFA in 100 mL/eq CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur bis zur vollendeten Reaktion (genaue Reaktionszeiten sind angegeben) gerührt. Dabei ist eine Farbänderung von farblos nach rot zu beobachten. Anschließend wird die Lösung mit 1.0 eq mmol DDQ, gelöst in 30.0 mL/eq CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, versetzt, wobei die Farbe nach tiefviolett umschlägt. Nach 15 min. werden je 1.5 mL/eq Diisopropylethylamin und BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> zugegeben. Nach weiteren 30 min. Rühren wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen, getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt.

#### 8.2.1.2 BDP-Synthese aus Carbonsäuren und 2-Alkylpyrrolen AAV2

**Darstellung:** analog Lit.<sup>224</sup>

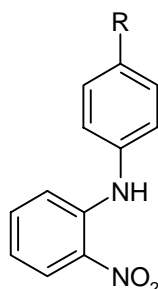
Unter Stickstoffatmosphäre werden 1.0 eq der jeweiligen Carbonsäure in 10.0-15.0 mL SOCl<sub>2</sub> bei 35 °C gerührt, bis der gesamte Feststoff in Lösung geht (genaue Zeiten sind angegeben). Das Thionylchlorid wird am Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Nach Zugabe von 2.0-3.0 eq Kryptopyrrol wird bis zur vollendeten Reaktion unter Rückfluss erhitzt, wobei die Farbe von leicht gelb nach tiefrot umschlägt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden jeweils 1.5 mL/eq an BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> und

<sup>224</sup> M. Kollmannsberger, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1999.

Diisopropylethylamin zugegeben. Die Lösung wird weitere 30 min. gerührt und anschließend mit H<sub>2</sub>O versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel einrotiert. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel.

## 8.2.2 Synthese der Isoalloxazine und deren Vorstufen

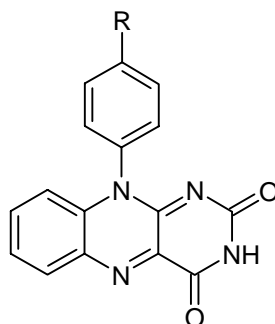
### 8.2.2.1 Synthese von (2-Nitrophenyl)phenylaminen AAV3



**Darstellung:** analog Lit.<sup>225</sup>

Zu einer Mischung aus 47.5 mmol des entsprechenden Anilinderivats und 20.000 g KOH in 150.0 mL DMSO werden unter Stickstoffatmosphäre 5.0 mL (6.700 g, 37.2 mmol) 2-Fluor-1-nitrobenzol innerhalb von 30 min. zugetropft, wobei die Temperatur zwischen 12 °C und 15 °C gehalten wird. Nach 3 h Rühren bei dieser Temperatur wird die Lösung auf 600.0 mL Eiswasser geschüttet und das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt. Die Reinigung erfolgt entweder mittels Säulenchromatographie an Kieselgel oder durch Umkristallisation.

### 8.2.2.2 Synthese von Isoalloxazinen AAV4

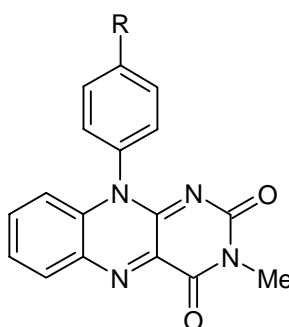


**Darstellung:** analog Lit.<sup>225</sup>

<sup>225</sup> P. Kirsch, A. Schönleben-Janas, R.H. Schirmer, *Liebigs Ann.* **1995**, 1275-1281.

Unter Stickstoffatmosphäre werden bei einer Temperatur von 65 °C zu 1.0 eq (2-Nitrophenyl)-phenylamin in Eisessig innerhalb von 20 min. 25.0 eq Zn gegeben, wobei die Farbe von braun nach farblos umschlägt. Nach weiterem 30-minütigen Rühren wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung unter Stickstoffatmosphäre zu 1.3 eq Alloxan Monohydrat und 2.8 eq Borsäure in HOAc gegeben, wobei von überschüssigem Zn abfiltriert wird. Nach 18-stündigem Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss wird die Reaktionsmischung auf Wasser geschüttet. Das als Niederschlag ausgefallene Produkt wird abgesaugt und 10 h bei 70 °C am Ölpumpenvakuum getrocknet.

### 8.2.2.3 Synthese von *N*-3-Methylisoalloxazinen AAV5

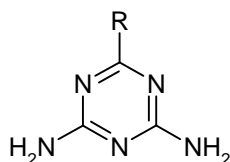


**Darstellung:** analog Lit.<sup>225</sup>

In DMF<sub>abs</sub> werden unter Stickstoffatmosphäre 1.0 eq eines Isoalloxazins, 10.0 eq K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 10.0 eq Methyljodid. 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation in DMF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

## 8.2.3 Synthese der Triazine

### 8.2.3.1 Synthese von 6-R-[1,3,5]-Triazin-2,4-diaminen AAV6



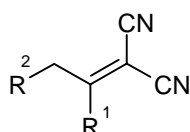
**Darstellung:** analog Lit.<sup>226</sup>

<sup>226</sup> R. Deans, G. Cooke, V.M. Rotello, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 836-839.

Zu einer Lösung von 0.400-0.800 g KOH in 10.0-20.0 mL Monomethylglycol werden 1.0 eq des entsprechenden Arylnitrils und 1.2 eq Dicyandiamid gegeben. Die Reaktionslösung wird 24 h bei 140 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Niederschlag in heißem Wasser suspendiert, abgesaugt und getrocknet.

## 8.2.4 Synthese der Dihydroazulene

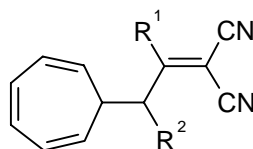
### 8.2.4.1 Synthese von 1- $R^1$ -2- $R^2$ -Ethylidenpropandinitrilen AAV7



**Darstellung:** analog Lit.<sup>227</sup>

1.0 eq des gewünschten Ketons und 2.0 eq Malonsäuredinitril werden in Benzol suspendiert und unter Rühren am Wasserabscheider erhitzt. Die entstandene klare Lösung wird stündlich mit je 0.7 mL einer Katalysatorlösung versetzt. Die Katalysatorlösung besteht aus einem Vielfachen von 1 g  $\text{NH}_4\text{OAc}$  in 3 mL  $\text{HOAc}$ . Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Benzol verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Benzol rückextrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Einrotieren wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

### 8.2.4.2 Synthese von 1- $R^1$ -2- $R^2$ -2-(2',4',6'-Cycloheptatrien-1'-yl)ethylidenpropan-dinitrilen (Dihydrovinylheptafulvene) AAV8

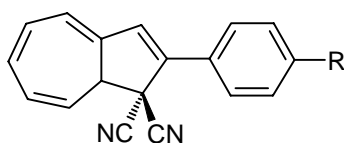


**Darstellung:** analog Lit.<sup>227</sup>

1.0 eq 1- $R^1$ -2- $R^2$ -Ethylidenpropandinitril und 1.2 eq Tropyliumtetrafluoroborat werden in Acetonitril suspendiert. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 1.2 eq Pyridin in Acetonitril innerhalb von 20 min. zugetropft. Anschließend wird die nun klare Reaktionslösung bis zur vollständigen Reaktion bei Raumtemperatur gerührt. Das

Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand wird mit gleichen Teilen Diethylether und 1 N HCl versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel wird abgezogen. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

#### 8.2.4.3 Synthese von Dihydroazulenen AAV9



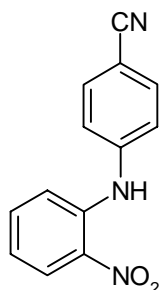
**Darstellung:** analog Lit.<sup>227</sup>

Die Reaktion wird unter Ausschluss von Licht durchgeführt. Unter Stickstoffatmosphäre werden in einem Dreihalskolben 1.0 eq Dihydrovinylheptafulven in Acetonitril<sub>abs.</sub> gelöst und mit einer Aceton/Trockeneis Mischung auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Während der gesamten Reaktion wird  $\text{N}_2$  über ein Gaseinleitungsrohr durch die Lösung geleitet, um den entstehenden Wasserstoff auszutreiben. Unter Rühren werden zügig 1.2-2.0 eq  $\text{NOBF}_4$  zugegeben, worauf sich die Reaktionslösung tief gelb färbt. Nach beendeter Reaktion wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sub>abs.</sub> verdünnt und mit 2.1 eq Pyridin versetzt. Das Kältebad wird entfernt, und nach 5 min. Rühren bei Raumtemperatur wird die organische Phase mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Man lässt die Lösung so lange im Dunkeln stehen, bis ein vollständiger Umsatz zur geschlossenen Dihydroazulenform erreicht ist (DC-Kontrolle). Die Lösung wird einrotiert, und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

<sup>227</sup> T. Mrozek, *Dissertation*, Universität Regensburg, 2000.

### 8.3 Synthese der BDP-Isoalloxazin-Konjugate

#### 8.3.1 4-(2-Nitrophenylamino)benzonnitril A3a

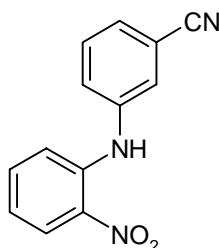


**A3a**

CAS Nr.: [117847-17-3]

Darstellung: gemäß AAV3

#### 8.3.2 3-(2-Nitrophenylamino)benzonnitril A3b



**A3b**

Darstellung: gemäß AAV3

Ansatz:

3-Aminobenzonnitril	4.400 g (47.5 mmol)
2-Fluor-1-nitrobenzol	5.0 mL (6.700 g, 37.2 mmol)

Lösungsmittel für Säulenchromatographie: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

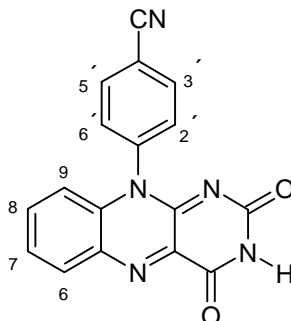
C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 239.3

Ausbeute: 4.200 g (17.5 mmol, 47 %), oranges Pulver.

Schmp.: 147-149 °C; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3331, 3068, 2231, 1621, 1582, **1505**, 1351, **1258**, 1154, 745, 521; <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 9.42 (s, 1 H, N-H), 8.25-8.22 (m, 1 H, Aryl), 7.53-7.45 (m, 5 H, Aryl), 7.27-7.26 (m, 1 H, Aryl), 6.95-6.91 (m, 1 H, Aryl), <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 141.0 (q), 140.2 (q), 135.9 (+), 134.5 (q), 130.8 (+), 128.3 (+), 127.6 (+), 126.9 (+), 126.0 (+), 119.2 (+), 118.2 (q), 116.1 (+), 113.8 (q);

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 239 (100) [ $M^+$ ], 192 (65) [ $M-HNO_2$ ]; **CHN**: ber.: C 65.27, H 3.79, N 17.56; gef.: C 65.14, H 3.89, 17.45;

### 8.3.3 4-(2,4-Dioxo-3,4-dihydro-2H-benzo[g]pteridin-10-yl)benzonitril **A4a**



**A4a**

**Darstellung:** gemäß AAV4

**Ansatz:**

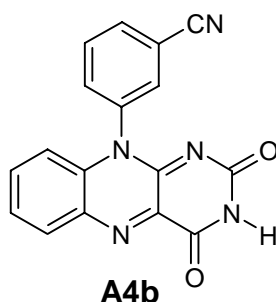
4-(2-Nitrophenylamino)-benzonitril <b>A3a</b>	0.800 g (3.4 mmol)
Zink	6.000 g (91.9 mmol)
HOAc	80.0 mL
Borsäure	0.590 g (9.5 mmol) in 30.0 mL HOAc
Alloxan Monohydrat	0.716 g (4.5 mmol)

$C_{17}H_9N_5O_2$             315.0

**Ausbeute:** 0.512 g (1.6 mmol, 48%), grünbrauner Feststoff.

**Schmp.:** > 360 °C; **FT-IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ): **3180**, 3071, 2822, **2230**, 1711, **1689**, 1616, 1586, **1556**, 1406, **1272**, 1201, 1112, 880, 855, 773;  **$^1H$ -NMR** (250 MHz, DMSO, TMS,  $\delta$  in ppm): 11.49 (s, 1H, N-H), 8.27-8.19 (m, 3 H, 3'-H, 5'-H, 6-H), 7.78- 7.61 (m, 4H, 7-H, 8-H, 2'-H, 6'-H), 6.81-6.77 (m, 1H, 9-H); **MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 315 (39) [ $M^+$ ], 314 (100) [ $M-H^+$ ]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 315.0756, [ $MH^+$ ], gef.: 315.0751;

### 8.3.4 3-(2,4-Dioxo-3,4-dihydro-2H-benzo[g]pteridin-10-yl)benzonnitril A4b



**Darstellung:** gemäß AAV4

**Ansatz:**

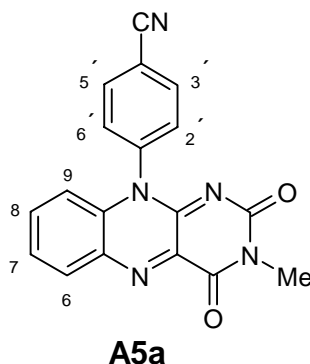
3-(2-Nitro-phenylamino)-benzonnitril <b>A3b</b>	2.000 g (8.4 mmol)
Zink	14.500 g (223.0 mmol)
HOAc	100.0 mL
Borsäure	1.400 g (22.4 mmol) in 40.0 mL HOAc
Alloxan Monohydrat	1.800 g (11.0 mmol)

$C_{17}H_9N_5O_2$  315.0

**Ausbeute:** 0.800 g (2.6 mmol, 31 %), braunes Pulver.

**Schmp.:** > 360 °C; **FT-IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3165, 3053, 2833, 2235, **1710**, **1686**, **1552**, 1274, 1216, 1112, 849, 772, 467;  **$^1H$ -NMR** (300 MHz, DMSO, TMS,  $\delta$  in ppm): 11.51 (s, 1 H, N-H), 8.23-8.16 (m, 2 H, Aryl, H-6), 8.01-7.93 (m, 2 H, Aryl), 7.85-7.62 (m, 3 H, Aryl), 6.85-6.82 (m, 1 H, H-9);  **$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz, DMSO, TMS,  $\delta$  in ppm): 171.9 (q), 159.2 (q), 155.2 (q), 151.6 (q), 139.2 (q), 136.6 (q), 134.9 (+), 134.5 (q), 133.8 (+), 133.4 (q), 133.3 (+), 131.8 (+), 131.4 (+), 126.1 (+), 117.6 (+), 116.6 (+), 113.2 (q); **MS** (FD,  $CH_2Cl_2$ , 70 eV):  $m/z$  (%) = 315 (54) [ $M^+$ ], 314 (100) [ $M-H^+$ ]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 315.0756, [ $MH^+$ ], gef.: 315.0754;

### 8.3.5 4-(3-Methyl-2,4-dioxo-3,4-dihydro-2H-benzo[g]pteridin-10-yl)benzonnitril A5a



CAS Nr.: [65626-89-3]

**Darstellung gemäß AAV 5**

**Ansatz:**

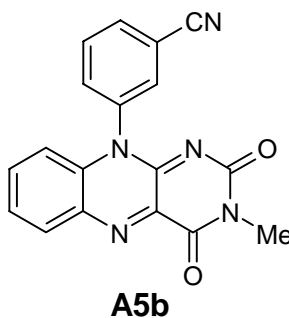
4-(2,4-Dioxo-3,4-dihydro-2H-benzo[g]pteridin-10-yl)-benzonitril <b>A4a</b>	1.250 g (4.1 mmol)
Methyliodid	2.7 mL (5.800 g, 41.2 mmol)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5.700 g (41.2 mmol)
DMF	80.0 mL
H <sub>2</sub> O	300.0 mL

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> 329.3

**Ausbeute:** 0.900 g (2.7 mmol, 67%), grüner Feststoff.

**Schmp.:** > 360 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3055, **2231**, 1713, **1661**, 1616, 1586, **1554**, 1532, 1490, 1463, 1427, 1317, **1281**, 1215, 1173, 1043, 770, 533; **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, DMSO, TMS, δ in ppm): 8.27-8.23 (m, 2 H, 3'-H, 5'-H), 7.79-7.65 (m, 5 H), 6.86-6.82 (m, 1 H, 9-H), 3.26 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>); **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 329 (36) [M<sup>+</sup>], 328 (100) [M-H<sup>+</sup>];

### 8.3.6 3-(3-Methyl-2,4-dioxo-3,4-dihydro-2H-benzo[g]pteridin-10-yl)benzonitril **A5b**



**Darstellung:** gemäß AAV5

**Ansatz:**

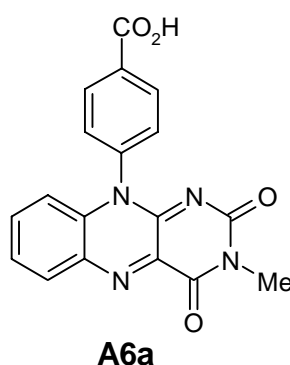
3-(2,4-Dioxo-3,4-dihydro-2H-benzo[g]pteridin-10-yl)-benzonitril <b>A4b</b>	0.600 g (1.9 mmol)
Methyliodid	1.2 mL (19.0 mmol)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.600 g (19.0 mmol)
DMF	60.0 mL
H <sub>2</sub> O	300.0 mL

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> 329.3

**Ausbeute:** 0.310 g (0.9 mmol, 50 %), grünes Pulver.

**Schmp.:** > 360 °C; **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3068, 2933, 2234, **1663**, **1555**, 1490, 1281, 1169, 1042, 776;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, DMSO, TMS,  $\delta$  in ppm): 8.27-8.18 (m, 2 H, Aryl), 8.05-7.94 (m, 2 H, Aryl), 7.88-7.64 (m, 3 H, Aryl), 6.90-6.87 (m, 1 H, 9-H), 3.26 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz, DMSO, TMS,  $\delta$  in ppm): 159.0 (q), 154.8 (q), 150.2 (q), 138.3 (q), 136.4 (q), 135.1 (+), 134.8 (q), 133.9 (+), 133.3 (+), 133.3 (q), 131.9 (+), 131.8 (+), 131.5 (+), 126.2 (+), 117.6 (q), 116.7 (+), 113.2 (q), 27.9 (+,  $\text{CH}_3$ ); **MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 329 (61) [ $\text{M}^+$ ], 328 (100) [ $\text{M-H}^+$ ]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 330.0991 [ $\text{MH}^+$ ], gef.: 330.0999;

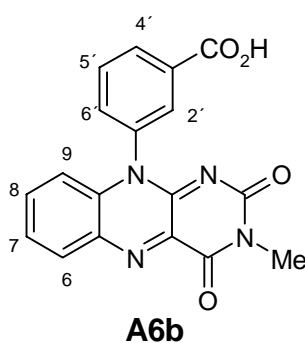
### 8.3.7 4-(3-Methyl-2,4-dioxo-3,4-dihydro-2H-benzo[g]pteridin-10-yl)-benzoesäure A6a



**CAS Nr.:** [133373-84-9]

**Darstellung:** gemäß Lit.<sup>228</sup>

### 8.3.8 3-(3-Methyl-2,4-dioxo-3,4-dihydro-2H-benzo[g]pteridin-10-yl)benzoesäure A6b



**Darstellung:** analog Lit.<sup>228</sup>

0.250 g (0.8 mmol) Isoalloxazin **A5b**, 35.0 mL HOAc und 35.0 mL 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden 3.5 h im Dunkeln zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf

<sup>228</sup> W.B. Cowden, P.K. Halladay, R.B. Cunningham, N.H. Hunt, I.A. Clark, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1818-1822.

