

**Synthese und photophysikalische Untersuchung von
Donor-Akzeptor-substituierten
 β -Aminocyclopropandicarbonsäureestern**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von

Karl Röckl

aus Grafenau

Regensburg 2002

Die Arbeit wurde angeleitet von:

Prof. Dr. O. Reiser

Promotionsgesuch eingereicht am:

21. Februar 2002

Promotionskolloquium am:

22. März 2002

Prüfungsausschuß:

Vorsitz: Prof. Dr. A. Merz

1. Gutachter: Prof. Dr. O. Reiser

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Sauer

3. Prüfer: Prof. Dr. N. Korber

Die experimentellen Teile dieser Arbeit wurden in der Zeit von Januar 1998 bis November 2001 am Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg unter der Leitung von Prof. Dr. O. Reiser angefertigt.

Meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. Oliver Reiser, möchte ich für die interessante Themenstellung, die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und seine stetige Unterstützung danken.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	5
1.1 Elektronentransfer in der Natur	5
1.2 Historische Entwicklung.....	6
1.3 Ausgewählte Untersuchungen	10
1.4 Problemstellung	11
2. Synthese der Verbindungen	14
2.1 Auswahl der Substituenten	14
2.2 Synthese der Referenzverbindungen	16
2.3 Syntheseversuche zu Alkenverbrückten Bichromophoren	20
2.4 Syntheseversuche zu alkylverbrückten Cyclopropanbichromophoren.....	24
2.5 Syntheseversuche zur Anknüpfung des Donors über eine Etherbrücke	27
2.6 Anknüpfung des Donors über eine Esterbindung	32
3. Cyclovoltammetrische Untersuchungen	36
3.1 Allgemeines	36
3.2 Ergebnisse der Untersuchungen.....	39
4. Photophysikalische Untersuchungen.....	45
4.1 Allgemeines	45
4.2 Messaufbau	52
4.3 Absorptions- und Emissionsspektren.....	54
4.4 Zeitaufgelöste Spektroskopie.....	58
4.5 Konformationsanalysen	63
4.6 Schlussfolgerungen	70

5. Experimenteller Teil	81
5.1 Allgemeines	81
5.2 Darstellung von alkylverbrückten Referenzverbindungen	83
5.3 Syntheseveruche zu doppelbindungssubstituierten Referenzverbindungen.....	87
5.3.1 Aufbau der Doppelbindung über die <i>Wittig</i> -Reaktion.....	87
5.3.2 Aufbau der Doppelbindung über die <i>Heck</i> -Reaktion	90
5.4 Syntheseveruche zum C-C verknüpften Bichromophor.....	94
5.5 Syntheseveruche zu etherverknüpften Bichromophoren.....	96
5.5.1 OH-Funktion am Donor	96
5.5.2 OH-Funktion am Dreiring	97
5.6 Synthesen zum esterverbrückten Bichromophor	101
5.6.1 (10-Methoxyanthracen-9-yl)-methanol als Donor	101
5.6.2 (9,10-Dimethoxyanthracen-2-yl)-methanol als Donor.....	102
6. Zusammenfassung.....	108
Anhang A: Abkürzungsverzeichnis	114
Anhang B: NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen.....	116

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Elektronentransfer in der Natur

Elektronentransferprozesse treten in der Natur zahlreich und an entscheidender Stelle auf. So etwa bei der Atmungskette, die Grundlage des tierischen Lebens auf der Erde ist. Dabei fließen Elektronen von NADH, einem Molekül mit hohem Elektronenübertragungspotential, auf Sauerstoff als Elektronenakzeptor. Dieser Prozess stellt die Hauptenergiequelle für aerobe Organismen dar. Die Elektronenübertragung findet dabei nicht direkt, sondern in Stufen, über verschiedene Elektronen-Carrier statt. Als elektroaktive Zentren dieser Carrier treten sowohl organische Moleküle, wie Flavine oder Ubichinon, als auch anorganische Komplexe auf, zum Beispiel Eisen-Schwefel-Cluster oder Eisen-Porphyrin-Komplexe.

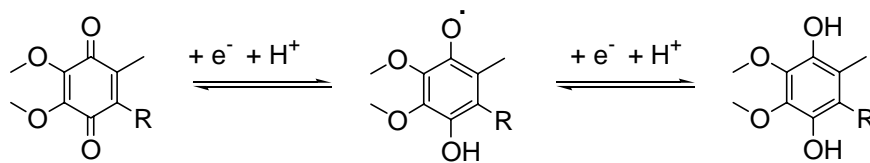


Abbildung 1.1 Ubichinon als Elektronen-Carrier in der Atmungskette

Die Photosynthese ist ein weiterer Elektronentransferprozess, der für das Leben auf der Erde von elementarer Bedeutung ist. Alle Energie, die von biologischen Systemen verbraucht wird, stammt vom Sonnenlicht, das durch die Photosynthese eingefangen wird. Die dabei gewonnene Energiemenge ist enorm groß. Sie beträgt mehr als 10^{12} kJ pro Jahr und wird in Form von Kohlenhydraten gespeichert. Gleichzeitig wird Wasser zu Sauerstoff oxidiert. Das bei der Lichtreaktion der Photosynthese absorbierte Licht dient zur Anregung von Chlorophyll, einem Magnesium-Phorphyrin, im Photosystem II. Das Oxidationspotential des Chlorophylls wird dabei derart verstärkt, dass es ein aus dem Wasser stammendes Elektron aufnehmen kann. Die Elektronen gelangen über verschiedene Elektronen-Carrier, ähnlich wie bei der Atmungskette, zum Photosystem I. Dabei ist beispielsweise das Plastochinon beteiligt, welches mit dem Ubichinon nahe verwandt ist, sowie anorganische Komplexe, die ebenfalls denen der Atmungskette ähneln. Im Photosystem I erfolgt eine weitere Anregung durch Licht. Die dabei gewonnene Energie wird zur Synthese von NADPH genutzt, das anschließend in

der Dunkelreaktion zur Reduktion von Kohlendioxid und damit der Gewinnung von Kohlenhydraten dient.

1.2 Historische Entwicklung

Die Photosynthese war der erste lichtinduzierte Elektronentransferprozess, der ins Blickfeld der Naturwissenschaften rückte. Sie wurde bereits im achtzehnten Jahrhundert von dem englischen Chemiker *Joseph Priestley* (1733-1804) untersucht. Er entdeckte, dass Pflanzen imstande sind, bei Anwesenheit von Licht, die von brennenden Kerzen verbrauchte Luft zu erneuern.¹ Im weiteren Verlauf gelang es, die makroskopischen Veränderungen bei der Photosynthese aufzuklären. Die Charakterisierung dieses Prozesses als Elektronentransfer erfolgte aber erst wesentlich später, da man noch nichts über die Existenz der Elektronen und ihrer Natur als Elementarteilchen wußte.

Seekamp beobachtete im Jahr 1805, dass sich bestimmte organische Verbindungen, bei Anwesenheit von Uranionen, unter dem Einfluss von Sonnenlicht zersetzen.² Diese Reaktion erwies sich als temperaturunabhängig und bildete damit einen wertvollen Beitrag zum Verständnis von Photoreaktionen.

Ein ähnliches Experiment wurde von *J. W. Döbereiner* durchgeführt. Aus einer wässrigen Lösung von Oxalsäure und Fe(III)-Ionen entweicht unter dem Einfluss von Sonnenlicht Kohlendioxid. Gleichzeitig fällt Eisen(II)-hydroxid aus. Anhand dieser Reaktion wurde ein Verfahren zur Messung der Intensität des Sonnenlichtes entwickelt.³ Diese Untersuchungen blieben jedoch Einzelfälle. Das änderte sich erst im zwanzigsten Jahrhundert.

Die Idee, die beobachteten Vorgänge als Elektronentransfer zu charakterisieren, kam in den dreißiger Jahren des vergangenen Jahrhunderts auf.⁴ So postulierte *Weigert* 1923 einen Elektronentransfer als ersten Schritt der Photosynthese.⁵ Untersuchungen an Chlorophyll zeigten, dass das grüne Pigment der Photosynthese bei Lichteinfall reversibel oxidierbar ist, während Eisen(III)-chlorid reduziert wird.⁶

¹ J. Priestley, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **1772**, 62, 147-152.

² C. S. Seekamp, *Ann. Chim. Phys.* **1805**, 56, 142-147.

³ a) H. W. Vogel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1871**, 4, 90-91,

b) E. Becquerel, *Ann. Chim. Phys. [5]* **1874**, 30, 572-578,

c) H. W. Vogel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, 10, 1638-1644,

d) J. M. Eder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, 12, 347-348.

⁴ H. J. Bäckstrom, *Trans. Faraday. Soc.* **1928**, 24, 601-606.

⁵ F. Weigert, *Z. Phys. Chem.* **1923**, 106, 313-323.

⁶ E. Rabinowitch, J. Weiss, *Nature* **1936**, 138, 1098-1099.

Die Fluoreszenzlöschung, also die Beobachtung, dass die Fluoreszenz optisch anregbarer Moleküle, bei Anwesenheit bestimmter Substanzen gequenchet wird, wurde durch die Theorie vom Elektronentransfer erklärt.⁷ Dies konnte anhand der Fluoreszenzlöschung von Perylen, in Anwesenheit von *N,N*-disubstituierten Anilinderivaten experimentell belegt werden.⁸

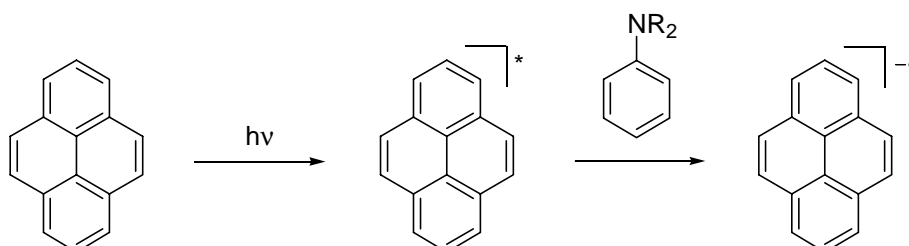


Abbildung 1.2 Die Anregung von Perylen bei Anwesenheit von Anilinderivaten führt zu einem Elektronentransfer

Die Energie des angeregten Perylens kann nicht durch Fluoreszenz in Form von Strahlung abgegeben werden, da die durch Anregung entstandene Elektronenlücke im HOMO des Grundzustands von einem Elektron aus dem Anilin aufgefüllt wird.

Im Jahr 1945 fand *Rabinowitch*, dass sich sowohl die Tendenz von Oxidationsmitteln Elektronen aufzunehmen, als auch die Tendenz von Reduktionsmitteln Elektronen abzugeben, durch optische Anregung verstärkt.

⁷ J. Weiss, H. Fischgold, *Z. Physik. Chem.* **1936**, B32, 135-138.

⁸ T. Förster, K. Kasper, *Z. Physik. Chem. N. F.* **1954**, 34, 132-133.

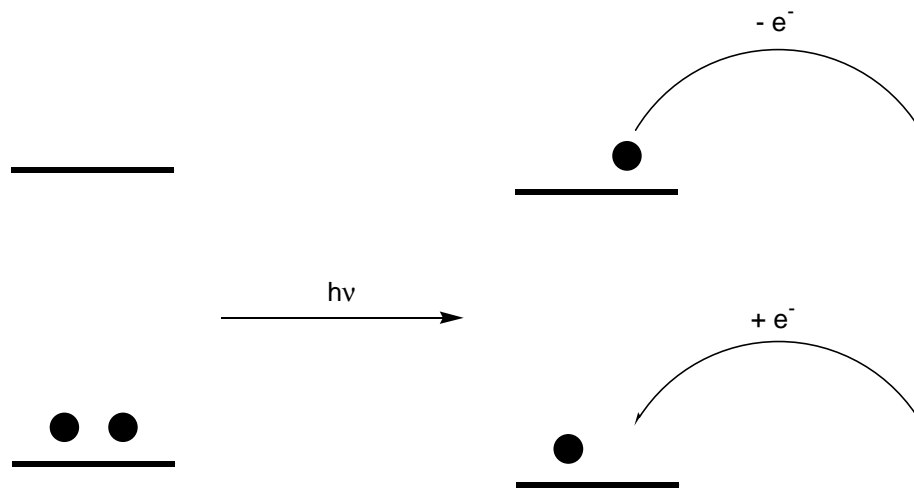


Abbildung 1.3 Das Reduktionspotential von Donoren und Akzeptoren wird durch optische Anregung verstärkt.

Durch die Absorption wird ein Elektron aus dem HOMO auf das höhere Energieniveau des LUMO's angehoben. Von da aus kann es leichter abgegeben werden. Gleichzeitig wird im HOMO eine Elektronenlücke erzeugt, die ihrerseits Elektronen von vergleichsweise niedriger Energie aufnehmen kann.

Diese Beobachtung wurde quantitativ durch die Rehm-Weller-Gleichung beschrieben.⁹

$$\text{Reduktionspotential des Akzeptors: } E(A^-/A^*) = E(A^-/A) + \Delta E_{0,0}(A^*)$$

$$\text{Oxidationspotential des Donors: } E(D^*/D^+) = E(D/D^+) - \Delta E_{0,0}(D^*)$$

Abbildung 1.4 Die Rehm-Weller Gleichung

Dabei stehen $E(A^-/A)$ und $E(D/D^+)$ für die elektrochemischen Potentiale im Grundzustand, und $\Delta E_{0,0}$ für die jeweils absorbierte Lichtenergie.

Die Möglichkeiten, lichtinduzierte Elektronentransferprozesse detailliert zu untersuchen, wurden durch die Entwicklung einer Reihe von neuen spektroskopischen Methoden entscheidend verbessert. Dabei ist die zeitaufgelöste optische Spektroskopie von herausragender Bedeutung. Ein Molekül wird durch eine geeignete Strahlungsquelle angeregt und das Absorptions- oder Emissionsspektrum des angeregten Zustandes in Abhängigkeit von der Zeit

verfolgt. Eine Auswertung der Kurvenform liefert die Geschwindigkeitskonstanten der beteiligten Prozesse. Sie wurde als Blitzlichtphotolyse mit einer Auflösung im Millisekundenbereich entwickelt.¹⁰ Durch die Einführung von Lasern wurde der Nanosekundenbereich zugänglich,¹¹ etwas später eine Zeitauflösung im Picosekundenbereich.¹² Mittlerweile ist sogar eine Auflösung im Femtosekundenbereich¹³ möglich.

Durch theoretische Studien wurde das Wissen über Elektronentransferprozesse ebenfalls entscheidend erweitert. Die Arbeit von *Rudolph A. Marcus* ist dabei am bedeutendsten.¹⁴ *Marcus* entwickelte eine Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers.

$$k_{ET} \propto \exp \left[- \frac{(\Delta G^0 + \lambda_s)^2}{4\lambda_s k_b T} \right]$$

Abbildung 1.5 Die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers nach der Marcus-Theorie

Die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung ist dabei von ΔG^0 , der Gibbsschen Energie der Reaktion, und von λ_s , der Lösungsmittelreorganisationsenergie abhängig. Die Lösungsmittelreorganisationsenergie ist notwendig, da der Lösungsmittelkäfig, der das Molekül solvatisiert, auf die Ladungstrennung beim Elektronentransfer durch Umstrukturierung reagiert. Eine überraschende Vorhersage dieser Theorie ist, dass k_{ET} für $\Delta G^0 = \lambda_s$ ein Maximum erreicht. Danach führt eine weitere Erhöhung der treibenden Kraft der Reaktion nicht, wie intuitiv erwartet, zu einer Erhöhung der Reaktionsrate, sondern zur Verlangsamung der Reaktion. Etwa dreißig Jahre nach den Arbeiten von *Marcus* konnten seine Vorhersagen

⁹ H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1968**, 72, 257-263.

¹⁰ a) R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature (London)* **1949**, 164, 658,

b) G. Porter, *Proc. Roy. Soc.* **1950**, 200, 284-300.

¹¹ a) J. R. Novak, R. W. Windsor, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 3075-3076,

b) G. Porter, M. R. Topp, *Nature*, **1968**, 220, 1228-1229,

c) A. Miller, *Z. Naturforsch. A* **1968**, 23, 946-948,

d) . Rentzepis, *Photochem. Photobiol.* **1968**, 8, 579-598.

¹² a) P. M. Rentzepis, *Chem. Phys. Lett.* **1968**, 2, 117-120,

b) Dutton, K. J. Kaufmann, B. Chance, W. W. Parson, *FEBS Lett.* **1975**, 60, 275-280,

c) Rockley, M. W. Windsor, R. J. Cogdell, W. W. Parson, *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1975**, 72, 2251-2255.

¹³ C. V. Shank, R. L. Fork, R. T. Yen, *Springer Ser. Chem. Phys.* **1982**, 23, 2-5.

¹⁴ a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966-978,

b) R. A. Marcus, *Can. J. Chem.* **1959**, 37, 155-163.

experimentell bestätigt werden.¹⁵ Marcus wurde im Jahr 1992 für seine Beiträge zur Theorie des Elektronentransfers mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

1.3 Ausgewählte Untersuchungen

Verbindungen, an denen intramolekularer Elektronentransfer untersucht wird, zeichnen sich durch einen Elektronendonator, einen Elektronenakzeptor und einer Brücke zwischen beiden Untereinheiten aus. Sowohl die elektroaktiven Bausteine, als auch die Brückeneinheiten erreichen dabei eine beeindruckende Vielfalt. Viele der untersuchten anorganischen Komplexe enthalten $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Chromophor.¹⁶ Aber auch Cr(III)-, Co(III)-, Os(II)-, Rh(III)- und Ir(III)-Komplexe kommen zum Einsatz.

Bei den organischen Molekülen stehen Acridin-¹⁷, Naphthalin-,¹⁸ Phenanthren-,¹⁹ Pyren-,²⁰ Porphyrin/Quinon-,²¹ Carbazol-²² und Fullereneinheiten²³ im Blickpunkt der Forschung. Aber auch Anthraceneinheiten finden großes Interesse.²⁴

¹⁵ a) J. V. Beitz, J. R. Miller, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4579-4595,

b) J. R. Miller, J. V. Beitz, R. K. Huddleston, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5057-5068.

¹⁶ a) K. Kalyanasundram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159-244,

b) J. Watts, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 834-842,

c) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.

¹⁷ J. Herbich, A. Kapturkiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1014-1029.

¹⁸ M. R. Roest, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 4867-4871.

¹⁹ a) F. D. Lewis, E. L. Burch, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4055-4063,

b) M. Maus, W. Rettig, S. Depaemelaere, A. Onkelinx, F. C. De Schryver, K. Iwai, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 115-124.

²⁰ a) A. Wiessner, W. Kühnle, T. Fiebig, H. Staerk, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 350-359,

b) T. Fiebig, W. Kühnle, H. Staerk, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 7-15.

²¹ a) T. Häberle, J. Hirsch, F. Pöllinger, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, C. Anders, A. Döhling, C. Krieger, A. Rückemann, H. A. Staab, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18269-18274,

b) F. Pöllinger, C. Musewald, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, C. Anders, M. Futscher, G. Voit, H. A. Staab, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2076-2080.

²² A. Kapturkiewicz, J. Herbich, J. Karpiuk, J. Nowacki, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2332-2344.

²³ a) R. M. Williams, M. Koeberg, J. M. Lawson, Y.-Zh. An, Y. Rubin, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5055-5062,

b) Y.-P. Sun, B. Ma, C. E. Bunker, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7580-7590.

²⁴ K. Kumar, I. V. Kurnikov, D. N. Beratan, D. H. Waldeck, M. B. Zimmt, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5529-5541.

1.4 Problemstellung

Weit weniger als bei den genannten organischen Verbindungen wurden bisher Elektronentransferprozesse in Proteinen und Peptiden untersucht.²⁵ Doch aufgrund der großen strukturellen Vielfalt, die in vielen Fällen gezielt eingestellt werden kann, erscheinen Peptide als eine besonders interessante Substanzklasse für solche Untersuchungen.²⁶

An der Arbeitsgruppe Löhmannsröben werden aromatische Ketone mit Anthracensubstituenten untersucht.²⁷

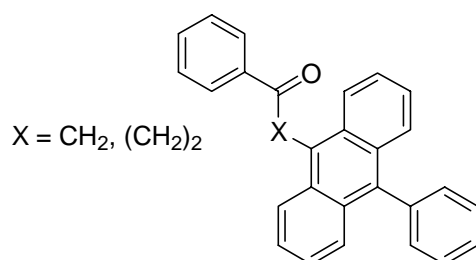


Abbildung 1.6 Aromatische Ketone mit Anthracensubstituenten

Die Photophysik dieser Verbindungen mit verschiedenen Alkylspacern ist bekannt. Darauf aufbauend werden nun Systeme untersucht, die als Spacer eine β -Aminocyclopropandicarbonsäure tragen. Der Akzeptor wird dabei an den Stickstoff gebunden. Damit erfolgt der Übergang von einem Keton zu einem Amid als Akzeptorkomponente.

-
- ²⁵ a) E. Galoppini, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2299-2300,
b) D. Anglos, V. Bindra, A. Kuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 213-215,
c) S. L. Mecklenburg, B. M. Peek, J. R. Schoonover, D. G. McCafferty, C. G. Wall, B. W. Erickson, T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163-170,
d) M. Faraggi, M. R. DeFelippis, M. H. Klapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5141-5145.
- ²⁶ M. Sisido, R. Tanaka, Y. Inai, Y. Imanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6790-6796.
- ²⁷ a) H.-D. Becker, C. Burgdorff, H.-G. Löhmannsröben, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1995**, *86*, 133-139,
b) J. Küster, H.-G. Löhmannsröben, T. Sander, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2171-2172,
c) C. Burgdorff, H.-G. Löhmannsröben, T. Sander, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3043-3049.

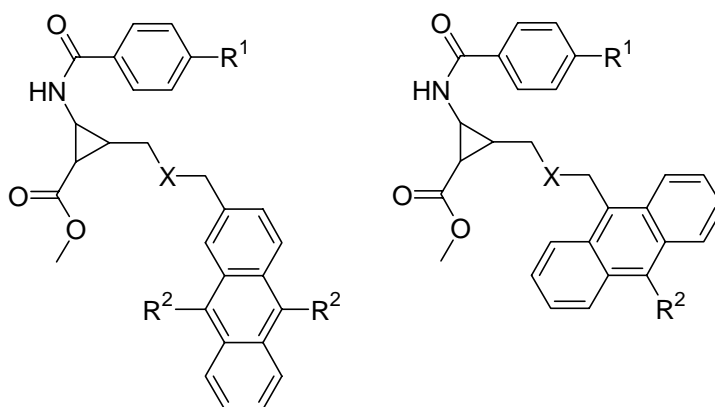


Abbildung 1.7 Donor/Akzeptorsysteme mit einer β -Aminocyclopropandicarbonsäure als Spacer

Die Substituenten R¹ und R² werden dabei so gewählt, dass ein exergonischer Elektronentransfer möglich ist. Da ein Amid im Vergleich zu einem Keton elektronenreicher ist, wird die Akzeptorstärke des Amids herabgesetzt. Durch eine elektronenziehende Gruppe R¹ kann dieser Effekt ausgeglichen werden. Gleichzeitig wird durch eine elektronenspendende Gruppe R² die Donorstärke erhöht. Des Weiteren wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit geprüft, welche Verknüpfungsstelle X zur Anbindung des Donors an die β -Aminocyclopropandicarbonsäure am geeignetsten ist.

Ferner wurden Referenzverbindungen dargestellt, die zwischen den Ketonen in Abbildung 1.6 und den Cyclopropanderivaten in Abbildung 1.7 eine Brücke schlagen. Sie enthalten ein Amid als Akzeptor, jedoch nur eine Alkylgruppe als Spacer.

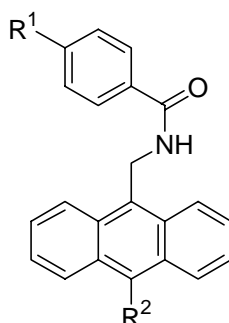


Abbildung 1.8 Amide als Referenzverbindungen

Durch ihre Untersuchung wird die Übertragung der bereits vorliegenden photophysikalischen Ergebnisse zu den genannten Ketonen auf die Donor-Akzeptor substituierten Cyclopropanderrivate erleichtert. Ferner kann an ihnen die Wahl von R^1 und R^2 im Bezug auf die Energetik des Elektronentransfers überprüft werden.

Die vorliegende Arbeit umfaßt die Synthese der genannten Verbindungen, ihre elektrochemische Charakterisierung und, in Zusammenarbeit mit der Gruppe Löhmannsröben, ihre photophysikalische Untersuchung.

2. Synthese der Verbindungen

2.1 Auswahl der Substituenten

Zu den in Kapitel 1. vorgestellten Grundgerüsten müssen Substituenten ausgewählt werden, die einen exothermen Elektronentransfer ermöglichen. Für die Energetik eines intramolekularen Elektronentransfers kann folgende Grundgleichung herangezogen werden:²⁸

$$\Delta G = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - {}^1\Delta E_{0,0} \quad (1)$$

Abbildung 2.1 Grundgleichung für die Energetik einer Elektronentransferreaktion

Dabei ist E_{ox} das elektrochemische Oxidationspotential des Donors und E_{red} das Reduktionspotential des Akzeptors in Volt. Der dritte Term ${}^1\Delta E_{0,0}$ entspricht der Anregungsenergie vom niedrigsten Schwingungsniveau des Grundzustandes zum Schwingungsgrundniveau des ersten angeregten Singulettzustandes in Elektronenvolt. Für exotherme Reaktionen gilt: $\Delta G < 0$. Die genannten Redoxpotentiale können anhand von Literaturdaten geeigneter Modellverbindungen abgeschätzt werden. Die Anregungsenergie ${}^1\Delta E_{0,0}$ wird aus den UV-Spektren dieser Verbindungen bestimmt. Man wählt dafür die Energie der längstwelligsten erlaubten Absorptionsbande. Diese entspricht in der Regel λ_{max} .

Als Akzeptoren werden aromatische Amide gewählt, die zur Erhöhung der Elektronenaffinität in para-Position eine stark elektronenziehende Gruppe tragen. Als Modellverbindungen wurden *p*-Nitrobenzamid,²⁹ mit einem Reduktionspotential $E_{\text{red}} = -1.01 \text{ V vs SCE}$, und *p*-Cyanobenzpiperidid,³⁰ mit $E_{\text{red}} = -1.88 \text{ V vs SCE}$ gewählt. Als Donor wird, in Analogie zu den an der Gruppe *Löhmannsröben* etablierten Grundgerüsten, ein Anthracenderivat gewählt. Dieses soll in 9-Position einen Alkylrest tragen, der den Spacer symbolisiert. In 10-Position wird ein stark elektronenspendender Substituent benötigt, der die Ionisierungsenergie herabsetzt. Diese Bedingungen treffen auf 9-Methoxy-10-methylantracen³¹ zu. Es besitzt ein

²⁸ D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, 73, 834-839.

²⁹ S. van Dijk, P. G. Wiering, C. P. Groen, A. M. Brouwer, J. W. Verhoeven, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 2107-2144.

³⁰ A. K. Maki, D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83 1852-1860.

³¹ X.-M. Zhang, F. G. Bordwell, J. E. Bares, J.-P. Cheng, B. C. Petrie, *J. Org. Chem.* **1993**, 58; 3051-3059.

Oxidationspotential von $E_{\text{ox}} = 0.90 \text{ V}$ vs SCE und eine Absorptionsbande von $\lambda_{\text{max}} = 401 \text{ nm}$. Das entspricht einer Anregungsenergie von 3.09 eV .

Setzt man diese Daten in Gleichung (1) ein, so ergibt sich für einen Elektronentransfer von 9-Methoxy-10-methylantracen auf *p*-Nitrobenzamid eine Gibbssche Reaktionsenthalpie von $\Delta G = -1.18 \text{ eV}$. Für *p*-Cyanobenzpiperidid erhält man $\Delta G = -0.31 \text{ eV}$. Beide Systeme lassen also einen exothermen Elektronentransfer erwarten. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden *N*-(10-Methoxyanthracen-9-ylmethyl)-4-nitrobenzamid **1** und 4-Cyano-*N*-(10-methoxyanthracen-9-ylmethyl)-benzamid **2** als Referenzsubstanzen gewählt.

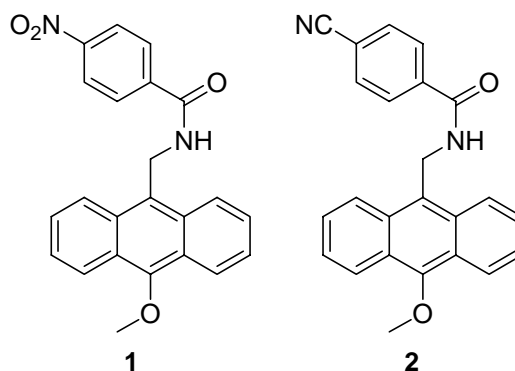


Abbildung 2.2 Die zu synthetisierenden Referenzsubstanzen **1** und **2**

2.2 Synthese der Referenzverbindungen

Retrosynthetische Überlegungen zeigen, dass die Substanzen **1** und **2** leicht aus den entsprechenden Benzoylchloriden und dem zugehörigen Anthracenmethylamin darstellbar sein sollten.

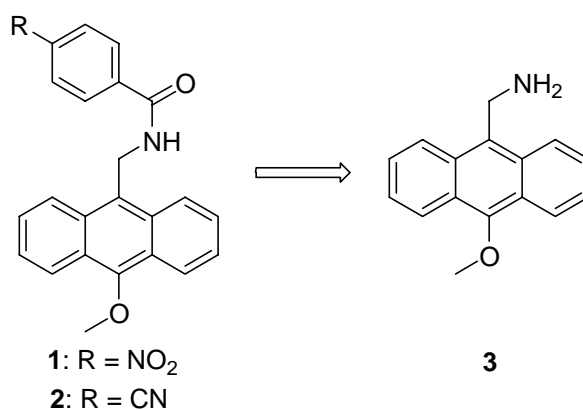


Abbildung 2.3 Retrosynthese zu den Referenzverbindungen **1** und **2**

Das Anthracenmethylaminderivat **3** sollte auf zwei verschiedenen Wegen zugänglich sein. Zum einen durch reduktive Aminierung des entsprechenden Aldehyds **4**, zum anderen durch radikalische Bromierung von 9-Methoxy-10-methylantracen (**5**) und anschließender Umsetzung zum Amin **3** über die *Gabriel*-Synthese. Beide Möglichkeiten werden im Folgenden beschrieben.