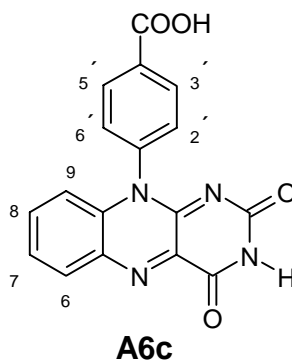
300.0 mL Eiswasser gegeben. Das Produkt wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällt, über einen Büchnertrichter abgesaugt und bei 90 °C im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$  348.3

**Ausbeute:** 0.066 g (0.2 mmol, 25%), braunes Pulver.

**Schmp:** 355-356 °C; **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3551, 3489, 3076, 2968, 1702, 1656, **1559**, 1289, 988, **768**;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, DMSO, TMS,  $\delta$  in ppm): 13.23 (s, 1 H, O-H), 8.26-8.20 (m, 2 H, 6-H, Aryl), 8.01 (s, 1 H, 2'-H), 7.89-7.63 (m, 4 H, Aryl, 7-H, 8 H), 6.84-6.80 (m, 1 H, 9-H), 3.27 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); **MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 348 (47) [ $\text{M}^+$ ], 347 (100) [ $\text{M-H}^+$ ]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 347.0780, gef.: 347.0776 [ $\text{M-H}^+$ ];

### 8.3.9 4-(2,4-Dioxo-3,4-dihydro-2H-benzo[g]pteridin-10-yl)benzoesäure A6c



**Darstellung:** analog Lit.<sup>228</sup>

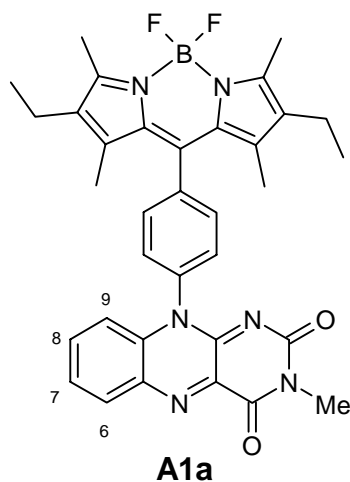
0.800 g (2.5 mmol) Isoalloxazin **A4a**, 70.0 mL HOAc und 70.0 mL 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden 3.5 h im Dunkeln zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 300.0 mL Eiswasser gegeben. Das Produkt wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällt, über einen Büchnertrichter abgesaugt und bei 90 °C im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$  334.3

**Ausbeute:** 0.605 g (1.81 mmol, 72%), braunes Pulver.

**Schmp.:** > 360 °C; **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3157, 3037, 2829, 2632, **1751**, 1636, 1617, **1548**, 1420, **1270**, 1204, 1115, 880, 780, 486;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, DMSO, TMS,  $\delta$  in ppm): 13.22 (bs, 1 H, COOH), 11.46 (s, 1 H, N-H), 8.28-8.19 (m, 3 H, 3'-H, 5'-H, 6-H), 7.77-7.56 (m, 4 H, 2'-H, 6'-H, 7-H, 8-H), 6.80-6.78 (m, 1 H, 9-H); **MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 333 (100) [ $\text{M-H}^+$ ]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 333.0624, gef.: 333.0628 [ $\text{M-H}^+$ ];

### 8.3.10 10-[4-(2,6-Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorobor-s-indacen-8-yl)phenyl]-3-methyl-10H-benzo[g]pteridin-2,4-dion A1a



**Darstellung:** gemäß AAV2

**Ansatz:**

4-(3-Methyl-2,4-dioxo-3,4-dihydro-2H-benzo[g]pteridin-10-yl)

benzoesäure A6a	0.120 g (0.34 mmol)
Thionylchlorid	15.0 mL
Kryptopyrrol	0.3 mL (0.285 g, 2.3 mmol)
<b>Reaktionszeiten:</b> Umsetzung mit SOCl <sub>2</sub> :	5 h
Kondensation mit Kryptopyrrol:	4 h

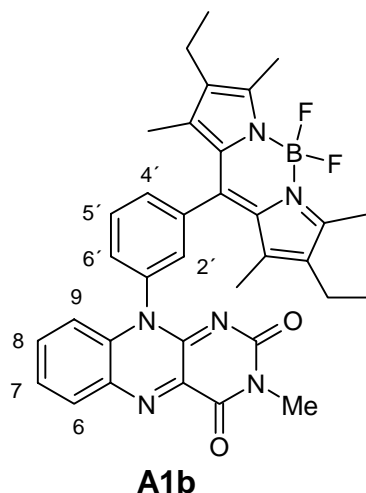
**Lösungsmittel für Säulenchromatographie:** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EE (4/1)

C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>BF<sub>2</sub> 606.5

**Ausbeute:** 0.060 g (0.1 mmol, 29%), roter Feststoff.

**Schmp.:** > 360 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2968, 2931, 1712, 1666, 1621, 1589, **1559**, 1479, 1321, 1274, **1195**, 1117, 1063, 983, 807, 763, 711, 535; **<sup>1</sup>H-NMR** (250.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 8.43-8.38 (m, 1 H, 6-H), 7.60-7.77 (m, 4 H, Aryl, 7-H, 8-H), 7.48-7.45 (m, 2 H, Aryl), 7.01-6.97 (m, 1 H, 9-H), 3.50 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 6 H, CH<sub>3</sub> α zu N), 2.32-2.39 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 3 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 1.53 (s, 3 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 1.05-0.98 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **MS** (EI, 70 eV) m/z (%) = 606.5 (100) [M<sup>+</sup>]; **HRMS** (EI, 70 eV): gef.: 606.2738, ber.: 606.2726;

### 8.3.11 10-[3-(2,6-Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorobor-s-indacen-8-yl)phenyl]-3-methyl-10H-benzo[g]pteridin-2,4-dion A1b



**Darstellung:** gemäß AAV2

**Ansatz:**

3-(3-Methyl-2,4-dioxo-3,4-dihydro-2H-benzo[g]pteridin-10-yl)

benzoesäure <b>A6b</b>	0.050 g (0.14 mmol)
Thionylchlorid	15.0 mL (19.6 mmol)
Kryptopyrrol	0.3 mL (0.285 g, 2.3 mmol)

<b>Reaktionszeiten:</b>	Umsetzung mit SOCl <sub>2</sub> :	5 h
	Kondensation mit Kryptopyrrol:	4 h

**Lösungsmittel für Säulenchromatographie:** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EE (4/1)

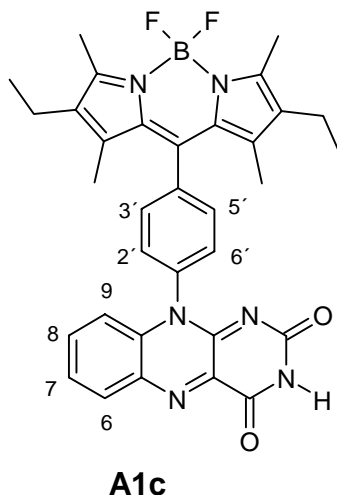
C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>BF<sub>2</sub>      606.5

**Ausbeute:** 0.030 g (0.05 mmol, 36 %), roter Feststoff.

**Schmp.:** 224-225 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2964, 2926, 1667, 1617, **1559**, 1474, **1193**, 1115, 980; **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 8.37 (ddd, 1 H, *J* = 8.2 Hz, 1.6 Hz, 0.5 Hz, 6-H), 7.84 (ddd, 1 H, *J* = 7.9 Hz, 7.7 Hz, 0.5 Hz, 5'-H); 7.71 (ddd, 1 H, *J* = 8.5 Hz, 7.2 Hz, 1.6 Hz, 8-H); 7.62 (ddd, 1 H, *J* = 7.7 Hz, 1.6 Hz, 1.1 Hz, 4'-H), 7.61 (ddd, 1 H, *J* = 8.2 Hz, 7.2 Hz, 1.3 Hz, 7-H), 7.44 (ddd, 1 H, *J* = 7.9 Hz, 2.2 Hz, 1.1 Hz, 6'-H), 7.31 (ddd, 1 H, *J* = 2.2 Hz, 1.6 Hz, 0.5 Hz, 2'-H), 7.01 (ddd, 1 H, *J* = 8.5 Hz, 1.3 Hz, 0.5 Hz, 9-H), 3.46 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 3 H, CH<sub>3</sub> α zu N), 2.50 (s, 3 H, CH<sub>3</sub> α zu N), 2.40-2.29 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65 (s, 3 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 1.53 (s, 3 H, CH<sub>3</sub> γ zu N); 1.03-0.97 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 159.4 (q, C=O), 156.1 (q, C α zu N), 154.9 (q, C=O), 153.3 (q, C α zu N), 150.1 (q), 140.3 (q), 139.1 (q), 137.9 (q), 136.9 (q), 136.2 (q), 136.0 (q), 135.6 (+, C-8), 135.3 (q), 134.0 (q), 133.8 (+, C-6), 133.0 (q), 132.7 (q),

131.6 (+, C-5'), 131.2 (q), 130.7 (+, C-4'), 129.8 (q), 128.4 (+, C-2'), 128.0 (+, C-4'), 126.6 (+, C-7), 116.3 (+, C-9), 28.8 (+, N-CH<sub>3</sub>), 17.1 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.6 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.7 (+, CH<sub>3</sub> α zu N), 12.6 (+, CH<sub>3</sub> γ zu N), 12.5 (+, CH<sub>3</sub> γ zu N); **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 606 (100) [M<sup>+</sup>]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 606.2733, gef.: 606.2712;

### 8.3.12 10-[4-(2,6-Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorbor-s-indacen-8-yl)phenyl]-10H-benzo[g]pteridin-2,4-dion **A1c**



**Darstellung:** gemäß AAV2

**Ansatz:**

4-(2,4-Dioxo-3,4-dihydro-2H-benzo[g]pteridin-10-yl)

benzoesäure <b>A6c</b>	0.075 g (0.22 mmol)
Thionylchlorid	15.0 mL (19.6 mmol)
Kryptopyrrol	0.3 mL (0.285 g, 2.3 mmol)

**Reaktionszeiten:** Umsetzung mit SOCl<sub>2</sub>: 42 h  
Kondensation mit Kryptopyrrol: 4 h

**Lösungsmittel für Säulenchromatographie:** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EE (1/1)

C<sub>33</sub>H<sub>31</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>BF<sub>2</sub> 592.5

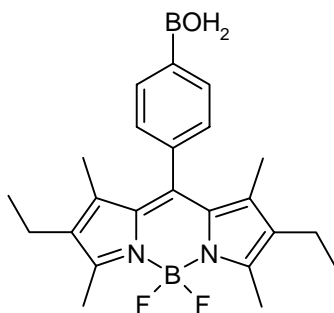
**Ausbeute:** 0.025 g (0.04 mmol, 18 %), roter Feststoff.

**Schmp.:** > 360 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3166, 3109, 3053, 3034, 2965, 2932, 2837, 1668, **1545**, 1479, 1318, 1269, **1109**, **979**, 772, 553; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 8.50 (s, 1 H, NH), 8.40-8.37 (m, 1 H, 6-H), 7.77-7.63 (m, 4 H, Aryl, 7-H, 8-H), 7.48-7.45 (m, 2 H, Aryl), 7.00-6.97 (m, 1 H, 9-H), 2.56 (s, 6 H, CH<sub>3</sub> α zu N), 2.39-2.31 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 3 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 1.52 (s, 3 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 1.05-0.98 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR**

(100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$  in ppm): 158.7 (q), 155.6 (q), 154.0 (q), 153.8 (q), 139.3 (q), 138.6 (q), 138.3 (q), 137.6 (q), 136.7 (q), 135.8 (+), 135.6 (q), 134.0 (q), 133.8 (q), 133.0 (+, C-6), 131.2 (+, Aryl), 130.9 (q), 130.1 (q), 128.5 (+, Aryl), 127.0 (+), 116.6 (+, C-9), 17.1 (-, CH<sub>2</sub>), 14.7 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.5 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.6 (+, CH<sub>3</sub>  $\alpha$  zu N), 12.5 (+, CH<sub>3</sub>  $\alpha$  zu N), 12.3 (+, CH<sub>3</sub>  $\gamma$  zu N), 12.1 (+, CH<sub>3</sub>  $\gamma$  zu N); **MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 592 (100) [MH<sup>+</sup>]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 592.2576, gef.: 592.2560;

## 8.4 Synthese des BDP-Dihydroazulen Konjugats

### 8.4.1 2,6-Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-8-p-dioxaborolan-4H-3a,4a-diaza-4-difluorobor-s-indacen B5



**B5**

**Darstellung:** gemäß AAV1

**Ansatz:**

4-Formylphenylboronsäure	0.400 g (2.7 mmol)
Kryptopyrrol	0.7 mL (0.660 g, 5.4 mmol)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	200 mL
DDQ	0.608 g (2.7 mmol) in 30.0 mL CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>Reaktionszeit:</b>	7 h
<b>Lösungsmittel für Säulenchromatographie:</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /EE (1/1)

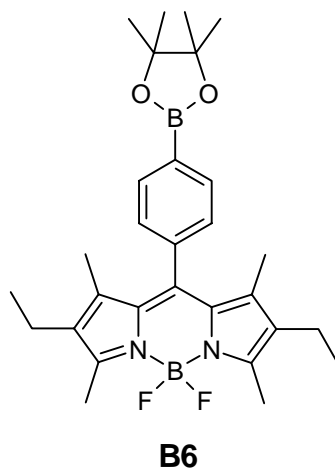
C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>B<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 424.3

**Ausbeute:** 0.500 g (1.2 mmol, 44 %), rote, grün schimmernde Kristalle.

**Schmp.:** > 360 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3558, 2968, **1540**, 1478, 1401, 1320, **1193**, 1115, 980, 722, 536; **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, DMSO, TMS,  $\delta$  in ppm): 8.20 (s, 2 H, B(OH)<sub>2</sub>), 7.97-7.95 (m, 2 H, Aryl), 7.33-7.31 (m, 2 H, Aryl), 2.44 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.29 (q, 4 H,  $J$  = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.24 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.94 (t, 6 H,  $J$  = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz,

DMSO, TMS,  $\delta$  in ppm): 153.0 (q), 140.9 (q), 138.0 (q), 136.3 (q), 134.7 (+, Aryl), 132.4 (q), 129.7 (q), 126.8 (+, Aryl), 16.3 (-,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.4 (+,  $\text{CH}_3$ ), 12.1 (+,  $\text{CH}_3$ ), 11.2 (+,  $\text{CH}_3$ ); **MS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{CN} + 1\% \text{NH}_4\text{OH}$ ):  $m/z$  (%) = 423 (100) [ $\text{M}-\text{H}^+$ ];

#### 8.4.2 2,6-Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-8-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)phenyl]-4H-3a,4a-diaza-4-difluorobor-s-indacen **B6**



**Darstellung:** analog **Lit.**<sup>229</sup>

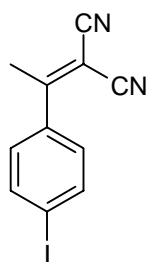
0.190 g (0.5 mmol) **B5** und 0.190 g (1.6 mmol) Pinakol werden in ca. 20.0 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Laufmittel gereinigt.

$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{B}_2\text{F}_2$  506.2

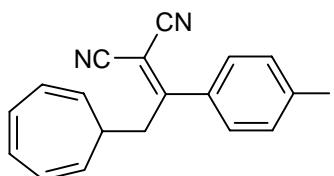
**Ausbeute:** 0.180 g (0.4 mmol, 80 %), rote Kristalle.

**Schmp.:** 264-265 °C; **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2968, 2929, **1540**, 1478, 1359, 1316, **1185**, 1088, 976, 718, 533;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 7.91-7.88 (m, 2 H, Aryl), 7.31-7.28 (m, 2 H, Aryl), 2.53 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$   $\alpha$  zu N), 2.29 (q, 4 H,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.39 (s, 12 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.27 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$   $\gamma$  zu N), 0.97 (t, 6 H,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 153.7 (q), 140.1 (q), 138.7 (q), 138.5 (q), 135.3 (+, Aryl), 132.7 (q), 130.5 (q), 127.7 (+, Aryl), 84.1 (q), 25.0 (+,  $\text{CH}_3$ ), 17.1 (-,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.6 (+,  $\text{CH}_3$ ), 12.5 (+,  $\text{CH}_3$ ), 11.8 (+,  $\text{CH}_3$ ); **MS** (DCI,  $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  (%) = 506 (100) [ $\text{M}^+$ ], 491 (27) [ $\text{M}-\text{CH}_3^+$ ]; **CHN:** ber.: C 68.67, H 7.75, N 5.52; gef.: C 68.71, H 7.47 N 5.48;

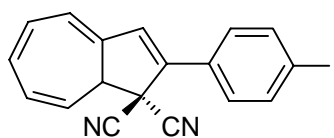
<sup>229</sup> R. Engl, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1999.

**8.4.3 1-(p-Iodphenyl)ethylidenpropandinitril B7****B7**

CAS-Nr.: [351459-69-3]

Darstellung: gemäß Lit.<sup>227</sup>**8.4.4 1-(p-Iodphenyl)-2-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)ethylidenpropandinitril B8****B8**

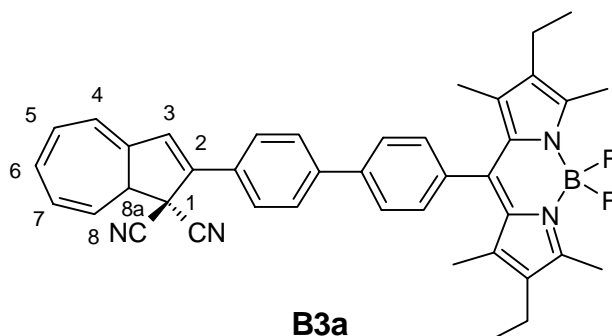
CAS-Nr.: [351459-67-1]

Darstellung: gemäß Lit.<sup>227</sup>**8.4.5 1,8a-Dihydro-2-(p-iodophenyl)azulen-1,1-dicarbonitril B9****B9**

CAS-Nr.: [298212-99-4]

Darstellung: gemäß Lit.<sup>227</sup>

#### 8.4.6 2-[4'-(2,6-Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorbor-s-indacen-8-yl)biphenyl-4-yl]-8aH-azulen-1,1-dicarbonitril B3a



**Darstellung** analog Lit.<sup>230</sup>

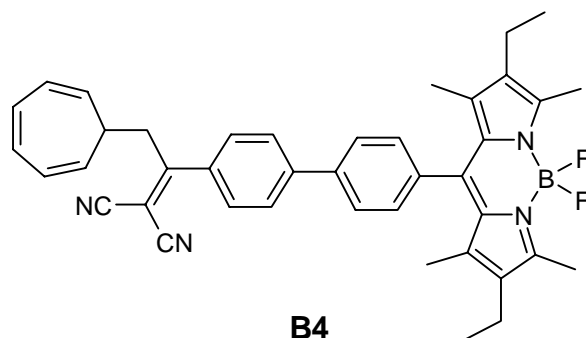
Unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre werden 0.100 g (0.2 mmol) **B6**, 0.076 g (0.2 mmol) **B9**, 10.0 mL 1 M wässrige, N<sub>2</sub>-gesättigte NaHCO<sub>3</sub> Lösung 0.015 g Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 7.0 mL DME und 5.0 mL Toluol 3 h bei 95 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel gereinigt. Als weiterer Reinigungsschritt erfolgt eine Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/PE.

C<sub>41</sub>H<sub>37</sub>N<sub>4</sub>BF<sub>2</sub>          634.3

**Ausbeute:** 0.072 g (0.11 mmol, 60 %), roter Feststoff.

**Schmp.:** > 360 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2963, 2930, 2868, **1541**, 1476, 1316, **1187**, 1155, 1074, 978, 825; **<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 7.89-7.77 (m, 6 H, Aryl), 7.41-7.39 (m, 2 H, Aryl), 6.97 (s, 1 H, 3-H), 6.63-6.30 (m, 4 H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 5.85 (m, 1 H, 8-H), 3.84-3.82 (m, 1 H, 8a-H), 2.55 (s, 6 H, CH<sub>3</sub> α zu N), 2.32 (q, 4 H, J = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 6 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 0.99 (t, 6 H, J = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 153.9 (q), 141.5 (q), 140.1 (q), 139.7 (q), 139.6 (q), 138.7 (q), 138.3 (q), 135.6 (q), 132.9 (q), 132.4 (+, C-3), 131.1 (+), 130.9 (+), 130.8 (q), 129.8 (+, Aryl), 127.8 (+, C-7), 127.4 (+, Aryl), 126.9 (+, Aryl), 121.2 (+, C-4), 119.5 (+, C-8), 115.2 (q), 112.8 (q), 53.4 (q), 51.1 (+, C-8a), 45.2 (q), 17.1 (-, CH<sub>2</sub>), 14.6 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.5 (+, CH<sub>3</sub> α zu N), 11.9 (+, CH<sub>3</sub> γ zu N); **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 634.4 (100) [M<sup>+</sup>]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 634.3087, gef.: 634.3087;

**8.4.7 2-{2-Cyclohepta-2,4,6-trienyl-1-[4'-(2,6-diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorbor-s-indacen-8-yl)biphenyl-4-yl]ethyliden}malonitril B4**



**Darstellung:** analog Lit.<sup>230</sup>

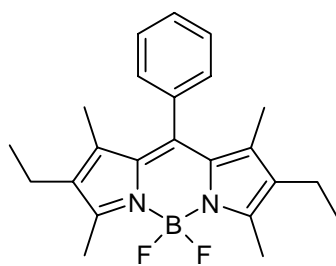
0.050 g (0.1 mmol) **B6**, 0.045 g (0.1 mmol) **B9**, 0.020 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 2.0 mL H<sub>2</sub>O und 0.008 g Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 8.0 mL Toluol und 2.0 mL MeOH werden 18 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel gereinigt.

C<sub>41</sub>H<sub>39</sub>N<sub>4</sub>BF<sub>2</sub>          636.3

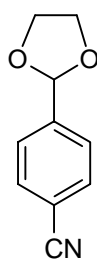
**Ausbeute:** 0.040 g (0.06 mmol, 52 %), roter Feststoff.

**Schmp.:** > 360 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2968, 2926, 1656, 1636, 1559, **1544**, 1474, 1459, **1386**, 1316, 1266, **1185**, 1112, 976, 706; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 7.82-7.76 (m, 4 H, Aryl), 7.57-7.54 (m, 2 H, Aryl), 7.41-7.38 (m, 2 H, Aryl), 6.63-6.61 (m, 2 H, 4'-H, 5'-H), 6.25-6.20 (m, 2 H, 3'-H, 6'-H), 5.22-5.16 (m, 2 H, 2'-H, 7'-H), 3.27-3.25 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.54 (s, 6 H, CH<sub>3</sub> α zu N), 2.31 (q, 4 H, J = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.09-1.99 (m, 1 H, CH), 1.33 (s, 6 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 0.99 (t, 6 H, J = 7.6 Hz; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 177.4 (q), 154.0 (q), 143.6 (q), 139.6 (q), 139.3 (q), 138.2 (q), 136.1 (q), 133.7 (q), 132.9 (q), 131.1 (+), 130.7 (q), 129.1 (+), 128.1 (+), 127.7 (+), 127.6 (+), 126.5 (+), 122.8 (+), 111.7 (q), 38.8 (-), 37.8 (+), 17.1 (-), 14.6 (+), 12.5 (+), 11.9 (+); **MS** (DCI, NH<sub>3</sub>): m/z (%) = 636 (100) [M<sup>+</sup>]; **HRMS** (EIMS, 70 eV): ber.: 636.3236, gef.: 636.3241;

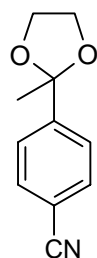
<sup>230</sup> J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469.

**8.4.8 2,6 Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-8-phenyl-4-difluorobor-3a-4a-diaza-s-indacen B10****B10**

CAS-Nr.: [189264-25-3]

Darstellung: gemäß Lit.<sup>224</sup>**8.5 Synthese der Rezeptor-funktionalisierten Chromophore****8.5.1 4-(1,3-Dioxacyclopent-2-yl)-benzonnitril C4****C4**

CAS Nr.: [66739-89-7]

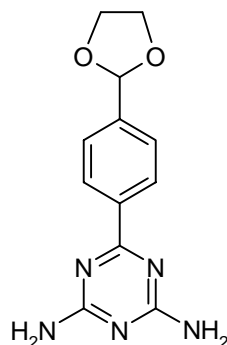
Darstellung: gemäß Lit.<sup>231</sup>**8.5.2 4-(2-Methyl-[1,3]dioxolan-2-yl)benzonnitril C5****C5**

CAS Nr.: [14517-91-0]

Darstellung: gemäß Lit.<sup>231</sup>

<sup>231</sup> O. Ouari, A. Polidori, B. Pucci, P. Tordo, F. Chalier, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3554-3556.

## 8.5.3 6-(4-[1,3]Dioxolan-2-yl-phenyl)-[1,3,5]triazin-2,4-diamin C7

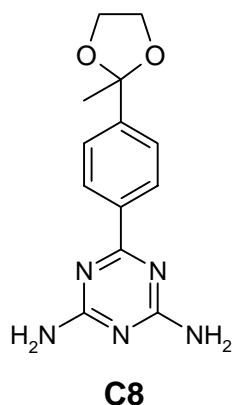
**C7****Darstellung:** gemäß AAV6**Ansatz:**

4-(1,3-Dioxacyclopent-2-yl)-benzonnitril C4	12.000 g (69.0 mmol)
Dicyandiamid	7.500 g (89.0 mmol)
KOH	0.840 g (15.0 mmol)
Monomethylglycol	20.0 mL

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>      259.3**Ausbeute:** 17.000 g (65.0 mmol, 95 %), farbloser Feststoff.

**Schmp.:** 198-200 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3496, 3356, 3161, 2884, 1656, 1627, **1588**, 1539, **1452**, 1403, 1214, 1090, 1069, 1019, 943, 861, 815, 582; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, DMSO, TMS, δ in ppm): 8.27-8.23 (m, 2 H, Aryl), 7.53-7.50 (m, 2 H, Aryl), 6.74 (s, 4 H, N-H), 5.79 (s, 1 H, CH), 4.09-3.94 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, DMSO, TMS, δ in ppm): 170.0 (q), 167.6 (q), 140.9 (q), 138.0 (q), 127.7 (+, Aryl), 126.5 (+, Aryl), 102.7 (+, CH), 65.0 (-, CH<sub>2</sub>); **MS** (DCI, NH<sub>3</sub>): m/z (%) = 260 (100) [MH<sup>+</sup>]; **CHN:** ber.: C 55.60 H 5.05 N 27.01; gef.: C 55.03 H 5.23 N 26.61;

## 8.5.4 6-[4-(2-Methyl-[1,3]dioxolan-2-yl)phenyl]-[1,3,5]triazin-2,4,-diamin C8



**Darstellung:** gemäß AAV6

**Ansatz:**

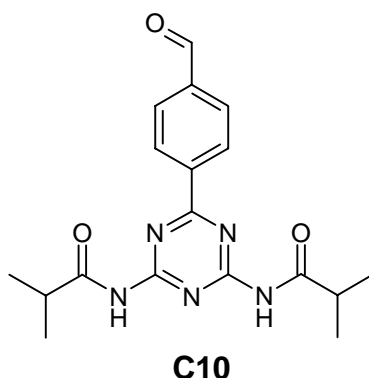
4-(2-Methyl-[1,3]dioxolan-2-yl)-benzonnitril <b>C5</b>	12.000 g (75.0 mmol)
Dicyandiamid	7.500 g (89.0 mmol)
KOH	0.840 g (15.0 mmol)
Monomethylglycol	20.0 mL
<b>Reaktionszeit:</b>	24 h

$C_{13}H_{15}N_5O_2$       273.3

**Ausbeute:** 18.400 g (67.5 mmol, 90 %), farbloser Feststoff.

**Schmp.:** 212-214 °C; **FT-IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3468, 3361, 2991, 2901, **1624**, **1399**, 1379, 1253, **1198**, 1096, **1033**, 1016, 950, 868, 819, 627, 601;  **$^1H$ -NMR** (300 MHz, DMSO, TMS,  $\delta$  in ppm): 8.25-8.22 (m, 2 H, Aryl), 7.52-7.49 (m, 2 H, Aryl), 6.76 (s, 4 H,  $NH_2$ ), 4.05-3.98 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 3.74-3.70 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.58 (s, 3 H,  $CH_3$ );  **$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz, DMSO, TMS,  $\delta$  in ppm): 169.8 (q), 167.3 (q), 145.9 (q), 136.5 (q), 127.5 (+, Aryl), 124.8 (+, Aryl), 107.9 (q), 64.0 (+,  $CH_3$ ), 27.0 (-,  $CH_2$ ); **MS** (CI,  $NH_3$ , 70 eV):  $m/z$  (%) = 274 (100) [ $MH^+$ ]; **CHN:** ber.: C 57.13, H 5.53, N 25.63; gef.: C 57.14, H 5.39, N 25.39;

## 8.5.5 N-[4-(4-Formylphenyl)-6-isobutyrylamino-[1,3,5]-triazin-2-yl]isobutyramid C10



**Darstellung:** analog Lit.<sup>232</sup>

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu einer Suspension von 5.000 g (19.3 mmol) **C7** in 40.0 mL Pyridin tropfenweise 10.5 mL (100.0 mmol) Isobutyrochlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Pyridin im Ölpumpenvakuum abgezogen, der verbleibende Feststoff in 50.0 mL THF und 20.0 mL 1 M HCl gelöst und bis zum Verschwinden des Eduktes (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt, die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EE (7/3) als Laufmittel chromatographiert.

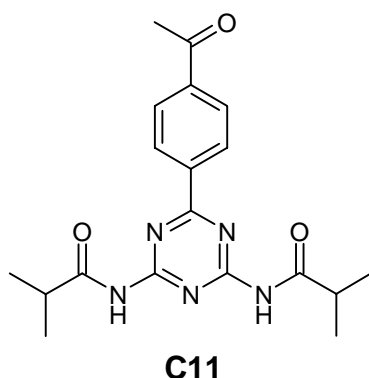
C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> 355.4

**Ausbeute:** 1.500 g (4.2 mmol, 22 %), farbloser Feststoff.

**Schmp.:** 200-201 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3260, 3182, 2988, 2937, 2873, 1743, **1692**, 1608, 1587, **1545**, **1524**, 1434, 1403, 1233, 1200, 1182, 1160, 1139, 1043, 816, 734; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, DMSO, TMS, δ in ppm): 10.83 (s, 2 H, NH), 10.13 (s, 1 H, CHO), 8.59-8.56 (m, 2 H, Aryl), 8.13-8.10 (m, 2 H, Aryl), 3.12 (sept, 2 H, *J* = 6.8 Hz, CH), 1.12 (d, 12 H, *J* = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, DMSO, TMS, δ in ppm): 193.2 (+, CHO), 176.4 (q), 171.3 (q), 164.8 (q), 140.6 (q), 139.0 (q), 129.9 (+, Aryl), 129.1 (+, Aryl), 34.8 (+, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.3 (+, CH<sub>3</sub>); **MS** (DCI, NH<sub>3</sub>, 70 eV): *m/z* (%) = 356 (100) [MH<sup>+</sup>]; **CHN:** ber.: C 60.83 H 5.96 N 19.71; gef. C 60.25, H 6.13 N 19.89;

<sup>232</sup> s. Lit.<sup>226</sup>

### 8.5.6 N-[4-(4-Acetylphenyl)-6-isobutyrylamino-[1,3,5]triazin-2-yl]isobutyramid C11



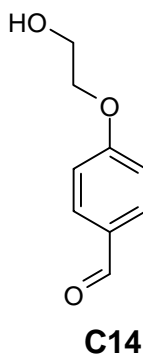
**Darstellung:** analog Lit.<sup>226</sup>

Zu einer Suspension von 3.000 g (11.0 mmol) **C8** in 40.0 mL Pyridin werden unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise 10.5 mL (100.0 mmol) Isobutyrylchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 24 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Pyridin im Ölpumpenvakuum abgezogen und der verbleibende Feststoff in 50.0 mL THF und 20.0 mL 1 M HCl gelöst. Die Mischung wird ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt, die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EE (7/3) als Laufmittel chromatographiert.

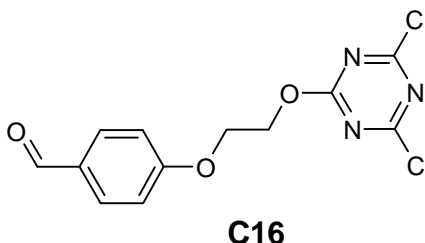
C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>            369.9

**Ausbeute:** 2.600 g (7.0 mmol, 64 %), farbloser Feststoff.

**Schmp.:** 224-225 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): **3261**, 3194, 2978, 2938, 2879, **1746**, **1695**, **1606**, 1583, 1547, 1530, 1430, **1393**, 1327, **1231**, 1167, 1133, 1042, **812**, 682; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 9.78 (s, 2 H, NH), 8.57-5.54 (m, 2 H, Aryl), 8.08-8.06 (m, 2 H, Aryl), 3.47 (sept, 2 H, *J* = 6.8 Hz, CH), 2.69 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (d, 12 H, *J* = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 197.7 (q), 178.7 (q), 172.7 (q), 164.4 (q), 140.4 (q), 139.0 (q), 129.4 (+, Aryl), 128.6 (+, Aryl), 35.8 (+, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.0 (+, CH<sub>3</sub>), 19.2 (+, CH<sub>3</sub>); **MS** (CI, 70 eV): *m/z* (%) = 370 (100) [MH<sup>+</sup>]; **CHN:** ber.: C 61.77 H 6.28 N 18.96; gef.: C 61.35, H 6.25 N 18.81;

8.5.7 4-(2-Hydroxyethoxy)benzaldehyd **C14**

CAS Nr.: [22042-73-5]

Darstellung gemäß Lit.<sup>233</sup>8.5.8 4-[2-(4,6-Dichloro-[1,3,5]triazin-2-yloxy)ethoxy]benzaldehyd **C16**Darstellung: analog Lit.<sup>234</sup>

0.900 g (5.4 mmol) 4-(2-Hydroxyethoxy)-benzaldehyd **C14**, 1.000 g (5.4 mmol) Cyanurchlorid und 0.240 g (60 % in Paraffinöl, 6.0 mmol) NaH in 30.0 mL CHCl<sub>3</sub> werden 5 h bei 50 °C gerührt. Nach Zugabe von 30.0 mL Wasser werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel.

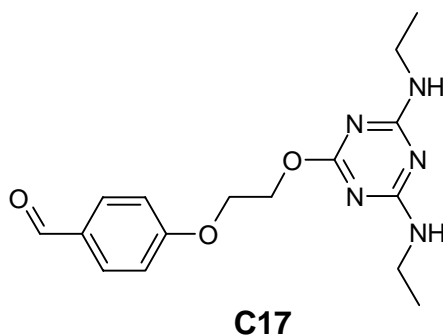
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>      314.1**Ausbeute:** 0.380 g (1.2 mmol, 22 %), farbloser Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 9.91 (s, 1 H, CH); 7.88-7.00 (m, 4 H, Aryl); 4.90-4.87 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 4.45-4.42 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>);

<sup>233</sup> W. Aeungmaitrepirom, Z. Asfari, J. Vicens, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1907-1910.

<sup>234</sup> G.A. Kraus, S.V. Louw, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7520-7521.

### 8.5.9 4-[2-(4,6-Bis-ethylamino-[1,3,5]triazin-2-yloxy)ethoxy]benzaldehyd C17



**Darstellung:** analog Lit.<sup>234</sup>

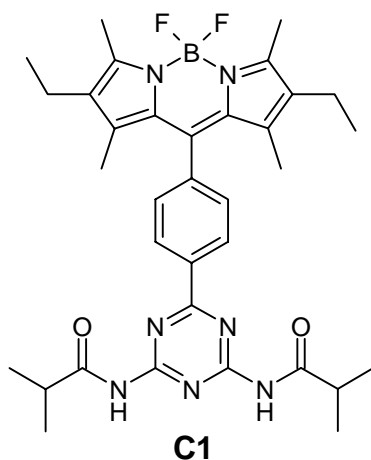
0.370 g (1.2 mmol) **C16**, 0.3 mL (60 % in Wasser, 0.180 g, 3.9 mmol) Ethylamin und 0.2 mL Triethylamin werden in 15.0 mL THF<sub>abs.</sub> 10 h refluxiert. Anschließend wird Wasser zugegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton (9/1) als Laufmittel gereinigt.

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> 331.3

**Ausbeute:** 0.200 g (0.6 mmol, 50 %), farbloser Feststoff.

**Schmp.:** 159-160 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): **3393**, 3265, 3134, 2968, 2929, 1690, **1602**, **1563**, 1428, 1378, **1258**, 1162, 810; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 9.89 (s, 1 H, CHO); 7.85-7.81 (m, 2 H, Aryl), 7.03-7.00 (m, 2 H, Aryl), 5.30 (bs, 2 H, N-H), 4.66 (bs, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.36 (bs, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.46 (bs, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 1.21-1.19 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 191.5 (+, C=O), 170.4 (q, Triazin), 167.1 (q, Triazin), 163.7 (q, Aryl), 132.0 (+, Aryl), 130.1 (q, Aryl), 114.9 (+, Aryl), 66.3 (-, OCH<sub>2</sub>), 64.2 (-, OCH<sub>2</sub>), 35.7 (-, NCH<sub>2</sub>), 15.0 (+, CH<sub>3</sub>); **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 331(70) [M<sup>+</sup>]; 184 (100); **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 331.1644, gef.: 331.1637;

**8.5.10 N-[4-[4-(2,6-Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorbor-s-indacen-8-yl)phenyl]-6-isobutyrylamino-[1,3,5]triazin-2-yl]isobutyramid C1**



**Darstellung:** gemäß AAV1

**Ansatz:**

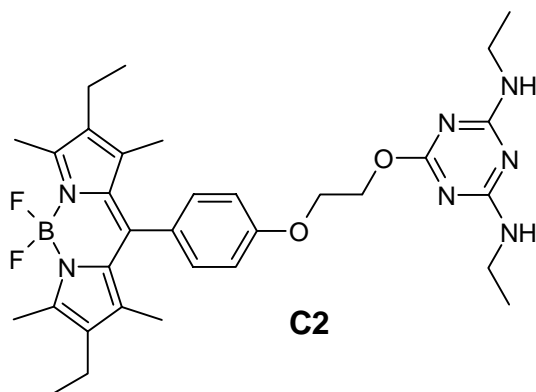
N-[4-(4-Formylphenyl)-6-isobutyrylamino-[1,3,5]-triazin-2-yl]isobutyramid <b>C10</b>	0.200 g (0.56 mmol)
Kryptopyrrol	0.15 mL (0.138 g, 1.12 mmol)
DDQ	0.127 g (0.56 mmol)
<b>Reaktionszeit:</b>	15 h
<b>Laufmittel für Säulenchromatographie:</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /EE (7/1)

C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>      629.5

**Ausbeute:** 0.037 g (0.06 mmol, 10%), rote, grün schimmernde Kristalle.

**Schmp.:** 273-274 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3261, 2968, 2929, **1544**, 1474, 1386, 1320, **1193**, **1120**, 980, 637, 618; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 9.49 (s, 2 H, N-H), 8.65-8.63 (m, 2 H, Aryl), 7.49-7.47 (m, 2 H, Aryl), 3.41 (sept, 2 H, *J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.55 (s, 6 H, CH<sub>3</sub> α zu N), 2.28 (q, 4 H, *J* = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.35 (d, 12 H, *J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (s, 6 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 0.99 (t, 6 H, *J* = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 178.2 (q), 172.9 (q), 164.4 (q), 154.2 (q), 141.0 (q), 138.9 (q), 138.1 (q), 135.5 (q), 133.0 (q), 130.3 (q), 129.8 (+, Aryl), 129.1 (+, Aryl), 35.9 (+, CHCH<sub>3</sub>), 19.1 (+, CHCH<sub>3</sub>), 17.0 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.6 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.5 (+, CH<sub>3</sub> α zu N), 11.9 (+, CH<sub>3</sub> γ zu N); **MS** (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, NH<sub>4</sub>OAc): *m/z* (%) = 628 (100) [M-H<sup>+</sup>]; **CHN:** ber.: C 64.76 H 6.87 N 15.55; gef.: C 64.17, H 6.71 N 15.33;

**8.5.11 6-{2-[4-(2,6-Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorobora-s-indacen-8-yl)phenoxy]ethoxy}-N,N'-diethyl-[1,3,5]triazin-2,4-diamin C2**



**Darstellung:** gemäß AAV1

**Ansatz:**

4-[2-(4,6-Bis-ethylamino-[1,3,5]triazin-2-yloxy)ethoxy]

-benzaldehyd C17

0.100 g (0.30 mmol)

Kryptopyrrol

0.08 mL (0.074 g, 0.60 mmol)

DDQ

0.069 g (0.3 mmol)

**Reaktionszeit:**

10 h

**Laufmittel für Säulenchromatographie:**

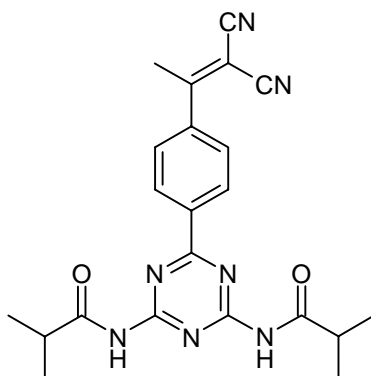
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EE (1/1)

C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>BF<sub>2</sub> 605.3

**Ausbeute:** 0.062 g (0.1 mmol, 33 %), roter grün schimmernder Feststoff.

**Schmp.:** 228-229 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3365, 3261, 2968, 2929, 2868, 1586, **1544**, 1474, 1428, 1316, 1247, **1185**, 1056, **976**, 810, 760; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 7.17-7.13 (m, 2 H, Aryl), 7.04-7.00 (m, 2 H, Aryl), 5.21-5.10 (m, 2 H, N-H), 4.77-4.55 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 4.40-4.24 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 3.48-3.33 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 6 H, CH<sub>3</sub> α zu N), 2.30 (q, 4 H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 6 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 1.21 (m, 6 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.98 (t, 6 H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 158.0 (q), 152.5 (q), 139.2 (q), 137.5 (q), 131.6 (q), 130.1 (q), 128.4 (+, Aryl), 127.0 (q), 114.0 (+, Aryl), 64.98 (q), 59.38 (q), 34.7 (-, CH<sub>2</sub>), 34.6 (-, CH<sub>2</sub>) 16.05 (-, CH<sub>2</sub>), 13.96 (+, CH<sub>3</sub>), 13.63 (+, CH<sub>3</sub>), 11.46 (+, CH<sub>3</sub>), 10.84 (+, CH<sub>3</sub>); **MS** (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, NH<sub>4</sub>OAc): *m/z* (%) = 606 (100) [MH<sup>+</sup>]; **CHN:** ber.: C 63.37 H 7.15 N 16.15; gef.: C 63.14, H 6.99 N 15.74;

**8.5.12. N-[4-[4-(2,2-Dicyano-1-methylvinyl)phenyl]-6-isobutyrylamino-[1,3,5]triazin-2-yl]isobutyramid C18**



**C18**

**Darstellung:** gemäß AAV7

**Ansatz:**

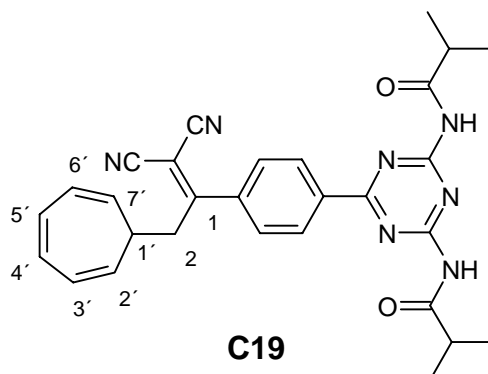
N-[4-(4-Acetylphenyl)-6-isobutyrylamino-[1,3,5]-triazin-2-yl]isobutyramid <b>C11</b>	0.800 g (2.2 mmol)
Malonsäuredinitril	0.290 g (4.4 mmol)
Benzol	70.0 mL
<b>Reaktionszeit:</b>	14 h
<b>Laufmittel für Säulenchromatographie:</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /EE (4/1)

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>      417.4

**Ausbeute:** 0.902 g (2.2 mmol, 100 %), blassgelber Feststoff.

**Schmp.:** 212-214 °C ; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3262, 3192, 2978, 2938, 2880, 2231, 1738, **1694**, **1577**, 1525, 1431, 1403, 1385, **1232**, 1166, 1138, 1104, 1045, 1018, **818**, 646; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 9.78 (s, 2 H, NH), 8.62-8.59 (m, 2 H, Aryl), 7.70-7.66 (m, 2 H, Aryl), 3.47 (sept, 2 H, *J* = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.69 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (d, 12 H, *J* = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 178.4 (q), 174.2 (q), 172.0 (q), 164.2 (q), 139.7 (q), 138.2 (q), 129.5 (+, Aryl), 127.5 (+, Aryl), 112.1 (q), 85.7 (q), 35.6 (+, CH<sub>3</sub>), 24.0 (+, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.9 (+, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 418 (100) [MH<sup>+</sup>]; **CHN:** ber.: C 63.30 H 5.55, N 23.49; gef.: C 63.20, H 5.21 N 23.52;

**8.5.13. N-{4-[4-(2,2-Dicyano-1-cyclohepta-2,4,6-trienylmethylvinyl)phenyl]-6-isobutyrylamino-[1,3,5]triazin-2-yl}isobutyramid C19**



**Darstellung:** gemäß AAV8

**Ansatz:**

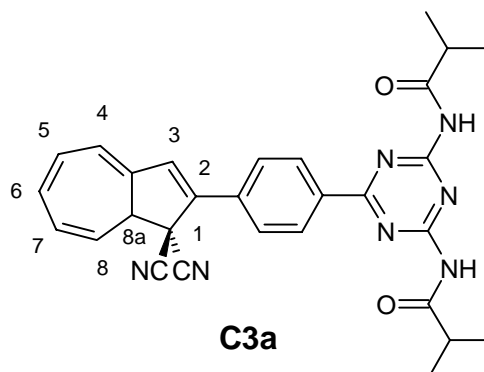
N-{4-[4-(2,2-Dicyano-1-methylvinyl)phenyl]-6-isobutyrylamino-[1,3,5]triazin-2-yl}isobutyramid <b>C18</b>	0.417 g (1.0 mmol)
Tropyliumtetrafluoroborat	0.213 g (1.2 mmol)
AN	70.0 mL
Pyridin	0.1 mL in 8.0 mL AN
<b>Reaktionszeit:</b>	2.5 d
<b>Lösungsmittel für Säulenchromatographie:</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /EE (1/1)

C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>      507

**Ausbeute:** 0.342 g (0.67 mmol, 67 %), blassgelbes Harz.

**Schmp.:** 138-140 °C (Zersetzung); **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3259, 3193, 2977, 2935, 2877, 2232, **1739**, **1680**, 1576, 1538, 1385, **1254**, 1164, 1134, 1043, 820, 703; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 9.85 (s, 2 H, NH), 8.56-8.55 (m, 2 H, Aryl), 7.53-7.51 (m, 2 H, Aryl), 6.62-6.56 (m, 2 H, 4'-H, 5'-H), 6.22-6.18 (m, 2 H, 3'-H, 6'-H), 5.17-5.13 (m, 1 H, 2'-H, 7'-H), 3.47 (sept, 2 H, *J* = 6.8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.22 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.98 (m, 1 H, 1'-H), 1.33 (d, 12 H, *J* = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 178.5 (q), 177.2 (q), 172.3 (q), 164.4 (q), 138.8 (q), 138.2 (q), 131.2 (+, C-4' und C-7'), 129.8 (+, Aryl), 127.7 (+, Aryl), 126.5 (+, C-3' und C-5'), 122.6 (+, C-2' und C-7'), 112.1 (q), 87.5 (q), 39.0 (-, CH<sub>2</sub>), 37.6 (+, C-1'), 35.8 (+, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.1 (+, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 507 (2) [M<sup>+</sup>], 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 507.2377, gef.: 507.2383;

**8.5.14 N-{4-[4-(1,1-Dicyano-1,8a-dihydroazulen-2-yl)phenyl]-6-isobutyrylamino-[1,3,5]triazin-2-yl}isobutyramid C3a**



**Darstellung:** ähnlich AAV9

**Ansatz:**

N-{4-[4-(2,2-Dicyano-1-cyclohepta-2,4,6-trienylmethylvinyl)phenyl]-6-isobutyrylamino-[1,3,5]-triazin-2-yl}isobutyramid <b>C19</b>	0.100 g (0.2 mmol)
NOBF <sub>4</sub>	0.037 g (0.3 mmol)
AN	70.0 mL
Pyridin	0.03 mL (0.4 mmol)

**Reaktionszeit und -bedingungen:**

In Abänderung zu AAV9 wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt fünf Minuten.