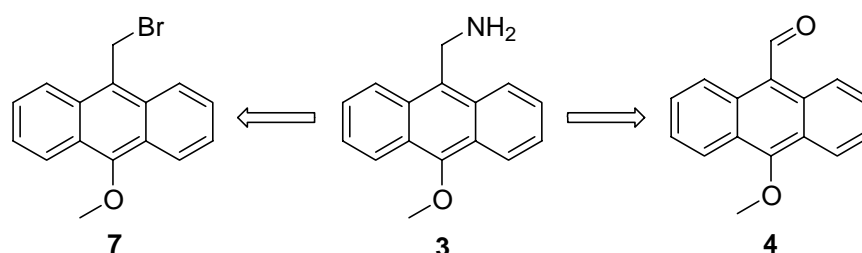


Abbildung 2.4 Alternative Darstellungsweisen des Anthracenmethylamins **3**

Der Syntheseweg über das 9-Bromomethyl-10-Methoxyanthracen (**7**) geht vom Anthron **6** aus. Dieses wurde in wässriger Lösung mit Methyljodid und KOH zu 9-Methoxy-10-methylanthracen³² (**5**) in einer Ausbeute von 64 % umgesetzt.

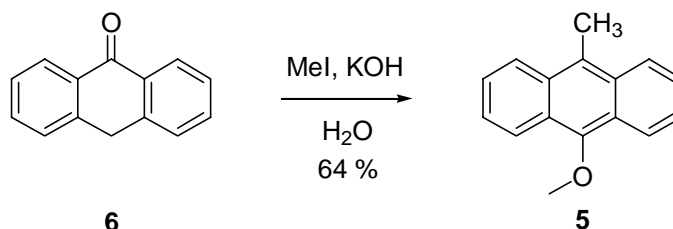


Abbildung 2.5 Darstellung von 9-Methoxy-10-methylanthracen **5**

Für die folgende Bromierung in Benzylstellung schien die Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid und einem Radikalstarter in CCl_4 am geeignetsten, da durch diese Methode benzylständige CH_3 -Gruppen selektiv und in guten Ausbeuten substituiert werden können.³³ Das entstandene Reaktionsprodukt erwies sich jedoch als ausgesprochen reaktiv und als nicht isolierbar. Da die Umsetzung aber durch DC-Kontrolle angezeigt wurde, erschien es sinnvoll, das Produkt ohne Aufarbeitung für die Gabriel-Synthese³⁴ einzusetzen. Dazu wurde 9-Methoxy-10-methylanthracen (**5**) mit NBS und AIBN umgesetzt. Die anschließende Reaktion³⁵ mit Kaliumphthalimid führte zum Phthalimid **8** in einer Gesamtausbeute von 15 %. Die Freisetzung des Amins **3** wurde durch Reaktion mit Hydrazin-Hydrat³⁶ mit einer Ausbeute von 93 % erreicht.

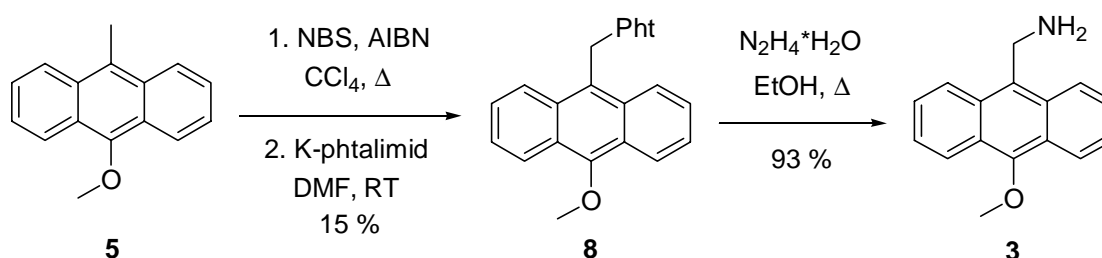


Abbildung 2.6 Darstellung des Amins **3**

³² E. Barnett, J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* **1926**, 123, 2631-2634.

³³ A. K. Bhattacharya, F. Stolz, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5393-5395.

³⁴ M. S. Gibson, R. W. Bradshaw, *Angew. Chem. Engl. Ed.* **1968**, 7, 919-930.

³⁵ M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2939-2942.

³⁶ H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1565-1568.

Der Zwischenschritt zu Verbindung **8** zeigt mit 15 % eine unbefriedigende Gesamtausbeute. Als Alternative wurde daher das Amin **3** durch reduktive Aminierung aus dem Aldehyd **4** dargestellt. Eine retrosynthetische Analyse zeigt, dass dieser mittels einer *Vilsmeier*-Formylierung aus dem Anthrylmethylether **9** hergestellt werden könnte. Den Ether **9** gewinnt man wiederum aus Anthron **6**.

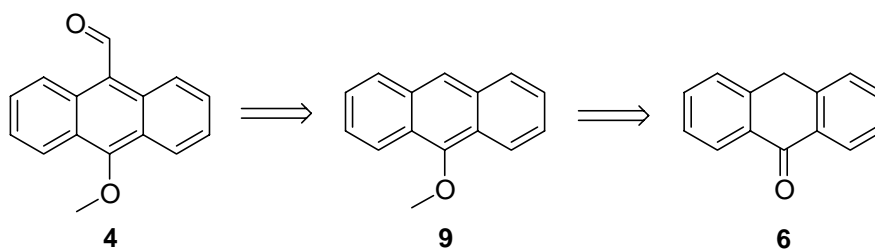


Abbildung 2.7 Retrosynthese zur Darstellung des Aldehyds **4**

Zunächst wurde Anthron (**6**) mit NaOH und Methyl-4-toluolsulfonat umgesetzt.³⁷ Verbindung **9** wurde dabei in einer Ausbeute von 47 % erhalten. Daraus wurde in einer *Vilsmeier*-Formylierung, durch Reaktion mit POCl₃ und DMF, der Aldehyd **4** mit einer Ausbeute von 82 % dargestellt.³⁸

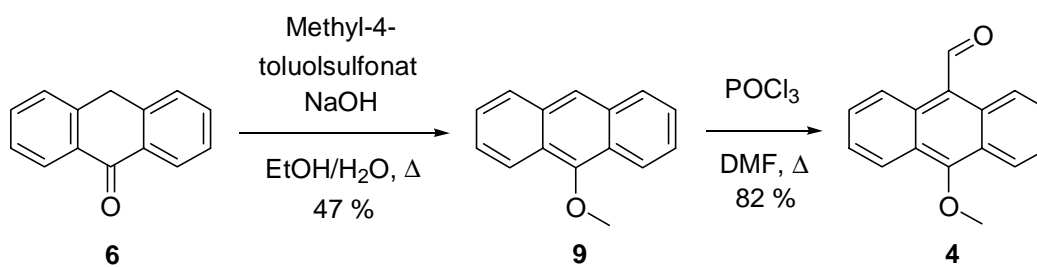


Abbildung 2.8 Darstellung von 10-Methoxy-anthracen-9-carbaldehyd **4**

Verbindung **4** wurde anschließend, in einer reduktiven Aminierung mit Ammoniumacetat und NaBH₃CN mit 77 % Ausbeute zum Amin **3** umgesetzt.³⁹

³⁷ P. K. Sen, S. Lahiri, G. Chattopadhyay, D. K. Mandal, *Indian J. Chem. Sect. B* **1989**, 28; 978-979.

³⁸ L. Nedelec, J. Rigaudy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1960**, 1204-1216.

³⁹ D. M. Ryckman, R. V. Stevens, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4274-4279.

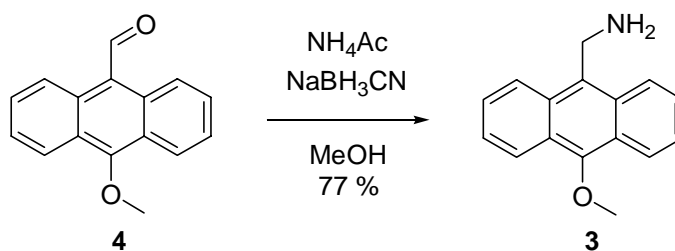


Abbildung 2.9 Alternative Darstellungsweise des Amins **3**

Letzterer Reaktionsweg bietet offensichtlich einen komfortableren Zugang zum gewünschten Amin **3**. Die Referenzverbindungen **1** und **2** wurden anschließend durch Umsetzung von **3** mit den entsprechenden Säurechloriden gewonnen.⁴⁰ Dazu wurde Verbindung **3** mit *p*-Nitrobenzoylchlorid (**10**) bzw. *p*-Cyanobenzoylchlorid (**11**), und Pyridin zur Reaktion gebracht. Man erhielt dabei 91 % an Verbindung **1**, bzw. 53 % an Verbindung **2**.

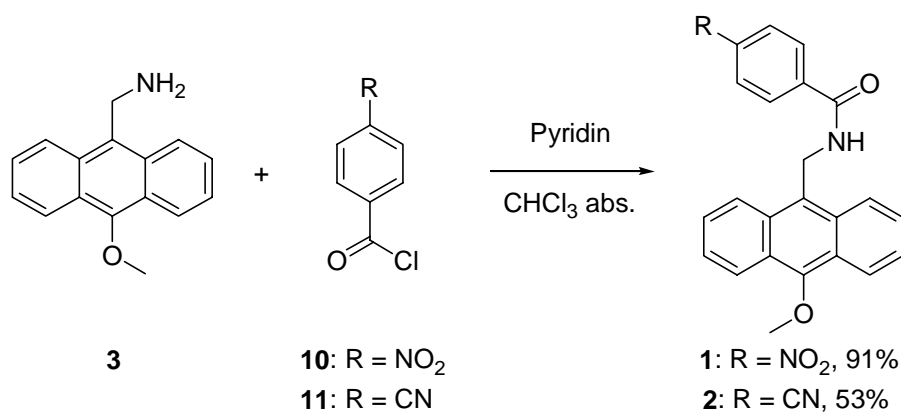


Abbildung 2.10 Darstellung der Referenzverbindungen **1** und **2**

⁴⁰ W. Baker; W. D. Ollis; *J.Chem.Soc.* **1949**, 345-347.

2.3 Syntheseversuche zu Alkenverbrückten Bichromophoren

Als weitere Verbindungsklasse sollten Donor-Akzeptor-substituierte Alkene dargestellt werden.

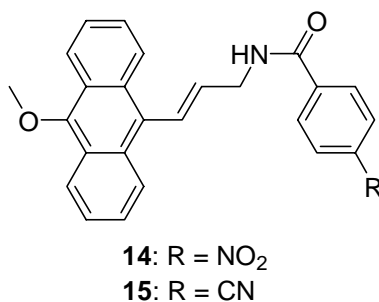


Abbildung 2.11 Donor-Akzeptor-substituierte Alkene

Eine Doppelbindung ist hinsichtlich der geometrischen Struktur, die sie einer organischen Substanz verleiht, mit einem Cyclopropanderivat zu vergleichen. Beide Systeme sind rigide, das heißt, die Substituenten werden, im Gegensatz zu den Referenzverbindungen **1** und **2**, bei welchen freie Drehbarkeit herrscht, in ihrer Position fixiert. Auch ist der Abstand zwischen den Substituenten in einem Alken und einem Dreiring näherungsweise gleich groß. Die Donor-Akzeptor-substituierten Alkene wurden daher aufgrund der Annahme, dass Doppelbindungen einen leichteren synthetischen Zugang als Cyclopropanderivate bieten, als Syntheseziel gewählt. Die darzustellenden Substanzen sind Vinyloge der Referenzverbindungen **1** und **2**. Als Schlüsselreaktionen zum Aufbau der Verbindungen **14** und **15** wurden die *Heck*- und die *Wittig*-Reaktion getestet. Beide Reaktionen sind in der Organischen Chemie wohl etabliert und werden häufig zum Aufbau unsymmetrisch substituierter Doppelbindungen genutzt.

Zuerst wird die Syntheseroute über die *Wittig*-Reaktion beschrieben. Die Akzeptoren sollten dabei, wie in den oben beschriebenen Referenzsystemen, durch Reaktion der Benzoylchloride mit dem entsprechenden Allylamin, eingeführt werden. Dieses sollte ebenfalls mittels der Methode nach *Gabriel* aus dem zugehörigen Phtalimid freigesetzt werden.

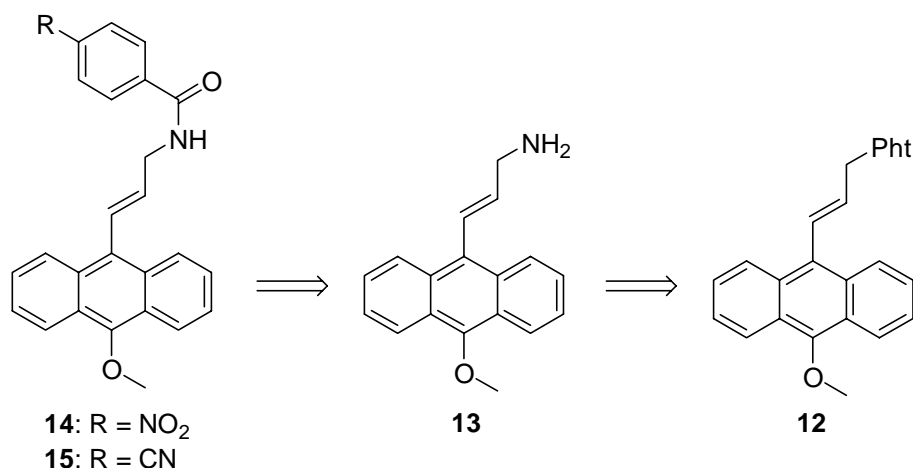


Abbildung 2.12 Retrosynthese zu den Donor-Akzeptor-substituierten Alkenen **14** und **15**

Das dazu benötigte Phthalimid **12** wurde durch Kupplung von 10-Methoxyanthracen-9-carbaldehyd (**4**) und dem Phosphorsalz **22** in einer Wittig-Reaktion dargestellt.

Die Syntheseroute beginnt mit der Reaktion⁴¹ des Bromids **21** mit Triphenylphosphin. Diese Umsetzung erzielte eine Ausbeute von 56 % an **22**. Anschließend wurde in einer Wittig-Reaktion⁴² der Aldehyd **4** mit dem Phosphorsalz **22** zu **12** (71%) umgesetzt.

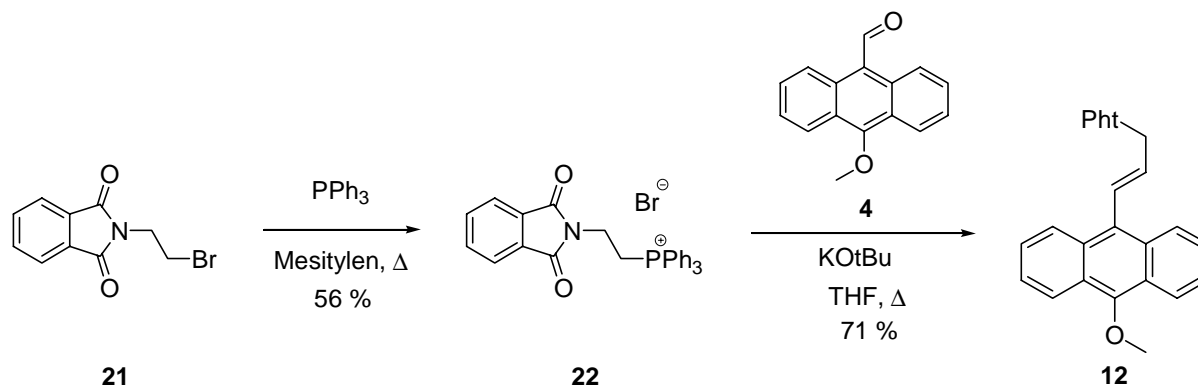


Abbildung 2.13 Synthese von Verbindung **12**

⁴¹ R. Wolin, M. Connolly, A. Afonso, J. A. Hey, H. She, *Bioorg.Med.Chem.Lett.* **1998**, *16*, 2157-2162.

⁴² a) A. Mearcker, *Org. React* **1965**, *14*, 270-490,

b) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863-927.

Es wurde nun versucht, aus dem Phtalimid **12**, analog zu Verbindung **3**, das zugehörige Amin freizusetzen. Dazu wurde ebenfalls mit Hydrazin-Hydrat umgesetzt. Man erhielt jedoch nicht das gewünschte Amin **13**, sondern das entsprechende Imin **16** als Umlagerungsprodukt.

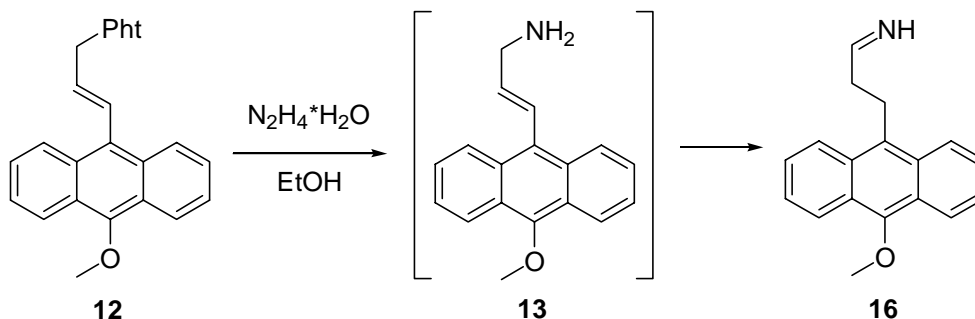


Abbildung 2.14 Die Freisetzung des Allylamins **13** führt zum Imin **16**

Da das Imin **16** für eine Weiterreaktion zu den Zielverbindungen nicht geeignet ist, muss eine alternative Syntheseroute getestet werden. Dafür bot sich die *Hack*-Reaktion an, da es mit ihr möglich ist, unsymmetrisch substituierte Doppelbindungen aufzubauen. Außerdem ist die *Hack*-Reaktion geeignet, Arylsubstituenten an eine Doppelbindung anzubinden.

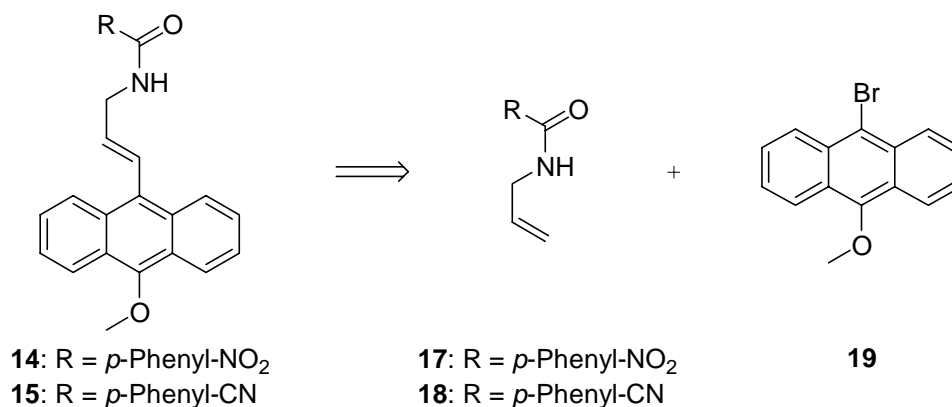


Abbildung 2.15 Retrosynthese der Zielverbindungen **14** und **15** nach der *Hack*-Reaktion

Um die kupplungsfähige Arylkomponente darzustellen, muss in 9-Methoxy-anthracen (**9**) ein Bromsubstituent eingeführt werden. Dazu wurde Verbindung **9** mit Brom zu **19** (69 %) umgesetzt.⁴³

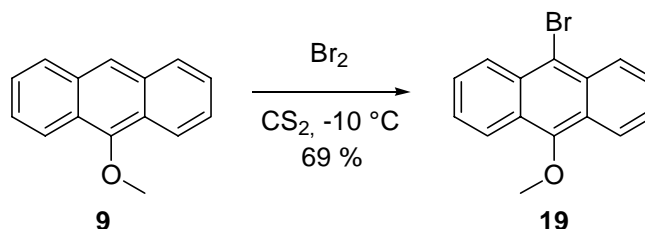


Abbildung 2.16 Umsetzung von 9-Methoxy-anthracen (**9**) mit Brom

Die alkensubstituierten Kupplungskomponenten **17** und **18** wurden aus *p*-Nitrobenzoylchlorid (**10**), bzw. *p*-Cyanobenzoylchlorid (**11**) und Allylamin (**20**) hergestellt. Man erzielte dabei 84 % an *N*-Allyl-4-nitrobenzamid (**17**), bzw. 79 % an *N*-Allyl-4-cyanobenzamid (**18**).

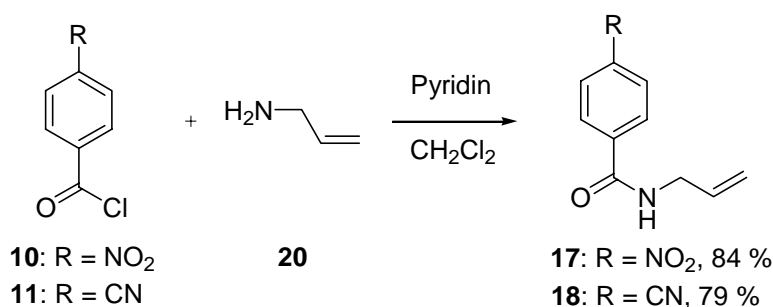


Abbildung 2.17 Darstellung der alkensubstituierten Kupplungskomponenten **17** und **18**

Zur Kupplung der beiden Komponenten wurde 9-Bromo-10-methoxy-anthracen (**19**) mit *N*-Allyl-4-nitrobenzamid (**17**), bzw. *N*-Allyl-4-cyanobenzamid (**18**), unter Katalyse durch Pd(OAc)₂ zur Reaktion gebracht.⁴⁴ Dabei erzielte man 45 % an Substanz **14**, bzw. 82 % an Substanz **15**.

⁴³ F. W. Baker, R. C. Parish, L. M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5677-5685.

⁴⁴ a) R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, 27, 345-390,

b) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2473-2506.

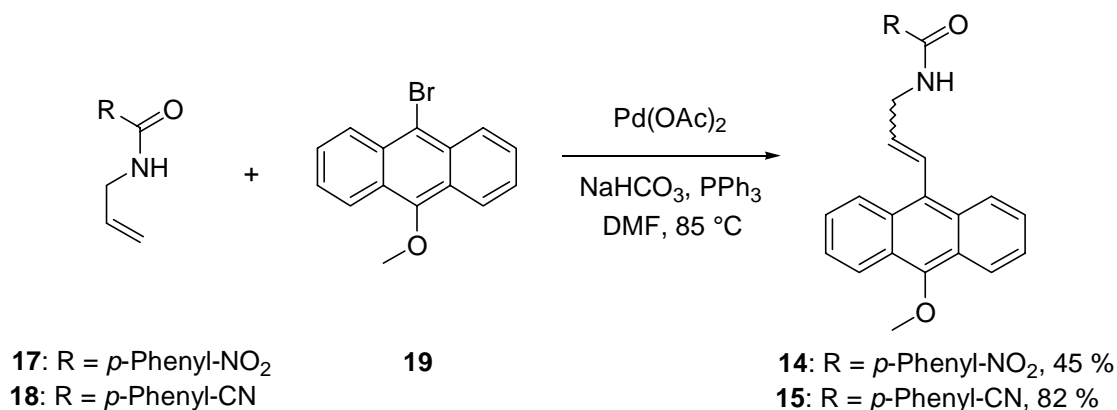


Abbildung 2.18 Heck-Kupplung zu den alkenverbrückten Bichromophoren **14** und **15**

Die Verbindungen **14** und **15** fallen jedoch als E/Z-Gemische im Verhältnis von 2:1 an, die sich nicht trennen lassen. Durch weitere Chromatographie und durch Umkristallisation ist zwar eine Anreicherung möglich, das E/Z-Gleichgewicht stellt sich jedoch nach jeder Antrennung wieder neu ein. Da für die photophysikalischen Untersuchungen aber reine Substanzen notwendig sind, können diese Verbindungen dafür nicht eingesetzt werden. Die Darstellung reiner alkenverbrückter Bichromophore des Typs der Verbindungen **14** und **15** gelang nicht.

2.4 Syntheseveruche zu alkyverbrückten Cyclopropanbichromophoren

Bei den in Kapitel 1. genannten β -Aminocyclopropan-carbonsäuren wird die Aminogruppe zur Anbindung des Akzeptors eingesetzt. Für die Anknüpfung des Donors gibt es jedoch verschiedene Möglichkeiten. In diesem Abschnitt werden Versuche beschrieben, den Donor über eine Alkylkette mit dem Cyclopropan zu verbinden. Eine Alkylkette ist wünschenswert, da sie auch bei den in der Gruppe *Löhmannsröben* untersuchten Ketonen zum Einsatz kommt. Außerdem finden sich darin keine π -Systeme oder freie Elektronenpaare, die eventuell einen störenden Einfluss auf den Elektronentransfer haben könnten.

Um eine Arylgruppe an eine Alkylkette zu binden, muss eine sp^3 - sp^2 -Kupplung durchgeführt werden. Diese von *Knochel* untersuchten Reaktionen⁴⁵ werden von Ni(II) katalysiert.

⁴⁵ a) P. Knochel, J. J. Almerna Perea, P. Jones, *Tetrahedron* **1988**, 54, 8275-,
 b) C. E. Tucker, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4781-.

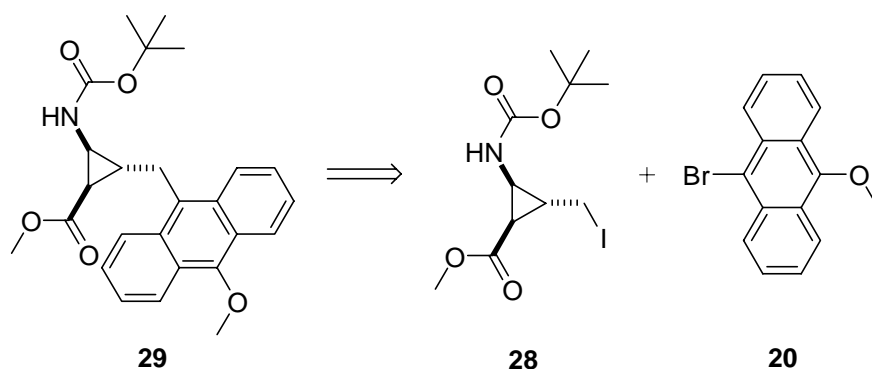


Abbildung 2.19 Retrosynthese zur Anbindung des Donors über einen Alkylspacer

Bei der *Knochel*-Kupplung wird meist ein Alkyljodid und ein Arylbromid eingesetzt. Das für diese Reaktion notwendige Cyclopropanderivat **28** wird durch Austausch der OH-Gruppe gegen Iod aus dem Alkohol **27** gewonnen. Dieser kann durch eine Synthesesequenz hergestellt werden, die in der Gruppe *Reiser* entwickelt wurde.

Erster Schritt dieser Syntheseroute ist die Cyclopropanierung von *N*-Boc-Pyrrol (**23**). Diese Reaktion wurde mit Diazoessigsäuremethylester unter Kupferkatalyse durchgeführt.⁴⁶ Dabei erzielte man 40 % des Cyclopropancarbonsäureesters **24**. Verbindung **24** wurde anschließend mit DIBAH, mit 56 % Ausbeute zum Alkohol **25** reduziert.⁴⁷ Daraufhin wurde Verbindung **25** unter oxidativen Bedingungen ozonolysiert.⁴⁸ Der Methylester **26** konnte dabei in einer Ausbeute von 74 % erhalten werden. Deformylierung von **26** mit DEAEA⁴⁹ ergab Verbindung **27** in einer Ausbeute von 82 %. Der daraufhin folgende Austausch der OH-Gruppe gegen Iod gelang mit Triphenylphosphin und elementarem Iod.⁵⁰ Das dabei erhaltene Iodid **28** erwies sich allerdings als instabil gegen SiO₂ und wurde daher ohne weitere Aufarbeitung für die folgenden Umsetzungen eingesetzt.

⁴⁶ C. Bubert, *Dissertation*, Universität Göttingen **1997**.

⁴⁷ R. Beumer, *Dissertation*, Universität Regensburg **2000**.

⁴⁸ O. Reiser, *Habilitationsschrift*, Universität Göttingen **1995**.

⁴⁹ A. Raach, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg **1998**.

⁵⁰ J. A. Marshall, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 858-863.

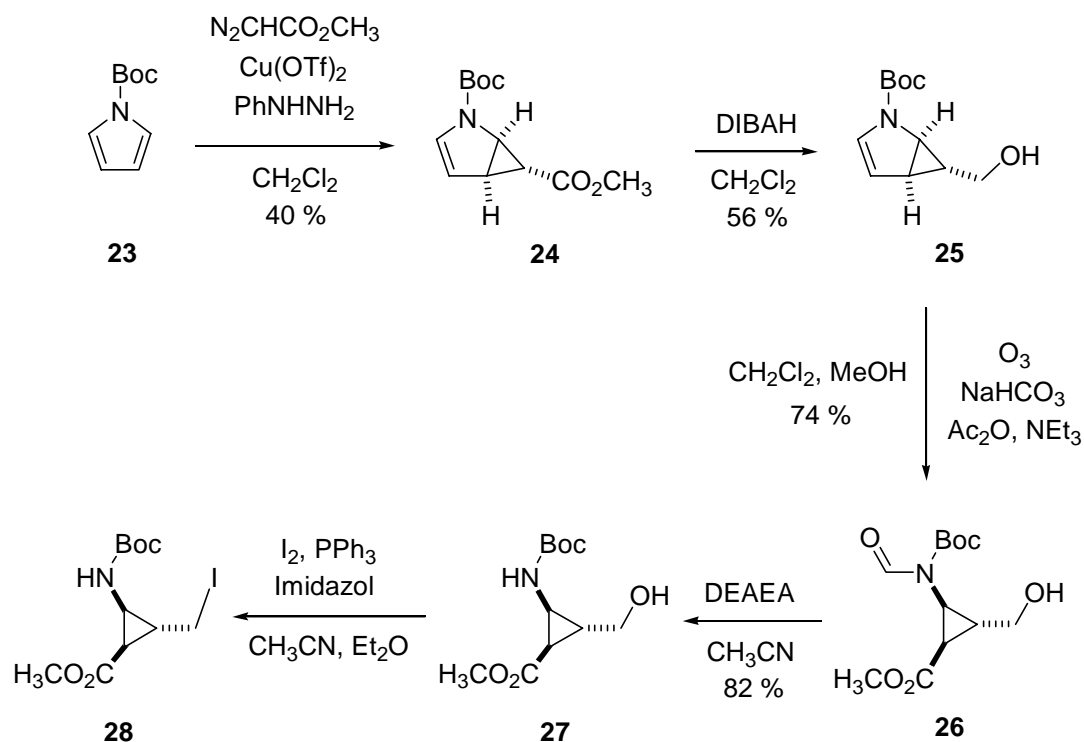


Abbildung 2.20 Synthesesequenz zur Darstellung des Iodids **28**

Im ersten Schritt der nun folgenden *Knochel*-Kupplung wurde 9-Bromo-10-methoxyanthracen (**19**), durch Halogen-Metall-Austausch mit Butyllithium und anschließendem insitu Metall-Metall-Austausch mit ZnBr_2 , in das entsprechende Zinkorganyl **30** überführt. Eine Lösung von **30** wurde ebenfalls ohne Aufarbeitung mit **28**, $\text{Ni}(\text{acac})_2$ als Katalysator, und Trifluormethylstyrol als Cokatalysator vereinigt.⁵¹ Die Analyse der Reaktionsprodukte lieferte jedoch keinen Hinweis auf das gewünschte Kupplungsprodukt **29**. Ausschlaggebend für diesen Misserfolg sind vermutlich sterische Gründe, da dieser Reaktionstyp zwar für Phenylbromide, jedoch nicht für Anthrylbromide beschrieben ist.

⁵¹ R. Giovannini, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11186-11187.

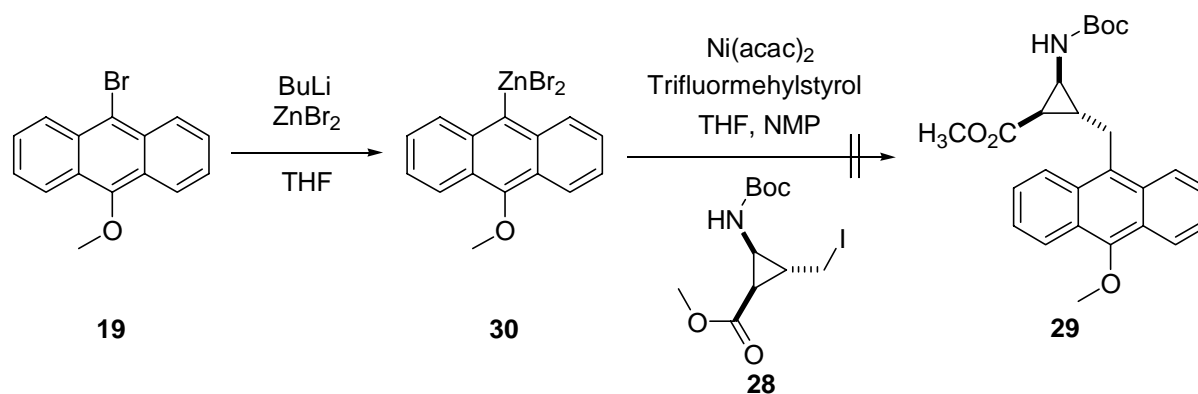


Abbildung 2.21 Syntheseversuch zur Anknüpfung des Donors über eine Alkylkette

2.5 Syntheseversuche zur Anknüpfung des Donors über eine Etherbrücke

Als weitere Möglichkeit, den Donor an das β -Aminocyclopropanecarbonsäuresystem anzubinden, bietet sich eine Etherbrücke an, da die dafür notwendigen Funktionalitäten entweder bereits in den bisher beschriebenen Kupplungskomponenten vorhanden sind, oder leicht in diese überführt werden können. Eine retrosynthetische Betrachtung legt den Aufbau der Etherbindung aus dem Alkohol **31** und dem Bromid **32** nahe.

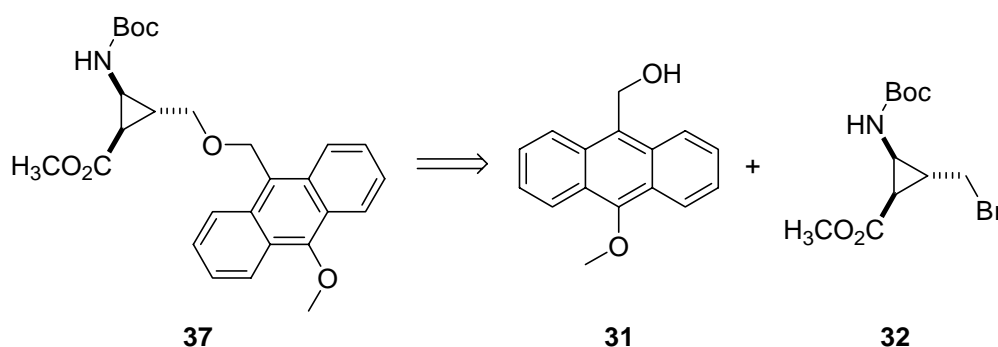


Abbildung 2.22 Retrosynthetische Analyse zur Anknüpfung eines Donors über eine Etherbrücke

Die Etherbindung soll aus einem Alkohol und einem Bromid unter Ag₂O-Katalyse aufgebaut werden. Zunächst wurde versucht, die OH-Gruppe im Alkohol **27** in ein Bromid zu überführen und das Produkt mit (10-Methoxyanthracen-9-yl)-methanol (**31**) umzusetzen. Der

Alkohol **31** ist aus 10-Methoxyanthracen-9-carbaldehyd (**4**) zugänglich. Dazu wurde der Aldehyd **4** mit LiAlH_4 in einer Ausbeute von 94 % zu (10-Methoxyanthracen-9-yl)-methanol (**31**) umgesetzt.⁵²

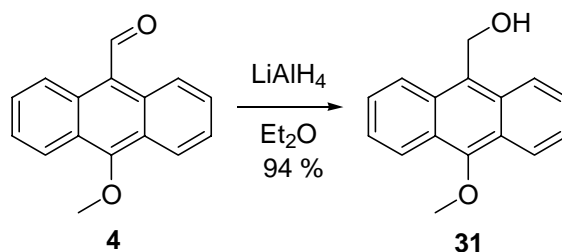


Abbildung 2.23 Darstellung des Alkohols **31**

Zur Darstellung des Bromids **32** wurde der Alkohol **27** mit CBr_4 und Triphenylphosphin zur Reaktion gebracht.⁵³ Dabei fiel Verbindung **32** in einer Ausbeute von 45 % an. Um die Etherbrücke aufzubauen, wurden beide Komponenten mit frisch vorbereitetem Ag_2O umgesetzt.⁵⁴

Die Ag_2O -Methode bietet den Vorteil, dass hier unter basenfreien Bedingungen gearbeitet werden kann. Bei alternativen Ethersynthesen, beispielsweise der Methode von *Williamson*, werden starke Basen wie etwa NaH eingesetzt. Es ist jedoch bekannt, dass Dreiringkomponenten wie Verbindung **32** gegen Basen instabil sind.

Bei dieser Reaktion konnte jedoch nicht das gewünschte Produkt **37** nachgewiesen werden, sondern nur Zersetzungsprodukte. Das Kohlenstoffatom, an welches das Bromatom gebunden ist, erhält im Verlauf der Reaktion einen starken Carbeniumionencharakter. Dieser führt offenbar zur Zersetzung der Dreiringkomponente.

⁵² J. Rigaudy, L. Nedelec, *Bull. Soc. chim. France* **1959**, 648-654.

⁵³ S. Kobayashi, T. Furuta, T. Hayashi, M. Nishijima, K. Hanada, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 908-919.

⁵⁴ L. van Hijfte, R. D. Little, J. L. Petersen, K. D. Moeller, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4647-4661.

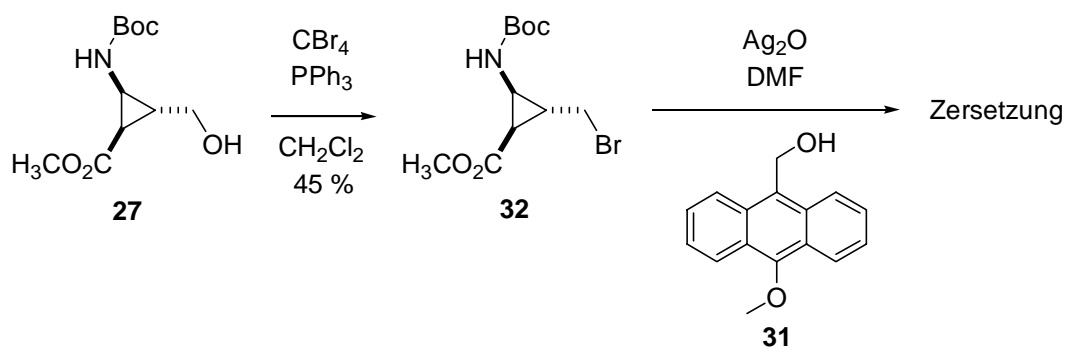


Abbildung 2.24 Die Reaktion zum Aufbau der Etherbrücke führt zur Zersetzung des Dreirings

Folgerichtig wurde daraufhin versucht, die Funktionalitäten an Dreiring und Donor zu tauschen. Dazu muss die OH-Gruppe in (10-Methoxyanthracen-9-yl)-methanol (**31**) gegen Brom ausgetauscht werden. Die Umsetzung mit CBr₄ und PPh₃ in CH₂Cl₂ ergibt jedoch nur Zersetzungsprodukte. Eine plausible Erklärung dafür ist, dass ein Bromsubstituent in α -Stellung zu der sehr elektronenreichen 9-Position des Anthracenkerns zu reaktiv ist, und beispielsweise Br⁺ abspaltet.

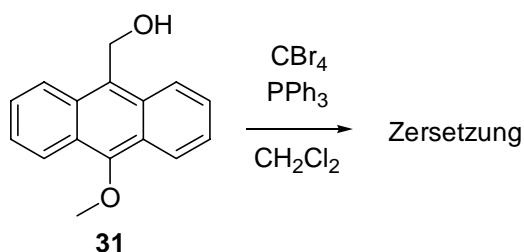


Abbildung 2.25 Zersetzung von **31** beim Umsatz mit CBr₄

Um diese Zersetzungsreaktion zu vermeiden, wird (9,10-Dimethoxyanthracen-2-yl)-methanol (**34**) als neuer Donor eingeführt. Die fragliche OH-Gruppe befindet sich hier an 2-Position. Diese hat einen höheren aromatischen Charakter als die 9-Position und lässt eine höhere Stabilität erwarten.

Zur Darstellung von Verbindung **34** wurde 2-Hydroxymethylantrachinon (**33**) mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter Zusatz von CH_3I reduziert.⁵⁵ Man erhielt dabei 70 % des Donors **34**. Der Austausch der OH-Funktion im Alkohol (**34**) gegen Brom erfolgte wie oben mit CBr_4 und PPh_3 und ergab 99 % an 2-Bromomethyl-9,10-dimethoxyanthracen (**35**).

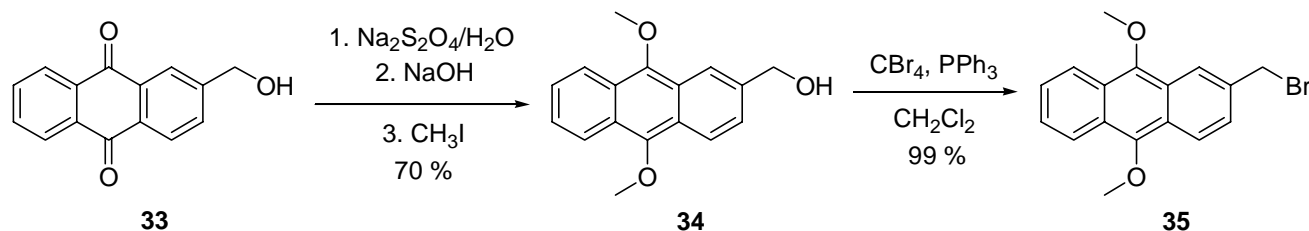


Abbildung 2.26 Synthese von 2-Bromomethyl-9,10-dimethoxy-anthracen **35**

Diese Verbindung **35** wurde mit dem Alkohol **27** unter Ag_2O -Katalyse umgesetzt. Die Reaktion verlief jedoch nicht wie erwünscht. Es konnte zwar eine Fraktion isoliert werden, deren NMR-Daten auf die Anwesenheit des Ethers **37** hindeutete. Die Ausbeute an **37** beschränkte sich jedoch auf nicht isolierbare Mengen.

Die eben beschriebene Umsetzung wurde mit 2-Chloromethyl-9,10-dimethoxyanthracen (**36**) wiederholt. Die Substanz **36** konnte aus (9,10-Dimethoxyanthracen-2-yl)-methanol (**34**), mit 81 % Ausbeute, durch Reaktion mit SOCl_2 erhalten werden. Die Reaktion von Verbindung **36** mit dem Alkohol **27** und Ag_2O lieferte allerdings lediglich quantitative Mengen an 2-Chloromethyl-9,10-dimethoxyanthracen (**36**).

In einem Vergleichsexperiment konnte jedoch Verbindung **27**, unter denselben Reaktionsbedingungen, mit Bromomethylantrachinon zum entsprechenden Ether umgesetzt werden. Der Misserfolg bei der Umsetzung mit den Substanzen **35** und **36** geht daher auf elektronische Gründe zurück, da die Elektronendichte in den Methoxy-substituierten Verbindungen für eine erfolgreiche Veretherungsreaktion zu hoch ist.

⁵⁵ H. Jiang H. Xu, J. Ye, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 925-930.

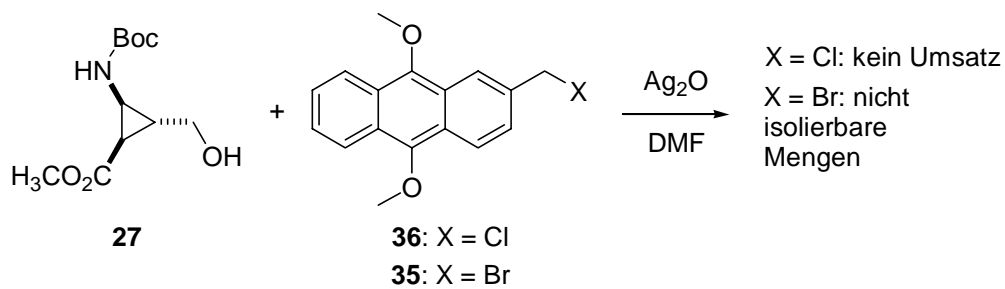


Abbildung 2.27 Syntheseveruche zur Anknüpfung des Donors an die OH-Funktion des Alkohols **27**

Die Darstellung eines etherverbrückten Donor-Akzeptor-Systems an der β -Aminocyclopropan-carbonsäure ist damit nicht gelungen.

2.6 Anknüpfung des Donors über eine Esterbindung

Als Alternative zur Ether- wird nun die Esterbindung näher betrachtet. Die Carboxylgruppen an der β -Aminocyclopropandicarbonsäure sind zur Anbindung von Alkoholen über die Estergruppe gut geeignet. Eine gute und bei diesen Cyclopropansystemen bewährte Möglichkeit, diese Reaktion durchzuführen ist die Methode mit DCC und DMAP. Im folgenden werden Synthesen beschrieben, die diese Methode nutzen, um dadurch den Donor über eine Esterbindung an das Cyclopropansystem anzuknüpfen.

Zunächst wurde versucht (10-Methoxyanthracen-9-yl)-methanol (**31**) als Donor einzusetzen. Dazu wurde Verbindung **31** mit der Cyclopropancarbonsäure **39**, sowie DCC und DMAP umgesetzt. Man erhielt dabei 62 % des Esters **38**. Verbindung **38** erwies sich jedoch als instabil und zersetzte sich innerhalb weniger Tage.

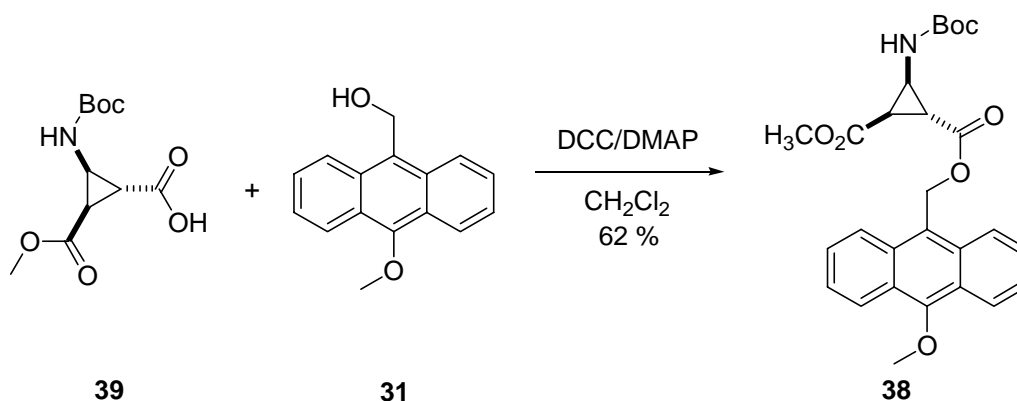


Abbildung 2.28 Anbindung von (10-Methoxy-anthracen-9-yl)-methanol (**31**) an die β -Aminocyclopropandicarbonsäure **39** über eine Esterfunktion

Daraufhin wurde (9,10-Dimethoxyanthracen-2-yl)-methanol **34** auf seine Eignung für diese Reaktion getestet. Dazu wurde die Cyclopropancarbonsäure **39** mit dem Alkohol **34** und DCC/DMAP zu dem Esters **40** in einer Ausbeute von 92 % umgesetzt. Anschließend erfolgte der Austausch der Boc-Gruppe gegen den Akzeptor. Durch Reaktion des Boc-geschützten Esters **40** mit den Benzoylchloriden **10** und **11** erhielt man 70 % des Nitro-substituierten Bichromophors **41**, bzw. 55 % der Cyano-substituierten Verbindung **42**.

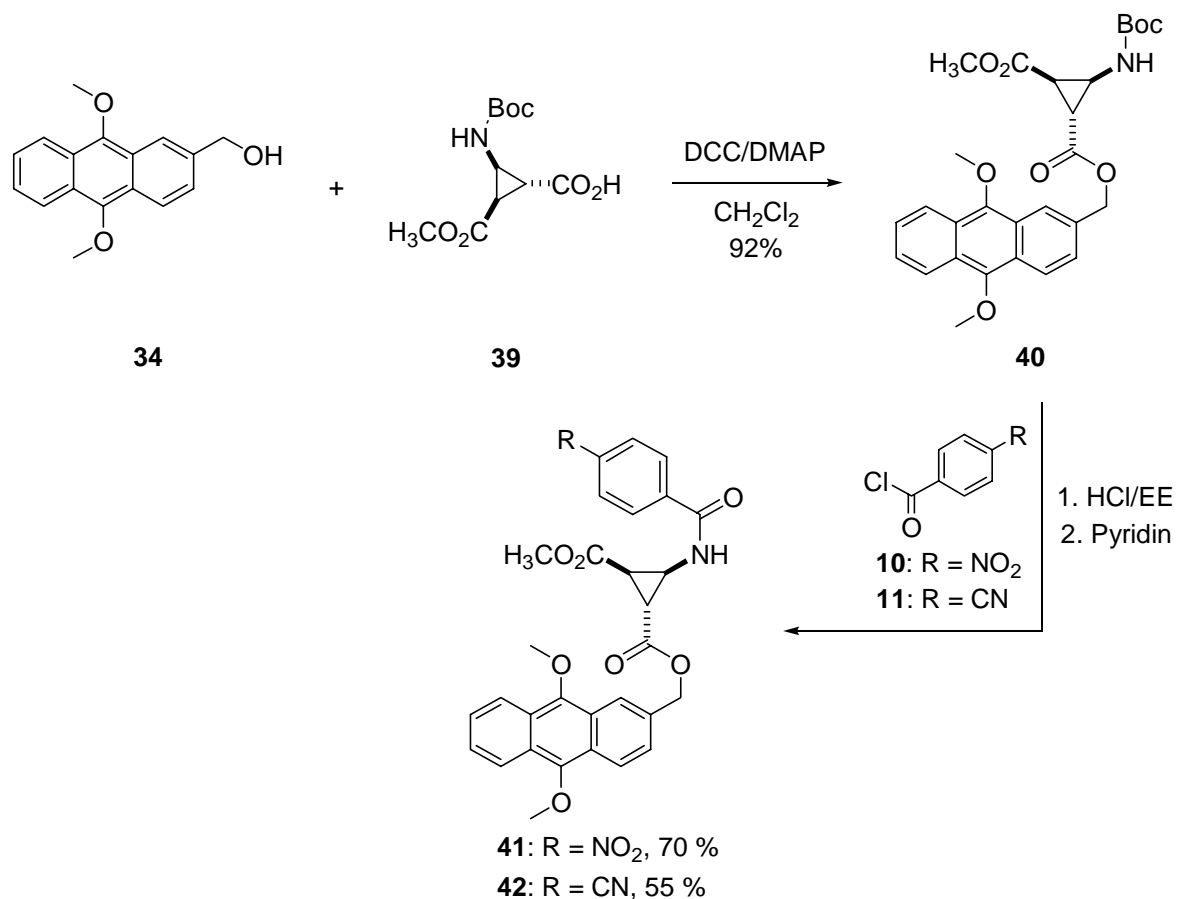


Abbildung 2.29 Synthese der transverknüpften Bichromophore **41** und **42**

Verschiedene Syntheserouten erlauben es für Donor und Akzeptor eine cis- oder trans-Geometrie festzulegen. Um zur cis-Verbindung zu gelangen, wurde cyclopropaniertes *N*-Boc-Pyrrol (**23**) unter reduktiven Bedingungen ozonolysiert. Man erzielte bei dieser Reaktion 82 % des Aldehyds **43**. Diese Verbindung **43** wurde durch Reaktion mit NaClO₂ und H₂O₂ in einer Ausbeute von 99 % zur Säure **44** aufoxidiert. Deformylierung mit DEAEA ergab anschließend die Cyclopropancarbonsäure **45** (99 %).

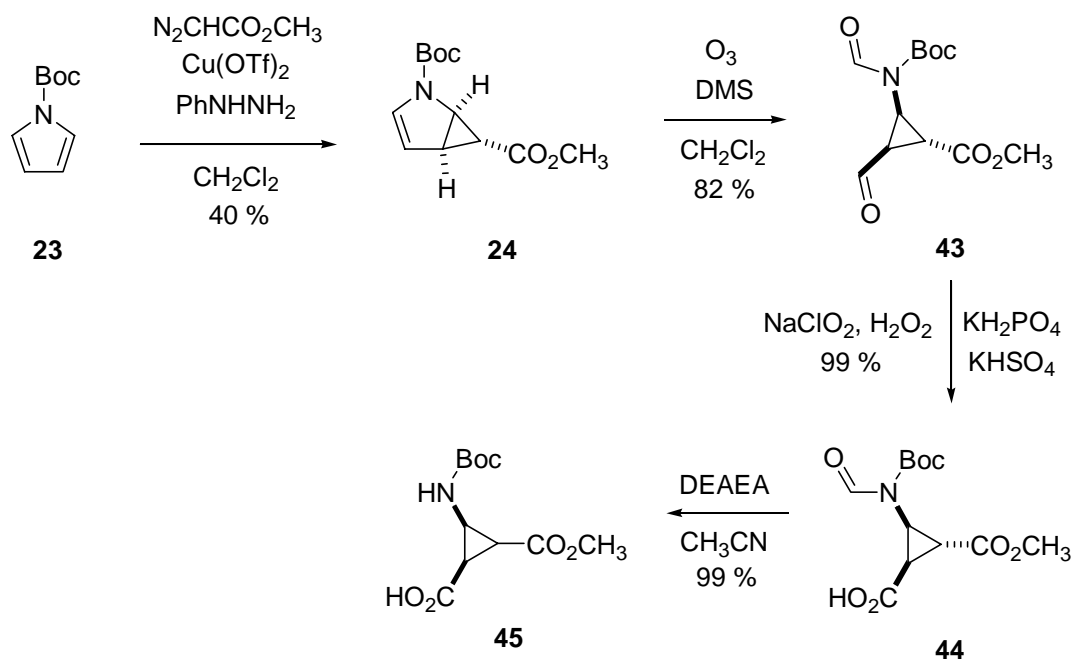


Abbildung 2.30 Synthese der *cis*- β -Amioncyclopropanecarbonsäure **45**

Die cis-Säure **45** wurde analog zur trans-Säure **39** mit (9,10-Dimethoxyanthracen-2-yl)-methanol (**34**) und DCC/DMAP umgesetzt. Dabei resultierten 94 % des cis-Esters **46**. Die Anbindung des Akzeptors erfolgte ebenfalls durch Reaktion mit den Benzoylchloriden **10** und **11**. Es konnten 60 % des Nitro-substituierten Bichromophors **47**, bzw. 60 % an der Cyano-substituierten Verbindung **48** gewonnen werden.

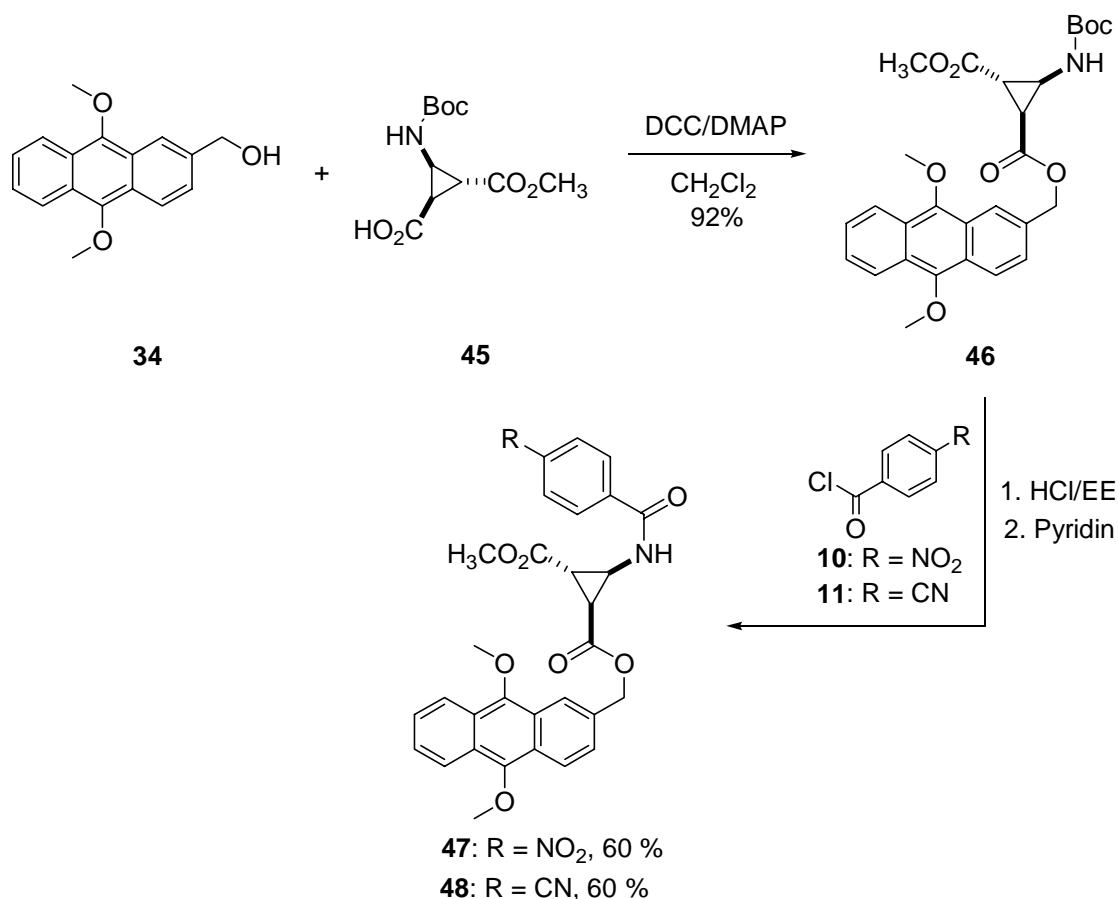


Abbildung 2.31 Synthese der cisverknüpften Bichromophore **47** und **48**

Damit ist die Darstellung von vier verschiedenen Bichromophoren gelungen. Diese tragen entweder Nitro- oder Cyano-substituierte Akzeptoren und unterscheiden sich ferner durch eine trans-, bzw. cis-Anordnung der Chromophore.

3. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

3.1 Allgemeines

Die Cyclovoltammetrie ist eine der vielseitigsten elektroanalytischen Methoden.⁵⁶ Sie liefert auch über komplizierte Mechanismen schnell qualitative Informationen. Zudem ist es oft möglich, aus den Messdaten quantitative Aussagen, wie Geschwindigkeitskonstanten oder Standardpotentiale, abzuleiten. Daraus erhält man kinetische und thermodynamische Informationen über das untersuchte System.⁵⁷

Bei einer cyclovoltammetrischen Messung wird der Strom i , der durch die Messzelle fließt, in Abhängigkeit von dem Potential E , das dem System aufgeprägt wird, gemessen. Der Strom i steht für die Flächenstromdichte. Diese entspricht der in einer bestimmten Zeitspanne übertragenen Ladung, bezogen auf die Elektrodenoberfläche. Dabei wird das Potential, ausgehend von einem Startpotential E_{Start} , mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit v , bis zu einem Umkehrpotential E_{λ} variiert.

$$v = \frac{dE}{dt} = \frac{E - E_{\text{Start}}}{t - t_{\text{Start}}} = \text{const.} \quad (2)$$

Abbildung 3.1 Potentialvorschubgeschwindigkeit v bei der Cyclovoltammetrie

Anschließend wird die Richtung der Spannungsänderung umgedreht. Man variiert E , bis E_{Start} wieder erreicht ist.