**Lösungsmittel für Säulenchromatographie:** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EE (8/2)

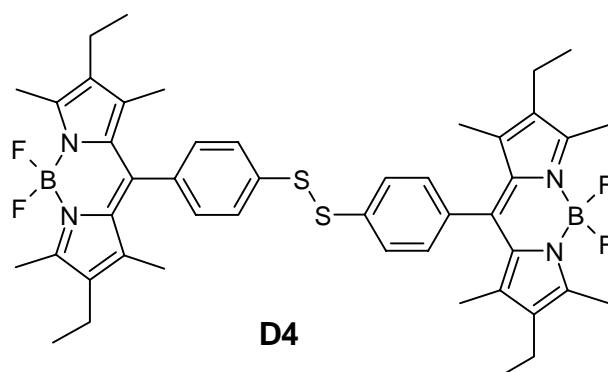
C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>      505.3

**Ausbeute:** 0.062 g (0.12 mmol, 62 %), hellgelber Feststoff.

**Schmp.:** 222-225 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3257, 3195, 2971, 2930, 2876, 1739, 1685, **1575**, **1539**, **1508**, 1427, **1384**, **1229**, 1163, 1044, 819; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 9.30 (s, 2 H, N-H), 8.57-8.54 (m, 2 H, Aryl), 7.89-7.86 (m, 2 H, Aryl), 7.03 (s, 1 H, 3-H), 6.62-6.31 (m, 4 H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 5.84 (m, 1 H, 8-H), 3.84-3.82 (m, 1 H, 8a-H), 3.49-3.42 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.34 (m, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 178.2 (q, C=O) 172.4 (q, Aryl), 164.2 (q), 139.1 (q), 138.2 (q), 136.2 (q), 134.6 (q), 134.2 (+, C-3), 131.6 (+), 130.9 (+), 129.9 (+, Aryl), 127.8 (+), 126.4 (+, Aryl), 122.2 (+), 119.6 (+, C-8), 115.0 (q), 112.6 (q), 51.1 (+, C-8a), 45.1 (q), 35.8 (+, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.1 (+, CH<sub>3</sub>); **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 505.2 (100) [M<sup>+</sup>]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 505.2226, gef.: 505.2223;

## 8.6 Synthese der Thio-substituierten BDPs

### 8.6.1 Bis[4-(2,6-Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorbor-s-indacen-8-yl)benzen]disulfid D4



#### Darstellung gemäß AAV2

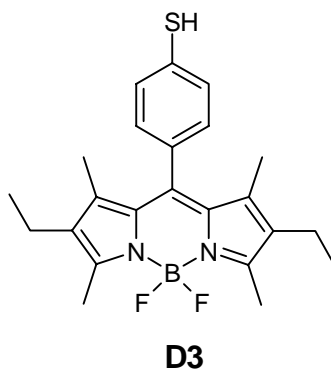
4,4'-Dithio-(bis)-benzoesäure	0.500 g (1.6 mmol)
Thionylchlorid	15.0 mL (19.6 mmol)
Kryptopyrrol	0.8 mL (0.760 g, 6.24 mmol)
<b>Reaktionszeiten:</b> Umsetzung mit SOCl <sub>2</sub> :	30 h
Kondensation mit Kryptopyrrol:	4 h
<b>Lösungsmittel für Säulenchromatographie:</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>      822.2

**Ausbeute:** 0.150 g (0.18 mmol, 11 %), roter grün schimmernder Feststoff.

**Schmp.:** 265-267 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2964, 2929, **1544**, 1474, 1320, **1193**, 1073, **980**, 756; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 7.63-7.60 (m, 4 H, Aryl), 7.27-2.24 (m, 4 H, Aryl), 2.52 (s, 12 H, CH<sub>3</sub> zu α zu N), 2.28 (q, 8 H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 12 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 0.96 (t, 12 H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 154.1 (q), 138.8 (q), 138.0 (q), 137.5 (q), 135.2 (q), 133.0 (q), 130.6 (q), 129.2 (+, Aryl), 128.6 (+, Aryl), 17.0 (-, CH<sub>2</sub>), 14.6 (+, CH<sub>3</sub>), 12.5 (+, CH<sub>3</sub>), 11.8 (+, CH<sub>3</sub>); **MS** (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* (%) = 822 (100) [M<sup>+</sup>]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 822.3771, gef.: 822.3767;

### 8.6.2 4-(2,6-Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorobor-s-indacen-8-yl)benzenthiole **D3**



**Darstellung:** analog Lit.<sup>235</sup>

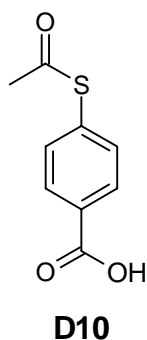
0.060 g (0.07 mmol) von Disulfid **D4** werden in ca. 20.0 mL HOAc und 2.000 g Zn gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC-Kontrolle verfolgt. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Nach ca. 2.5 h wird das überschüssige Zink abfiltriert. Die verbleibende Reaktionslösung wird mit Wasser und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt, und die organische Phase wird abgetrennt. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel gereinigt.

C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>SBF<sub>2</sub>      412.2

**Ausbeute:** 0.030 g (0.07 mmol, 50 %), roter, grün schimmernder Feststoff.

**Schmp.:** 210-212 °C; **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2968, 2929, 1532, 1474, 1316, **1185**, 1069, **976**, 803, 533; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 7.39-7.37 (m, 2 H, Aryl), 7.16-7.13 (m, 2 H, Aryl), 3.59 (s, 1 H, SH), 2.52 (s, 6 H, CH<sub>3</sub> α zu N), 2.30 (q, 4 H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 6 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 0.98 (t, 6 H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 153.9 (q), 139.3 (q), 138.3 (q), 133.1 (q), 132.9 (q), 132.1 (q), 130.8 (q), 129.7 (+, Aryl), 129.1 (+, Aryl), 17.1 (-, CH<sub>2</sub>), 14.6 (+, CH<sub>3</sub>), 12.5 (+, CH<sub>3</sub>), 11.9 (+, CH<sub>3</sub>); **MS** (DCI, NH<sub>3</sub>): *m/z* (%) = 412 (100) [M<sup>+</sup>], 397 (61) [M-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 412.1949, gef.: 412.1960;

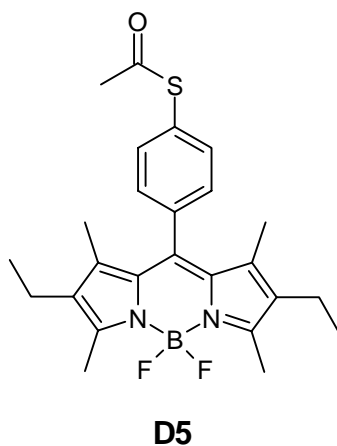
### 8.6.3 Thioessigsäure-S-(4-benzoesäure)ester D10



CAS Nr.: [28130-89-4]

Darstellung: gemäß Lit.<sup>236</sup>

### 8.6.4 Thioessigsäure-4-(2,6-diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorobor-s-indacen-8-yl)phenylester D5



Darstellung: gemäß AAV2

#### Ansatz:

Thioessigsäure-S-(4-formylphenyl)ester <b>D10</b>	0.200 g (1.0 mmol)
Thionylchlorid	15.0 mL (19.6 mmol)
Kryptopyrrol	0.3 mL (0.285 g, 2.34 mmol)
<b>Reaktionszeiten:</b> Umsetzung mit SOCl <sub>2</sub> :	1 h
Kondensation mit Kryptopyrrol:	4 h
<b>Lösungsmittel für Säulenchromatographie:</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /EE (1/1)

<sup>235</sup> P. Nagy, A. Csampai, D. Szabo, J. Varga, V. Harmat, F. Ruff, A. Kucsman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 3, 339-349.

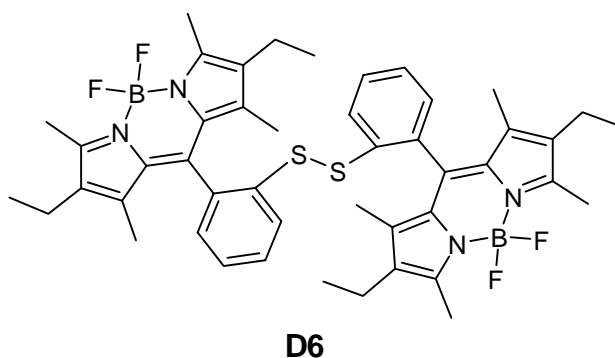
<sup>236</sup> P.R. Menard, J.T. Suh, H. Jones, B. Love, E.S. Neiss, J. Wilde, A. Schwab, W.S. Mann, *J. Med. Chem.* **1985**, 28, 328-332.

$C_{25}H_{29}N_2OSBF_2$  454.3

**Ausbeute:** 0.040 g (0.09 mmol, 9 %), roter, grün schimmernder Feststoff.

**Schmp.:** 222-223 °C; **FT-IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2968, 2926, 2856, 1717, **1536**, 1474, 1320, **1193**, 1119, 1065, **976**, 760;  **$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 7.55-7.52 (m, 2 H, Aryl), 7.37-7.33 (m, 2 H, Aryl), 2.53 (s, 6 H,  $CH_3$   $\alpha$  zu N), 2.46 (s, 3 H,  $CH_3C(O)$ ), 2.30 (q, 4 H,  $J = 7.6$  Hz,  $CH_2CH_3$ ), 1.33 (s, 6 H,  $CH_3$   $\gamma$  zu N), 0.98 (t, 6 H,  $J = 7.6$  Hz,  $CH_2CH_3$ );  **$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz,  $CDCl_3$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 193.3 (q), 154.1 (q), 138.8 (q), 138.3 (q), 137.1 (q), 135.2 (+, Aryl), 133.0 (q), 130.5 (q), 129.2 (+, Aryl), 128.9 (q), 30.3 (+,  $CH_3$ ), 17.1 (-,  $CH_2$ ), 14.6 (+,  $CH_3$ ), 12.5 (+,  $CH_3$ ), 11.8 (+,  $CH_3$ ); **MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 454 (100) [ $M^+$ ], 439 (35) [ $M-CH_3^+$ ]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 454.2066, gef.: 454.2057;

### 8.6.5 Bis[2-(2,6-Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorobor-s-indacen-8-yl)benzen]disulfid D6



**Darstellung:** gemäß AAV2

2,2'-Dithio-(bis)-benzoesäure	0.500 g (1.6 mmol)
Thionylchlorid	15.0 mL (19.6 mmol)
DMF	1 Tropfen
Kryptopyrrol	0.8 mL (0.760 g, 6.24 mmol)
<b>Reaktionszeiten:</b> Umsetzung mit $SOCl_2$ und DMF:	18 h
Kondensation mit Kryptopyrrol:	4 h
<b>Lösungsmittel für Säulenchromatographie:</b>	$CH_2Cl_2$

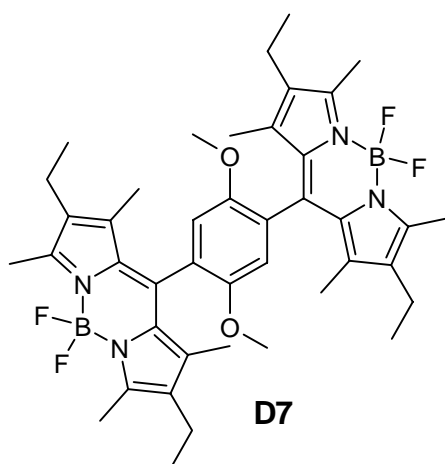
$C_{46}H_{52}N_4S_2B_2F_4$  822.2

**Ausbeute:** 0.150 g (0.18 mmol, 11 %), roter grün schimmernder Feststoff.

**Schmp.:** > 360 °C (langsame Zersetzung ab ca. 300 °C); **FT-IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2964, 2926, 2871, **1544**, 1478, 1320, 1262, **1192**, 1073, **980**;  **$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 7.67-7.62 (m, 2 H, Aryl), 7.32-7.27 (m, 4 H, Aryl), 7.20-7.16 (m, 2 H, Aryl), 2.56 (s,

12 H, CH<sub>3</sub> α zu N), 2.31 (q, 8 H, *J* = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 12 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 1.00 (t, 12 H, *J* = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 154.6 (q), 137.9 (q), 136.1 (q), 136.0 (q), 133.6 (q), 133.0 (q), 130.4 (q), 129.7 (+, Aryl), 129.1 (+, Aryl), 127.3 (+, Aryl), 126.4 (+, Aryl), 17.1 (-, CH<sub>2</sub>), 14.6 (+, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.6 (+, CH<sub>3</sub> α zu N), 11.2 (+, CH<sub>3</sub> γ zu N); MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): m/z (%) = 822 (100) [M<sup>+</sup>]; HRMS (EI, 70 eV): ber.: 822.3771, gef.: 822.3770;

### 8.6.6 8-[4-(2,6-Diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorobor-s-indacen-8-yl)-2,5-dimethoxyphenyl]-2,6-diethyl-1,3,5,7-tetramethyl-4H-3a,4a-diaza-4-bora-s-indacen D7



**Darstellung:** gemäß AAV1

**Ansatz:**

2,5-Dimethoxybenzol-1,4-dicarbaldehyd	0.194 g (1.0 mmol)
Kryptopyrrol	0.5 mL (0.492 g, 4.0 mmol)
DDQ	0.454 g (2.0 mmol)
<b>Reaktionszeit:</b>	2.5 h
<b>Lösungsmittel für Säulenchromatographie:</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 742.5

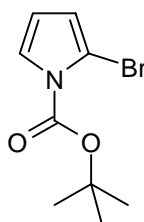
**Ausbeute:** 0.300 g (0.4 mmol, 40 %), rote, grün schimmernde Kristalle;

**Schmp.:** > 360 °C; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2964, 2929, 2871, **1540**, 1474, 1316, **1189**, 1069, 976, 764, 637, 533; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO, TMS, δ in ppm): 6.91 (s, 2 H, Aryl), 3.73 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 12 H, CH<sub>3</sub> α zu N), 2.34 (q, 8 H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 12 H, CH<sub>3</sub> γ zu N), 1.02 (t, 12 H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, DMSO, TMS, δ in ppm): 153.9 (q), 151.7 (q), 137.5 (q), 132.5 (q), 130.7 (q), 126.2 (q), 113.7 (+, Aryl), 56.5 (+,

O-CH<sub>3</sub>), 17.1 (-, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.7 (+, CH<sub>3</sub>), 12.6 (+, CH<sub>3</sub>), 12.4 (+, CH<sub>3</sub>); **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 742 (100); **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 742.4212, gef.: 742.4203;

## 8.7 Synthese der Amino-funktionalisierten BDPs

### 8.7.1 N-tert-Butoxycarbonyl-2-bromopyrrol E1



**E1**

CAS-Nr.: [117657-37-1]

**Darstellung:** gemäß Lit.<sup>237</sup>

2.000 g (2.1 mL, 30.0 mmol) frisch destilliertes Pyrrol in 80.0 mL THF werden auf -78 °C abgekühlt. Eine katalytische Menge (ca. 0.050 g) Azoisobutyronitril wird zugegeben. Nach 5 min. werden 4.300 g (15.0 mmol) 1,3-Dibromo-5,5-dimethylhydantoin innerhalb von 20 min. zugegeben. Nach 10 min. Rühren wird die Lösung 2 h stehen gelassen, wobei die Temperatur unterhalb -50 °C gehalten wird. Die Lösung wird unter Stickstoffatmosphäre filtriert und auf -78 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 1.7 mL (1.210 g, 23.7 mmol) Triethylamin, 0.050 g (0.4 mmol) DMAP und 9.100 g (41.9 mmol) Di-tert-butyl-dicarbonat wird die Mischung 8 h gerührt, wobei sie langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird.

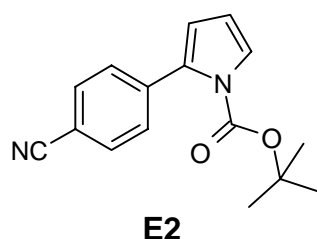
Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen (Raumtemperatur), der Rückstand wird in 100.0 mL Petrolether aufgenommen. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Einengen im Vakuum (Raumtemperatur) wird das Rohprodukt als braunes Öl erhalten. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel. Das Produkt wird wegen seiner Instabilität als 20 %ige Lösung in Petrolether im Kühlschrank aufbewahrt.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBr 245.2

**Ausbeute:** 6.000 g (24.5 mmol, 84 %), farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 7.32-7.30 (s, 1 H, Pyrrol), 6.31-6.29 (s, 1 H, Pyrrol), 6.17-6.14 (m, 1 H, Pyrrol), 1.61 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>);

### 8.7.2 4-[1-(2,2-Dimethylpropionyl)1-H-pyrrol-2-yl]benzonitril **E2**



**Darstellung:** analog Lit.<sup>238</sup>

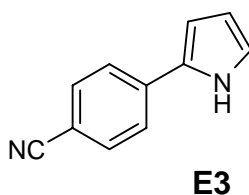
Eine Mischung aus 0.500 g (3.4 mmol) 4-Cyanophenylboronsäure, 0.610 g (2.6 mmol) *N-tert*-Butoxycarbonyl-2-bromopyrrol (**E1**) und 0.078 g (0.04 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 16.0 mL Toluol, 4.0 mL MeOH und 5.0 mL einer 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung werden 18 h bei einer Temperatur von 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung über Kieselgur filtriert und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (98.5/1.5) als Laufmittel gereinigt. Das Produkt wird ohne vollständige Charakterisierung umgesetzt.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>            256.3

**Ausbeute:** 0.360 g (1.4 mmol, 54 %), farbloses Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 7.66-7.44 (m, 4H, Aryl), 7.40-7.30 (m, 1 H, Pyrrol), 6.28-6.25 (m, 2 H, Pyrrol), 1.42 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>);

### 8.7.3 4-(1H-Pyrrol-2-yl)benzonitril **E3**



CAS-Nr.: [116332-51-5]

**Darstellung:** analog Lit.<sup>238</sup>

0.700 g (2.7 mmol) 4-[1-(2,2-Dimethyl-propionyl)1-H-pyrrol-2-yl]-benzonitril **E2**, 0.443 g (8.2 mmol) Natriummethylat werden in einer Lösung von 3.0 mL MeOH<sub>abs.</sub> und 10.0 mL THF<sub>abs.</sub> 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit Diethylether verdünnt und mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird eingengt und das Produkt mit Petrolether gefällt.

<sup>237</sup> W. Chen, E.K. Stephenson, M.P. Cava, Y.A. Jackson, *Org. Synth.* **1992**, *70*, 151-156.