Damit es zu einem Stromfluss durch die Messlösung kommen kann, muss eine Elektronenübertragung auf die elektroaktive Komponente in der Lösung stattfinden. Die zu untersuchende Substanz wird oxidiert, bzw. reduziert. Da der Elektronentransfer schnell erfolgt, stehen oxidierte und reduzierte Form dabei immer im Gleichgewicht und gehorchen deshalb der *Nernst*-Gleichung:

⁵⁶ D. H. Evans, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 313-319.

⁵⁷ J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{c_{\text{ox}}(x=0)}{c_{\text{red}}(x=0)} \right] \quad (3)$$

Abbildung 3.2 Die *Nernst*-Gleichung

Dabei ist E^0 das Standardpotential des entsprechenden Elektrodenvorgangs, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und F die Faradaykonstante. Der Faktor n gibt die Anzahl der übertragenen Elektronen an und hat oft den Wert Eins. Die Faktoren $c_{\text{ox}}(x=0)$ und $c_{\text{red}}(x=0)$ stehen für die Konzentrationen der oxidierten, bzw. reduzierten Spezies, an der Elektrodenoberfläche. Um hier die Aktivitäten durch die Konzentrationen der beteiligten Substanzen ersetzen zu können, sind sehr verdünnte Messlösungen Voraussetzung. Daher werden in der Cyclovoltammetrie in der Regel Konzentrationen von weniger als 10^{-3} M eingesetzt. Das Verhältnis, in dem beide Komponenten zueinander stehen, erhält man durch die Umformung von Gleichung (3):

$$\frac{c_{\text{ox}}(x=0)}{c_{\text{red}}(x=0)} = \exp \left[\frac{RT}{nF} (E - E^0) \right] \quad (4)$$

Abbildung 3.3 Verhältnis der elektroaktiven Komponenten an der Elektrodenoberfläche

Wählt man ein Potential E , das weit vom Standardpotential E^0 entfernt ist, so liegt nach Gleichung (4) praktisch nur eine der beiden Formen des Redoxpaares vor. Nähert man sich dagegen dem Potential E^0 an, so stellt sich rasch ein neues Konzentrationsverhältnis ein. Dazu müssen Elektronen zwischen der Elektrode und der Lösung übertragen werden. Daraus resultiert ein messbarer Stromfluss i . Die Stärke dieses Stromes wird dabei von Transportphänomenen an der Elektrodenoberfläche begrenzt. Durch den Umsatz bei der Elektronenübertragung verarmt die Konzentration der ursprünglich vorhandenen Komponente an der Elektrodenoberfläche. Es bildet sich ein Konzentrationsgradient entlang einer Diffusionsgrenzschicht der Dicke δ zwischen der Lösung, in der die Konzentration des Substrates, wegen des geringen Umsatzes, konstant ist und der Elektrodenoberfläche heraus. Dieses Konzentrationsgefälle bewirkt nach dem 1. Fickschen Gesetz einen Materialfluss J zur Elektrodenoberfläche.

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

Abbildung 3.4 Das 1. Ficksche Gesetz

Dabei steht D für den Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Substanz und dc/dx für die Ableitung der Konzentration c nach dem Abstand von der Elektrodenoberfläche. Diese entspricht dem Konzentrationsgradienten. Eine weitere Verringerung der Konzentration an der Elektrodenoberfläche bewirkt daher einen erhöhten Materialfluss J , und dadurch einen verstärkten Stromfluss i .

Gleichzeitig nimmt die Dicke der Diffusionsgrenzschicht mit \sqrt{t} zu. Dieser Effekt dominiert den Verlauf der Strom-Potential-Kurve sobald die Konzentration an der Elektrodenoberfläche $c(x = 0)$ sich dem Wert Null nähert. Eine Verbreiterung der Diffusionsgrenzschicht bewirkt, dass das Konzentrationsgefälle zwischen der konstanten Konzentration in der Lösung und der Konzentration an der Elektrodenoberfläche weniger steil verläuft. Dies bedeutet, dass der Konzentrationsgradient abnimmt, und folglich der Materialfluss J und damit der Strom i wieder reduziert wird. Diese beiden gegenläufigen Phänomene erklären die typischen Peakformen bei der Cyclovoltammetrie. Der Stromfluss i nimmt ab einem bestimmten Potential stark zu, durchläuft ein Maximum am Peakpotential E_p , und nimmt dann proportional zu \sqrt{t} wieder ab.

Das Umkehrpotential E_λ wird dabei im Experiment so gewählt, dass der Stromfluss i ein relatives Minimum erreicht. Danach laufen mit der Umkehrung der Vorschubgeschwindigkeit die genannten Transportvorgänge in entgegengesetzter Richtung ab. Man erhält einen zweiten, in die andere Richtung weisenden Peak, der bei reversiblen Redoxsystemen, unter idealisierten Bedingungen, vom Ersten 58 mV entfernt ist, und die gleiche Peakhöhe wie der Hinpeak aufweist. Das Standardpotential E^0 liegt genau in der Mitte zwischen beiden Peaks. Schließt sich an die Elektronenübertragung in der Hinreaktion aber eine chemische Folgereaktion, etwa eine Protonierung oder Deprotonierung, eine Dimerisierung von Radikationen oder eine Umlagerung an, so wird die bei der Hinreaktion erzeugte Spezies der Rückreaktion entzogen. Wird in einem solchen Fall kein Rückpeak gefunden, so spricht man von einem irreversiblen Elektrodenprozess. Treten die chemische Folgereaktion und die elektrochemische Rückreaktion nebeneinander auf, wird dagegen ein Rückpeak gefunden werden. Dieser ist jedoch kleiner als der Hinpeak. Diese Situation kann als quasireversibel bezeichnet werden.

Die cyclovoltammetrischen Messungen werden an 10^{-3} molaren Lösungen der elektroaktiven Substanz durchgeführt, wobei als Lösungsmittel speziell gereinigtes Acetonitril eingesetzt wird. Um eine ausreichende Leitfähigkeit der Lösung zu gewährleisten und Migrationsströme zu vermeiden, wird Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) als Leitsalz in einer Konzentration von 0.1 M zugesetzt. Bei der Messung wird eine Dreielektrodenanordnung verwendet. Dabei wird die zu untersuchende Komponente an der Arbeitselektrode umgesetzt. Der Stromfluss i wird zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen. Das Potential E wird zwischen der Arbeits- und einer Referenzelektrode definiert. Diese wird mittels einer Kapillare möglichst nahe an die Arbeitselektrode herangebracht. Der elektrische Widerstand zwischen beiden Elektroden wird dabei so groß gewählt, dass hierbei kein Stromfluss stattfindet. Die Angabe der Potentialwerte erfolgt gegen Ferrocen/Ferrocenium (FOC) als internem Standard.

3.2 Ergebnisse der Untersuchungen

In der vorliegenden Arbeit wurde die Cyclovoltammetrie zur Bestimmung der Redoxpotentiale der beschriebenen Bichromophore verwendet. Das in der Einführung genannte Standardpotential E^0 ist auf die Normalwasserstoffelektrode als Referenz bezogen. In der Praxis der Elektrochemie ist jedoch Ferrocen als interner Standard gebräuchlich. Die dabei gemessenen Potentiale werden im Falle reversibler Elektrodenprozesse als $E_{1/2}$ bezeichnet, da sie den Halbstufenpotentialen in der Polarographie entsprechen. Im Falle irreversibler Elektrodenprozesse kann nur das Peakpotential E_p angegeben werden. Dieses liegt jedoch in der Nähe des Halbstufenpotentials.

Das Auftreten irreversibler Prozesse ist kein Ausschlussgrund für intramolekularen, lichtinduzierten Elektronentransfer, da die Zeitskala für die Cyclovoltammetrie im Millisekundenbereich liegt. Die photophysikalischen Untersuchungen beziehen sich aber auf den Pikosekundenbereich und erfassen daher auch Spezies, die dem elektrochemischen Experiment wegen ihrer geringen Lebensdauer entgehen.

Die Referenzverbindungen **1** und **2** zeigen bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung der Oxidation des Donors irreversible Prozesse an. Bei der nitrosubstituierten Substanz **1** liegt das Peakpotential bei 720 mV vs FOC, bei der cyanosubstituierten Verbindung **2** bei 670 mV vs FOC. Die Reduktion des Akzeptors ist in beiden Fällen reversibel. Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ liegen für **1** bei -1375 mV vs FOC und für **2** bei -2405 mV vs FOC. Für die Energetik

des Elektronentransfers sind nicht die Potentiallagen, sondern nur die Differenz zwischen beiden Potentialen ausschlaggebend. Diese liegt bei Verbindung **1** bei 2095 mV und bei Verbindung **2** bei 3075 mV. Das entspricht einer Energie von 2.10 eV, bzw. 3.08 eV. Diese Energiebeträge müssen durch die optische Anregung überkompensiert werden.

Die Untersuchung der Donor-Akzeptor-substituierten β -Aminocyclopropan-carbonsäuren ergibt ein sehr einheitliches Bild. Die nitrosubstituierte Substanz mit trans-Geometrie **41** zeigt eine irreversible Oxidation bei $E_p = 605$ mV vs FOC. Die Reduktion ist quasireversibel und liegt bei $E_{1/2} = -1365$ mV vs FOC. Das entspricht einer Energiedifferenz der Potentiallagen von 1.97 eV.

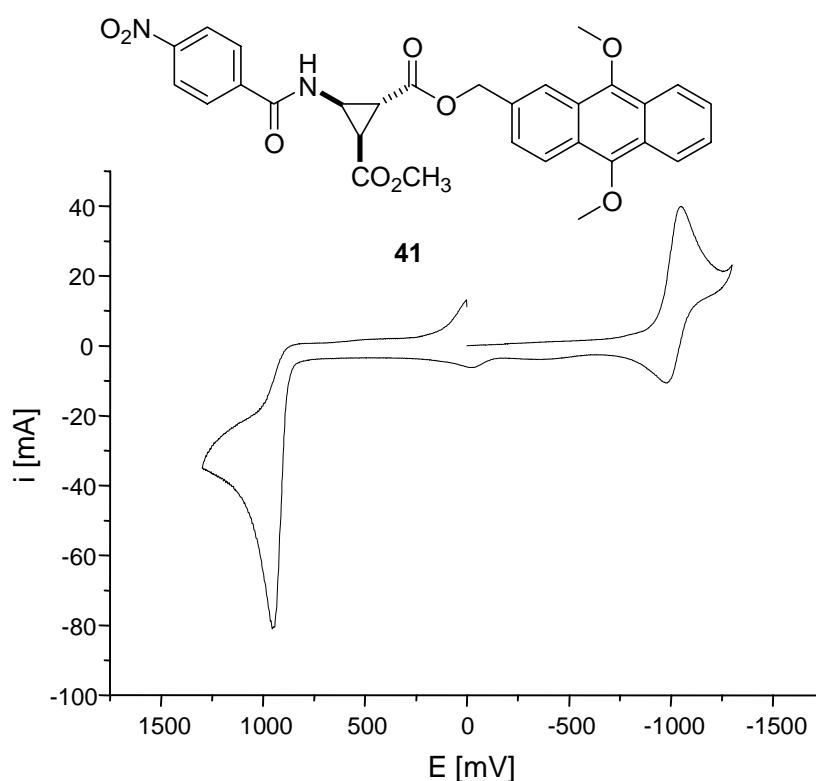


Abbildung 3.5 Cyclovoltammogramm von Verbindung **41**

Der links nach unten zeigende Peak entspricht der Oxidation. Da kein Rückpeak zu finden ist, spricht man von einem irreversiblen Prozess. Auf der rechten Seite ist die Reduktion zu erkennen. Dieser Vorgang zeigt einen Hin- und einen Rückpeak, wobei Letzterer etwas kleiner ist. Dieser Prozess kann daher als quasireversibel bezeichnet werden.

Die cyanosubstituierte Substanz mit trans-Geometrie **42** zeigt eine irreversible Oxidation bei $E_p = 595 \text{ mV vs FOC}$. Die Reduktion ist ebenfalls irreversibel und liegt bei $E_p = -2015 \text{ mV vs FOC}$. Die Energiedifferenz beträgt hier 2.61 eV .

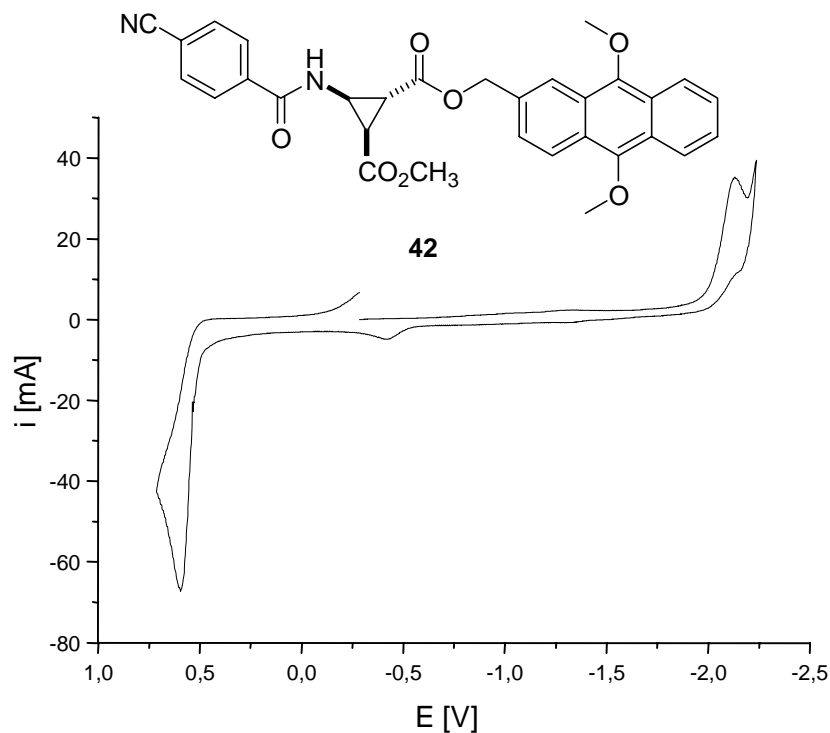


Abbildung 3.6 Cyclovoltammogramm zu Verbindung **42**

Die Oxidation von **42**, die am Donor stattfindet, zeigt ein der nitrosubstituierten Verbindung **41** analoges Verhalten. Dies kann auch erwartet werden, da in beiden Fällen der gleiche Donor zum Einsatz kommt. Die Reduktion ist im Gegensatz dazu nur bei **42** irreversibel. Hier findet offenbar ein Folgeprozess statt, der zum Verschwinden des Rückpeaks führt.

Bei der nitrosubstituierten Verbindung mit cis-Anordnung der Chromophore **47** findet man eine irreversible Oxidation von $E_p = 630$ mV vs FOC. Die Reduktion ist wie bei der entsprechenden trans-Verbindung quasireversibel und liegt bei $E_{1/2} = -1350$ mV vs FOC. Daraus ergibt sich eine Energiedifferenz von 1.98 eV.

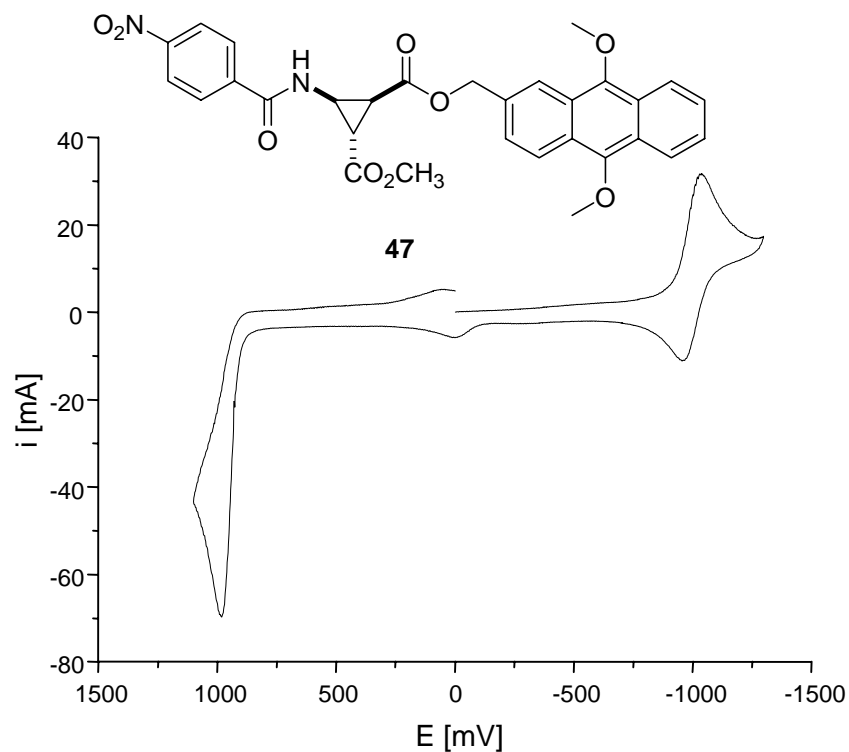


Abbildung 3.7 Cyclovoltammogramm zu Verbindung **47**

Diese Ergebnisse sind mit denen zu Verbindung **41** praktisch identisch. Dies zeigt, dass die Thermodynamik des Elektronentransfers nicht von der Geometrie, sondern von den Substituenten abhängig ist.

Die cyanosubstituierte Verbindung mit cis-Geometrie **48** zeigt eine irreversible Oxidation bei $E_p = 595$ mV vs FOC. Die Reduktion ist ebenfalls irreversibel und liegt bei $E_p = -2120$ mV vs FOC. Dementsprechend beträgt die Energiedifferenz 2.72 eV. Die Irreversibilität dieses Prozesses zeigt an, dass bei der Reduktion der cyanosubstituierten Verbindungen **47** und **48** chemische Folgeprozesse auftreten, die zur vollständigen Zersetzung der reduzierten Spezies führen. Dagegen konnte bei der Reduktion der nitrosubstituierten Verbindungen **41** und **42** ein kleiner Rückpeak gefunden werden, der anzeigt, dass hier die chemische Folgereaktion nur zum Teil abläuft.

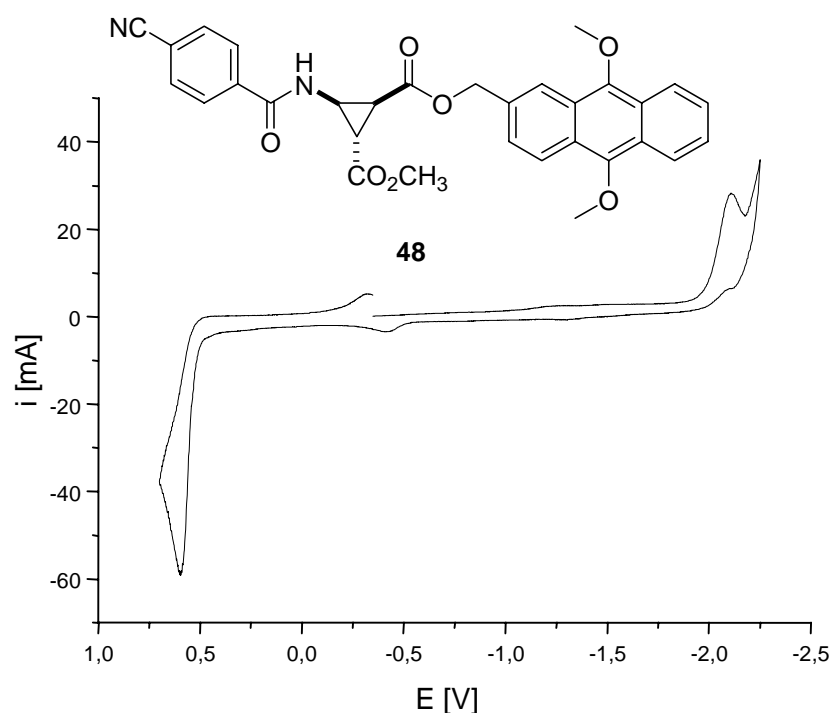


Abbildung 3.8 Cyclovoltammogramm zu Verbindung **48**

Auch hier ist das Verhalten der Substanzen mit cis- bzw. trans-Geometrie praktisch identisch. Zusammenfassend kann man feststellen, dass die nitrosubstituierten Substanzen eine geringere Energiebarriere für den Elektronentransfer aufweisen. Die Energiedifferenzen bei den cyanosubstituierten Verbindungen liegen um 0.6 eV bis 0.9 eV höher. Das entspricht der Erwartung, da NO_2 im Vergleich zu CN eine höhere Elektronenaffinität aufweist. Die Referenzverbindungen haben durchwegs größere Energiedifferenzen als die untersuchten

β -Aminocyclopropanocarbonsäuren. Dies liegt daran, dass hier mit (9,10-Dimethoxyanthracen-2-yl)-methanol **34** ein stärkerer Donor als (10-Methoxyanthracen-9-yl)-methanol **31** eingesetzt wird. Die Geometrie der Verknüpfung, also die Anordnung der Substituenten im Raum, hat dagegen keinen Einfluss auf die Thermodynamik der Elektronenübertragung.

Verbindung	Oxidation Donor [mV vs FOC]	Reduktion Akzeptor [mV vs FOC]	Energiedifferenz [eV]
1	$E_p = 720$ irreversibel	$E_{1/2} = -1375$ reversibel	2.10
2	$E_p = 670$ irreversibel	$E_{1/2} = -2405$ reversibel	3.08
41	$E_p = 605$ irreversibel	$E_{1/2} = -1365$ reversibel	1.97
42	$E_p = 595$ irreversibel	$E_p = -2105$ irreversibel	2.61
47	$E_p = 630$ irreversibel	$E_{1/2} = -1350$ reversibel	1.98
48	$E_p = 595$ irreversibel	$E_p = -2120$ irreversibel	2.72

Abbildung 3.9 Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungsergebnisse

4. Photophysikalische Untersuchungen

4.1 Allgemeines

Die Zeitskala, in der Elektronentransferprozesse stattfinden können, reicht von sehr schnellen bis zu sehr langsamen Vorgängen. Die Elektronenübertragung in der inneren Mitochondrienmembran zwischen Ubichinon und Cytochrom C wird durch Stöße induziert und findet etwa alle 5 bis 20 ms statt. In Halbleitern, die der Datenspeicherung dienen, finden diese Prozesse über einen Zeitraum von mehreren Monaten statt, da sie hier diffusionskontrolliert ablaufen, und die Diffusion in diesen Materialien entsprechend langsam erfolgt. Das andere Extrem bilden Elektronentransferprozesse, die schneller als molekulare Schwingungsvorgänge ablaufen. Die beobachtete Zeitskala erreicht hier Größenordnungen von weniger als 100 fs.

Die Reaktionsrate bei Elektronenübertragungen wird durch Überlappung der Donor- und Akzeptororbitale erhöht. Liegt keine Überlappung vor, so nimmt die Geschwindigkeitskonstante mit dem Abstand beider Gruppen exponentiell ab, da auch die zugrundeliegenden Wellenfunktionen diese Abstandsabhängigkeit zeigen.

Anhand eines einfachen Modells kann man wichtige Größen für die Kinetik des Elektronentransfers ableiten. Die potentiellen Energien von Edukt und Produkt werden dabei als parabelförmige Potentialtöpfe angenähert.

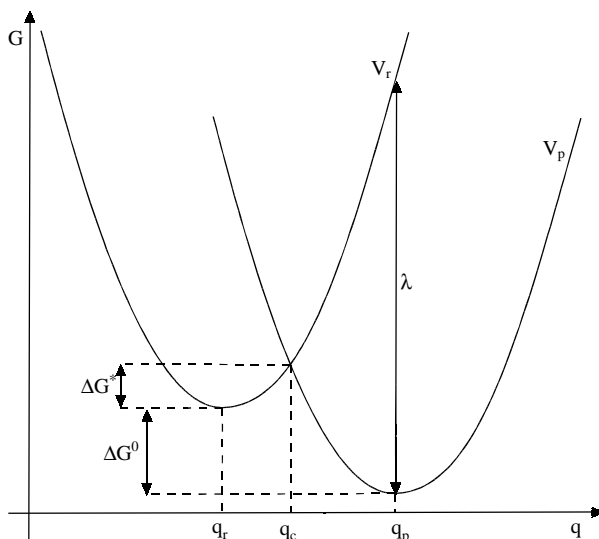


Abbildung 4.1 Parabelmodell für die potentielle Energie von Edukt und Produkt bei Elektronentransferprozessen

Dabei stehen V_r und V_p für die Potentielle Energie des Edukts bzw. des Produkts. Sie werden durch folgende quadratischen Gleichungen beschrieben:

$$V_r = \frac{1}{2} f (q - q_r)^2 \quad (6)$$

$$V_p = \frac{1}{2} f (q - q_p)^2 \quad (7)$$

Abbildung 4.2 Quadratische Gleichungen für die Potentialkurven von Edukt und Produkt

Der Faktor f bezeichnet die zugrundeliegende Kraftkonstante. Die Größe q steht für die Reaktionskoordinate, etwa einer Bindungslänge, die im Reaktionsverlauf geändert wird. Die jeweiligen Minimumswerte werden mit q_r und q_p bezeichnet. Auf der Ordinate ist die Gibbs-Energie des Systems aufgetragen.

Für den Schnittpunkt q_c beider Parabeln gilt:

$$V_R(q_c) = V_p(q_c) \quad (8)$$

Setzt man die Gleichungen (6) und (7) in Gleichung (8) ein so erhält man:

$$\frac{1}{2} f(q_c - q_r)^2 = \Delta G^0 + \frac{1}{2} f(q_c - q_p)^2 \quad (9)$$

Um eine Gleichung für den Schnittpunkt zu erhalten, muss Gleichung (9) nach q_c aufgelöst werden:

$$q_c = \frac{\Delta G^0}{f} \left(\frac{1}{q_p - q_r} \right) + \left(\frac{q_p + q_r}{2} \right) \quad (10)$$

Die Aktivierungsenergie der Reaktion ergibt sich aus dem Modell zu:

$$\Delta G^* = V_r(q_c) - V_r(q_c) \quad (11)$$

Da in diesem Modell V_r als Parabel angenähert wird, ergibt sich für ΔG^* :

$$\Delta G^* = \frac{1}{2} f(q_c - q_r)^2 \quad (12)$$

An dieser Stelle ist es hilfreich mit der Reorganisationsenergie λ eine fundamentale physikalische Größe einzuführen. Ihre mathematische Definition ergibt sich aus Abbildung 4.1 zu:

$$\lambda = \frac{1}{2} f(q_r - q_p)^2 \quad (13)$$

Man erkennt, dass die Reorganisationsenergie mit einem steigenden Abstand zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand zunimmt. Eine größere Kraftkonstante f , und damit eine steilere Parabel, hat den gleichen Effekt.

Setzt man Gleichung (13) in Gleichung (12) ein, so erhält man für die Aktivierungsenergie:

$$\Delta G^* = \frac{1}{4\lambda}(\lambda + \Delta G^0)^2 \quad (14)$$

Hier wird die Energiebarriere beim Kreuzen zweier Potentialkurven als Funktion der Gibbschen Reaktionsenthalpie ΔG^0 und der Reorganisationsenergie λ ausgedrückt.

Benutzt man die Arrhenius-Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergie so ergibt sich:

$$k_{ET} = A \exp\left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (15)$$

Dabei steht k_{ET} für die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers, k_B ist die Boltzmannkonstante und A ein Vorfaktor, der überwiegend von entropischen Gegebenheiten abhängt. Gleichung (15) ist wohl die wichtigste Formel bei der Beschreibung der Kinetik von Elektronentransferreaktionen.⁵⁸

Die Reorganisationsenergie λ enthält Beiträge, die aus den beteiligten Schwingungszuständen des Moleküls herrühren. Diese Komponente wird auch als intramolekulare oder inner-sphere Reorganisationsenergie bezeichnet. Einen zweiten Beitrag liefern Polarisationsänderungen in der dielektrischen Lösungsumgebung. Man nennt diese Komponente auch Lösungsmittel- oder outer-sphere Reorganisationsenergie λ_0 . Eine Näherung für Letztere wurde erstmals von *Marcus* erhalten. Sie benutzt für Edukt und Produkt Kugelmodelle und behandelt das Lösungsmittel als dielektrisches Kontinuum.⁵⁹

$$\lambda_0 = (\Delta e)^2 \left\{ \frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right\} \left\{ \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right\} \quad (16)$$

Dabei stehen a_1 und a_2 für die Radien des Donors bzw. Akzeptors, und R für den Abstand zwischen ihren Zentren. Der Faktor ϵ_∞ steht für die dielektrische Relaxationskonstante bei sehr hohen Frequenzen. Sie ist identisch mit dem Quadrat des Brechungsindex n^2 .

⁵⁸ R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 599-610.

⁵⁹ a) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 818, 265-322,

b) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966-978,

c) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155-196.

Der Term ϵ_0 bezeichnet die Dielektrizitätskonstante des jeweiligen Lösungsmittels. Die übertragene Ladungsmenge wird durch Δe repräsentiert. Eine weitere Annahme dieses Modells ist die Born-Oppenheimer-Näherung. Sie besagt, dass die Elektronenbewegungen unabhängig von den Kernbewegungen erfolgen.

Die gesamte Reorganisationsenergie λ_{total} ergibt sich zu:

$$\lambda_{\text{total}} = \lambda_0 + \lambda_i \quad (17)$$

Dabei wird die interne Reorganisationsenergie mit λ_i bezeichnet. Ihre Beschreibung ist nicht in einer einfachen, geschlossenen Formel möglich. Eine Möglichkeit zu ihrer Berechnung bietet die Summation über alle mit dem Elektronentransfer gekoppelten intramolekularen Schwingungsmoden:

$$\lambda_i = \sum_l \lambda_{i,l} = \frac{1}{2} \sum_l f_l (\Delta q_{e,l})^2 \quad (18)$$

Hier werden alle Beiträge der einzelnen Schwingungsmoden mit der Gesamtzahl l aufaddiert. Der Betrag des l ten Schwingungsmodus wird dabei aus der entsprechenden Kraftkonstante f_l und den Abständen der jeweiligen Gleichgewichtslagen von Edukt und Produkt $\Delta q_e = q_{p,e} - q_{r,e}$ berechnet.

Beim photoinduzierten Elektronentransfer wird ein Donor oder Akzeptor durch Lichtenergie angeregt. Bei den hier untersuchten Systemen fand die Anregung ausschließlich am Donor statt. Der Donor kann, durch die Verstärkung der Donoreigenschaften im angeregten Zustand, ein Elektron auf den Akzeptor übertragen. Dabei bildet sich ein Radikalkation-Radikalanion-Paar.

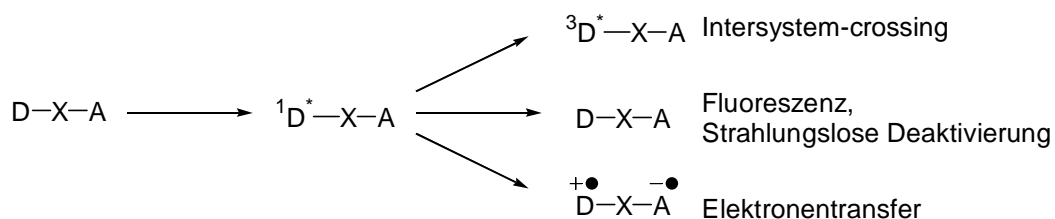


Abbildung 4.3 Übersicht über konkurrierende Prozesse beim photoinduzierten Elektronentransfer

Daneben können andere, konkurrierende Prozesse ablaufen. Durch die optische Anregung gelangt der Donor in den ersten angeregten Singulettzustand. Dieser kann durch Fluoreszenz oder durch strahlungslose Deaktivierung wieder auf das Grundzustandsniveau zurückgeführt werden. Ferner kann der angeregte Singulettzustand durch Intersystem-crossing in einen Triplettzustand überführt werden, aus dem keine Fluoreszenz möglich ist.

Zur Untersuchung des photophysikalischen Verhaltens Donor-Akzeptor-substituierter Systeme werden häufig zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen herangezogen. Dabei wird die Intensität der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Das Abklingen der Fluoreszenz gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, d.h. die Abnahme der Fluoreszenzintensität I_{Fl} ist proportional zu $-e^{-k_{Fl}t}$:

$$\frac{\partial I_{Fl}}{\partial t} \propto -e^{-k_{Fl}t} \quad (19)$$

Findet die Fluoreszenz ohne konkurrierende Nebenprozesse statt, findet man eine Abklingkurve mit monoexponentiellem Verhalten. Sind neben der Fluoreszenz auch andere Prozesse an der Deaktivierung des angeregten Zustandes beteiligt, addieren sich die einzelnen Beiträge zu einer Gesamtabklingrate:

$$-\frac{\partial I_{Fl}}{\partial t} \propto A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} + A_3 e^{-k_3 t} \quad (20)$$

Man findet hier eine Abklingkurve, die aus mehreren Exponentialfunktionen zusammengesetzt ist. Der Vorfaktor A_n gibt den relativen, prozentualen Anteil an, den der jeweilige Prozess zum Gesamtabklingverhalten beiträgt. Ein eventueller Elektronentransfer kann also nicht direkt, sondern nur indirekt über seinen Einfluss auf die Fluoreszenzabklingkurve, untersucht werden. Durch eine mathematische Analyse der Kurvenform können die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten k_n und die zugehörigen relativen Beiträge A_n ermittelt werden. Die zahlenmäßige Größe von A_n ist daher von der relativen Bedeutung aller anderen beteiligten Vorgänge abhängig. Prozesse deren Geschwindigkeitskonstanten aber im Rahmen der Messgenauigkeit zu geringe Größenunterschiede aufweisen, können dabei nicht als getrennte Vorgänge identifiziert werden. Man ermittelt für Prozesse mit sehr ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten nur eine mittlere Reaktionsrate und nur einen relativen Gesamtbeitrag, der sich additiv aus beiden Einzelprozessen ergibt. Das kann etwa bei Bichromophoren eintreten,

die in unterschiedlichen Konformeren vorliegen, die unterschiedliche Donor-Akzeptor-Abstände aufweisen. Je nach Donor-Akzeptor-Abstand kann man hier unterschiedliche Elektronentransferraten finden. Ist nur eines der beteiligten Konformere zu einem Elektronentransfer imstande, so findet man nur eine Elektronentransferrate. Die Geschwindigkeitskonstanten, die auf die Fluoreszenz zurückgehen, sind dagegen von der Konformation eines Moleküls weit weniger abhängig, da die Fluoreszenz auf die Donoreinheit beschränkt ist. Für die Fluoreszenz der beteiligten Konformere findet man daher nur eine mittlere Geschwindigkeitskonstante und einen zugehörigen Gesamtbeitrag. Die Aussagekraft der Prozentzahlen dieser relativen Beiträge ist daher beschränkt. Für eine Interpretation des physikalischen Geschehens sind die absoluten Größen der Geschwindigkeitskonstanten von größerer Bedeutung.

4.2 Messaufbau

Die zeitaufgelösten Messungen der Referenzverbindungen **1** und **2** wurden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen durchgeführt. Dabei kam das Boxcar-Verfahren zur Anwendung.⁶⁰ Als Anregungslichtquelle steht ein gepulster Nd:YAG-Laser (Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$, Pulsbreite $\tau_{\text{FWHM}} = 20 \text{ ps}$) zur Verfügung. Eine CCD-Kamera mit Bildverstärker (kürzeste Öffnungszeit $\tau_{\text{open}} = 150 \text{ ps}$) dient als Detektor. Der schematische Messaufbau ist im folgenden dargestellt.

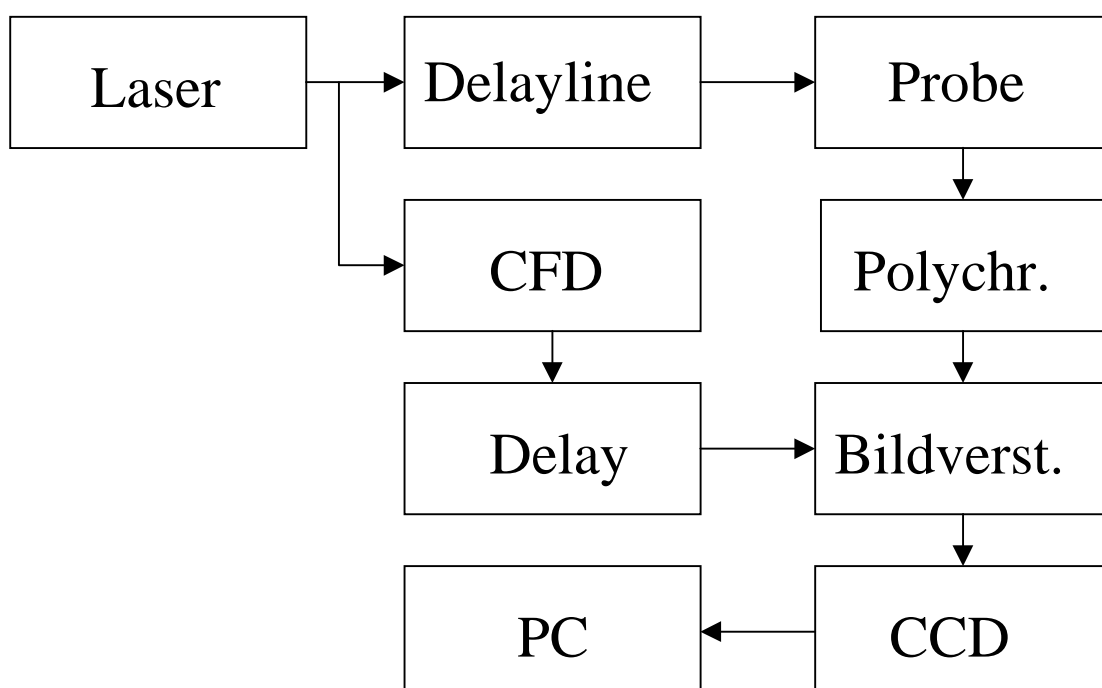


Abbildung 4.4 Schematischer Messaufbau beim Boxcar-Verfahren

⁶⁰ a) E. Voigtman, J. D. Winefordner, *Prog. Anal. Spectrosc.* **1986**, 9, 7-143,
b) R. L. Rowell, *Chem. Educ.* **1974**, 51, A71-A72, A78-A79, A82-A83.

Die Leistungsfähigkeit des Messsystems ist exemplarisch am Beispiel des ps-Laserpulses gezeigt. Die Darstellung gibt die zeitaufgelöste Intensitätsverteilung eines Impulses wieder.

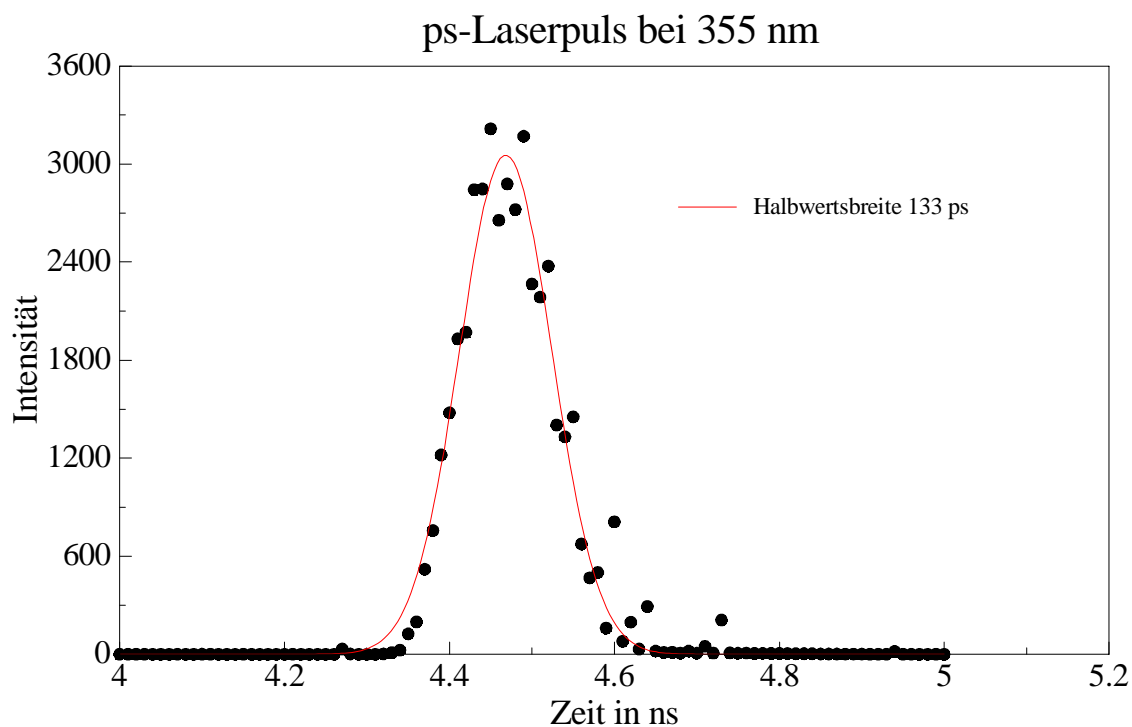


Abbildung 4.5 Intensitätsverteilung eines ps-Laserpulses

Die Donor-Akzeptor-substituierten β -Aminocyclopropandicarbonsäuren und deren Synthesestufen wurden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Potsdam vermessen. Die Lebensdauern wurden mit zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (TCSPC) bestimmt.⁶¹ Als Spektrometer dient ein FL920 von Edinburgh Instruments. Als Anregungslichtquelle wurde hierbei eine Blitzlampe verwendet, da die Anregungsenergie des Lasers nach dem Boxcar-Verfahren relativ hoch ist. Die Einzelphotonenzählung ermöglicht eine wesentlich genauere Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern als das Boxcar Verfahren.

⁶¹ I. H. M. van Stokkum, T. Scherer, A. M. Brouwer, J. W. Verhoeven, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 852-866.

4.3 Absorptions- und Emissionsspektren

Zur photophysikalischen Charakterisierung wurden neben den Referenzverbindungen **1** und **2** und den substituierten β -Aminocyclopropan-carbonsäuren **41**, **42**, **47** und **48** auch Synthesew Zwischenstufen herangezogen, die keine Akzeptorgruppierung tragen.

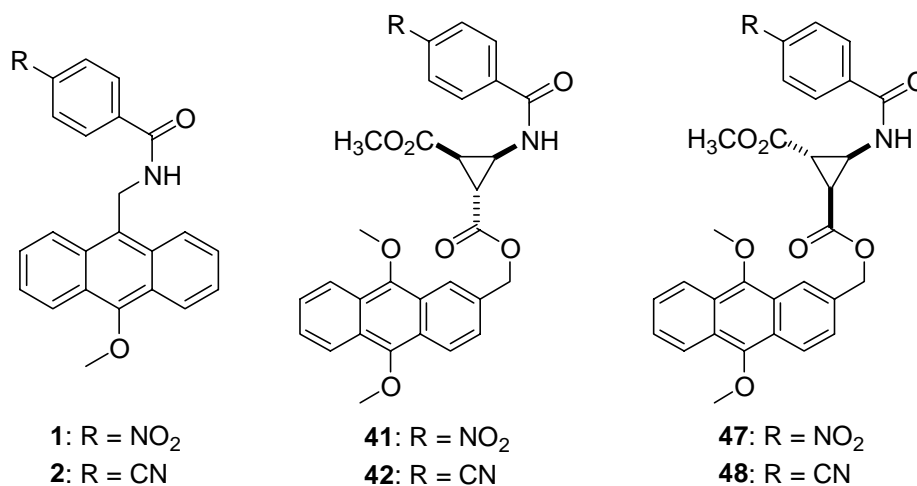


Abbildung 4.6 Die untersuchten Bichromophore

Diese Untersuchungen wurden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen von Dr. Norbert Fritz und am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Potsdam von Dr. Bernd Stehmel durchgeführt. Dazu zählen das Amin **3**, die Boc-geschützten Verbindungen **40** und **46**, sowie der Chromophor **34**.

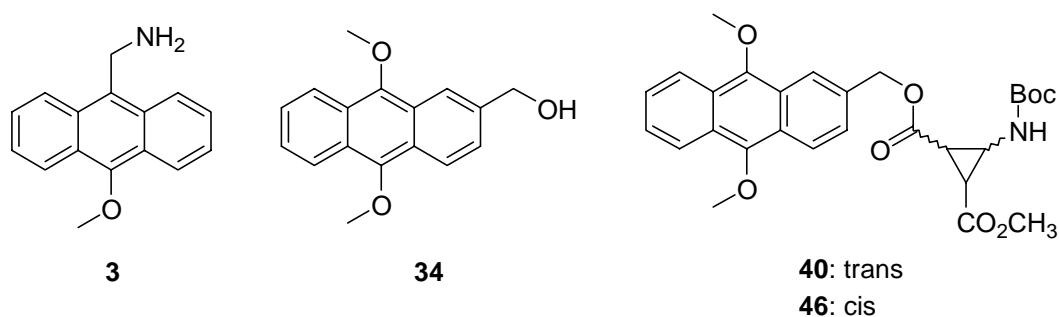


Abbildung 4.7 Die untersuchten Monochromophore

Die Untersuchung dieser Substanzen legt den Einfluss offen, den der Akzeptor an der Benzoylamidgruppe auf das photophysikalische Verhalten hat. Ferner kann hierbei geprüft werden, inwieweit das Cyclopropangerüst selbst an der Fluoreszenzlöschung beteiligt ist.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Spektren des Chromophors **34**, sowie des Bichromophors **41**, aufgenommen in Toluol bei Raumtemperatur.

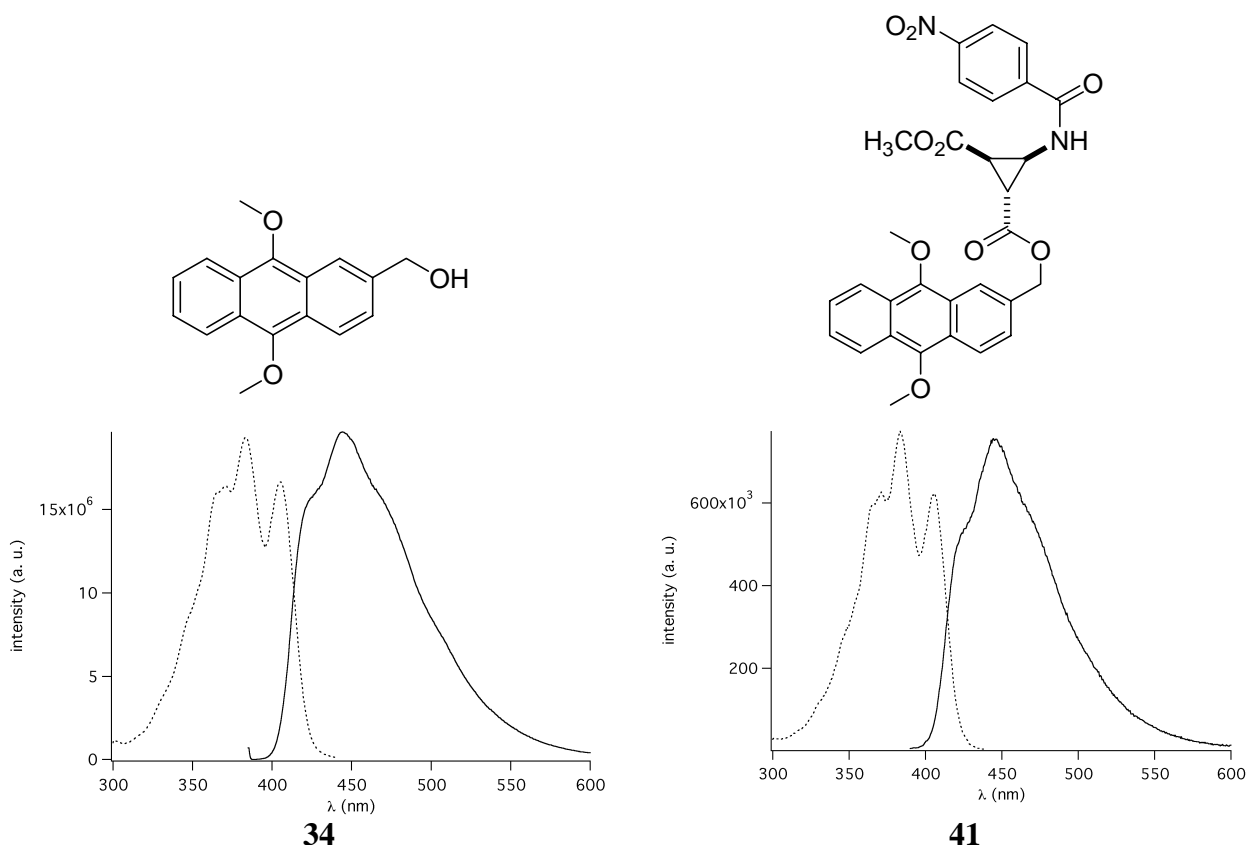


Abbildung 4.8 Absorption- und Emissionsspektren von Verbindung **34** und **41**

Man erkennt, dass für beide Systeme die Kurvenformen der Spektren sehr ähnlich sind. Das Absorptionsspektrum zeigt einen typischen Fingerprint-Bereich. Der Abstand der beiden deutlich erkennbaren Peaks bei 384 nm und 405 nm beträgt etwa 1350 cm^{-1} und ist charakteristisch für aromatische C-C Streckschwingungen. Diese Beobachtungen gelten auch für alle anderen hier untersuchten Verbindungen. Die gemessenen Spektren können daher vollständig der Anthraceneinheit zugewiesen werden. Der Akzeptorbereich und das Cyclopropansystem leisten keinen sichtbaren Beitrag. Eine Charge-Transfer Wechselwirkung im Grundzustand kann daher ausgeschlossen werden.

Die Emissionsspektren zeigen dagegen keine klare Schwingungsfineinstruktur. Ferner stellt das Fluoreszenzspektrum nur ein grobes Spiegelbild des Anregungsspektrums dar. Trotzdem kann aus dem Abstand beider Kurven die in Kapitel 2 genannte Singulettanregungsenergie ${}^1\Delta E_{0,0}$ mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Sie beträgt 3.0 eV für den Donor (9,10-Dimethoxy-anthracen-2-yl)-methanol und 3.11 eV für (10-Methoxy-anthracen-9-yl)-methanol. Daraus ergeben sich, in Verbindung mit den in Abbildung 3.9 aufgelisteten elektrochemischen Daten, die ΔG -Werte für den Elektronentransfer.

Verbindung	1	2	41	47	42	48
ΔG [eV]	-1.02	-0.03	-1	-1	-0.30	-0.29

Abbildung 4.9 ΔG -Werte für den Elektronentransfer

Eine Änderung der Lösungsmittelpolarität hat keinen signifikanten Einfluß auf die Fluoreszenzspektren.⁶² Es werden weder zusätzliche Banden, noch solvatochrome Effekte beobachtet. Bei den Substanzen, die eine Akzeptoreinheit tragen, findet man allerdings mit zunehmender Lösungsmittelpolarität eine deutliche Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute.

⁶² a) M. Van der Auweraer, A. Gilbert, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4007-4017,
 b) M. Van der Auweraer, A. Gilbert, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3198-3205,
 c) M. Van der Auweraer, A. M. Swinnen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1982**, *77*, 4110-4119.

Verbindung	Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f in Toluol	Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f in THF	Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f in Acetonitril
1	0.004	0.004	0.001
2	0.2	0.12	0.004
3	0.32	0.15	0.02
41	0.03	0.052	0.01
42	0.19	0.07	0.03
47	0.03	0.03	0.01
48	0.63	0.54	0.42
40	1.0	1.0	
46	0.7	0.68	0.55
34	0.93	0.96	0.93

Abbildung 4.10 Fluoreszenzquantenausbeuten der untersuchten Verbindungen

Die aufgeführten Daten wurden unter anaeroben Bedingungen mit 4-Dimethylaminodistyrylbenzol als Standard bestimmt.⁶³ Die Verbindungen **3**, **40**, **41** und **34**, die nur die Donorkomponente enthalten, zeigen fast durchwegs höhere Quantenausbeuten als die Bichromophore. Dies ist leicht zu erklären, da bei letzteren mit dem Elektronentransfer ein zusätzlicher Deaktivierungskanal offen steht. Dadurch kann auch die Abnahme von Φ_f mit zunehmender Lösungsmittelpolarität erklärt werden. In einem polaren Lösungsmittel wird die Energie des ladungsgetretenen Zustandes weiter abgesenkt als in einem unpolaren Solvens. Die Elektronenübertragung wird dadurch erleichtert. Ein angeregter Zustand, der in einen Elektronentransfer resultiert, kann aber nicht mehr durch Fluoreszenz deaktiviert werden. Aus dem selben Grund haben die Nitro-substituierten Bichromophore eine kleinere Fluoreszenzquantenausbeute als die Cyano-substituierten, da bei ersteren der Elektronentransfer stärker exotherm ist. Der Bichromophor **48** zeigt mit relativ hohen Quantenausbeuten dagegen ein abweichendes Verhalten. Dieser unerwartete Umstand deutet auf eine sehr geringe Elektronentransferrate bei diesem Molekül hin, und wird im Zusammenhang mit den zeitaufgelösten Studien näher erläutert.

⁶³ M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu., D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Roeckel, S. Thanyumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne, J.-L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9500-9510

4.4 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Die Fluoreszenzabklingkurve des Chromophors **34** zeigt in der zeitaufgelösten Spektroskopie monoexponentielles Verhalten. In diesem Molekül ist keine Amidstruktur mit Akzeptoreinheit und kein Cyclopropangerüst vorhanden. Die Fluoreszenz nimmt unter anaeroben Bedingungen mit einer Halbwertszeit τ_f von etwa 15 ns ab. Das ist typisch für in 9,10-Position disubstituierte Anthracenderivate.

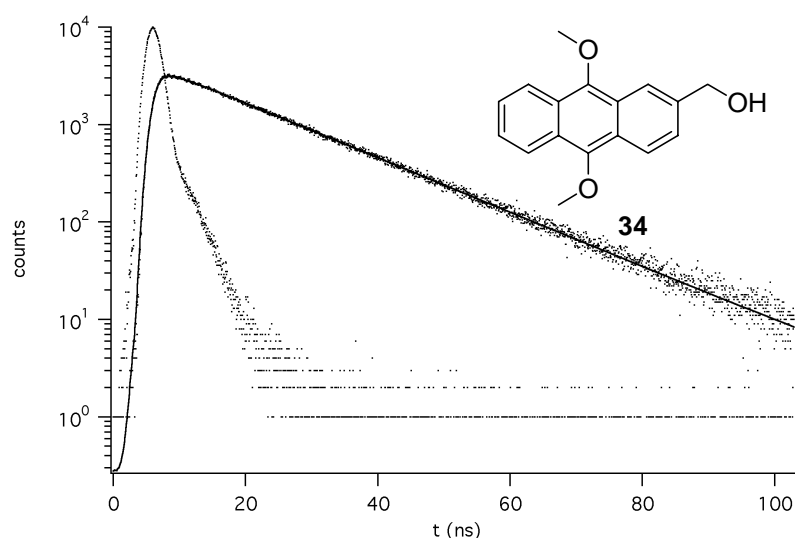


Abbildung 4.11 Fluoreszenzabklingkurve und Lampenprofil von Verbindung **34**

Die Halbwertszeit sinkt bei Anwesenheit von Sauerstoff auf einen Wert von $\tau_f = 8.8$ ns ab. Die Fluoreszenzlöschung an Anthracenderivaten durch Sauerstoff ist bekannt und in der Literatur beschrieben. Man kann aus diesen Daten die Fluoreszenzlöschungskonstante k_q berechnen. Sie beträgt ca. $1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Toluol beträgt bei 25°C $9.9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und der Diffusionskoeffizient $k_{\text{diff}}(\text{Toluol})$ $1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese Zahlen zeigen, dass hier die Fluoreszenzlöschung offenbar diffusionskontrolliert verläuft. Die weiteren Untersuchungen werden daher unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt.

Monoexponentielles Verhalten tritt auch bei den Boc-geschützten Substanzen **40** und **46** auf. Hier ist ebenfalls keine Amidstruktur, allerdings eine β -Aminocyclopropancarbonsäureeinheit vorhanden. Dies zeigt, dass das photophysikalische Verhalten der untersuchten Systeme durch das Cyclopropangerüst und deren Substituenten nicht beeinflusst wird.

Bei den Donor-Akzeptor-substituierten β -Aminocyclopropan-carbonsäuren setzt sich die Fluoreszenzabklingkurve aus bis zu drei Komponenten zusammen. Die Nitro-substituierten Verbindungen **41** und **47** zeigen einen Beitrag zur Fluoreszenzabklingkurven mit einer Halbwertszeit τ_f von weniger als 450 ps. Dieser kann der Anthraceneinheit zugeordnet werden. Da auch die Anregung auf die Substruktur zurückgeht, liegt diesem Prozess kein Elektronentransfer zugrunde, sondern offenbar die Emissionsrate von Photonen bei der Fluoreszenz. Der Beitrag mit der längeren Halbwertszeit von 2.9 ns bzw. 11.3 ns geht auf die kovalent gebundene Amidgruppe, an der sich der Akzeptor befindet, zurück. Man kann diese Halbwertszeit daher dem Elektronentransferprozess zuordnen. Der Ursprung des Beitrages mit der längsten Halbwertszeit, sie beträgt bei Verbindung **47** 32 ns, bleibt dagegen ungeklärt.

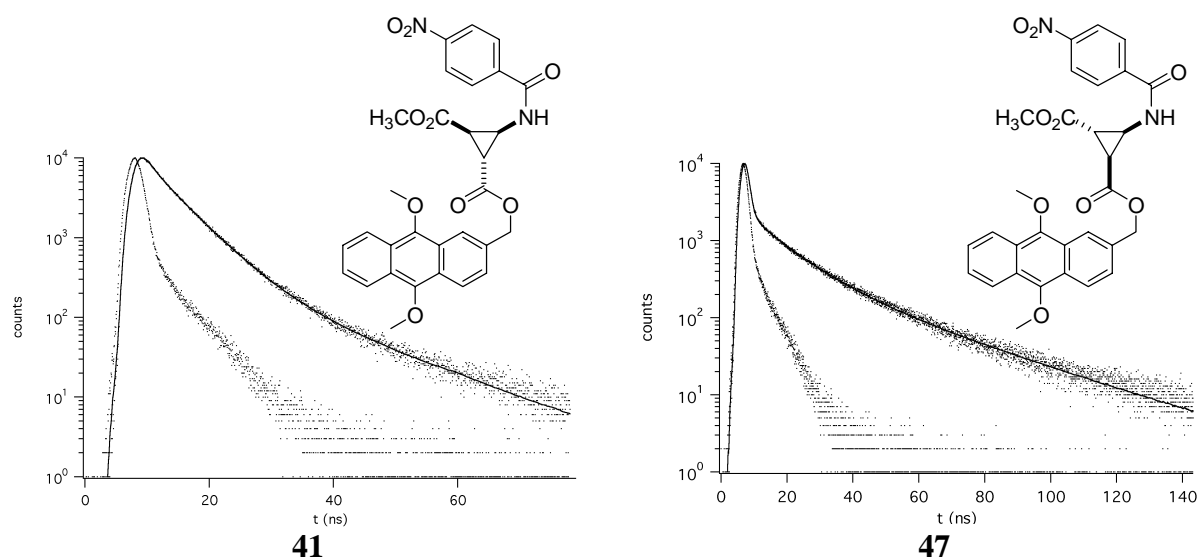


Abbildung 4.12 Fluoreszenzabklingkurven von Verbindungen **41** und **47**

Der Betrag mit der kürzesten Halbwertszeit, der auf die Fluoreszenz zurückgeht, ist bei der trans-substituierten Verbindung **41** mit 79 % größer, als bei der cis-substituierten Verbindung **47**, bei welcher er nur 49 % beträgt. Die dem Elektronentransfer zugeordneten Beiträge betragen 3 % bei Verbindung **41** und 30 % bei Substanz **47**. Hier findet man, im Gegensatz zu dem Bild, das die Geschwindigkeitskonstanten ergeben, die ursprüngliche Erwartung bestätigt, nach der der Elektronentransfer für die cis-Verbindung **47** eine größere Bedeutung hat als für die trans-Verbindung **41**. Die Größe der prozentualen Beiträge ist jedoch, wie oben ausgeführt, nur von geringer Bedeutung. Dieser Widerspruch kann durch die Annahme, dass die beteiligten Moleküle in verschiedenen Konformeren vorliegen, etwas erhellt werden. Offenbar übt

die Geometrie der Moleküle einen großen Einfluss auf die Kinetik des Elektronentransfers aus. Die Verknüpfung von Donor und Akzeptor über eine Esterbindung mit einer frei drehbaren Methylengruppe und dem Cyclopropansystem ermöglicht, wie in Abbildung 4.10 dargestellt, verschiedene Konformere. Augenscheinlich liegt bei den beiden Substanzen eine unterschiedliche Konformerenverteilung vor, da die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der ursprünglichen Erwartung nicht entsprechen. Auf diesen Aspekt wird in Abschnitt 4.6 näher eingegangen.