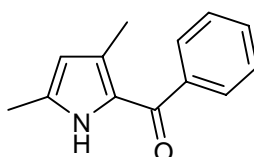
<sup>238</sup> A. Burghart, K. Heejin M.B. Welch, L.H. Thoresen, J. Reibenspies, K. Burgess, F. Bergström, L.B.-Å. Johansson, *J. Org. Chem.* **1999**, *21*, 7813-7819.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> 168.2

**Ausbeute:** 190 mg (1.1 mmol, 41 %), weißer Feststoff.

**FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3388, 2221, 1725, 1605, 1498, 1407, 1278, 1177, 1104, 1031, 843, 816, 750, 569, 551; **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ in ppm): 8.58 (bs, 1 H, N-H), 7.65-7.51 (m, 4 H, Aryl), 6.97-6.94 (m, 1 H, Pyrrol H), 6.69-6.66 (m, 1 H, Pyrrol H), 6.36-6.33 (m, 1 H, Pyrrol H); **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 168.2 (100) [M<sup>+</sup>], 140.1 (38) [M-CN<sup>+</sup>];

#### 8.7.4 Phenyl-(1H-pyrrol-2-yl)methanon E4

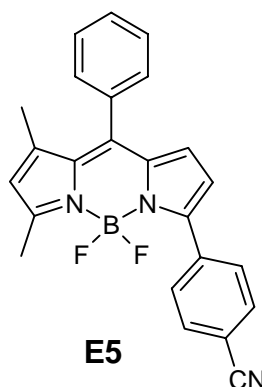


**E4**

CAS-Nr.: [93189-11-8]

**Darstellung:** gemäß Lit.<sup>239</sup>

#### 8.7.5 4-(5,7-Dimethyl-8-phenyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorobor-s-indacen-3-yl)benzonitril E5



**E5**

**Darstellung:** ähnlich Lit.<sup>224</sup>

0.100 g (0.5 mmol) Phenyl-(1H-pyrrol-2-yl)methanon (**E4**) und 0.090 g (0.5 mmol) **E3** in ca. 10.0 mL POCl<sub>3</sub> werden 26 h bei 0 °C gerührt. Die Lösung wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt, und es werden jeweils 3 mL BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> und Diisopropylethylamin zugegeben. Die Lösung wird

<sup>239</sup> S. Cadamuro, I. Degani, S. Dughera, R. Fochi, A. Gatti, L. Piscopo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, 273-284.

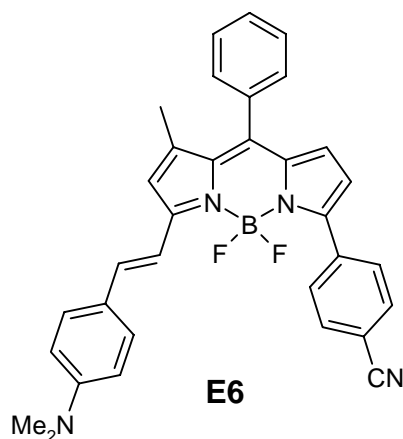
30 min. gerührt und anschließend mit Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt.

$C_{24}H_{18}N_3BF_2$  397.2

**Ausbeute:** 0.130 g (0.3 mmol, 61 %), orange Kristalle.

**Schmp.:** 252-254 °C; **FT-IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2225, **1552**, **1515**, 1463, 1427, 1293, 1180, **1155**, 1091, **1064**, 1006, 730, 555, 493;  **$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 8.02-7.99 (m, 2 H, Aryl), 7.73-7.69 (m, 2 H, Aryl), 7.53-7.35 (m, 5 H, Aryl), 6.51 (d, 1 H,  $J = 4.1$  Hz, Pyrrol-H), 6.45 (d, 1 H,  $J = 4.1$  Hz, Pyrrol-H), 6.17 (s, 1 H, Pyrrol-H), 2.60 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.55 (s, 3 H,  $CH_3$ );  **$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz,  $CDCl_3$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 162.9 (q), 151.1 (q), 147.0 (q), 142.7 (q), 137.6 (q), 137.1 (q), 133.8 (q), 133.6 (q), 131.9 (+), 129.6 (+), 129.4 (+), 128.7 (+), 128.5 (+), 127.5 (+), 124.0 (+), 118.9 (q), 118.0 (+), 111.8 (q), 15.3 (+,  $CH_3$ ), 14.8 (+,  $CH_3$ ); **MS** (FD,  $CH_2Cl_2$ , 70 eV):  $m/z$  (%) = 397 (100) [ $M^+$ ]; **CHN:** ber.: C 72.38 H 4.81 N 10.55; gef.: C 72.02 H 4.30 N 10.47;

#### 8.7.6 4-{5-[2-(4-Dimethylaminophenyl)-vinyl]-7-methyl-8-phenyl-4H-3a,4a-diaza-4-difluorbor-s-indacen-3-yl}benzonnitril E6



**Darstellung:** analog Lit.<sup>224</sup>

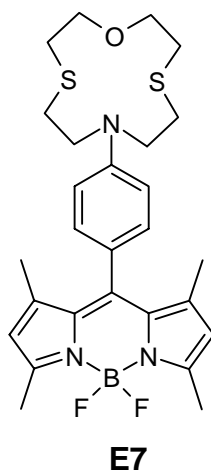
0.050 g (0.13 mmol) **E5**, 0.025 g (0.16 mmol) 4-(N,N'-Dimethylamino)-benzaldehyd, 0.1 mL Essigsäure, 0.1 mL Piperidin und etwas verriebenes Molsieb (3-4 Å) werden 2.5 h in Toluol refluxiert. Anschließend wird die Mischung abgekühlt und direkt an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert.

$C_{33}H_{27}N_4BF_2$  528.2

**Ausbeute:** 0.044 g (0.08 mmol, 64 %), grüne Kristalle.

**Schmp.:** 278-280 °C; **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2226, **1589**, **1561**, 1509, 1461, 1438, 1366, 1297, 1167, 1078, 813;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 8.06-8.04 (m, 2 H, Aryl), 7.73-7.71 (m, 2 H, Aryl), 7.51-7.33 (m, 9 H, Aryl, Doppelbindungs-H), 6.75 (s, 1 H, Pyrrol H), 6.68-6.65 (m, 2 H, Aryl), 6.49 (d, 1 H,  $J = 4.0$  Hz, Pyrrol-H), 6.32 (d, 1 H,  $J = 4.0$  Hz, Pyrrol-H), 3.04 (s, 6 H, N- $\text{CH}_3$ ), 1.56 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 160.33 (q), 151.8 (q), 148.5 (q), 145.5 (q), 142.5 (+) 138.3 (q), 137.8 (q), 137.4 (q), 135.4 (q), 134.4 (q), 131.8 (+), 130.3 (+), 129.5 (+), 129.2 (+), 129.1 (+), 128.4 (+), 124.7 (+), 123.8 (q), 120.2 (+), 119.2 (q), 117.4 (+), 113.4 (+), 111.9 (+), 111.1 (q), 40.1 (+, N $\text{CH}_3$ ), 15.0 (+,  $\text{CH}_3$ ); **MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 528 (100) [ $\text{M}^+$ ]; **CHN:** ber.: C 74.87 H 4.98 N 10.58; gef.: C 74.40 H 5.01 N 10.45;

### 8.7.7 1,3,5,7-Tetramethyl-8-[4-(1-oxa-4,10-dithia-7-aza-cyclododec-7-yl)phenyl]-4H-3a,4a-diaza-4-difluorobor-s-indacen E7



#### Darstellung gemäß AAV1

4-(1-Oxa-4,10-dithia-7-aza-cyclododec-7-yl)benzaldehyd <sup>240</sup>	0.100 g (0.32 mmol)
2,4-Dimethylpyrrol	1.0 mL (0.096 g, 1.0 mmol)
DDQ	0.073 g (0.32 mmol)
<b>Reaktionszeit:</b> Kondensation mit 2,4-Dimethylpyrrol:	4 h
<b>Lösungsmittel für Säulenchromatographie:</b> $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	

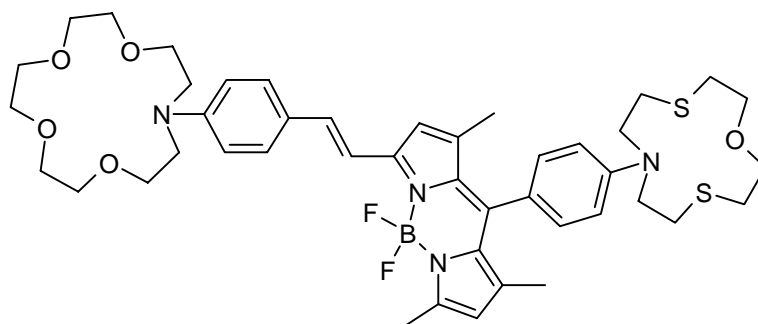
$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{OBF}_2\text{S}_2$  529.3

**Ausbeute:** 0.028 g (0.053 mmol, 17 %), orange Kristalle.

<sup>240</sup> Das Edukt wurde von A. Koval'chuck, BAM Berlin synthetisiert.

**Schmp.:** 218-219 °C; **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2966, 2927, 2873, 2853, **1545**, **1510**, 1474, 1307, **1196**, 1159, 1079, 983, 816;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 7.04-6.70 (m, 4 H, Aryl), 5.97 (s, 2 H, Pyrrol-H), 3.82-3.76 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.96-2.91 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.85-2.82 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.54 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$   $\alpha$  zu N), 1.50 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$   $\gamma$  zu N);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 154.7 (q), 148.2 (q), 143.2 (q), 143.1 (q), 132.2 (q), 129.1 (+), 121.9 (q), 120.9 (+, Aryl), 111.4 (+, Aryl), 73.7 (-,  $\text{CH}_2$ ), 50.2 (-,  $\text{CH}_2$ ), 32.4 (-,  $\text{CH}_2$ ), 30.6 (-,  $\text{CH}_2$ ), 14.9 (+,  $\text{CH}_3$ ), 14.6 (+,  $\text{CH}_3$ ); **MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 529 (100) [ $\text{M}^+$ ]; **CHN:** ber.: C 61.24 H 6.47 N 7.93; gef.: C 61.13 H 6.40 N 7.89;

**8.7.8 1,3,7-Trimethyl-8-[4-(1-oxa-4,10-dithia-7-aza-cyclododec-7-yl)phenyl]-5-{2-[4-(1,4,7,10-tetraoxa-13-aza-cyclopentadec-13-yl)phenyl]vinyl}-4H-3a,4a-diaza-4-difluorbor-s-indacen E8**



**E8**

**Darstellung:** analog Lit.<sup>224</sup>

0.020 g (0.04 mmol) **E7**, 0.015 mg (0.04 mmol) 4-(1,4,7,10-Tetraoxa-13-aza-cyclopentadec-13-yl)-benzaldehyd<sup>240</sup>, 0.15 mL Essigsäure, 0.18 mL Piperidin und etwas verriebenes Molsieb (3-4 Å) werden 48 h in Toluol refluxiert. Anschließend wird die Mischung abgekühlt und direkt an Kieselgel mit Dichlormethan/Acetonitril 5/3 als Laufmittel chromatographiert.

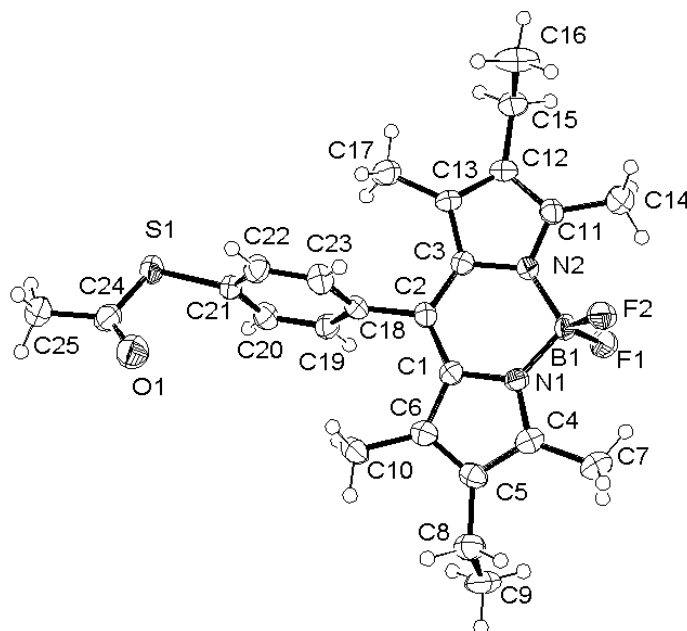
$\text{C}_{44}\text{H}_{57}\text{N}_4\text{O}_5\text{BF}_2\text{S}_2$  834.3

**Ausbeute:** 0.006 mg (0.007 mmol, 16 %), blauer Feststoff.

**Schmp.:** 178-180 °C; **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2967, 2935, 2857, 1656, **1594**, 1543, **1529**, 1496, 1384, 1298, **1182**, 1120, 986;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  in ppm): 7.49-7.46 (m, 3 H, Aryl, Doppelbindungs-H), 7.20-7.14 (m, 1 H, Doppelbindungs-H), 7.06-7.03 (m, 2 H, Aryl), 6.73-6.58 (m, 5 H, Aryl, Pyrrol-H), 5.95 (s, 1 H, Pyrrol-H), 3.82-3.54 (m, 28 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.96-2.82 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.57 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.50 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); **MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 834 (100) [ $\text{M}^+$ ]; **HRMS** (EI, 70 eV): ber.: 834.3841, gef.: 834.3836;

## 9 Röntgenstrukturdaten

### Röntgenstrukturdaten von D5



Es konnte ein Kristall aus einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$  1:1 Mischung durch Eindampfen bei Raumtemperatur erhalten werden. Datensammlung auf einem STOE-IPDS Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit)  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107$ ); Temperatur 173(1) K; monoklin, Raumgruppe P 21; Dimensionen der Elementarzelle:  $a = 7.3310(8)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $b = 19.4626(14)$  Å,  $\beta = 97.807(13)^\circ$ ,  $c = 8.1758$  Å,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 2$  bezogen auf  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{OBF}_2\text{S}$ ; berechnete Dichte  $1.306 \text{ g cm}^{-3}$ ; Kristalle: rote Prismen; (0.08x0.08x0.06 mm); Scanbereich:  $2.72\text{-}26.00^\circ$ ; Anzahl der gemessenen Reflexe: 7389, davon unabhängig: 4152, GOF für  $F^2$ : 0.800,  $R_1 = 0.0445$  für  $I > 2\sigma_I$ ,  $wR_2 = 0.0899$  für  $I > 2\sigma_I$ ,  $R_1 = 0.0739$  für alle Reflexe,  $wR_2 = 0.0967$ ; min/max-Restelektronendichte:  $-0.239/0.278e \text{ Å}^{-3}$ , Absorptionskorrektur: keine.

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für E5,  $U_{\text{eq}}$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors definiert.

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
S(1)	-520(1)	11914(1)	6873(1)	39(1)
F(1)	9776(2)	8670(1)	5843(3)	41(1)

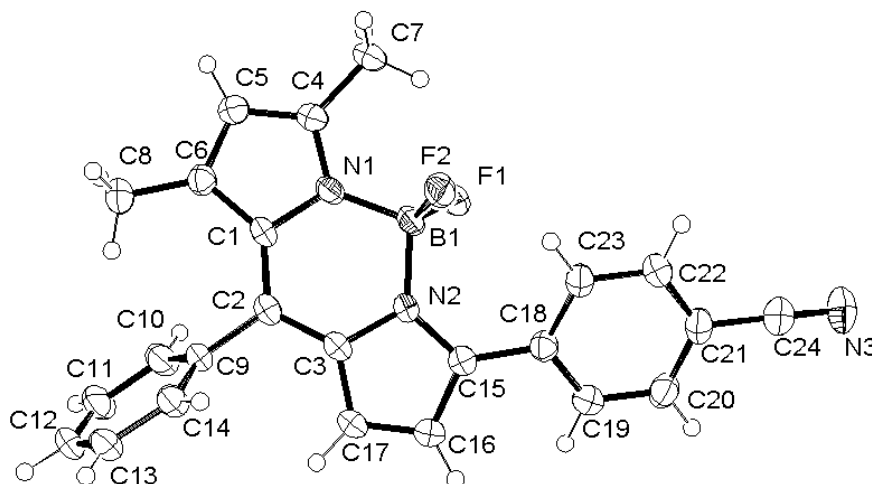
---

F(2)	7479(3)	8043(1)	4446(3)	40(1)
O(1)	-1246(4)	11929(2)	3615(3)	52(1)
N(1)	7408(4)	9271(2)	4065(4)	27(1)
N(2)	6753(3)	8742(2)	6690(3)	26(1)
C(1)	6112(5)	9783(2)	4250(4)	26(1)
C(2)	5143(4)	9773(2)	5619(5)	26(1)
C(3)	5445(4)	9260(2)	6832(4)	26(1)
C(4)	8127(5)	9399(2)	2652(4)	32(1)
C(5)	7340(5)	9997(2)	1889(5)	32(1)
C(6)	6072(5)	10239(2)	2869(5)	32(1)
C(7)	9549(5)	8947(2)	2041(5)	40(1)
C(8)	7896(5)	10316(2)	343(5)	41(1)
C(9)	9676(6)	10721(2)	684(6)	49(2)
C(10)	4881(5)	10870(2)	2490(5)	39(1)
C(11)	6751(5)	8314(2)	8012(5)	31(1)
C(12)	5472(5)	8543(2)	9007(4)	30(1)
C(13)	4644(4)	9130(2)	8306(4)	28(1)
C(14)	7946(5)	7688(2)	8219(6)	43(2)
C(15)	5039(5)	8176(2)	10538(5)	40(1)
C(16)	3553(6)	7638(3)	10153(6)	59(2)
C(17)	3180(5)	9538(2)	9001(5)	40(1)
C(18)	3747(5)	10321(2)	5824(4)	27(1)
C(19)	4293(5)	10966(2)	6487(5)	31(1)
C(20)	2995(5)	11448(2)	6751(5)	34(1)
C(21)	1138(5)	11301(2)	6361(5)	31(1)
C(22)	579(5)	10674(2)	5681(5)	35(1)
C(23)	1874(5)	10192(2)	5403(5)	35(1)
C(24)	-1626(5)	12172(2)	4899(5)	37(1)

---

C(25)	-3090(5)	12700(2)	4985(6)	45(2)
B(1)	7905(5)	8655(2)	5252(5)	29(1)

### Röntgenstrukturdaten von E5



Es konnte ein Kristall aus einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$  1:1 Mischung durch Eindampfen bei Raumtemperatur erhalten werden. Datensammlung auf einem STOE-IPDS Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit)  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107$ ); Temperatur 173(1) K; monoklin, Raumgruppe  $C 2/c$ ; Dimensionen der Elementarzelle:  $a = 20.461(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $b = 7.5173(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.939(14)^\circ$ ,  $c = 26.743(3)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 8$  bezogen auf  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{BF}_2$ ; berechnete Dichte  $1.341 \text{ g cm}^{-3}$ ; Kristalle: rote Plättchen; (0.26x0.14x0.040); Scanbereich:  $2.08\text{-}25.80^\circ$ ; Anzahl der gemessenen Reflexe: 10962, davon unabhängig: 3759, GOF für  $F^2$ : 0.841,  $R_1 = 0.0493$  für  $I > 2\sigma_I$ ,  $wR_2 = 0.1087$  für  $I > 2\sigma_I$ ,  $R_1 = 0.1022$  für alle Reflexe,  $wR_2 = 0.1240$ ; min/max-Restelektronendichte:  $-0.366/0.401 \text{ e \AA}^{-3}$ , Absorptionskorrektur: keine.

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für E5,  $U_{\text{eq}}$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors definiert.