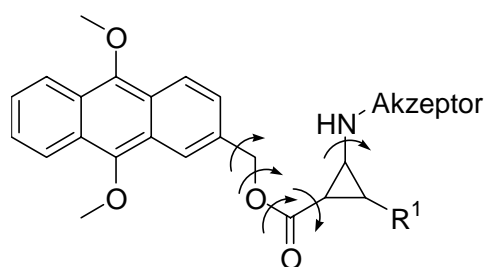


Abbildung 4.13 Bildung von Konformeren bei den untersuchten Substanzen

Bei der Untersuchung der Cyano-substituierten Verbindungen **42** und **48** wird die Bedeutung der Molekülgeometrie für die Fluoreszenzlöschung besonders deutlich. Da die Cyanogruppe weniger elektronenziehend ist als die Nitrogruppe, wird für diese Substanzen eine geringere Elektronentransferrate erwartet. Man beobachtet hier ebenfalls drei verschiedene Beiträge zum Fluoreszenzabklingverhalten. Die auf die Fluoreszenz zurückgehende Komponente mit der kürzesten Halbwertszeit ist bei der trans-substituierten Verbindung **42** jedoch langlebiger als in der entsprechenden Nitroverbindung **41**. Der aus dem Elektronentransfer resultierende Beitrag mit mittlerer Halbwertszeit ist mit 4.5 ns zwar erwartungsgemäß langsamer, leistet jedoch mit 74 % einen deutlich höheren Beitrag als bei der Nitro-Verbindung **41**. Die Größe der relativen Beiträge ist aber, wie bereits ausgeführt, nur von eingeschränkter Interpretierbarkeit.

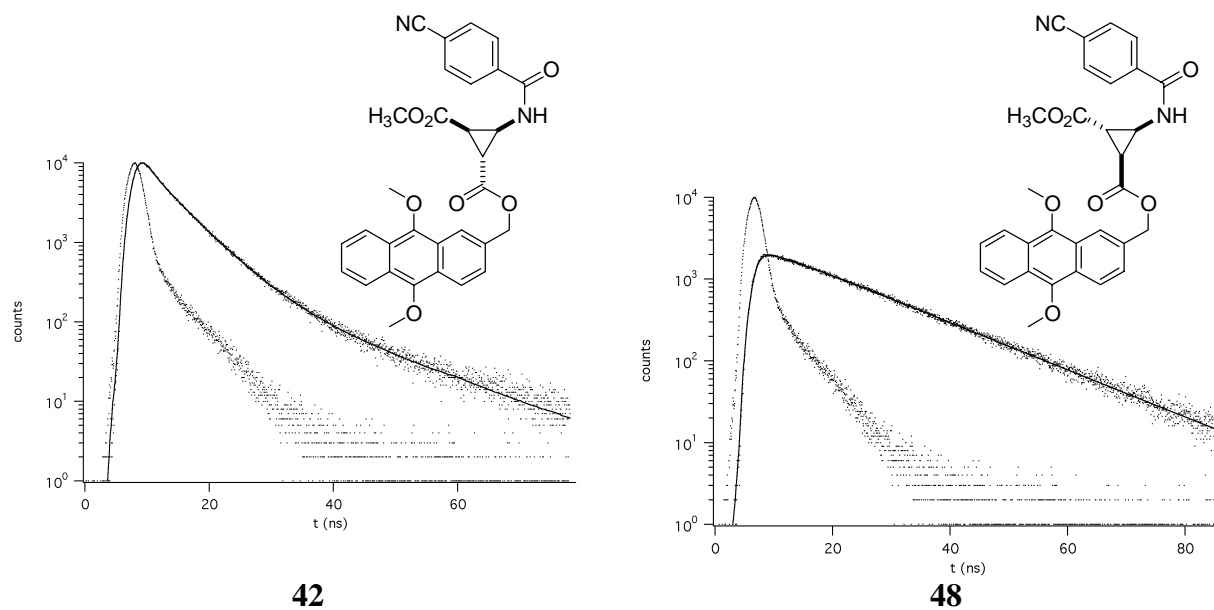


Abbildung 4.14 Fluoreszenzabklingkurven von Verbindungen **42** und **48**

Ein weiteres überraschendes Untersuchungsergebnis ist, dass bei Verbindung **48** offenbar kein Elektronentransfer stattfindet. Die Fluoreszenzabklingkurve verhält sich hier monoexponentiell. Die Halbwertszeit liegt in Bereich des Chromophors **34**. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da die ermittelten ΔG -Werte für alle bichromophor-substituierten Verbindungen kleiner als Null sind, und somit einen Elektronentransfer möglich machen. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten muss in der Geometrie der verschiedenen Konformere liegen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der zeitaufgelösten Spektroskopie zusammengefasst. Die Halbwertszeit, die auf die Fluoreszenz zurückgeht, ist dabei mit τ^3 , diejenige die von dem Elektronentransfer herrührt mit τ^2 bezeichnet. Die Beiträge ungeklärter Herkunft sind in der Spalte τ^1 aufgeführt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführt.

Verbindung	τ_f^1 [ns] (Beitrag [%])	τ_f^2 [ns] (Beitrag [%])	τ_f^3 [ns] (Beitrag [%])
1		13.7 (84)	2.8 (16)
2		9.5 (1)	1.9 (99)
41	14.5 (18)	2.9 (3)	0.37 (79)
42	14.8 (11)	4.5 (74)	0.93 (15)
47	32 (21)	11.3 (30)	0.42 (49)
48			14.9
40			14.2
41			14.7
34			15.5

Abbildung 4.15 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der zeitaufgelösten Spektroskopie

Die ermittelten Daten legen nahe, dass bei diesen Untersuchungen verschiedene Konformere nebeneinander vorliegen. Jedes einzelne Konformer leistet einen unterschiedlichen Beitrag zur der gemessenen Gesamtabklingkurve, da Donor und Akzeptor jeweils verschiedene Abstände einnehmen. Erklärungsversuche dieser Art wurden jüngst auch von einer anderen Forschungsgruppe vorgelegt.⁶⁴ In der zitierten Literatur wurden Donor-Akzeptor-substituierte Calixarene untersucht. Durch Aufklärung des photophysikalischen Verhaltens mittels zeitkorrelierter Absorptionsspektroskopie konnten hierbei einem Molekül unterschiedliche Elektronentransferraten zugeordnet werden.

⁶⁴ T. Arimura, S. Ide, Y. Suga, T. Nishioka, S. Murata, M. Tachiya, T. Nagamura, H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10744-10745.

4.5 Konformationsanalysen

Um zusätzliche Informationen über die molekulare Geometrie der untersuchten Systeme zu gewinnen, wurden Molecular Modeling Studien durchgeführt. Die Untersuchungen wurden von Dr. Bernd Stehmel am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Potsdam angefertigt.

Beide Substanzen wurden mit Hilfe der semi-empirischen PM3 Methode untersucht. Diese ist besonders geeignet, die Konformationsenergien von organischen Substanzen zu beschreiben und umfasst die Möglichkeit zur Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen. Für die Cyano-substituierten Verbindungen **42** und **48** werden bei 1000 K in der Gasphase Trajektorien von 120 ps für die klassische Dynamik aufgenommen, um einen Überblick über das Spektrum der verschiedenen Konformationen zu erhalten.

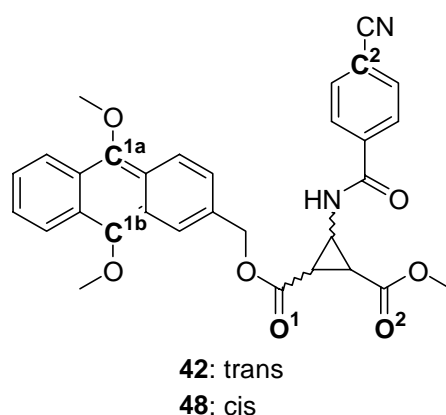


Abbildung 4.16 Molekülstruktur für die semiempirische Untersuchung

Die untersuchten Parameter sind die Abstände der beiden aromatischen Systeme. Dabei wird für jede Momentaufnahme ein Mittelwert zwischen den Abständen von C^{1a} und C^2 bzw. C^{1b} und C^2 gebildet. Desweiteren wird die Länge intramolekularer Wasserstoffbrücken zwischen dem Amid-H-Atom NH und den Carbonylsauerstoffatomen O^1 und O^2 der beiden verschiedenen Estergruppen untersucht.

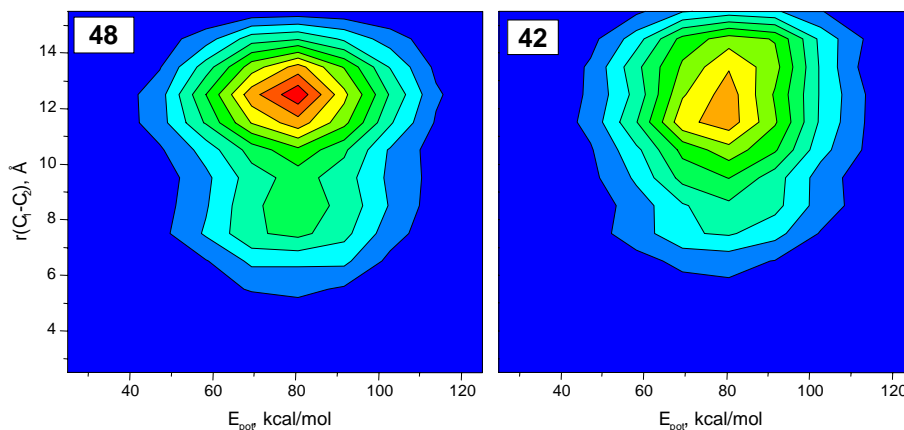


Abbildung 4.17 Normalisierte Wahrscheinlichkeiten der Konformationen mit verschiedenen Abständen zwischen Donor und Akzeptor

Das Diagramm in Abbildung 4.17 zeigt die berechneten Abstände zwischen C¹ und C² in Abhängigkeit bestimmter Potentiale. Die unterschiedlichen Graustufen zeigen die Wahrscheinlichkeit der zugrundeliegenden Konformationen an. In beiden Substanzen liegen bevorzugt große Abstände zwischen den Ringsystemen von ca. 12 Angström vor. In der cis-substituierten Verbindung **48** gibt es zusätzlich eine gewisse Population bei einem Abstand von etwa 8 Angström. Letztere ist weniger wahrscheinlich als die erste, liegt aber bei der gleichen Energie. Als Ursache für das errechnete Verhalten der untersuchten Substanzen können nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor ausgemacht werden.

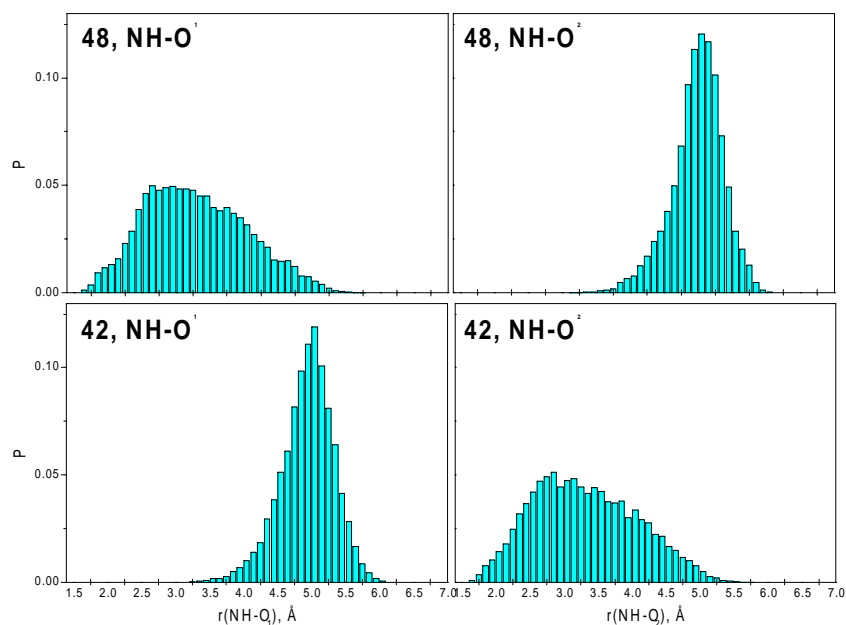


Abbildung 4.18 Normalisierte Wahrscheinlichkeiten von intramolekularen H-Brücken zwischen dem NH-Proton bei Verbindung **48** (oben), bzw. Verbindung **42** (unten) und den Carbonylsauerstoffatomen O^1 (links) und O^2 (rechts)

Die Histogramme in Abbildung 4.18 zeigen die Bindungslängen intramolekularer Wasserstoffbrücken zwischen dem NH-Proton und den beiden Carbonylsauerstoffatomen O^1 und O^2 . Diese Analyse legt nahe, dass es in beiden Verbindungen zu intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen kommen kann. Nach den semi-empirischen Untersuchungen bevorzugt die cis-substituierte Verbindung **48** eine H-Brücke zu O^1 und die trans-substituierte Verbindung **42** eine H-Brücke zu O^2 . In beiden Fällen erkennt man eine breite Verteilung der NH-O Abstände, die auf H-Brücken, die auf den C-gebundenen Sauerstoff der entsprechenden Estergruppe zurückgehen, zurückzuführen ist.

Das Diagramm in Abbildung 4.19 zeigt für beide Cyano-substituierten Verbindungen die Länge der bevorzugten intramolekularen H-Brücken in Abhängigkeit von den Donor-Akzeptor Abständen an. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen nimmt bei großen Donor-Akzeptor Abständen zu. Bei der Annäherung zwischen Donor und Akzeptor in Verbindung **48** nimmt diese merklich ab.

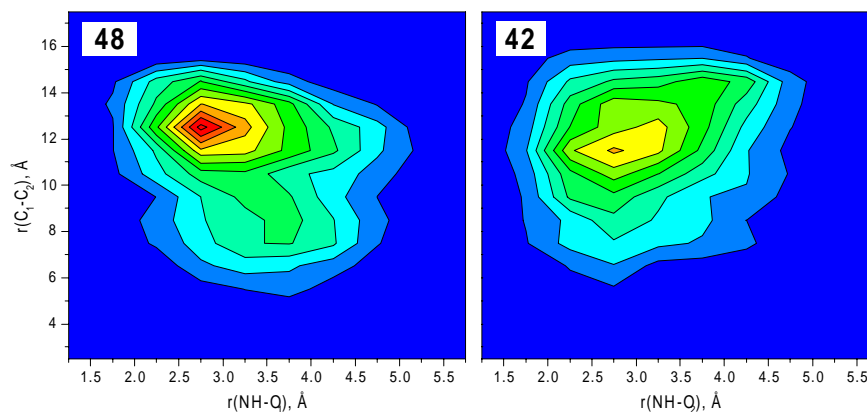


Abbildung 4.19 Normalisierte Wahrscheinlichkeiten der Konformationen mit verschiedenen Abständen zwischen Donor und Akzeptor, sowie verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungsängen bei **42** und **48**

Die Untersuchungen machen es möglich für Verbindung **48** in der Gasphase H-Brücken zwischen dem NH-Proton der Akzeptoreinheit und dem Carbonylkohlenstoffatom an der Donoreinheit zu diskutieren. Verbindung **42** kann entsprechende H-Brücken zwischen dem NH-Proton und dem Carbonylkohlenstoffatom der freien Estergruppe bilden. Daraus resultiert für die cis-substituierte Verbindung **48** ein größerer Donor-Akzeptor Abstand als für die trans-substituierte Verbindung **42**. Der Donor-Akzeptor Abstand ist in beiden Fällen aber relativ groß. In Verbindung **48** bietet sich die Möglichkeit für eine größere Annäherung. Diese ist allerdings von geringer Bedeutung.

Im Gegensatz zu diesen semiempirischen Rechnungen in der Gasphase konnten bei FT-IR-Studien in Acetonitril nur ungebundene NH-Protonen gefunden werden. Die Tendenz zur Bildung von H-Brücken nimmt jedoch in unpolaren Lösungsmitteln zu. Doch auch in CCl_4 als Lösungsmittel für die IR-Untersuchungen konnten für die trans-substituierten Verbindungen **41** und **42** keine Wasserstoffbrückenbindungen aufgespürt werden. Bei den cis-substituierten Verbindungen **47** und **48** ergaben sich Hinweise auf einen geringen prozentualen Anteil von Konformeren mit gebundenen NH-Protonen.

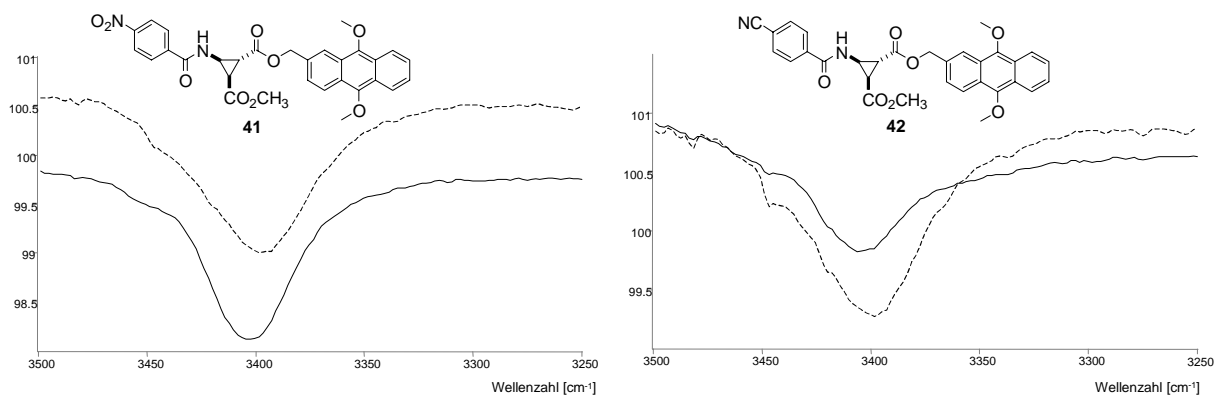


Abbildung 4.20 IR-Transmission der NH-Protonen bei den trans-Verbindungen **41** und **42**

Ungebundene NH-Protonen erkennt man an einer NH-Schwingung im Bereich von 3400 cm^{-1} . Tritt das NH-Proton zusätzlich mit dem Carbonylsauerstoff im Rahmen einer Wasserstoffbrücke in Wechselwirkung, so wird die Fähigkeit des Protons eine echte Bindung auszubilden, zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff verteilt. Die Bindungsstärke zum Stickstoff nimmt dadurch ab. Daher werden gebundene NH-Protonen bei niedrigeren Wellenzahlen, etwa im Bereich von 3300 cm^{-1} gefunden.

Die Spektren in Abbildung 4.20 zeigen die Transmission der NH-Protonen bei den trans-Verbindungen **41** und **42**. Die gestrichelten Linien geben die Messkurven in Acetonitril an. Die durchgezogenen Linien stehen für die IR-Spektren in CCl₄. Man erkennt für beide Verbindungen, sowohl unter polaren als auch unpolaren Bedingungen, nur eine deutliche Bande 3400 cm^{-1} . Dies spricht für die Abwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen im Grundzustand der Verbindungen **41** und **42**.

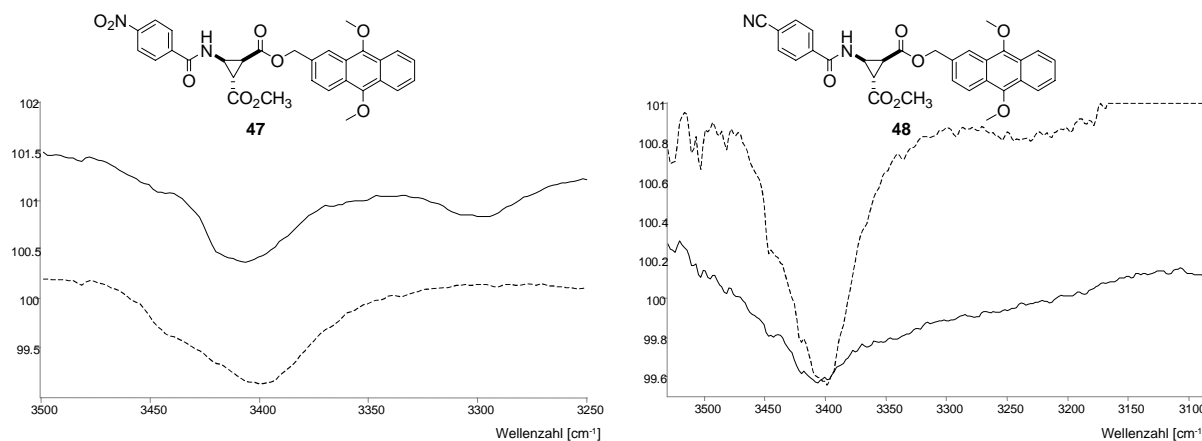


Abbildung 4.21 IR-Transmission der NH-Protonen bei den trans-Verbindungen **47** und **48**

In Abbildung 4.21 sind die IR-Transmissionen der cis Verbindungen **47** und **48** wiedergegeben. Die gestrichelte Linie steht erneut für die Messungen in Acetonitril und die durchgezogene für die Spektren die in CCl_4 erhalten wurden. In Acetonitril erhält man analog zu den trans-Verbindungen **41** und **42** nur eine deutliche Bande bei einer Wellenzahl von 3400 cm^{-1} . Auch hier liegen folglich keine H-Brücken vor. In CCl_4 beobachtet man bei Verbindung **47** eine zweite, allerdings deutlich kleinere Bande bei 3300 cm^{-1} . Bei Verbindung **48** wird keine zweite Bande, sondern eine Verbreiterung der NH-Transmission, über den Bereich von 3300 cm^{-1} hinaus, beobachtet. Die cis-Verbindungen **47** und **48** können offenbar unter unpolaren Bedingungen geringe Anteile von H-gebundenen Konformeren bilden. Die Wasserstoffbrücke wird dabei zwischen dem NH-Proton und dem Carbonylsauerstoff an der Donoreinheit gebildet. Der prozentuale Anteil an den H-gebundenen Konformeren ist aber zu gering, um das Verhältnis der Elektronentransferraten erklären zu können.

Die Ergebnisse der IR-Untersuchungen überraschen nicht, da man durch ähnliche Studien⁶⁵ an Peptiden, die die β -Aminocyclopropandicarbonsäureeinheit tragen, weiß, dass Wasserstoffbrückenbindungen dieser Art extrem unwahrscheinlich sind. Wird jedoch die cis-ständige Carboxylgruppe durch eine Diethylaminogruppe ersetzt, so erlangt das H-gebundene Konformer dominante Bedeutung.

⁶⁵ Chiara Zorn, *Dissertation*, Universität Regensburg 2001.

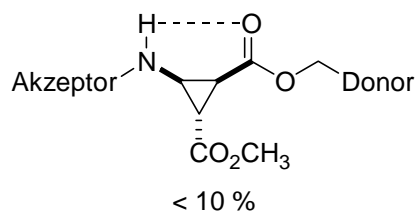


Abbildung 4.21 Die Wasserstoffbrückenbindung in der β -Aminocyclopropandicarbonsäureeinheit ist extrem unwahrscheinlich

Um weitere Informationen über die Grundzustandsgeometrie der untersuchten Substanzen zu gewinnen, wurden NMR-Studien durchgeführt. Dazu wurden von den Nitro-substituierten Verbindungen **41** und **47** phasenintensive NOESY-Spektren aufgenommen. Eine Auswertung der Kreuzpeaks, insbesondere der NH- und der CH_2 -Protonen, sollte einen besseren Einblick in die Struktur der Verbindungen gewähren. Die freie Rotation um die Methylengruppe und die Drehung um die C-N-Bindung zum Cyclopropanring, ist ausschlaggebend für den Donor-Akzeptor-Abstand in den Konformeren.

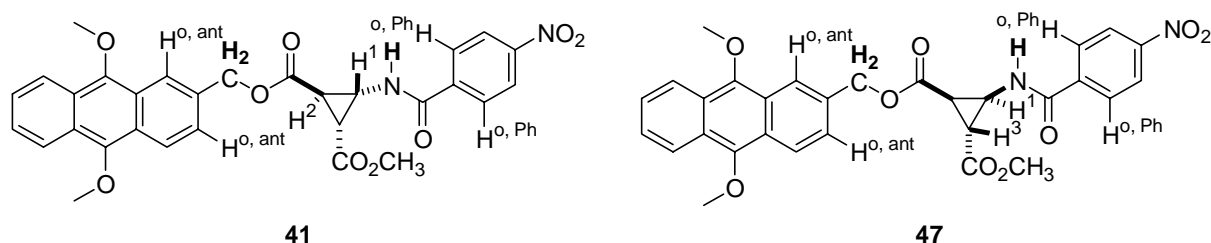


Abbildung 4.22 CH_2 - und NH-Protonen und ihre Umgebung in Verbindung **41** und **47**

Es konnten jedoch keine Kreuzpeaks, die über die räumliche Anordnung von Donor und Akzeptor Aufschluss geben würden, gefunden werden. Die Methylengruppe CH_2 zeigt in beiden Verbindungen nur NO-Effekte zu den ortho-Protonen $\text{H}^{\text{o, ant}}$ an der Anthraceneinheit. Die NH-Protonen besitzen jeweils Kreuzpeaks zu den ortho-Protonen $\text{H}^{\text{o, Ph}}$ der Phenylgruppe und zum benachbarten Cyclopropanwasserstoffatom H^1 . Darüber hinaus sind Kreuzpeaks mit den cis-ständigen Protonen, H^3 bei Verbindung **47** und H^2 bei **41**, zu erkennen. Diese NO-Effekte konnten ohnehin erwartet werden. Überraschende Wechselwirkungen zwischen weiter entfernt liegenden Gruppen, die Rückschlüsse auf die räumliche Anordnung erlaubt hätten, treten nicht auf.

4.6 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass in den meisten der dargestellten Bichromophore ein photoindizierter intramolekularer Elektronentransfer stattfinden kann. Die vorausgehenden thermodynamischen Betrachtungen werden dadurch bestätigt. Die Verbindungen, die nur die Donoreinheit tragen, zeigen bezüglich der Fluoreszenzquantenausbeuten und der Fluoreszenzlebensdauern ein signifikant anderes Verhalten. Man erkennt, dass die Substanzen in unterschiedlichen Konformeren vorliegen.

Die geometrische Struktur dieser verschiedenen Konformationen hat erwartungsgemäß einen hohen Einfluss auf die Kinetik des Elektronentransfers. Überraschend sind allerdings die großen Unterschiede, die sich daraus für das photophysikalische Verhalten ergeben. So hat der angeregte Zustand der cis-substituierten Verbindung **42** eine höhere Lebensdauer als die entsprechende trans-Verbindung **41**. Dies geht bei Verbindung **48** so weit, dass hier kein Elektronentransfer beobachtet werden kann.

Aufgrund der unterschiedlichen Verknüpfungsart kann man annehmen, dass der Donor-Akzeptor-Abstand im Grundzustand der trans-Verbindungen größer ist als in den cis-Verbindungen. Die gemessenen Elektronentransferraten legen jedoch nahe, dass bei den cis-Verbindungen der größere Donor-Akzeptor-Abstand vorliegt. Hieraus kann man ableiten, dass die Geometrie der Moleküle durch die Anregung verändert wird. Einen Erklärungsansatz hierzu stellt die Ausbildung einer durch optische Anregung verstärkten Wasserstoffbrückenbindung dar.

Über die Verstärkung von H-Brücken durch Licht wurde in der Literatur jüngst berichtet.⁶⁶ Dabei wurden Fluoreszenzabklingkurven bei verschiedenen Wellenlängen an Rotaxanen gemessen. Das Rückgrat **49** des Rotaxans **50** wurde dabei von einem Anthracenkern, welcher in 9-Position eine Carbonylfunktion trägt, verschlossen. In die Achse des Rückrades **49** waren zwei Amidgruppen eingebaut. Der Ring des Rotaxans **50** wurde durch eine Polyamidstruktur gebildet, welche über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Rückgrat in Wechselwirkung treten konnte.

⁶⁶ W. H. Wurpel, A. M. Brouwer, I. H. M. van Stokkum, A. Farran, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11327-11328.

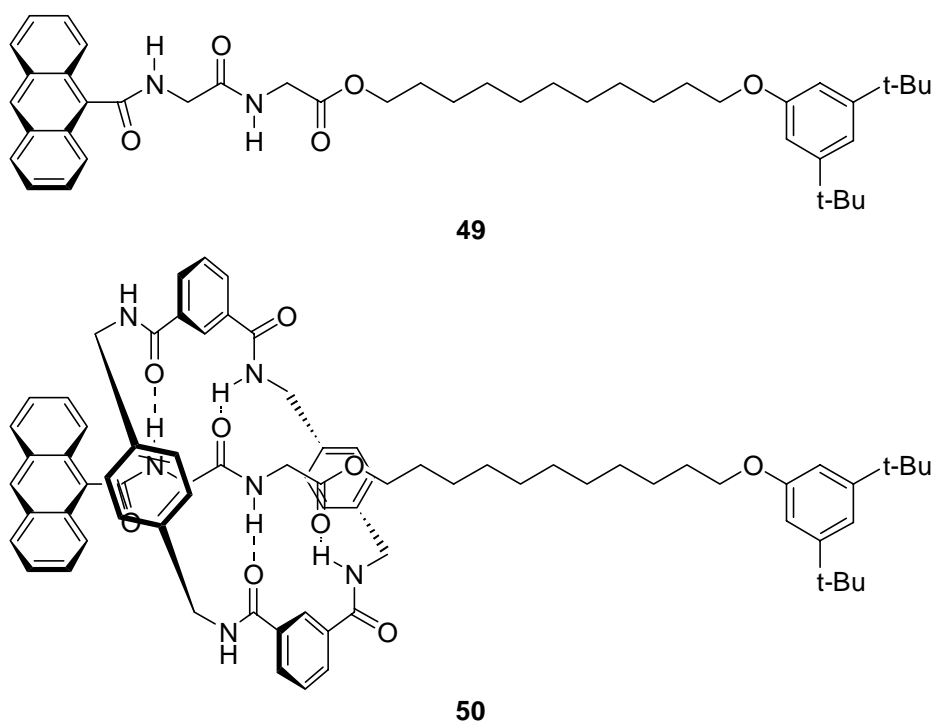


Abbildung 4.24 Das Polyamidrotaxan **50** mit dem Rückrad **49**

Die Analyse der Fluoreszenzabklingkurven bei verschiedenen Wellenlängen offenbarte die Bildung einer neuen Spezies im Verlauf der optischen Anregung. Durch die Ausbildung von H-Brücken zur Carbonylgruppe an der Anthraceneinheit wurde der Polyamidring im angeregten Zustand näher zum Anthracenkern verschoben. Die Zeitskala dieses Prozesses lag dabei im Nanosekundenbereich. Da die H-Brücken zum Carbonylkohlenstoffatom des Anthracenkernes im Grundzustand inaktiv waren, folgerten die Autoren die Verstärkung von Wasserstoffbrücken durch Licht.

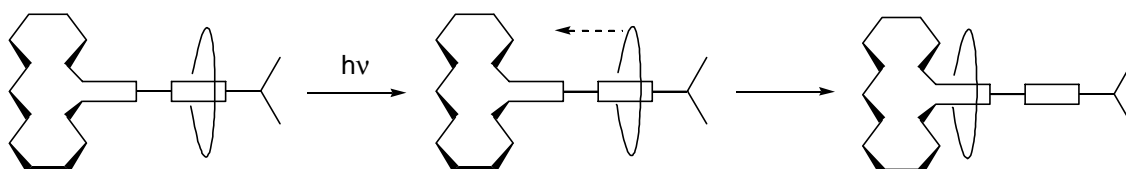


Abbildung 4.25 Die Anregung der Anthraceneinheit führt zu einer Verschiebung des Rotaxanrings

Die Beobachtungen aus der zitierten Literatur sind auf die Situation bei den untersuchten β -Aminocyclopropancarbonsäuren übertragbar. Auch hier befindet sich eine Carbonylgruppe als potentieller H-Brücken-Donor in Nachbarschaft zu einem Anthracenkern. Wird die Potenz der Carbonylfunktion als H-Brücken-Donor aufzutreten durch die optische Anregung verstärkt, so könnte sich bei den cis-Verbindungen die im Grundzustand ungünstige Wasserstoffbrücke ausbilden.

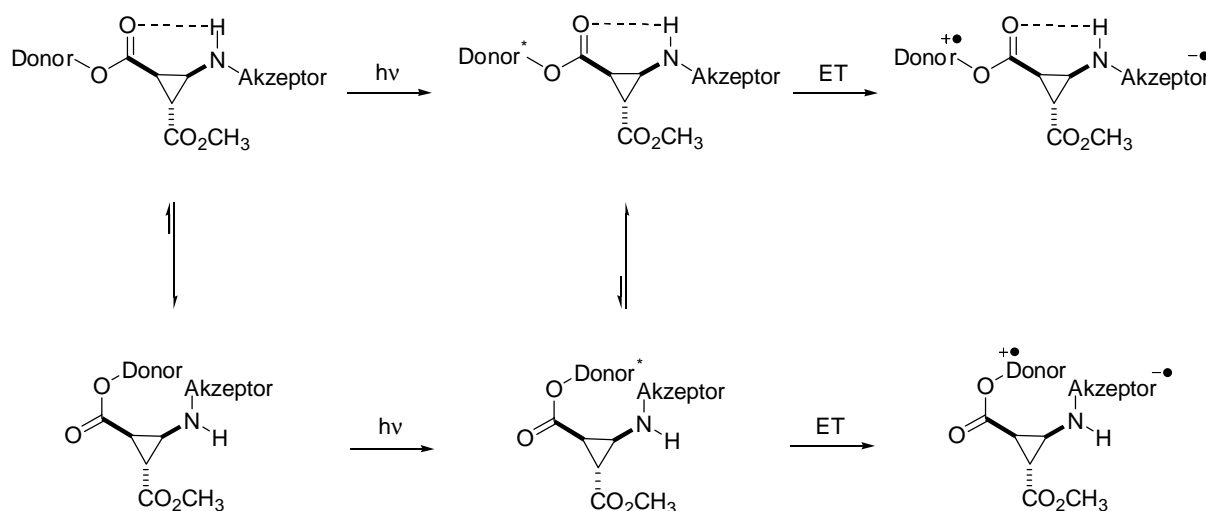


Abbildung 4.26 Postuliertes Reaktionsschema für die cis-Verbindungen.

Im Grundzustand ist, wie ausgeführt, der Anteil der H-gebundenen Spezies gering. Eine optische Anregung verstärkt möglicherweise die Fähigkeit, der dem Donor benachbarten Carbonylgruppe als H-Brückendonor zu fungieren. Die dadurch induzierte Konformationsänderung würde zu größeren Donor-Akzeptorabständen führen. Das Beispiel aus der Literatur zeigt, dass Konformationsänderungen dieser Art im Nanosekundenbereich ablaufen können. Aus der H-gebundenen Konformation wäre bei Verbindung **48** kein, und bei Verbindung **47** nur ein relativ langsamer Elektronentransfer zu beobachten. Eine andere Interpretation ist, dass dem Elektronentransfer im Gleichgewicht eine langsame Rücktransformation zur ungebundenen, im angeregten Zustand ungünstigen, Spezies vorgelagert ist. Die hierbei beteiligten Kernbewegungen wären deutlich langsamer als die Elektronenübertragung. Experimentell zugänglich wäre daher nur die Geschwindigkeitskonstante der Konformationsänderung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt. Bei dieser Sichtweise wird die schwierige Interpretierbarkeit der prozentualen Größe der relativen Beiträge, die bei der Messung der Fluoreszenzabklingkurven erhalten wurden, erneut deutlich.

Der Ursprung des unbekanntes Beitrages zur Fluoreszenzabklingkurve ist möglicherweise auf die Kinetik einer Konformationsänderung zurückzuführen. Eine Bestätigung dieser Vermutung ist durch Messung von Fluoreszenzabklingkurven bei verschiedenen Wellenlängen möglich, unter der Voraussetzung, dass sich die Fluoreszenzmaxima beider Konformerer deutlich unterscheiden. Dies ist hier aber vermutlich nicht der Fall, da sich die entscheidende Konformationsänderung in einem gewissen Abstand zur Anthraceneinheit abspielt.

Bei den trans-Verbindungen kommt nur die Carbonylgruppe des Methylesters als H-Brückendonator in Frage. Da der Abstand zum optisch angeregten Donor aber sehr groß ist, kommt hier der postulierte Verstärkungseffekt nicht zum Tragen. Das photophysikalische Verhalten der trans-Verbindungen **41** und **47** geht daher vermutlich auf statistisch verteilte Donor-Akzeptor-Abstände zurück, ohne dem signifikanten Einfluss von Wasserstoffbrücken. Der Anteil an H-gebundenen Konformeren ist, dieser Interpretation zufolge, im Grund-, als auch im angeregten Zustand, vernachlässigbar klein. Die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Amidproton und dem Carbonylsauerstoff der Methylestergruppe hätte ohnehin nur einen geringen Einfluss auf den Donor-Akzeptorabstand, da der Donor an der anderen Estergruppe fixiert ist.

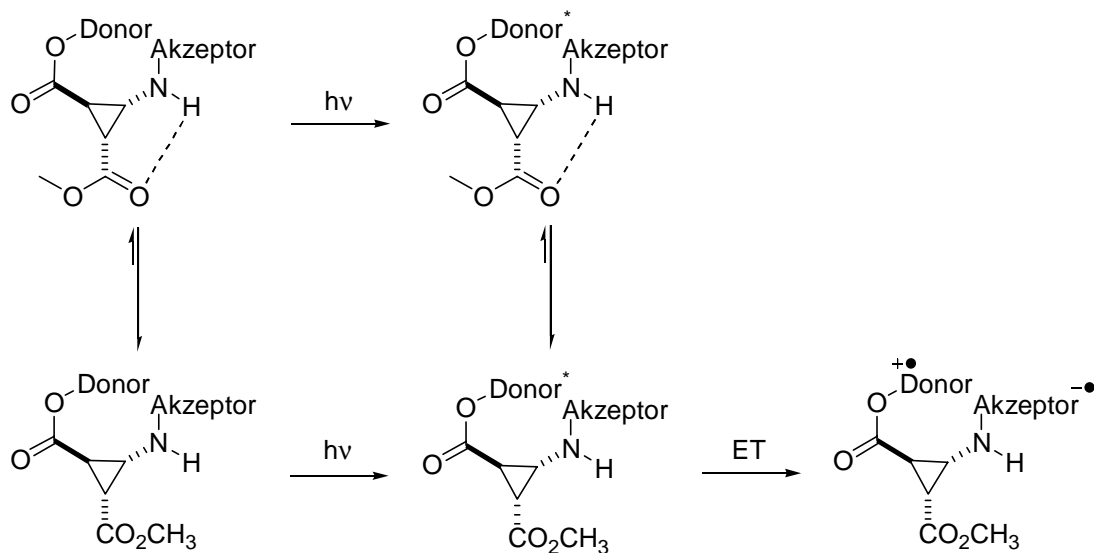


Abbildung 4.27 Reaktionsschema für die trans-Verbindungen

Das Auftreten von durch optische Anregung verstärkten Wasserstoffbrückenbindungen ist aus physikalischen Gründen nicht prinzipiell auszuschließen. Zwar wird durch die Anregung die Gesamtelektronendichte des Anthracensystems nicht verändert, wohl aber die Elektronenverteilung an den einzelnen Knoten. Auf diese Weise ist ein verstärkter induktiver Effekt auf den Carbonylsauerstoff denkbar, welcher die verbesserten H-Brücken-Donoreigenschaften hervorrufen würde. Um diese Überlegung zu vertiefen wurden PM3-Studien an ausgewählten Anthracenderivaten durchgeführt. Dazu wurden 9,10-dimethoxysubstituierte Anthracensysteme untersucht, die in einer Seitenkette eine Carboxylgruppe als potentiell H-Brückendonor tragen. Für diese Moleküle wurde die Ladungsverteilung und das elektrostatische Potential an der Carboxylgruppe im Grund- und im ersten angeregten Singulettzustand (Keyword: excited) berechnet. Durch einen Vergleich der erhaltenen Werte kann abgeschätzt werden, ob durch die optische Anregung die Ladungsdichte in der Seitenkette zunimmt. Bei den Substanzen, die zusätzlich ein Proton enthalten, welches mit der untersuchten Carboxylgruppe eine Wasserstoffbrückenbindung eingehen kann, wurde zudem die Molekülgeometrie, insbesondere der Abstand zwischen dem Proton und der Carbonylgruppe, im Grund- und im angeregten Zustand untersucht.

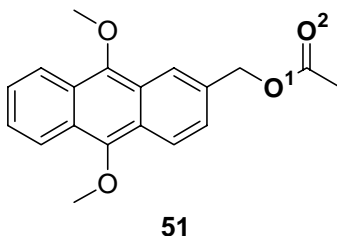


Abbildung 4.28 Anthracensystem mit einer Carboxylgruppe in der Seitenkette

Die Partialladungen an O^1 und O^2 , sowie die entsprechenden elektrostatische Potentiale, ergaben sich dabei folgendermaßen:

	Grundzustand	Angeregter Zustand	Veränderung [%]
Partialladung an O ¹	-0.27890	-0.27938	+0.17
Partialladung an O ²	-0.39610	-0.39660	+0.12
Elektrostatisches Potential an O ¹	-0.14549	-0.14893	+2.36
Elektrostatisches Potential an O ²	-0.34259	-0.34384	+0.36

Abbildung 4.29 Partialladungen und elektrostatische Potentiale in Verbindung 51

Für alle hier berechneten Werte findet man ein Zunahme im angeregten Zustand. Die prozentualen Veränderungen sind aber relativ gering.

Um die Auswirkungen einer optischen Anregung auf die Länge einer Wasserstoffbrückenbindung zu bestimmen wurde Molekül 52 berechnet:

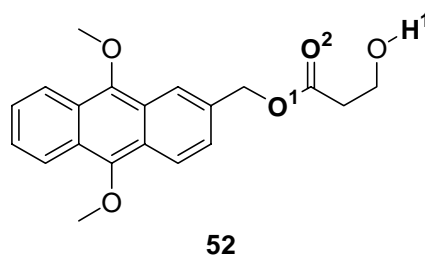


Abbildung 4.30 Anthracensystem mit einer potentiellen H-Brücke in der Seitenkette

	Grundzustand	Angeregter Zustand	Veränderung [%]
Partialladung an O ¹	-0.27154	-0.27200	+0.17
Partialladung an O ²	-0.41213	-0.41270	+0.14
Elektrostatisches Potential an O ¹	-0.13651	-0.13974	+2.37
Elektrostatisches Potential an O ²	-0.31761	-0.31796	+0.11
Abstand O ² -H ¹ [Angström]	2.512	2.237	-12.3

Abbildung 4.31 Partialladungen und elektrostatische Potentiale in Verbindung 52

Die Anregung von Molekül **52** zeigt bezüglich der Partiaalladungen und des elektrostatischen Potentials einen vergleichbaren Effekt in ähnlicher Größenordnung wie bei Molekül **51**. Der Abstand zwischen dem Carbonylsauerstoff O² und dem Wasserstoffatom H¹ wird trotz der relativ geringen Veränderungen mit –12.3 % aber sehr deutlich verkürzt. Dieses Ergebnis wurde allerdings nur bei einer erhöhten Rechengenauigkeit erhalten. Bei der voreingestellten Standardrechengenauigkeit ergab sich nur eine relativ kleine Verkürzung des O²-H¹-Abstandes.

Mit Substanz **53** wurde ein ähnliches System untersucht. Hier wird statt einer OH-Gruppe, wie in Verbindung **52**, ein Amid NH-Proton eingesetzt.

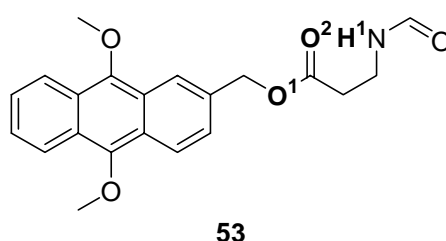


Abbildung 4.32 Anthracensystem mit O-HN-Wasserstoffbrücke in der Seitenkette

	Grundzustand	Angeregter Zustand	Veränderung [%]
Partiaalladung an O¹	-0.26815	-0.27630	+3.04
Partiaalladung an O²	-0.41431	-0.40916	-1.25
Elektrostatisches Potential an O¹	-0.13584	-0.12034	+12.88
Elektrostatisches Potential an O²	-0.33395	-0.32728	-2.03
Abstand O²-H¹ [Angström]	2.594	2.446	-6.05

Abbildung 4.33 Partiaalladungen und elektrostatische Potentiale in Verbindung **53**

Man findet ebenfalls eine deutliche Abnahme des O²-H¹-Abstandes. Die Teilladung an O¹ und das negative elektrostatische Potential nehmen ebenfalls deutlich zu. Für O² nehmen diese Werte durch die Anregung allerdings ab. Dies kann aber daran liegen, dass durch die Verkürzung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen O² und H¹ die positive Partiaalladung an H¹ verstärkt auf das elektrische Feld um O² einwirkt.

Mit Molekül **54** wird eine Substanz untersucht, die in enger Analogie zu den cis-substituierten β -Aminocyclopropan-carbonsäuren **47** und **48** steht.

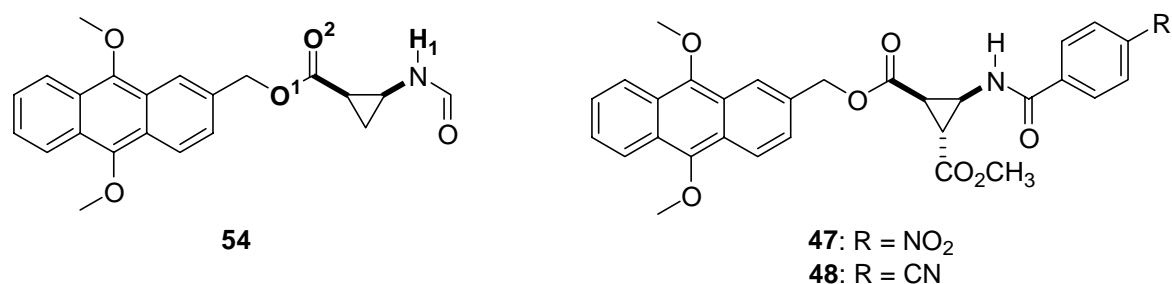


Abbildung 4.34 Wasserstoffbrücken an cis-substituierten Cyclopropanderivaten

Auch hier wird die negative Partialladung und das negative elektrostatische Potential an den Sauerstoffatomen O¹ und O² durch die optische Anregung verstärkt. Mit ca. einem Prozent beobachtet man eine merkbare Reduktion des O²-H¹-Abstandes.

	Grundzustand	Angeregter Zustand	Veränderung [%]
Partialladung an O ¹	-0.26442	-0.26453	+0.04
Partialladung an O ²	-0.41763	-0.41860	+0.23
Elektrostatisches Potential an O ¹	-0.18783	-0.19306	+2.78
Elektrostatisches Potential an O ²	-0.35105	-0.35447	+0.98
Abstand O ² -H ¹ [Angström]	2.582	2.559	-1

Abbildung 4.35 Partialladungen und elektrostatische Potentiale in Verbindung **54**

In fast allen untersuchten Systemen nimmt die negative Partialladung an den Sauerstoffatomen der Anthracenseitenkette im angeregten Zustand zu. Es wurde zudem fast ausnahmslos eine Zunahme der negativen elektrostatischen Potentiale an diesen Zentren berechnet. Dies macht sich in allen Systemen, die Wasserstoffbrückenbindungen bilden können, in einer Abnahme des Abstandes zwischen O² und H¹ bemerkbar. Da durch die Anregung die Gesamtladungsdichte des Systems nicht verändert wird, muss dieser Effekt auf eine Änderung der Ladungsverteilung an den einzelnen Knoten im angeregten Anthracenkern zurückgehen.

Um zu prüfen, ob es sich bei den berechneten Veränderungen um Softwareartefakte oder um einen generellen Effekt handelt, wurde Molekül **55** untersucht. Substanz **55** ist bis auf die fehlende Akzeptorgruppierung identisch mit den trans-substituierten β -Aminocyclopropan-carbonsäuren **41** und **42**. Hier wurden die Auswirkungen einer optischen Anregung auf die Teilladungen und die elektrostatischen Potentiale einer Methylestergruppierung in einiger Entfernung zum Anthracenkern studiert. In cis-Position zu dieser Methylestereinheit trägt **55** ein Amid, dessen NH-Proton H^1 Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen O^1 bzw. O^2 des Methylesters bilden kann.

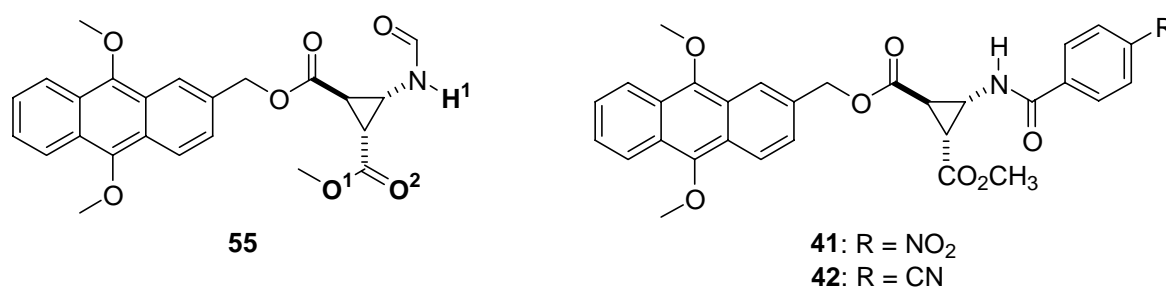


Abbildung 4.36 Potentielle H-Brücken in Verbindung **55**

	Grundzustand	Angeregter Zustand	Veränderung [%]
Partialladung an O^1	-0.23629	-0.23629	± 0
Partialladung an O^2	-0.36613	-0.36621	+0.02
Elektrostatisches Potential an O^1	-0.19294	-0.19928	+3.28
Elektrostatisches Potential an O^2	-0.30056	-0.30811	+2.51
Abstand O^2 - H^1 [Å]	2.633	2.626	-0.26

Abbildung 4.37 Partialladungen und elektrostatische Potentiale in Verbindung **55**

Die Partialladungen an O^1 und O^2 bleiben dabei durch die optische Anregung praktisch unverändert. Das elektrostatische Potential um diese Zentren nimmt allerdings merklich zu. Der Abstand zwischen O^2 und H^1 nimmt dadurch ab. Allerdings ist die relative Veränderung mit -0.26% deutlich kleiner als in der cis-substituierten Verbindung **54**.

Die erhaltenen Daten erhärten die Vermutung, nach der die Anregung des Anthracenkerns, an einer Carbonylgruppe in der Seitenkette, zu einer Verstärkung der Donoreigenschaften für Wasserstoffbrückenbindungen führt.

Die Struktur, der als Verknüpfungsstelle dienenden β -Aminocyclopropan-carbonsäure, wird durch die Elektronenübertragung nicht beeinflusst. Es finden keine cis/trans-Schaltprozesse oder Zersetzungsreaktionen statt. Dies wird durch die Einheitlichkeit und Reproduzierbarkeit der zeitaufgelösten spektroskopischen Experimente deutlich. Makroskopische Bestrahlungen und anschließende NMR-Untersuchungen der Substrate bestätigen diese Beobachtungen. Eine mehrstündige Bestrahlung der Substanzen in einem NMR-Röhrchen, mithilfe einer für synthetische Zwecke üblichen Bestrahlungs-lampe, ergab bei der anschließenden Charakterisierung keine Veränderungen im NMR-Spektrum.

Durch die Synthese und Untersuchung neuer β -Aminocyclopropandicarbonsäurederivate könnten die hier diskutierten Sachverhalte weiter erhellt werden. So könnte zur Anknüpfung des Donors, statt einer Esterbindung, eine Amidbindung eingesetzt werden. In Verbindung mit der benachbarten Methylengruppe würde man dadurch ein Dreispinsystem erhalten. Die Konformationsaufklärung durch NMR-Spektroskopie würde dadurch erheblich erleichtert. Durch die eingeschränkte Rotation um eine Amidbindung wurde die Zahl der möglichen Konformere reduziert und dadurch die Interpretierbarkeit der vorliegenden Konformerenverteilung erhöht werden. Ferner würde dadurch die Fähigkeit des benachbarten Carbonylsauerstoffs als H-Brückendonor zu agieren weiter erhöht.

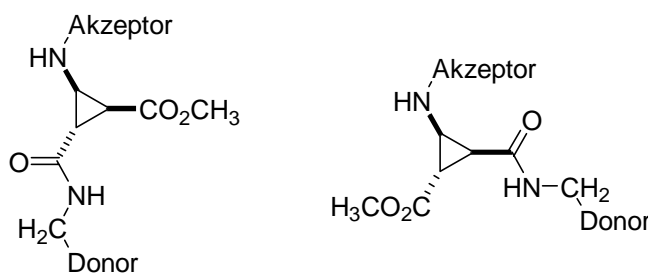


Abbildung 4.38 Anknüpfung des Donor über eine Amidbindung

Schließlich sollte die Anbringung einer Benzylamidgruppe statt eines Akzeptors die Untersuchung von Konformationsänderungen im angeregten Zustand ermöglichen, da hier kein exothermer Elektronentransfer möglich ist. Die Lebensdauer der Konformationen im angeregten Zustand würde dadurch erhöht werden. Möglicherweise können so einige

Geschwindigkeitskonstanten von beteiligten Konformationsänderungen ermittelt werden, die bei einer Substanz mit exothermen Elektronentransfer sonst irrtümlich der Elektronenübertragung zugeordnet werden würden. Zum Vergleich dazu könnten durch den Einsatz einer 2,4-Dinitrobenzylamidgruppierung Substanzen erhalten werden, die eine relativ hohe Elektronentransferrate besitzen.

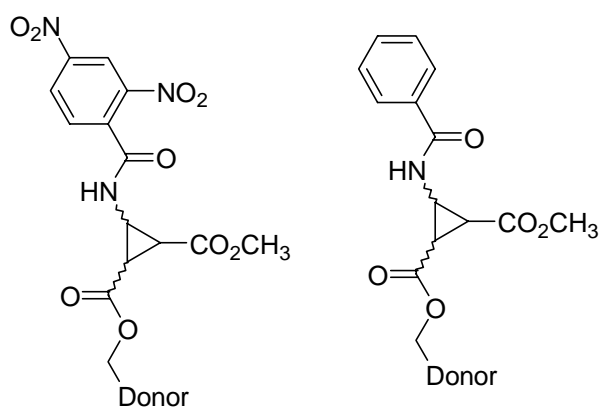


Abbildung 4.39 Benzylamidgruppen zur Erhöhung, bzw. vollständigen Unterdrückung des Elektronentransfers

Die hier diskutierten Synthesevorschläge sollten leicht durch Modifikation der in Kapitel 2 vorgestellten Synthesesequenzen zugänglich sein.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

¹H-NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten gemessen: Bruker AC 250 (250 MHz) oder Bruker ARX 400 (400 MHz). Die Angabe der chemischen Verschiebungen δ erfolgte in ppm, Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm) dient als interner Standard. Die Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet, die Kopplungskonstanten J wurden als Betrag, die Integrale als relative Anzahl von Wasserstoffatomen angegeben. Zur Kennzeichnung der Multiplizität der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, pt = pseudo-Triplett, bs = breites Singulett, dd = Dublett von Dublett, m = Multiplett usw. Folgende Abkürzung für die Zuordnung der Signale wurde benutzt: arom.-CH = aromatisch, cyclopr.-CH: cyclopropyl.

¹³C-NMR-Spektren: Bruker AC 250 (62.9 MHz) und Bruker ARX 400 (101 MHz). Deuteriochloroform (CDCl₃, $\delta = 77.00$ ppm) diente als interner Standard. Die Multiplizität der Signale wurde durch die Dept-Aufnahmetechniken 135 und 90 (DEPT = Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer) bestimmt und wie folgt angegeben: + = primäre und tertiäre (positive DEPT 135-Signalintensität), - = sekundäre (negative DEPT 135-Signalintensität), C_{quat.} = quartäre (DEPT 135-Signalintensität null). Folgende Abkürzung für die Zuordnung der Signale wurde benutzt: arom.-C = aromatisch, cyclopr.-C: cyclopropyl.

Infrarot-Spektren wurden mit folgendem Gerät gemessen: Bio-rad Excalibur Series FT-IR. Die flüssigen Proben wurden als 10⁻³ molare Lösungen in einer NaCl-Kuvette gemessen. Kristalline Substanzen wurden als KBr-Pressling vermessen.

Massenspektren wurden mit den Geräten Finnigan Mat 95 und Varian Mat 311 A angefertigt. Die in Klammern gesetzten Prozentzahlen geben die relativen Intensitäten der Peaks bezogen auf den Basispeak (I = 100 %) an.

Elementaranalysen wurden von der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg durchgeführt (Heraeus, Mikro-Rapid CHN).

Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi SMP 20 im Silikonölbad bestimmt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit dem Elektrochemiesystem EG&G Instruments Model 1025 und dem Potentiostat/Galvanostat EG&G Instruments Model 283 durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einer ungeteilten Zelle mit polierter Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode, mit einem großflächigem, erst vernickeltem, dann vergoldetem V2A-Stahlblech als Gegenelektrode und mit Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode (interne Eichung mit Ferrocen). Als Lösungsmittel wurde Acetonitril und als Leitsalz Tertabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) eingesetzt. Die Reinigung dieser Reagenzien erfolgte nach Lit⁶⁷.

Chromatographische Trennungen wurden an Glassäulen unterschiedlicher Länge und Dicke mit G2- bzw. G3-Fritten durchgeführt. Als stationäre Phase diente Kieselgel Geduran 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm) und Flash-Kieselgel 60 (Korngröße 0.040-0.063 mm) der Firma MERCK.

Dünnschichtchromatographie (DC): Für analytische Zwecke wurden DC-Alufolien der Firma MERCK, beschichtet mit Kieselgel 60 F254 verwendet. Visualisierung wurde mit UV-Licht 254 nm und Molybdophosphorsäure-Tauchreagenz erreicht.

Lösungsmittel für präparative Zwecke wurden nach den allgemein üblichen Verfahren⁶⁸ gereinigt und getrocknet. Der für die Chromatographie verwendete Petrolether hatte einen Siedebereich von 40-60 °C.

Reagentien zur Synthese: Kommerziell erhaltene Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Literaturbekannte Verbindungen wurden nach publizierten Vorschriften dargestellt.

⁶⁷ a) J Salbeck, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1988**,

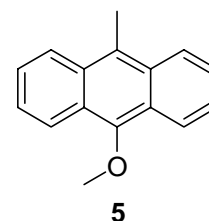
b) J. Salbeck, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 340, 169-175.