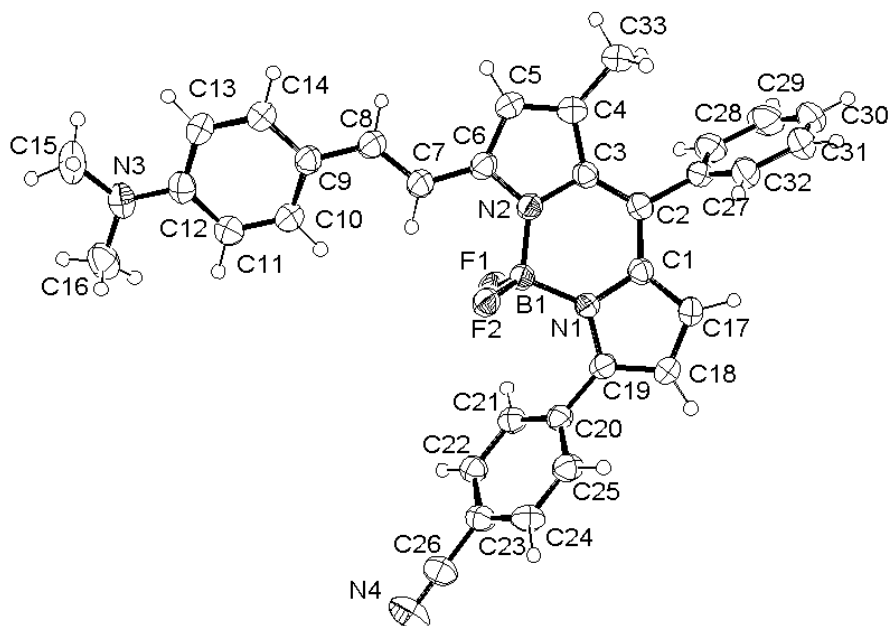
	x	y	z	U(eq)
F(1)	525(1)	1147(2)	1386(1)	40(1)
F(2)	653(1)	4144(2)	1508(1)	39(1)

---

N(1)	1595(1)	2291(3)	1928(1)	29(1)
N(2)	1243(1)	2693(3)	954(1)	27(1)
N(3)	-2565(1)	2155(4)	-759(1)	56(1)
C(1)	2286(1)	2358(4)	1944(1)	28(1)
C(2)	2453(1)	2534(4)	1479(1)	29(1)
C(3)	1941(1)	2677(4)	997(1)	30(1)
C(4)	1560(1)	2169(4)	2420(1)	32(1)
C(5)	2226(1)	2152(4)	2768(1)	33(1)
C(6)	2687(1)	2294(4)	2485(1)	31(1)
C(7)	896(1)	2087(4)	2549(1)	38(1)
C(8)	3447(1)	2377(4)	2710(1)	40(1)
C(9)	3178(1)	2520(4)	1469(1)	30(1)
C(10)	3568(1)	990(4)	1598(1)	40(1)
C(11)	4248(1)	984(5)	1596(1)	46(1)
C(12)	4538(1)	2520(5)	1472(1)	44(1)
C(13)	4150(1)	4028(4)	1332(1)	42(1)
C(14)	3468(1)	4037(4)	1327(1)	35(1)
C(15)	892(1)	2688(4)	432(1)	31(1)
C(16)	1369(1)	2679(4)	142(1)	37(1)
C(17)	2013(1)	2679(4)	492(1)	37(1)
C(18)	145(1)	2632(4)	199(1)	31(1)
C(19)	-111(1)	1951(4)	-304(1)	36(1)
C(20)	-807(1)	1841(4)	-549(1)	38(1)
C(21)	-1263(1)	2413(4)	-288(1)	36(1)
C(22)	-1023(1)	3090(4)	211(1)	39(1)
C(23)	-326(1)	3224(4)	453(1)	36(1)
C(24)	-1993(1)	2263(4)	-548(1)	42(1)
B(1)	975(1)	2568(4)	1439(1)	29(1)

---

## Röntgenstrukturdaten von E6 (Kristall 1)



Es konnte ein Kristall aus einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$  1:1 Mischung durch Eindampfen bei Raumtemperatur erhalten werden. Datensammlung auf einem STOE-IPDS Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit)  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107$ ); Temperatur 173(1) K; monoklin, Raumgruppe  $P 21/c$ ; Dimensionen der Elementarzelle:  $a = 5.5710(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $b = 20.5525(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.938(10)^\circ$ ,  $c = 24.026(2)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 4$  bezogen auf  $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{BF}_2\text{N}_4$ ; berechnete Dichte  $1.279 \text{ gcm}^{-3}$ ; Kristalle: braune Nadeln;  $(0.62 \times 0.08 \times 0.070)$ ; Scanbereich:  $1.97\text{-}25.80^\circ$ ; Anzahl der gemessenen Reflexe: 21632, davon unabhängig: 5254, GOF für  $F^2$ : 0.943,  $R_1 = 0.0364$  für  $I > 2\sigma_I$ ,  $wR_2 = 0.0898$  für  $I > 2\sigma_I$ ,  $R_1 = 0.0532$  für alle Reflexe,  $wR_2 = 0.0962$ ; min/max-Restelektronendichte:  $-0.181/0.181 \text{ e\AA}^{-3}$ , Absorptionskorrektur: keine.

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für E5,  $U_{\text{eq}}$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
F(1)	-2345(1)	884(1)	2614(1)	47(1)
F(2)	409(2)	172(1)	2327(1)	44(1)
N(1)	255(2)	1231(1)	1903(1)	32(1)
N(2)	1790(2)	1086(1)	2893(1)	35(1)

---

N(3)	-3841(2)	-2096(1)	4981(1)	52(1)
N(4)	-8224(3)	-1357(1)	499(1)	67(1)
C(1)	1665(2)	1785(1)	1891(1)	35(1)
C(2)	3072(2)	2006(1)	2369(1)	35(1)
C(3)	3202(2)	1645(1)	2852(1)	35(1)
C(4)	4695(3)	1703(1)	3366(1)	42(1)
C(5)	4093(3)	1198(1)	3695(1)	45(1)
C(6)	2257(3)	822(1)	3403(1)	39(1)
C(7)	947(3)	275(1)	3592(1)	42(1)
C(8)	1388(3)	-18(1)	4090(1)	43(1)
C(9)	21(3)	-545(1)	4308(1)	41(1)
C(10)	-2092(3)	-792(1)	4037(1)	46(1)
C(11)	-3361(3)	-1293(1)	4255(1)	47(1)
C(12)	-2581(3)	-1591(1)	4762(1)	43(1)
C(13)	-492(3)	-1340(1)	5040(1)	48(1)
C(14)	755(3)	-833(1)	4818(1)	47(1)
C(15)	-2629(3)	-2514(1)	5399(1)	62(1)
C(16)	-5875(3)	-2388(1)	4669(1)	60(1)
C(17)	1555(3)	2024(1)	1345(1)	40(1)
C(18)	138(3)	1596(1)	1019(1)	41(1)
C(19)	-682(2)	1116(1)	1369(1)	35(1)
C(20)	-2313(2)	577(1)	1205(1)	34(1)
C(21)	-4344(2)	431(1)	1489(1)	38(1)
C(22)	-5861(2)	-70(1)	1315(1)	39(1)
C(23)	-5354(2)	-436(1)	849(1)	39(1)
C(24)	-3344(3)	-295(1)	558(1)	44(1)
C(25)	-1854(3)	209(1)	733(1)	42(1)
C(26)	-6950(3)	-952(1)	658(1)	47(1)

---

C(27)	4348(3)	2637(1)	2324(1)	39(1)
C(28)	3450(3)	3187(1)	2575(1)	52(1)
C(29)	4595(4)	3784(1)	2519(1)	70(1)
C(30)	6615(4)	3828(1)	2220(1)	72(1)
C(31)	7492(3)	3285(1)	1971(1)	64(1)
C(32)	6368(3)	2689(1)	2016(1)	48(1)
C(33)	6647(3)	2190(1)	3499(1)	56(1)
B(1)	-58(3)	821(1)	2433(1)	33(1)

### Röntgenstrukturdaten von E6 (Kristall 2)

Es konnte ein Kristall aus einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/PE 1:1 Mischung durch Eindampfen bei Raumtemperatur erhalten werden. Datensammlung auf einem STOE-IPDS Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107$ ); Temperatur 173(1) K; orthorhombisch, Raumgruppe P c 21 b; Dimensionen der Elementarzelle: a = 5.4380(3) Å,  $\alpha = 90^\circ$ , b = 14.4687(9) Å,  $\beta = 90^\circ$ , c = 34.211(3),  $\gamma = 90^\circ$ ; Z = 4 bezogen auf C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>4</sub>; berechnete Dichte 1.304 gcm<sup>-3</sup>; Kristalle: rotgoldene Plättchen; (0.24x0.08x0.040); Scanbereich: 1.84-25.85 °; Anzahl der gemessenen Reflexe: 20509, davon unabhängig: 5200, GOF für F<sup>2</sup>: 0.826, R<sub>1</sub> = 0.0428 für I > 2 $\sigma$ <sub>I</sub>, wR<sub>2</sub> = 0.0811 für I > 2 $\sigma$ <sub>I</sub>, R<sub>1</sub> = 0.0893 für alle Reflexe, wR2 = 0.0939; min/max-Restelektronendichte: -0.162/0.184 eÅ<sup>-3</sup>, Absorptionskorrektur: keine.

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ) für E5, U<sub>eq</sub> ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
F(1)	5716(4)	5137(1)	3871(1)	42(1)
F(2)	8770(3)	4726(1)	3461(1)	46(1)
N(1)	4678(5)	4274(2)	3295(1)	30(1)
N(2)	5969(5)	5926(2)	3254(1)	31(1)
N(3)	10661(7)	478(2)	5117(1)	58(1)

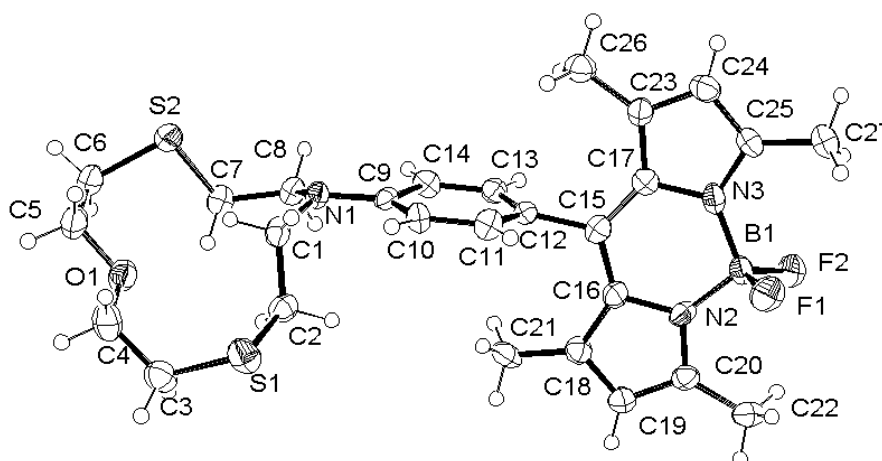
---

N(4)	14618(6)	8273(3)	4788(1)	66(1)
C(1)	3164(6)	4399(2)	2969(1)	30(1)
C(2)	3164(6)	5228(2)	2773(1)	32(1)
C(3)	4466(6)	5999(2)	2924(1)	32(1)
C(4)	1740(6)	3565(2)	2917(1)	34(1)
C(5)	2491(6)	2968(2)	3197(1)	36(1)
C(6)	4316(6)	3400(2)	3428(1)	32(1)
C(7)	-333(7)	3419(3)	2634(1)	40(1)
C(8)	5740(7)	3024(2)	3745(1)	36(1)
C(9)	5410(6)	2152(2)	3882(1)	34(1)
C(10)	6828(7)	1728(2)	4188(1)	35(1)
C(11)	6139(7)	854(2)	4333(1)	39(1)
C(12)	7385(7)	432(2)	4634(1)	44(1)
C(13)	9422(7)	870(3)	4811(1)	44(1)
C(14)	10202(7)	1731(3)	4659(1)	45(1)
C(15)	8918(6)	2138(2)	4356(1)	41(1)
C(16)	9738(10)	-373(3)	5300(1)	77(2)
C(17)	12684(8)	954(3)	5301(1)	60(2)
C(18)	4456(6)	6915(2)	2799(1)	36(1)
C(19)	5876(6)	7410(2)	3060(1)	38(1)
C(20)	6825(6)	6806(2)	3337(1)	33(1)
C(21)	8504(6)	7066(2)	3654(1)	34(1)
C(22)	8114(7)	7918(2)	3837(1)	41(1)
C(23)	9676(7)	8238(2)	4126(1)	46(1)
C(24)	11678(6)	7701(2)	4240(1)	40(1)
C(25)	12100(7)	6857(2)	4058(1)	42(1)
C(26)	10515(6)	6546(2)	3769(1)	36(1)
C(27)	13291(7)	8018(3)	4542(1)	48(1)

---

C(28)	1837(6)	5331(2)	2395(1)	34(1)
C(29)	-269(6)	5862(2)	2359(1)	37(1)
C(30)	-1465(7)	5920(3)	2002(1)	49(1)
C(31)	-590(8)	5453(3)	1680(1)	54(1)
C(32)	1534(8)	4935(3)	1708(1)	55(2)
C(33)	2740(7)	4871(3)	2067(1)	48(1)
B(1)	6341(7)	5017(2)	3481(1)	31(1)

### Röntgenstrukturdaten von E7



Es konnte ein Kristall aus einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$  1:1 Mischung durch Eindampfen bei Raumtemperatur erhalten werden. Datensammlung auf einem STOE-IPDS Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit)  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107$ ); Temperatur 173(1) K; monoklin, Raumgruppe P 21/a; Dimensionen der Elementarzelle:  $a = 11.8140(10)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $b = 13.3181(10)$  Å,  $\beta = 92.844(10)^\circ$ ,  $c = 16.5702(13)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 4$  bezogen auf  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{OS}_2\text{BF}_2$ ; berechnete Dichte  $1.351 \text{ g cm}^{-3}$ ; Kristalle: orange Plättchen; (0.200x0.060x0.020); Scanbereich:  $1.96$ - $25.35^\circ$ ; Anzahl der gemessenen Reflexe: 19434, davon unabhängig: 4728, GOF für  $F^2$ : 0.574,  $R_1 = 0.0438$  für  $I > 2\sigma_I$ ,  $wR_2 = 0.0614$  für

$I > 2 \sigma_I$ ,  $R_1 = 0.1645$  für alle Reflexe,  $wR_2 = 0.0826$ ; min/max-Restelektronendichte:  $-0.162/0.184 \text{ e\AA}$ , Absorptionskorrektur: keine.

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **E5**,  $U_{eq}$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors definiert.

	x	y	z	$U_{eq}$
S(1)	10441(1)	-157(1)	1720(1)	45(1)
S(2)	9259(1)	2986(1)	3690(1)	43(1)
F(1)	8219(3)	2586(2)	-3942(2)	53(1)
F(2)	6457(3)	3271(2)	-4006(2)	51(1)
O(1)	9998(3)	668(2)	3600(2)	40(1)
N(1)	8891(3)	2616(3)	1691(2)	28(1)
N(2)	6991(3)	2212(3)	-2866(2)	33(1)
N(3)	7834(3)	3904(3)	-3008(2)	33(1)
C(1)	9713(4)	1826(3)	1875(3)	32(2)
C(2)	9335(4)	765(3)	1645(3)	34(2)
C(3)	10296(5)	-704(4)	2706(3)	44(2)
C(4)	10732(4)	-121(4)	3430(3)	47(2)
C(5)	10409(4)	1259(4)	4275(3)	44(2)
C(6)	9549(5)	2053(4)	4466(3)	44(2)
C(7)	8172(4)	2343(4)	3086(3)	35(2)
C(8)	7958(4)	2742(3)	2231(3)	33(2)
C(9)	8645(4)	2807(3)	863(3)	26(2)
C(10)	9374(4)	2505(3)	265(3)	31(2)
C(11)	9087(4)	2654(3)	-551(3)	32(2)
C(12)	8091(4)	3094(3)	-802(2)	27(1)
C(13)	7390(4)	3455(3)	-225(3)	30(2)
C(14)	7650(4)	3316(3)	603(3)	30(2)
C(15)	7764(4)	3115(3)	-1689(3)	30(2)

---

C(16)	7236(4)	2258(3)	-2023(3)	31(2)
C(17)	8059(4)	3924(3)	-2164(3)	29(2)
C(18)	6838(4)	1350(3)	-1677(3)	32(2)
C(19)	6383(4)	789(3)	-2300(3)	35(2)
C(20)	6473(4)	1319(3)	-3025(3)	31(2)
C(21)	6901(4)	1043(3)	-808(3)	39(2)
C(22)	6102(5)	1012(3)	-3857(3)	47(2)
C(23)	8565(4)	4866(3)	-1970(3)	30(2)
C(24)	8654(4)	5374(3)	-2688(3)	37(2)
C(25)	8209(4)	4777(3)	-3324(3)	31(2)
C(26)	8929(4)	5284(3)	-1168(3)	39(2)
C(27)	8117(4)	5018(3)	-4196(3)	42(2)
B(1)	7388(5)	2984(4)	-3488(3)	30(2)

---

## 10 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Fluorophoren, sowie photochromen Verbindungen und deren Untersuchung mit optischen und elektrochemischen Methoden. Ziel ist es, multifunktionale Moleküle zu erhalten, welche durch externe Einflüsse reversibel in ihren Eigenschaften beeinflusst werden können. Dieses als molekulares Schalten bezeichnete Phänomen hat große Bedeutung in biologischen Systemen und besitzt auch potentielle Anwendung in technischer Hinsicht (Elektronik, Sensoren). Der Schwerpunkt wird auf die Steuerung von Emissionseigenschaften gelegt, weil diese wegen der hohen Detektionsempfindlichkeit und der großen Geschwindigkeit besonders vorteilhaft erscheinen.

Den hier vorgestellten Chromophoren liegen drei Substanzklassen zugrunde:

Das Isoalloxazin als elektrochemisch und optisch adressierbarer Heterozyklus, der in der Natur große Bedeutung als Cofaktor besitzt. Das Bor-Dipyrromethen (BDP) als fluoreszente Reportereinheit, dessen Emissionseigenschaften vorhersagbar und effizient manipuliert werden können. Schließlich das photochrome Dihydroazulen (DHA), das bei Bestrahlung im blauen Wellenlängenbereich in Vinylheptafulven (VHF) übergeht.

Zur Untersuchung der Eigenschaften der Verbindungen werden Absorptions-, sowie statische und zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie, Cyclovoltammetrie, Spektroelektrochemie und Elektrochemilumineszenz (ECL) angewendet.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

### Kapitel 3: Bor-Dipyrromethen-Isoalloxazin-Konjugate:

Zielsetzung bei der Untersuchung der Verbindungen **A1a-A1c** (Abbildung 10-1) ist die Steuerung der Emissionseigenschaften des BDPs durch chemische, elektrochemische und optische Modifikation am Isoalloxazin.

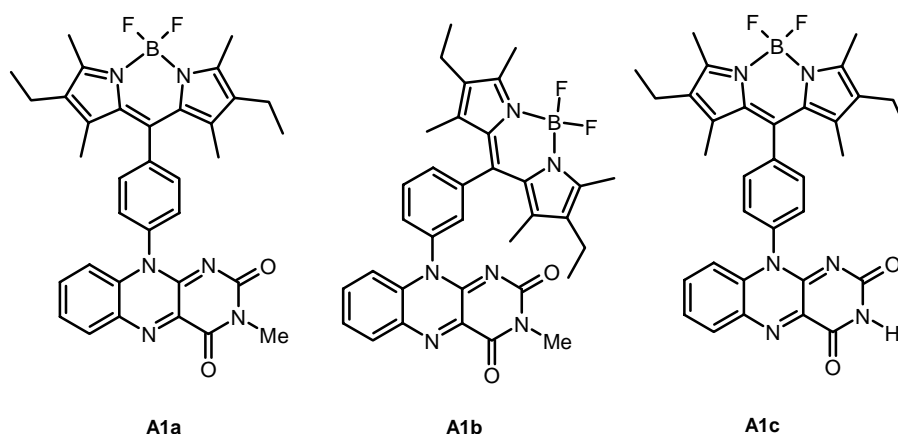


Abbildung 10-1: BDP-Isoalloxazin-Konjugate **A1a-A1c**.

Obwohl sowohl Isoalloxazin, als auch BDP Fluorophore sind, zeigen die Verbindungen nur sehr schwache Fluoreszenz der BDP-Einheit. Photoinduzierter Elektronentransfer (PET) von BDP zu Isoalloxazin wird als Quenchursache vermutet. Im Einklang dazu führt die Deprotonierung des Isoalloxazins von **A1c** zu einer Zunahme der Emission um das 11-fache. Dies wird auf die Erhöhung der Elektronendichte und damit auf die Verringerung der Akzeptorstärke zurückgeführt. Ein Rückgang der Emissionsintensität von **A1a-A1c** wird durch Komplexbildung mit  $\text{Ag}^+$  beobachtet. Nach zweifacher chemischer Reduktion des Isoalloxazins bleiben die Verbindungen nur schwach fluoreszierend, obwohl die elektronischen Eigenschaften des reduzierten Isoalloxazins stark unterschiedlich zur oxidierten Form sind. Vermutlich findet in der reduzierten Form PET von Isoalloxazin zu BDP statt. Die reduzierten Konjugate können allerdings bei Bestrahlung mit 254 nm in Gegenwart von Propandithiol/[1,2]Dithiolan reversibel in einen thermisch instabilen, stark emittierenden Zustand versetzt werden. Nach Ende der Bestrahlung werden innerhalb von Minuten die reduzierten, schwach fluoreszierenden Verbindungen zurückgebildet. Das an- und ausschalten der Emission kann über mehrere Zyklen wiederholt werden. Die genauen Mechanismen für die ablaufenden Reaktionen sind noch nicht geklärt. Wegen der enormen Bedeutung der Kombination Isoalloxazin/Thiol/Licht in biologischen Prozessen, ist diese Beobachtung aber äußerst interessant und soll weiter untersucht werden.

#### Kapitel 4: Bor-Dipyrromethen-Dihydroazulen-Konjugat:

Verbindung **B3a** (Abbildung 10-2) wurde mit der Zielsetzung synthetisiert, die Emissionseigenschaften des BDP durch photochrome Reaktion des DHA zu VHF (**B3b**) zu steuern.

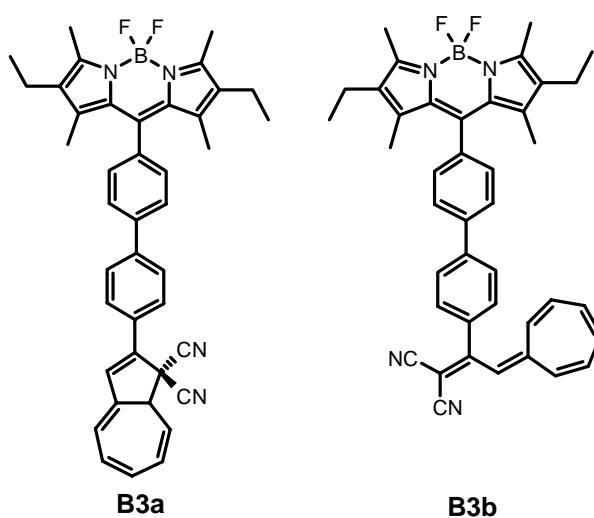


Abbildung 10-2: BDP-DHA-Konjugat **B3a** und das Photoisomer BDP-VHF **B3b**.

**B3a** zeigt die typischen Emissionseigenschaften des BDPs mit hohen Quantenausbeuten ( $\Phi_f = 0.67$ ). Durch Bestrahlen mit einer Wellenlänge von 380 nm wird die VHF-Form **B3b** gebildet, welche mit einer Halbwertszeit von Stunden thermisch zu **B3a** isomerisiert. **B3b** ist nahezu nicht fluoreszent ( $\Phi_f = 0.013$ ). **B3a/B3b** ist somit ein effizientes und reversibles alloptisches Schaltsystem. Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass **B3a** ECL-aktiv ist, **B3b** aber nicht. Die Verbindungen ermöglichen damit auch die Steuerung von Elektrochemilumineszenz.

### Kapitel 5: Rezeptor-funktionalisierte Chromophore:

2,6-Diamidotriazin-substituierte BDPs **C1** und **C2**, sowie DHA **C3a**, welche Wasserstoffbrückenbindungen mit Isoalloxazinen eingehen können, werden diskutiert (Abbildung 10-3). Die Assoziationseigenschaften gegenüber Isoalloxazin sollen mittels NMR-Titrations bestimmt werden. Die Chromophore können auch als einfache Modellverbindungen für den Aufbau von höher geordneten Strukturen über nichtkovalente Wechselwirkungen verstanden werden. **C1** und **C3a/C3b** sind außerdem wegen der möglichen Protonierung des Triazinanteils und der damit verbundenen Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften der Chromophore interessant.

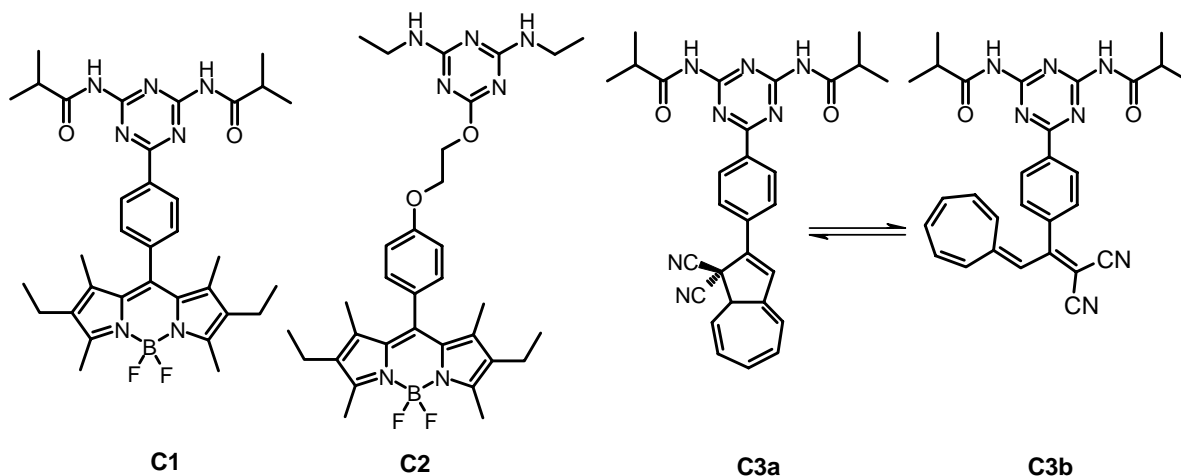


Abbildung 10-3: Verbindungen C1-C3.

**C1** zeigt bei Säurezugabe einen Fluoreszenzrückgang um das 50-fache. Große Veränderungen im Absorptionsspektrum ergeben sich nicht. BDP **C1** ist damit ein Beispiel für einen effizienten Protonenschalter im stark aziden Bereich.

TFA-Zugabe zu **C3a** bewirkt einen bathochromen Shift der Absorption um ca. 55 nm. Gleichzeitig ist ein Anstieg der Emission um das 30-fache und eine Verschiebung des Emissionsmaximums (von 495 nm auf 585 nm) beobachtbar. Die Anwesenheit von TFA in einer Lösung von VHF **C3b** führt ebenfalls zu einer Rotverschiebung der Absorption, die allerdings im Gegensatz zu **C3a** von der Menge an TFA abhängig ist. Dies wird dem

polareren Charakter von VHF zugeschrieben. **C3b** ist sowohl in protonierter, als auch deprotonierter Form nicht fluoreszent. Die Photoreaktion wird durch die Protonierung deutlich verlangsamt, und die thermische Rückreaktion des protonierten VHF's ist stark beschleunigt. Insgesamt kann **C3a/C3b** als Schaltsystem mit vier verschiedenen Zuständen gesehen werden, welche gut über Absorptionsspektroskopie unterscheidbar sind. Emission kann selektiv durch Protonierung von **C3a** „angeschalten“ werden.

Komplexierungsstudien der Verbindungen **C1-C3** mit Riboflavin mittels NMR-Spektroskopie ergeben, dass die Assoziationskonstanten zwischen  $60$  und  $81 \text{ M}^{-1}$  liegen. Im Fall der photochromen Verbindung kann vermutet werden, dass die Photoreaktion Auswirkungen auf die Bindungskonstante hat. Allerdings ist der beobachtete Effekt klein.

### Kapitel 6: Thio-substituierte Bor-Dipyrromethene:

Verschiedene Thiofunktionalisierte BDPs **D3-D6** wurden synthetisiert (Abbildung 10-4). Ziel ist es, die unterschiedlichen Donorstärken des Schwefels in den verschiedenen Funktionalitäten zur Steuerung der BDP-Emission auszunützen.

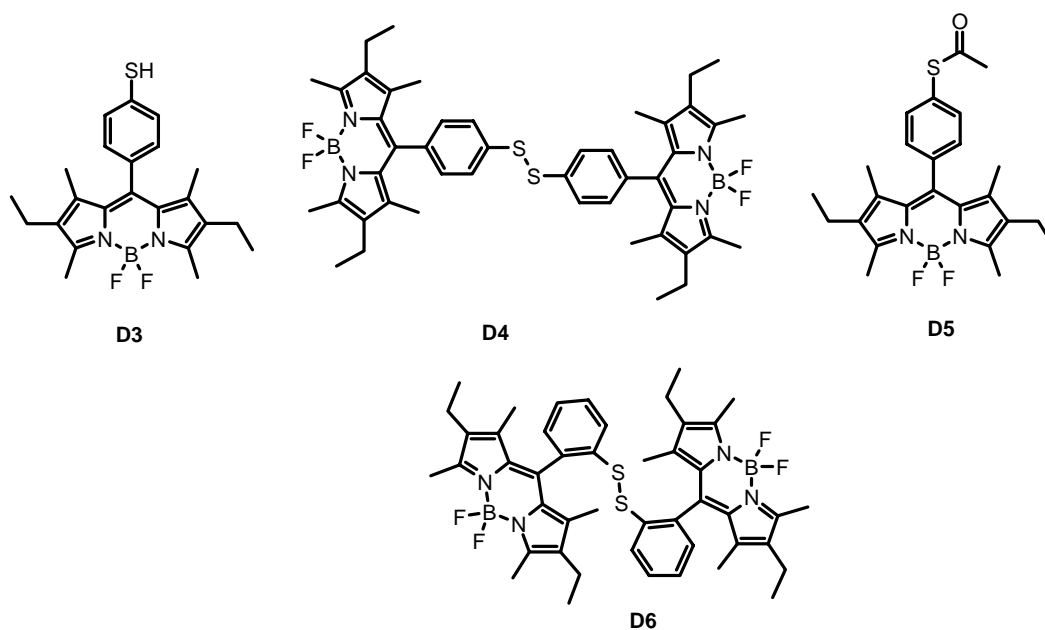


Abbildung 10-4: BDPs **D3-D6**.

In Einklang mit den Erwartungen kann gezeigt werden, dass durch Deprotonierung von **D3** zu **D3-H** die BDP-Emission via PET vollständig gequencht wird. Der Cyclovoltammetrie kann man entnehmen, dass der Übergang von **D3** bzw. **D3-H** zu **D4** elektrochemisch gesteuert werden kann. Somit ist **D3/D4** ein über Protonen und Elektronen ansprechbares Schaltsystem mit 3 Zuständen. Die Unterscheidung der Zustände kann über Emissionsintensität und Fluoreszenzabklingzeiten erfolgen. Das Potential von **D3** und **D4**, über die reaktive

Thiogruppe Verwendung als Fluoreszenzlabel z.B. für Biomoleküle zu finden, wird gegenwärtig untersucht.

Eine Analyse der Emissionseigenschaften von **D6** in verschiedenen Lösungsmitteln wurde durchgeführt, um die gegenseitige Beeinflussung der räumlich nahen Chromophoreinheiten zu testen. Ein signifikanter Rückgang der Emission mit Erhöhung der Lösungsmittelpolarität kann beobachtet werden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Verbindung in polaren Solventien Konformationen bevorzugt, in denen die BDP-Einheiten räumlich näher sind und miteinander wechselwirken.

### Kapitel 7: Aminosubstituierte Bor-Dipyrromethene:

Aminofunktionalisierte BDPs **E6-E8** werden unter der Zielsetzung untersucht, die Emissionseigenschaften des BDPs durch Protonierung bzw. Metallkomplexierung der Aminogruppe zu steuern (Abbildung 10-5).

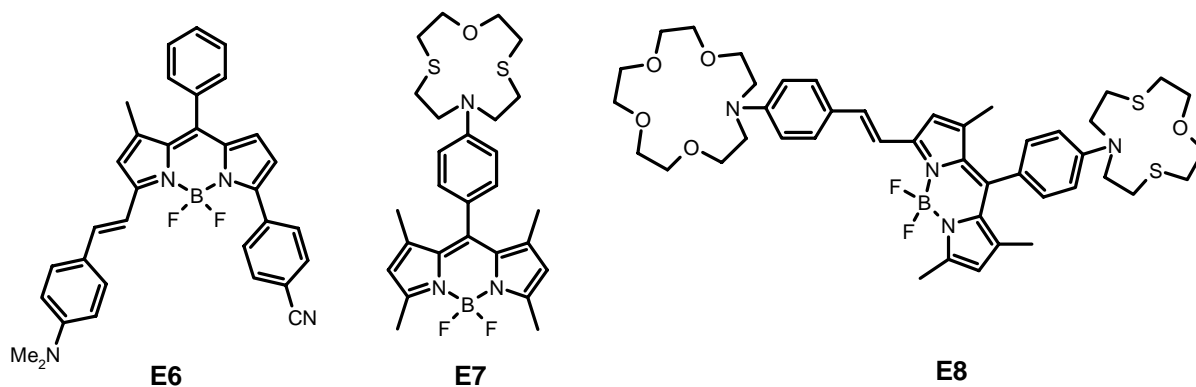
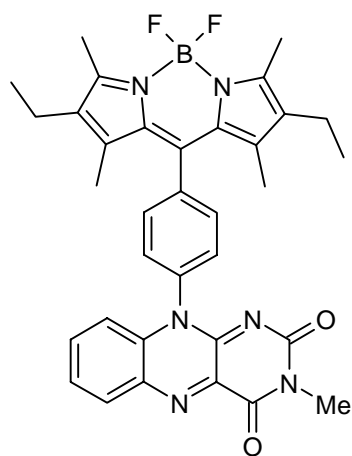


Abbildung 10-5: Aminosubstituierte BDPs **E7-E8**.

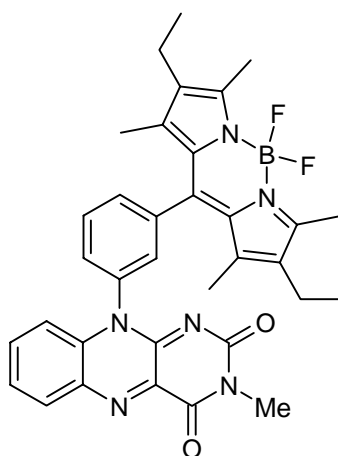
**E7** zeigt duale Emission aus dem LE-Zustand (locally excited, 508 nm) und aus einem emittierenden CT-Zustand (charge transfer, 630 nm). Besonders interessant ist die selektive Komplexierung von  $\text{Fe}^{3+}$  in wässrigen Systemen, welche durch einen Anstieg der LE-Emission und einen Rückgang der CT-Emission verfolgt werden kann. Die Möglichkeit, die Komplexierung bei zwei verschiedenen Wellenlängen zu verfolgen, erlaubt es, **E7** intern zu kalibrieren, d.h. unabhängig von äußeren Einflüssen, wie z.B. Geräteparametern.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in dieser Arbeit einige interessante, mehrfach adressierbare Fluoreszenzschalter vorgestellt werden, die hinsichtlich der Größe des Effekts und Selektivität des Schaltvorgangs sehr gute Eigenschaften aufweisen. Als Eingabegrößen werden je nach Verbindung Licht, Elektronen, Protonen und Metallionen verwendet. Die chemische Kombination von BDP, Isoalloxazin und DHA hat sich als gute Strategie erwiesen zum Aufbau multi-funktionaler Chromophore, mit Potential als Sonden oder Schaltmoleküle.

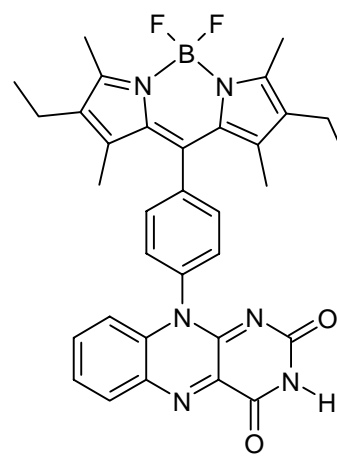
## 11 Formeltafel



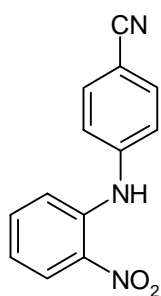
A1a



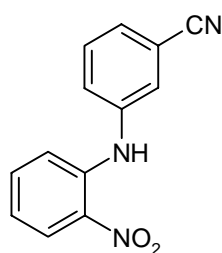
A1b



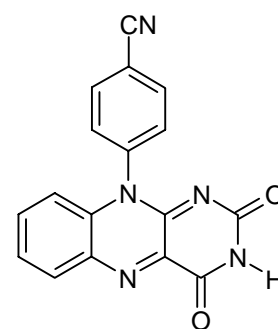
A1c



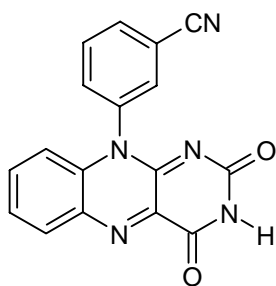
A3a



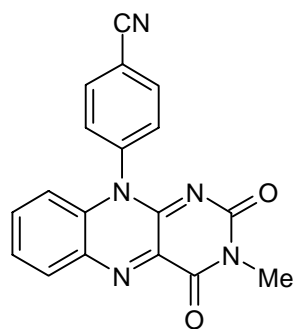
A3b



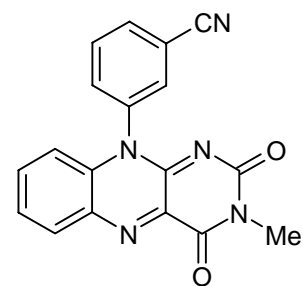
A4a



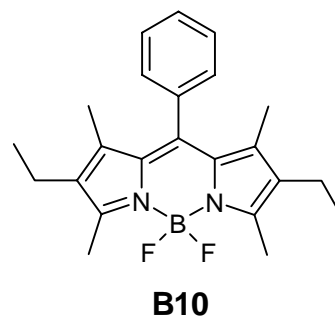
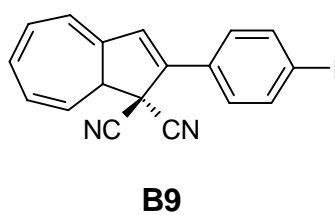
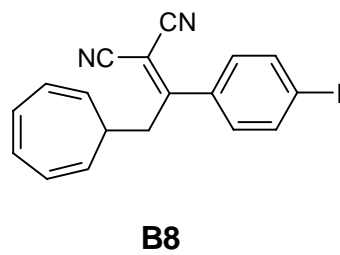
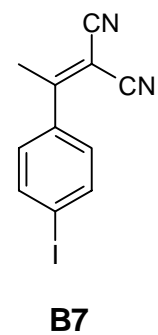
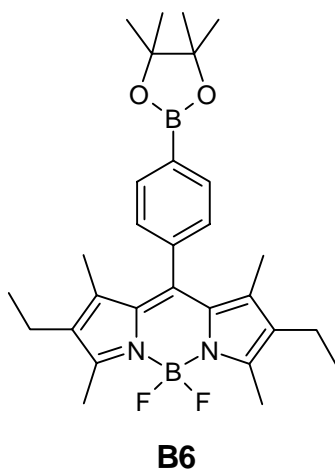
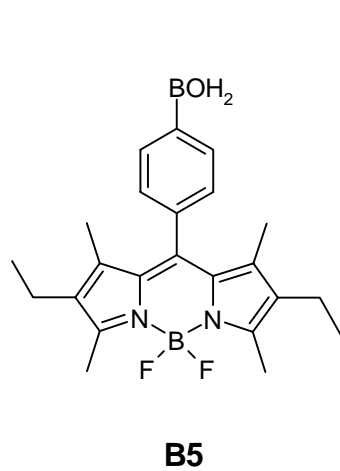
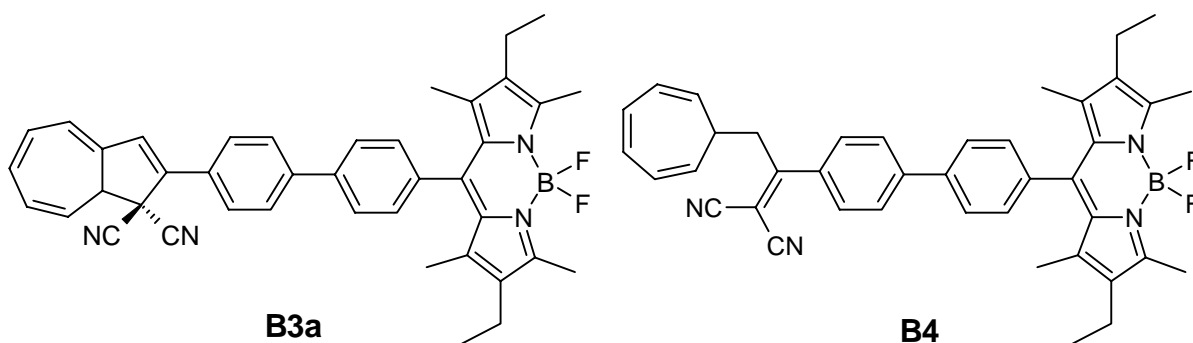
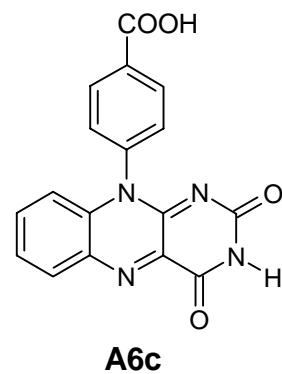
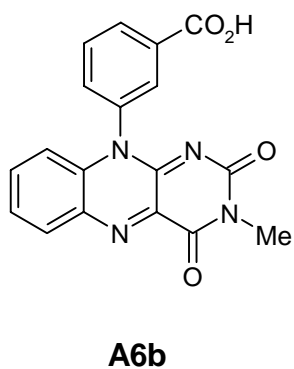
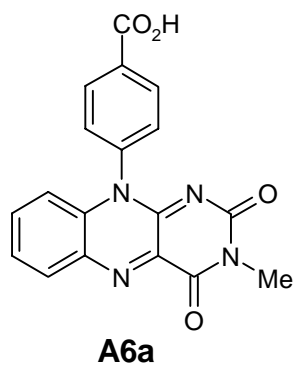
A4b

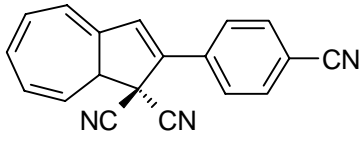
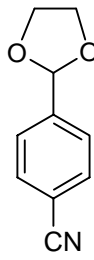
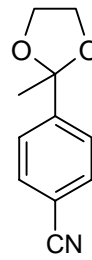
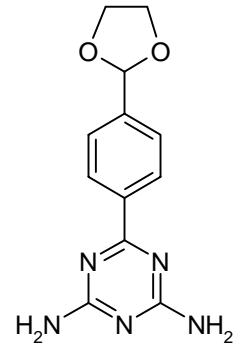
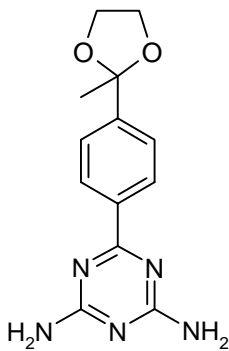
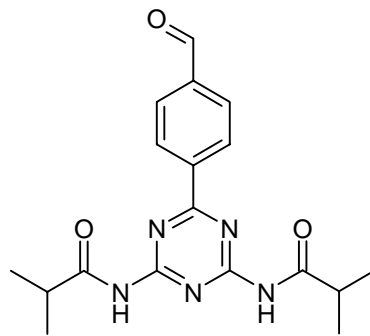
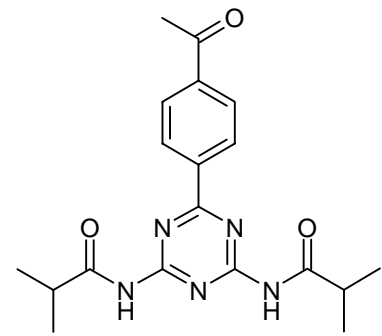
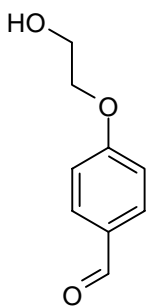
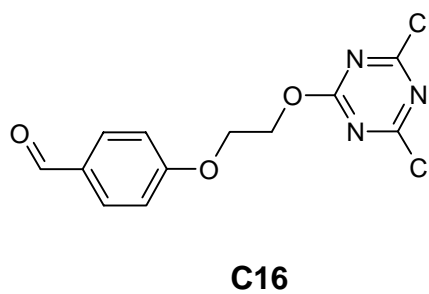
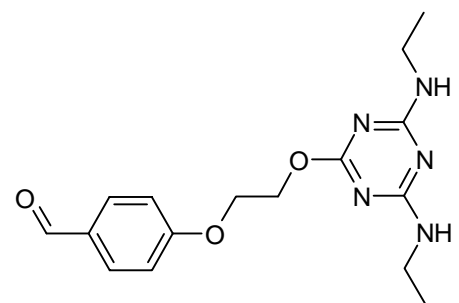
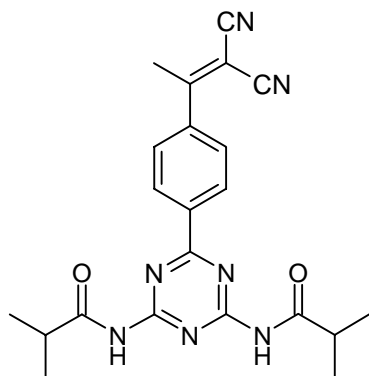
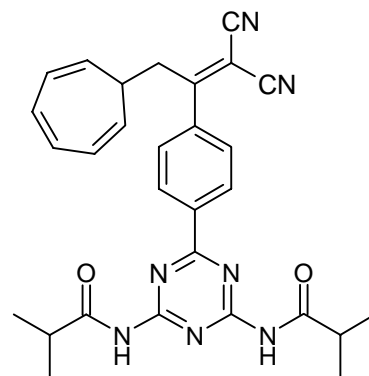


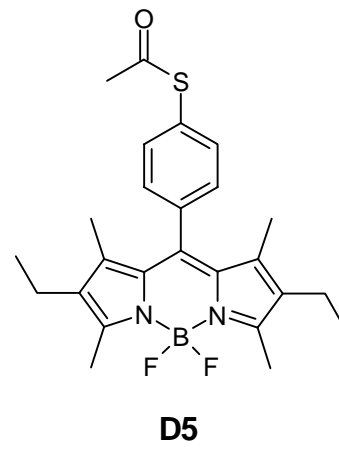
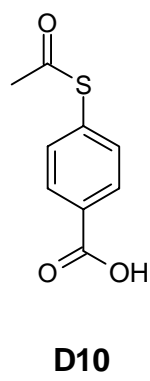
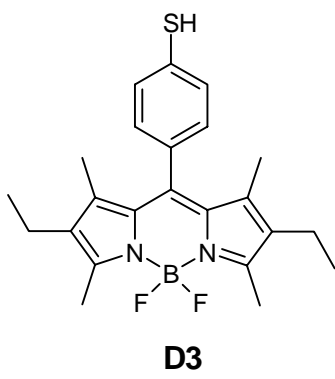
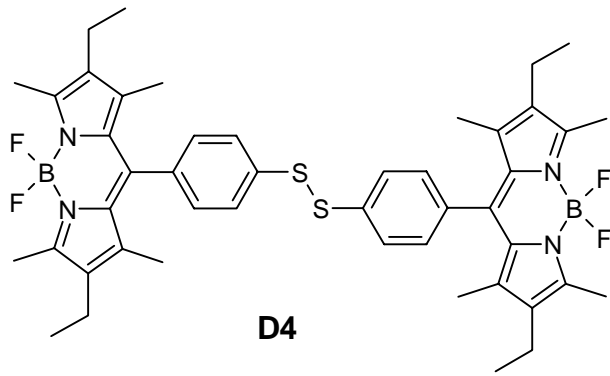
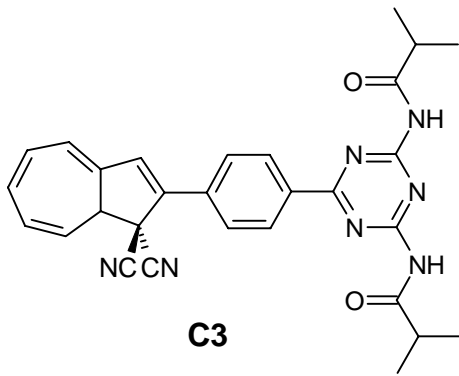
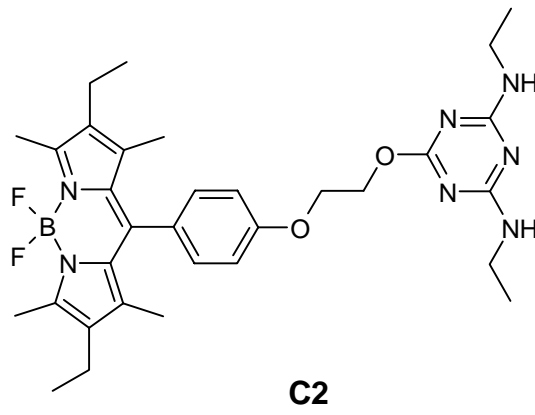
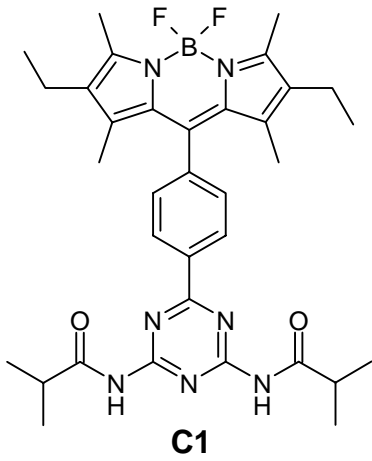
A5a

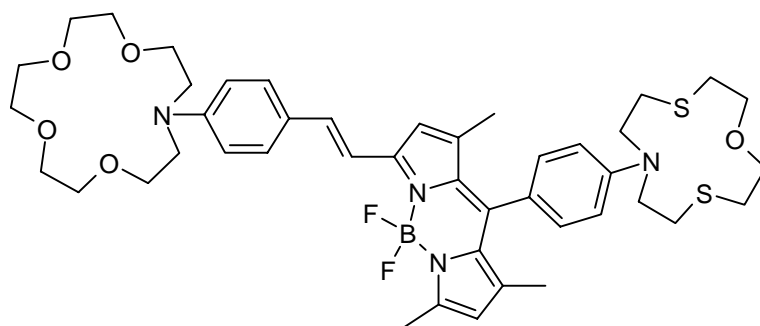
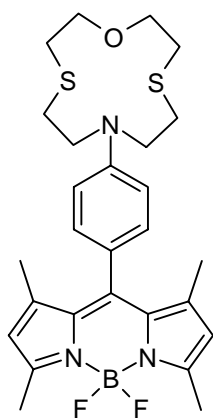
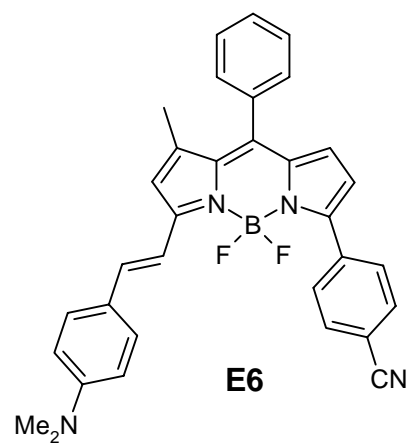
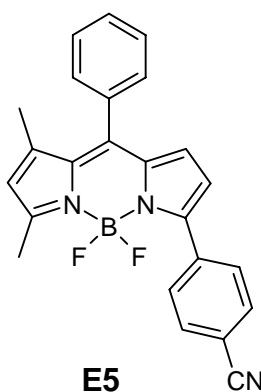
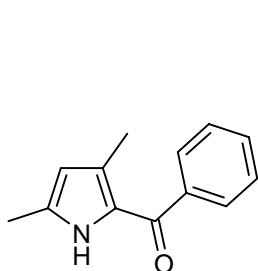
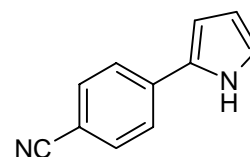
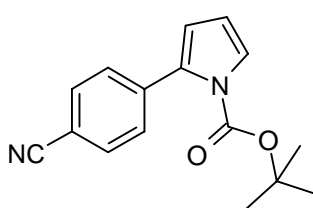
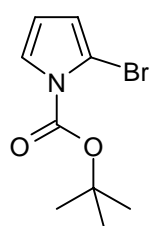
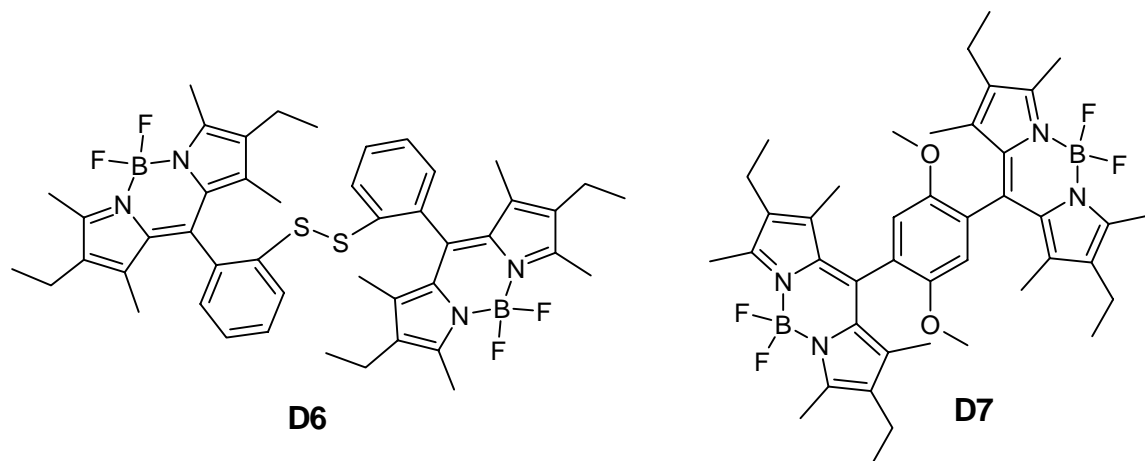


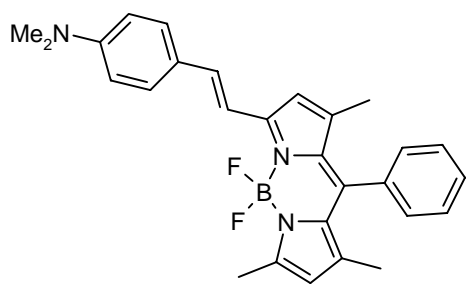
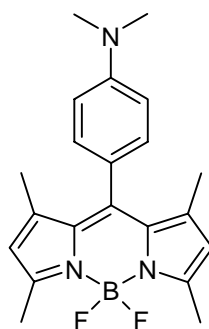
A5b



**B11****C4****C5****C7****C8****C10****C11****C14****C16****C17****C18****C19**





**E9****E10**

## 16 Publikationsliste

### Publikationen

- *Femtosecond fluorescence upconversion study of a boron dipyrromethene dye in solution.* P. Toebe, H. Zhang, C. Trieflinger, J. Daub, M. Glasbeek; *Chem. Phys. Letters* **2003**, 368, 66-75.
- *Ground state basicity and oxydation potential and excited state charge separation in planar via twisted 4-aminodiphenylamine and N-methylated derivatives.* J.-P. Malval, J.-P. Morand, R. Lapouyade, W. Rettig, G. Jonusauskas, J. Oberlé, C. Trieflinger, J. Daub; *Photochem. Photobiol. Sci.* zur Veröffentlichung angenommen.
- *Homo/Hetero Trinuclear Mixed Valent Oxo-Centered Iron/Nickel Clusters- Ligand Controlled Internal Electron Exchange.* R.W. Saalfrank, A. Scheurer, U. Reimann, F. Hampel, C. Trieflinger, M. Büschel, J. Daub, V. Schünemann, A.X. Trautwein; *Chem. Eur. J.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- *Mimicking the dye processes of sensory photoreceptors.* J. Daub, C. Trieflinger, O. Kushnir, R. Procházka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- *Syntheses and Properties of Metal-Centered Mixed-Valence  $[NEt_4]\{Mn^{II} \subset [Mn^{II}_3Mn^{III}_3 Cl_6(L)_6]\}$  Manganese Wheels.* R. W. Saalfrank, T. Nakajima, N. Mooren, A. Scheurer, H. Maid, F. Hampel, C. Trieflinger, J. Daub. *Eur. J. Inorg. Chem.*, in Vorbereitung.
- *Boron-dipyrromethene-flavin-dyads: Tuning emission properties by chemical and optical inputs.* C. Trieflinger, K. Rurack, J. Daub, *Chem. Commun.*, in Vorbereitung.
- *Thio-substituted boron-dipyrromethenes.* C. Trieflinger, H. Röhr, K. Rurack, J. Daub, in Vorbereitung.

### Tagungsbeiträge und Vorträge

- 3. Regensburger Weihnachtsskolloquium; Vortrag: „*Logische Schaltungen mit multifunktionellen Molekülen*“, Regensburg, 2001
- Summer School des Graduiertenkollegs: „Sensory photoreceptors in natural and artificial systems“ der Universität Regensburg; Vortrag: „*Molecular logic gates with multifunctional molecules*“, Nove Hradý, Tschechien, 2002
- 53<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Posterpräsentation, Düsseldorf, 2002
- Organic Colloquium of CSIR Regional Research Laboratory Trivandrum, Vortrag: „*BDP-based molecular logic*“, Trivandrum Indien, 2003.
- Summer School des Graduiertenkollegs: „Sensory photoreceptors in natural and artificial systems“ der Universität Regensburg; Vortrag: „*BDP-chromophore based switch using the thiol-disulfide couple*“, Frauenchiemsee, 2003

- 8<sup>th</sup> Conference on Methods and Applications of Fluorescence; Posterpräsentation, Prag, Tschechien, 2003
- Summer School des Graduiertenkollegs: „Sensory photoreceptors in natural and artificial systems“ der Universität Regensburg; Vortrag: „*Boron-dipyrromethene-Isoalloxazine-Dyads*“, Regen, 2004.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken:

Herrn Dr. T. Burgemeister, Herrn F. Kastner, Frau N. Kastner-Pustet, Frau A. Schramm, Frau G. Stühler für die Aufnahme der NMR-Spektren; Herrn Dr. T. Burgemeister insbesondere für wertvolle Diskussionen und Tipps bezüglich verschiedenster NMR-Probleme und einem sonntäglichen Noteinsatz zur Mittagszeit.

Frau B. Gruber, Herrn H. Schüller und Herrn G. Wandler für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Dr. K. Mayer, Herrn J. Kiermeier und Herrn W. Söllner für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. M. Zabel und Frau S. Stempflinger für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. R. Vasold und Herrn E. Lautenschlager für die Durchführungen der HPLC-Messungen.

Herrn T. Kaiser, J. Pettrak und C. Wei für ihre engagierte Arbeit im Rahmen von Schwerpunktpraktika.

Herrn *H. Röhr* und *Dr. K. Rurack* (Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung) für die aufwendige Messung von statischen und zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren und den damit verbundenen noch aufwendigeren Auswertungen, sowie allgemein für die gute und produktive Zusammenarbeit. Ebenso Herrn *A. Koval'chuk* (BAM) für die Synthese der Kronenvorstufen und einigen Messungen. Allen drei für eine schöne Zeit in Prag und Knut im speziellen für gemeinsame Sonderschichten in Berlin incl. Abendessen und Übernachtungsgelegenheit.

Herrn *Prof. Dr. M. Glasbeek* (University Amsterdam) und seinen Mitarbeitern für eine kurze aber produktive Zusammenarbeit.

Herrn *Prof. W. Rettig* (HU Berlin), *Dr. J.-P. Malval*, *Prof. Dr. J.-P. Morand*, *Prof. Dr. R. Lapouyade* (Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux), *Dr. G. Jonusauskas* und *Prof. Dr. J. Oberlé* (Université Bordeaux) für eine produktive Zusammenarbeit.

Herrn *Prof. Dr. R.W. Saalfrank* (Universität Erlangen) und im speziellen Herrn *Dr. A. Scheurer* für die Versorgung mit anorganischen Komplexen zu Messzwecken.

Herrn *PD Dr. G. Knör* (Universität Regensburg) für Messungen an der optischen Bank.

Herrn *Dr. A. Ajayaghosh*, *Dr. E. Arunkumar* (Photochemistry Research Unit, Regional Research Laboratory, CSIR Trivandrum) für ihre tolle Betreuung während meines Aufenthalts in Indien und für schöne Zeiten während ihres Besuchs in Regensburg. Arun im Besonderen

## Danksagung

---

für eine Tour durch die backwaters und weitere Ausflüge, einen Kinobesuch in Indien, für sein Gesangstalent in der Kategorie Hindi-Musik und vielen lustigen Situationen. Herrn *Prof. M.V. George* und *Dr. S. Iyer* (CSIR, Trivandrum, Indien) für das tägliche Fahrritual von Hotel zum RRL und zurück während meines Aufenthalts in Indien, und damit verbunden, für tiefgründige Belehrungen über Verkehrsregeln und Kommunismus in Indien, sowie der hinduistische Lebensweise.

Herrn *Prof. Dr. O. Reiser* für seinen persönlichen Einsatz in verschiedensten Angelegenheiten während meines Studiums und meiner Promotion

Der Studienstiftung für jahrelange finanzielle und immaterielle Unterstützung. Im speziellen Herrn *Dr. M. Brocker* für eine lehrreiche Erfahrung, Herrn *Prof. Dr. U. Schröder*, *Prof. Dr. G. Braungart* und *Prof. Dr. L. Arnold* für Aktivitäten innerhalb der Studienstiftungsgruppe Regensburg.

dem DAAD für die Finanzierung eines Forschungsaufenthalts in Indien.

dem Graduiertenkolleg „Sensory Photoreceptors“ für die Teilnahme am *Meeting of the Graduate College „Sensory Photoreceptors“*, **2002** in Nove-Hrady, **2003** in Frauen-Chiemsee, sowie **2004** Regen.

Frau *Dr. V. Weiskopf* für hervorragende Betreuung während meines Forschungspraktikums bei der BASF AG, für viele wertvolle Tipps und Einblicke ins Arbeitsleben.

Herrn *E. Drescher*, dafür, dass er mein Interesse an der Chemie weckte und förderte.

Vor allem möchte ich mich bei den jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises bedanken, die stets für eine angenehme und fördernde Arbeitsatmosphäre sorgten und bei allen fachlichen und außerfachlichen Belangen zur Seite standen:

Manuele Avola für zuverlässige Verrichtung von organisatorischen Aufgaben am Arbeitskreis und für seine freundliche und hilfsbereite Art.

Theo Kaiser unserem jüngsten Forschungsmitglied, für Korrekturlesen und so manchen kleinen und großen Spass für zwischendurch.

Oleg Kushnir für seine fundamentalen Hardware-Kenntnisse, spektakuläre Schlafeinlagen in allen Lebenssituationen und für eine sensationelle Würfelpartie. Außerdem für seinen Kampf gegen zu „sterilen“ Wodka.

Michaela Lutz für vielerlei Hilfestellungen während des Laboralltags und für die hervorragende Organisation des Arbeitskreises. Für synthetische Arbeiten im Rahmen dieser Arbeit und nicht zuletzt für ihre immer freundliche und hilfsbereite Unterstützung. Weiter für manche Kostproben aus ihrem breiten Kochrepertoire.

Gilbert Nöll für Korrekturlesen und fachlichen Hilfestellungen, sowie für außerfachliche Tipps zu allen Lebenslagen, insbesondere Bienenzucht, Schweinehaltung, Fallschirmspringen, Kieferoperationen, gemischte Saunagänge und Weinsorten. Außerdem für eine Geburtstagsparty mit kulinarischen Leckerbissen aller Art.

## Danksagung

---

Roman Prochazka, für Korrekturlesen und fachliche Hilfestellungen, für Versorgung mit Original Karlsbader Oblaten, einen Pub-Besuch und einer Übernachtungsgelegenheit in Tschechien und gemeinsame Laborstunden, verbunden mit vielen lustigen Gegebenheiten. Ulrike Weck und Christine Hübner für die Übernahme von organisatorischen und administrativen Aufgaben, sowie für ihre freundliche und hilfsbereite Art.

Gerhard Beer und Franz Redl, für ihre Hilfestellungen während meiner ersten Zeit am AK Daub.

Michael Büschel, für seine freundliche und geduldige Einführung in den Arbeitskreis. Für die „Vererbung“ einiger interessanter Kooperationspartner und unzähligen lustigen Situationen im Labor.

Jörg Strauß, Tanzgenie, für diverse fachliche Hilfestellungen, zahlreichen Partygängen mit beeindruckenden Stunteinlagen und seiner treuen Mitgliedschaft beim „Auerbräu-Stammtisch“. Für stetig gute Laune und hohen Spaßfaktor.

Der Arbeitsgruppe von Prof. Reiser danke ich für die Tolerierung eines Fremdkörpers im genau getimten Essensritual.

Anja Kaiser für die prompte Hilfe in kleineren und größeren Notfällen, sowie für zeitintensives Korrekturlesen.

Folgenden Menschen danke ich für große Unterstützung im privaten Bereich:

Dem Roten Stern Burghausen, namentlich: Helli, Jörg, Ketti, Herbert, Robert, Hahni, Schweigi, sowie den Edelfans Babsi und Luke und weiteren danke ich für viele unvergessliche Fußballstunden und Siegerehrungen.

Dem fast jährlich zusammenkommenden Lignano-Team danke ich für den gemeinsamen Versuch deutsche Fußballtugenden an italienischen Stränden populär zu machen

Roman Bauer, Alexander Elsner, Stefan Miltschitzky und Stefan Niedermeier danke ich für langjährige und verlässliche Freundschaft, sowie unzähligen gemeinsamen Unternehmungen mit meist äußerst lustigem Verlauf.

Meiner gesamten Familie, die ich in diesem Rahmen nicht vollständig aufführen kann, danke ich für die stetige Hilfsbereitschaft, den guten Zusammenhalt und die enge Verbundenheit, im speziellen gilt mein Dank meinen Geschwistern Simone, Delia, Hans und Romana samt Familien für Unterstützung und viele schöne gemeinsame Stunden.

Großer Dank gilt meinen Eltern, die mir dieses Studium und die Promotion ermöglichten, mich in allen Belangen förderten und ermutigten, und mir bei allen sonstigen Aktivitäten und Vorhaben mit großem Einsatz und vielen Ratschlägen zur Seite standen.

Zuletzt und ganz besonders danke ich Anja, für ihre Liebe und Unterstützung über all die Jahre, auch in schwereren Zeiten, dafür dass sie mir Kraft und Zuversicht für die Zukunft gab, und letztlich dafür, dass sie so manche Nachlässigkeiten meinerseits tolerieren konnte.