⁶⁸ a) S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Einführung in die apparativen Methoden in der Organischen Chemie*, 2. Ausgabe **1994**,

b) *Organikum*, Autorenkollektiv, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**.

Inertgas: Für die Versuche unter Schutzgas-Atmosphäre diene vorgetrockneter Stickstoff als Inertgas. Die Reaktionen wurden in unter Vakuum geflammten oder ofengetrockneten Glasgeräten durchgeführt.

5.2 Darstellung von alkylverbrückten Referenzverbindungen

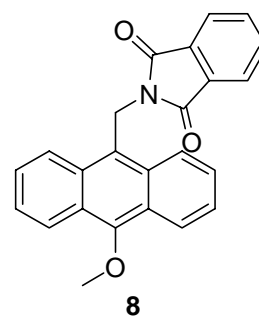


9-Methoxy-10-methylantracen **5**:⁶⁹

Es wurden 12 g (61.8 mmol) Anthron **6** und 18 g (320.9 mmol) KOH in 60 ml Wasser gelöst. Anschließend wurden 40 g (281.8 mmol, 17.6 ml) CH₃I zugegeben und für 3.5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Man ließ zwei Tage lang auskristallisieren. Nach dem Absaugen wurde der erhaltene Feststoff in H₂O mit etwas NaOH und NaHSO₃ aufgekocht. Es wurde erneut abgesaugt und in viel CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Lösung wurde über SiO₂ filtriert und einrotiert. Das Rohprodukt wurde aus 12 ml PE 100-140 umkristallisiert. Man erhielt 8.80 g (39.6 mmol, 64 %) beiger Kristalle.

R_f = 0.45 (CH₂Cl₂/Petrolether 1:1). - **Schmp.** = 147 °C - **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.37-8.29 (m, 4H, arom.-CH), 7.56-7.47 (m, 4H, arom.-CH), 4.13 (s, 3H, O-CH₃), 3.05 (s, 3H, CH₃).

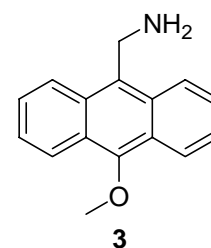
⁶⁹ Darstellung nach Lit. [32]



2-(10-Methoxyanthracen-9-ylmethyl)-isoindol-1,3-dion **8**:

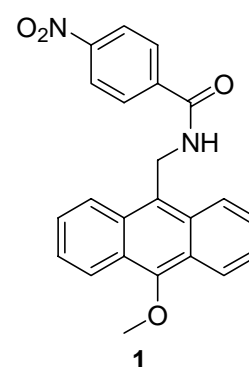
Unter Luft- und Wasserausschluß wurden 500 mg (2.25 mmol) 9-Methoxy-10-methyl-anthracen (**5**) in 10 ml abs. CCl_4 gelöst. Anschließend wurden 400 mg (2.25 mmol) NBS und eine katalytische Menge AIBN zugegeben und zum Rückfluss erhitzt. Nach 1.5 Stunden war die Reaktion beendet. Über eine Umkehrfritte wurde vom entstandenen Succinimid abfiltriert und mit wenig CCl_4 nachgespült. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur abgezogen. Man erhielt einen intensiv gelben Rückstand. Dieser wurde in 20 ml abs. DMF aufgenommen und mit 460 mg (2.48 mmol) Kaliumphthalimid versetzt. Anschließend wurde vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Man verdünnte mit 20 ml CHCl_3 und schüttelte mit 50 ml H_2O aus. Die wässrige Phase wurde dreimal mit CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit 0.2 N NaOH-Lösung und einmal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Absaugen wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde an SiO_2 (CH_2Cl_2 /Toluol 1:2) chromatographiert. Man erhielt 125 mg (0.34 mmol, 15 %) gelber Kristalle.

$R_f = 0.23$ (CH_2Cl_2 /Toluol 1:2). - **Schmp.** = 168 °C - **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.70$ - 8.66 (m, 2H, arom.-CH), 8.05 - 8.01 (m, 2H, arom.-CH), 7.77 - 7.57 (m, 8H, arom.-CH), 5.82 (s, 2H, CH_2), 4.13 (s, 3H, CH_3).

**C-(10-Methoxy-anthracen-9-yl)-methylamin 3:**

Es werden 250 mg (0.68 mmol) 2-(10-Methoxy-anthracen-9-ylmethyl)-isoindol-1,3-dion (**8**) in 20 ml Ethanol suspendiert. Anschließend wurden 102 mg (2.04 mmol) Hydrazin-Hydrat in einem Milliliter Ethanol zugegeben. Unter heftigem Rühren wurde nun über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in etwas Diethylether aufgenommen. Die Lösung wurde mit 40 %iger KOH-Lösung ausgeschüttelt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 150 mg (0.63 mmol, 93 %) eines gelben Feststoffs.

$R_f = 0.03$ (CH_2Cl_2 /Toluol 1:2). – **Schmp.** = 221 °C - 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.39$ -8.30 (m, 4H, arom.-CH), 7.58-7.48 (m, 4H, arom.-CH), 4.72 (s, 2H, CH_2), 4.13 (s, 3H, CH_3).

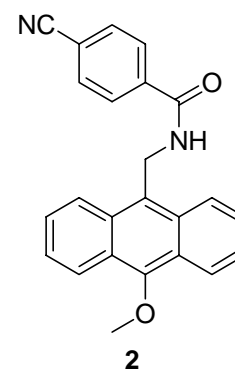
**N-(10-Methoxy-anthracen-9-ylmethyl)-4-nitrobenzamid 1:**

Es wurden 100 mg (0.42 mmol) C-(10-Methoxy-anthracen-9-yl)-methylamin (**3**) in 5 ml frisch absolutiertem $CHCl_3$ gelöst. Anschließend wurden 0.2 ml abs. Pyridin und 87 mg (0.38 mmol) *p*-Nitrobenzoylchlorid (**10**) in 5 ml $CHCl_3$ abs. zugegeben. Es wurde 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der Ansatz anschließend für 24 Stunden in den Kühlschrank gestellt. Es bildeten sich gelbe Kristalle. Diese wurden abgesaugt und an SiO_2 ($CHCl_3$) chro-

matographiert. Das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt 95 mg (0.25 mmol, 91 %) gelber Nadeln.

$R_f = 0.29$ (CH_2Cl_2). - **Schmp.** = 254 °C - **IR** (KBr): $\nu = 3235, 3060, 2935, 1635, 1600, 1540, 1525, 1474, 1380, 1285, 1095, 775 \text{ cm}^{-1}$. - **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.42\text{-}8.32$ (m, 4H, arom. CH), 8.22 (m, 2H, arom. -CH), 7.88 (m, 2H, arom. CH), 7.65-7.52 (m, 4H, arom. CH), 6.30 (bs, 1H, NH), 5.63 (d, 2H, $J = 4.75 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 4.16 (s, 3H, CH_3). - **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.2$ ($\text{C}_{\text{quart.}}$, CO), 153.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom. -C), 149.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom. -C), 139.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom. -C), 131.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom. -C), 128.2 (+, 2C, arom. -CH), 127.2 (+, 2C, arom. -CH), 125.2 (+, 2C, arom. -CH), 124.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom. -C), 123.8 (+, 2C, arom. -CH), 123.7 (+, 2C, arom. -CH), 123.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, 2C, arom. -C), 123.2 (+, 2C, arom. -CH), 77.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom. -C), 63.4 (+, CH_3), 36.9 (-, CH_2). - **MS** (EI): m/z (%) = 386.3 (100) [M^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (386.40)	Ber.	C 71.49	H 4.70	N 7.25
	Gef.	C 71.50	H 4.87	N 7.22



4-Cyano-N-(10-methoxyanthracen-9-yl-methyl)-benzamid **2**:

Die Reaktion wird analog zu Verbindung **1** durchgeführt. Man setzte 100 mg (0.42 mmol) *C*-(10-Methoxy-anthracen-9-yl)-methylamin (**3**), und 63 mg (0.38 mmol) *p*-Cyanobenzoylchlorid (**11**) ein. Es resultierten 82 mg (0.22 mmol, 53 %) gelber Nadeln.

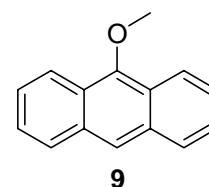
$R_f = 0.21$ (CH_2Cl_2). - **Schmp.** = 237 °C - **IR** (KBr): $\nu = 3245, 3070, 2935, 2230, 1630, 1540, 1495, 1380, 1285, 1095, 855, 780, 685 \text{ cm}^{-1}$. - **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.42\text{-}8.38$ (m, 4H, arom. CH), 7.81-7.87 (m, 2H, arom. -CH), 7.67-7.51 (m, 6H, arom. -CH), 6.28 (bs, 1H, NH), 5.61 (d, $J = 4.56 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 4.16 (s, 3H, CH_3). - **$^{13}\text{C-NMR}$** (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.5$ ($\text{C}_{\text{quart.}}$, CO), 153.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom. -C), 138.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom. -C), 132.4 (+, 2C, arom. -CH), 131.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, 2C, arom. -C), 127.7 (+, 2C, arom. -CH), 127.2 (+, 2C,

aromat.-CH), 125.2 (+, 2C, arom.-CH), 124.4 (C_{quart.}, 2C, arom.-C), 123.9 (+, 2C, arom.-CH), 123.5 (C_{quart.}, arom.-C), 123.2 (+, 2C, arom.-CH), 117.9 (C_{quart.}, CN), 115.1 (C_{quart.}, arom.-C), 63.4 (+, CH₃), 36.9 (-, CH₂).- **MS** (EI): m/z (%) = 366.3 (91) [M⁺].

C₂₄H₁₈N₂O₂ (366.41) Ber. C 78.67 H 4.95 N 7.65
Gef. C 78.38 H 4.95 N 7.50

5.3 Synthesversuche zur doppelbindungsubstituierten Referenzverbindungen

5.3.1 Aufbau der Doppelbindung über die Wittig-Reaktion

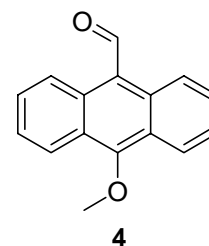


9-Methoxy-anthracen (**9**):⁷⁰

Es wurden 3.0 g (75 mmol) NaOH in 10 ml H₂O und 9.0 g (48.3 mmol) Methyl-4-toluolsulfonat in 5 ml warmen Ethanol gelöst. Anschließend wurden 5.0 g (25.7 mmol) Anthron **6** in 35 ml Ethanol suspendiert und zum Rückfluß erhitzt. Dazu wurden jeweils kleine Portionen der NaOH-Lösung und der Methyl-4-toluolsulfonat-Lösung im Abstand von etwa 15 Minuten zugespritzt. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 40 Minuten refluxiert. Die Lösung wurde langsam abgekühlt und anschließend auf 300 ml Wasser gegossen. Nach kurzem Kühlem im Eisbad wurde abgesaugt. Die erhaltene rötlich-braune Masse wurde zweimal mit einer Lösung von etwas NaOH und NaHSO₃ digestiert. Nach dem Absaugen wurde in ca. 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Die Lösung wurde einrotiert und der Rückstand aus ca. 60 ml Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 2.52 g (12.10 mmol, 47 %) beiger Kristalle.

R_f = 0.85 (Toluol). - **Schmp.** = 98 °C. - **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.28 (m, 3H, arom.-CH), 8.02 (m, 2H, arom.-CH), 7.48 (m, 4H, arom.-CH), 4.17 (s, 3H, CH₃).

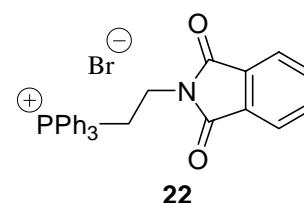
⁷⁰ Darstellung nach Lit. [37]



10-Methoxy-anthracen-9-carbaldehyd (**4**):⁷¹

Es wurden 1.8 g (8.64 mmol) 9-Methoxyanthracen (**9**) unter H₂O-Ausschluß in einen 50 ml Schlenkkolben gegeben. Diese Menge wurde in 2 ml (26 mmol) abs. DMF gelöst und anschließend 1.9 ml (20.7 mmol) frisch destilliertes POCl₃ hinzugegeben. Die Mischung wurde für 1.5 Stunden in einem Ölbad, dass bereits auf 100 °C vorgeheizt war, erhitzt. Es bildete sich dabei eine zähe rot-braune Masse. Nach kurzem Abkühlen wurde mit 13 g Natriumacetat und 30 ml H₂O hydrolysiert. Der Niederschlag wurde daraufhin im Eisbad gekühlt, abgesaugt und kurz getrocknet. Die erhaltene Substanz wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, über MgSO₄ getrocknet, und über Al₂O₃ abgesaugt. Nach dem Einrotieren erhielt man einen leuchtend-gelben Feststoff, der anschließend aus ca. 80 ml Ethanol umkristallisiert wurde. Man isolierte 1.67 g (7.07 mmol, 82 %) gelbe Nadeln.

R_f = 0.62 (Toluol). - **Schmp.** = 154 °C. - **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 11.46 (s, 1H, COH), 9.04 (m, 2H, arom.-CH), 8.40 (m, 2H, arom.-CH), 7.69 (m, 4H, arom.-CH), 4.20 (s, 3H, CH₃).



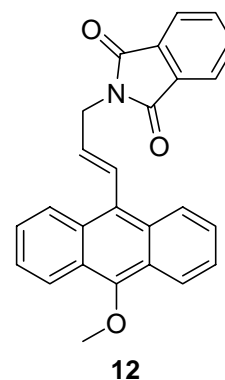
[2-(1,3-Dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-ethyl]-triphenylphosphoniumbromid (**22**):

Es wurden 2 g (7.63 mmol) PPh₃ und 1.94 g (7.63 mmol) 2-(2-Bromo-ethyl)-isoindol-1,3-dion (**21**) mit 20 ml Mesitylen vereinigt und zum Rückfluss erhitzt. Dabei bildete sich eine klare Lösung. Nach 22 h Refluxieren erhielt man einen farblosen Niederschlag. Man ließ die Lösung abkühlen und saugte anschließend ab. Der Niederschlag wurde erst mit Toluol, dann

⁷¹ Darstellung nach Lit. [38]

mit Pentan gewaschen. Nach Umkristallisation aus 2-Propanol erhielt man 2.14 g (4.14 mmol, 56 %) farblose Kristalle.

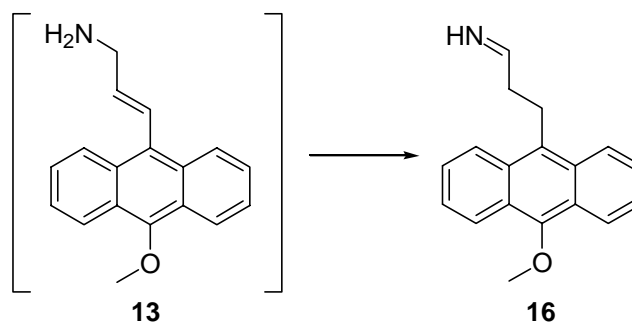
Schmp. = 242 °C.



2-[3-(10-Methoxyanthracen-9-yl)-allyl]-isoindol-1,3-dion (12):

In einer trockenen Reaktionsapparatur wurden unter N₂-Atmosphäre 300 mg (1.27 mmol) 10-Methoxy-anthracen-9-carbaldehyd (**4**), 756 mg (1.27 mmol) [2-(1,3-Dioxo-1,3-dihydroisoindol-2-yl)-ethyl]-triphenylphosphoniumbromid (**22**) und 166 mg (3.81 mmol) KO^tBu in 30 ml abs. THF vereinigt und zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde nach 4 d abgebrochen. Vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid wurde abfiltriert und mit etwas Ether nachgewaschen. Die Lösung wurde einrotiert, in CHCl₃ aufgenommen und mit H₂O gewaschen. Es wurde über MgSO₄ getrocknet und über Al₂O₃ filtriert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/Petrolether 1:1) gereinigt. Man erhielt 355 mg (0.91 mmol, 71 %) eines gelben Öls (Z/E = 1:5).

R_f = 0.32 (CH₂Cl₂/Petrolether 1:1). - **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): Z: δ = 8.31-7.39 (m, 12H, arom.-CH), 7.19 (dt, J = 1.93, 11.20 Hz, 1H, vinyl-CH), 6.31 (dt, J = 5.90, 11.17, 1H, vinyl-CH), 4.07 (dd, J = 1.91, 5.87, 2H, CH₂), 4.15 (s, 3H, CH₃). E: δ 8.31-7.39 (m, 12H, arom.-CH), 7.33 (dt, J = 1.56, 16.03 Hz, 1H, vinyl-CH), 6.03 (dt, J = 5.91, 16.01, 1H, vinyl-CH), 4.73 (dd, J = 1.57, 5.91, 2H, CH₂), 4.12 (s, 3H, CH₃).

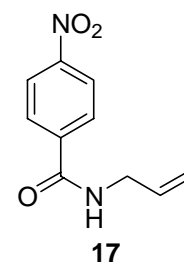


3-(10-Methoxyanthracen-9-yl)-allylamin (**13**):

Es wurden 130 mg (0.33 mmol) 2-[3-(10-Methoxy-anthracen-9-yl)-allyl]-isoindol-1,3-dion (**12**) und 50 mg (1.00 mmol) Hydrazinhydrat in 10 ml Ethanol suspendiert und zum Rückfluss erhitzt. Nach ca. 40 Minuten bildete sich eine klare Lösung. Die Reaktion wurde nach 2.5 h abgebrochen. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, gründlich mit Ethanol nachgewaschen und einrotiert. Der Rückstand wurde in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit wässriger NaOH-Lösung (30 %) ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit etwas Ethylacetat gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 getrocknet. Man erhielt 60 mg (0.22 mmol, 70 %) einer Substanz die nicht als das gewünschte Produkt, sondern als das Imin **16** identifiziert wurde.

$R_f = 0.50$ (CH_2Cl_2) - 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.39$ - 8.30 (m, 4H, arom.-CH), 7.58 - 7.48 (m, 4H, arom.-CH), 7.19 (dt, $J = 1.89, 11.22$ Hz, 1H, vinyl-H), 6.31 (bd, 1H, NH), 4.33 (dt, $J = 9.52, 11.22$ Hz, 2H, CH_2), 4.07 (t, $J = 9.52$ Hz, 2H, CH_2), 3.19 (s, 3H, CH_3).

5.3.2 Aufbau der Doppelbindung über die Heck-Reaktion

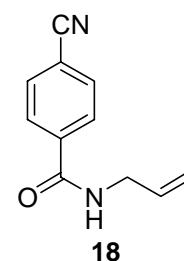


N-Allyl-4-nitrobenzamid (**17**):

In einer trockenen Reaktionsapparatur wurden unter N_2 -Atmosphäre 3.25 g (17.5 mmol) *p*-Nitrobenzoesäurechlorid (**10**) in 50 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Anschließend wurden 1.31 ml (1.00 g, 17.5 mmol) Allylamin (**20**) und 1.55 ml Pyridin (1.52 g, 19.25 mmol) zugegeben. Es

bildete sich eine klare Lösung welche für 2 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Die Mischung wurde anschließend mit 50 ml 1N KHSO₄ gewaschen und die wässrige Phase mit 50 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Dann wurde über Al₂O₃ filtriert und einrotiert. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 3.02 g (14.65 mmol, 84 %) farbloser Kristalle.

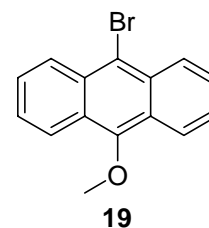
R_f = 0.55 (Ethylacetat). - **Schmp.** = 117 °C. - **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.30 (m, 2H, arom.-CH), 7.94 (m, 2H, arom.-CH), 6.34 (bs, 1H, NH), 5.93 (m, 1H, vinyl-CH), 5.25 (m, 2H, vinyl-CH₂), 4.12 (m, 2H, CH₂).



***N*-Allyl-4-cyanobenzamid (18):**

Diese Substanz wurde analog zu Verbindung **17** hergestellt. Man setzte dazu 1.45 g (8.76 mmol) *p*-Cyanobenzoesäurechlorid (**11**) mit 0.66 ml (500 mg, 8.76 mmol) Allylamin (**20**) und 0.77 ml (762 mg, 9.64 mmol) Pyridin in 20 ml CH₂Cl₂ abs. um. Man erhielt 1.28 g (6.88 mmol, 79 %) farbloser Kristalle.

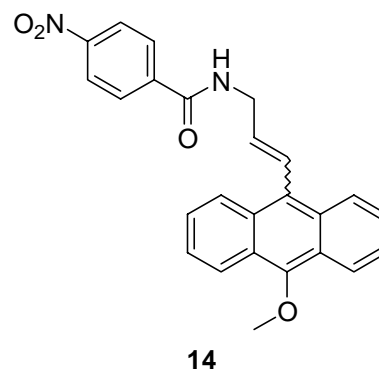
R_f = 0.15 (CH₂Cl₂). - **Schmp.** = 96 °C. - **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (m, 2H, arom.-CH), 7.89 (m, 2H, arom.-CH), 6.40 (bs, 1H, NH), 5.94 (m, 1H, vinyl-CH), 5.29 (m, 2H, vinyl-CH₂), 4.12 (m, 2H, CH₂).



9-Bromo-10-methoxyanthracen (**19**):⁷²

Unter O₂-Ausschluß wurden 1.0 g (4.80 mmol) 9-Methoxyanthracen (**9**) in 10 ml CS₂ gelöst und auf -10 °C gekühlt. Daraufhin wurden 0.25 ml (767 mg, 4.80 mmol) Br₂ in 10 ml CS₂ gelöst. Die Bromlösung wurde langsam zur 9-Methoxyanthracen-Lösung (**9**) getropft. Man wartete dabei nach jedem Tropfen die vollständige Entfärbung ab. Die Reaktion ist beendet wenn keine Entfärbung mehr stattfindet. Das Lösungsmittel wurde anschließend an der Ölpumpe abgezogen. Der Rückstand wurde in wenig Toluol aufgenommen und an Al₂O₃-neutral chromatographiert. Es resultierten 954 mg (3.32 mmol, 69 %) beiger Kristalle.

R_f = 0.75 (Tolol). - **Schmp.** = 142 °C. - **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.54 (m, 2H, arom.-CH), 8.34 (m, 2H, arom.-CH), 7.56 (m, 4H, arom.-CH), 4.14 (s, 3H, CH₃).

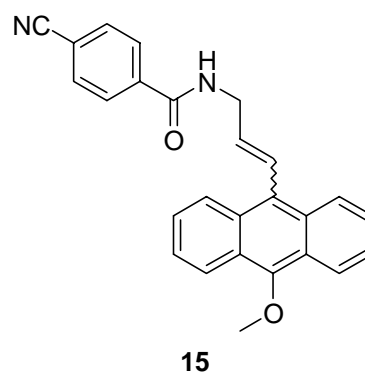


N-[3-(10-Methoxyanthracen-9-yl)-allyl]-4-nitro-benzamid (**14**):

In einem trockenen 25 ml Schlenkkolben wurden unter N₂-Atmosphäre 143.6 mg (0.50 mmol) 9-Bromo-10-methoxy-anthracen (**19**), 128.0 mg (0.63 mmol) N-Allyl-4-nitro-benzamid (**17**), 3.4 mg (0.15 mmol) Pd(OAc)₂, 126.0 mg (1.5 mmol) NaHCO₃, 223.1 mg (0.5 mmol) Aliquat und 7.9 mg (0.03 mmol) Triphenylphosphin mit 5 ml absolutem DMF vereinigt. Diese Mischung wurde für 48 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 10 ml Wasser verdünnt. Es wurde dreimal mit 5 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet.

Anschließend wurde über Al_2O_3 filtriert und einrotiert. Der Rückstand wurde an SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$ 3:1) chromatographiert. Man erhielt 93 mg (0.23 mmol, 45 %) eines dunkelroten Öls. Es besteht aus Z/E-Isomeren im Verhältnis 2:1, die sich nicht trennen lassen.

$R_f = 0.40$ (CH_2Cl_2) - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): trans: $\delta = 8.37\text{-}8.16$ (m, 6H, arom.-CH), 7.81 (m, 2H, arom.-CH), 7.59 (t, $J = 10.28$ Hz, 1H, NH), 7.58-7.39 (m, 4H, arom.-CH), 7.01 (dt, $J = 14.28, 6.44$ Hz, 1H, vinyl-CH), 5.67 (d, $J = 14.28$ Hz, 1H, vinyl-CH), 4.35 (dd, $J = 10.28, 6.44$ Hz, 2H, CH_2), 4.13 (s, 3H, CH_3); cis: $\delta = 8.37\text{-}8.16$ (m, 6H, arom.-CH), 7.93 (m, 2H, arom.-CH), 7.78 (t, $J = 10.17$ Hz, 1H, NH), 7.58-7.39 (m, 4H, arom.-CH), 6.56 (dt, $J = 11.37, 5.78$ Hz, 1H, vinyl-CH), 6.12 (d, $J = 11.37$ Hz, 1H, vinyl-CH), 4.51 (dd, $J = 10.17, 5.78$ Hz, 2H, CH_2), 4.13 (s, 3H, CH_3).



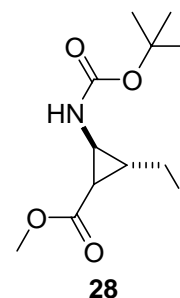
4-Cyano-N-[3-(10-methoxyanthracen-9-yl)-allyl]-benzamid (**15**):

Diese Reaktion wurde analog zu Verbindung **14** bei gleicher Ansatzgröße durchgeführt. Man setzte dazu 143.6 mg (0.5 mmol) N-Allyl-4-cyano-benzamid (**18**) ein. Man erhielt 162 mg (0.41 mmol, 82 %) an Verbindung **15** als gelbes Öl. Die E/Z-Isomeren (2:1) konnten ebenfalls nicht getrennt werden.

$R_f = 0.42$ (CH_2Cl_2) - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): trans: $\delta = 8.38\text{-}8.21$ (m, 6H, arom.-CH), 7.88 (m, 2H, arom.-CH), 7.69-7.46 (m, 4H, arom.-CH), 7.37 (t, $J = 10.42$ Hz, 1H, NH), 7.02 (dt, $J = 14.65, 6.34$ Hz, 1H, vinyl-CH), 5.62 (d, $J = 14.65$ Hz, 1H, vinyl-CH), 4.35 (dd, $J = 10.42, 6.34$ Hz, 2H, CH_2), 4.13 (s, 3H, CH_3); cis: $\delta = 8.38\text{-}8.21$ (m, 6H, arom.-CH), 7.87 (m, 2H, arom.-CH), 7.58-7.39 (m, 4H, arom.-CH), 7.38 (t, $J = 10.17$ Hz, 1H, NH), 6.56 (dt, $J = 12.17, 5.65$ Hz, 1H, vinyl-CH), 6.12 (d, $J = 12.17$ Hz, 1H, vinyl-CH), 4.51 (dd, $J = 10.17, 5.65$ Hz, 2H, CH_2), 4.13 (s, 3H, CH_3).

⁷² Darstellung nach Lit. [43]

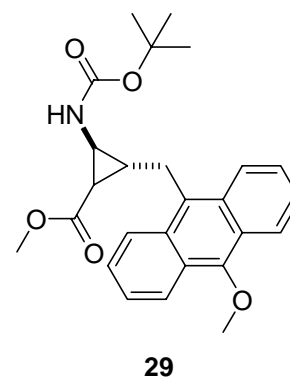
5.4 Syntheseversuche zum C-C verknüpften Bichromophor



2-tert-Butoxycarbonylamino-3-iodomethylcyclopropanecarbonsäuremethylester (28):

Unter N₂-Atmosphäre wurden 141 mg (0.57 mmol) trans-2-tert-Butoxycarbonylamino-3-hydroxymethylcyclopropanecarbonsäuremethylester (**27**) in 1.5 ml abs. Acetonitril und 2.5 ml abs. Diethylether gelöst. Anschließend wurden 256 mg (0.75 mmol) Triphenylphosphin und 69 mg (0.78 mmol) Imidazol hinzugegeben. Die Mischung wurde auf 0 °C abgekühlt. Daraufhin wurden portionsweise 209 mg (0.82 mmol) I₂ zugegeben. Die Iodfarbe verschwand anfangs nach der Zugabe rasch, zum Ende der Reaktion blieb eine gelbe Färbung. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wurde mit 30 ml Diethylether verdünnt und vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Es wurde mit gesättigter Na₂S₂O₃-Lösung, anschließend mit gesättigter CuSO₄-Lösung und zum Schluß mit H₂O ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und bei Raumtemperatur einrotiert. Man erhielt 377 mg eines farblosen Öls, welches ohne weitere Aufreinigung für die nächste Umsetzung eingesetzt wurde.

R_f = 0.40 (Ethylacetat/Petrolether 1:1) - **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 5.16 (bs, 1H, NH), 3.98 (dd, J = 4.09, 11.82 Hz, 1H, cyclopr.-CH), 3.69 (s, 3H, CH₃), 3.35 (m, 1H, cyclopr.-CH), 3.13 (dd, J = 3.01, 7.33 Hz, 2H, CH₂), 2.01 (m, 1H, cyclopr.-CH), 1.45 (s, 9H, C(CH₃)₃).

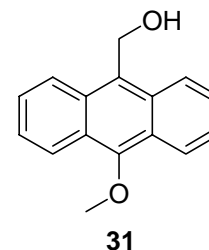


2-tert-Butoxycarbonylamino-3-(10-methoxyanthracen-9-yl-methyl)-cyclopropanecarbonsäuremethylester **29:**

In einem trockenen 25 ml Schlenk Kolben wurden unter N₂-Atmosphäre 718 mg (2.5 mmol) 9-Bromo-10-methoxyanthracen (**20**) in 9 ml abs. THF gelöst. Die Mischung wurde daraufhin auf -95 °C abgekühlt. Dabei fiel ein Teil des Eduktes aus. Anschließend wurden binnen 5 Minuten 1.6 ml (2.6 mmol) n-Buthyllithium zugetropft. Man erhielt eine gelbbraune Lösung unter Bildung eines Niederschlags. Nach weiteren 30 Minuten Rühren bei -95 °C wurden 563 mg (2.5 mmol) wasserfreies Zinkbromid zugegeben. Dabei erhielt man eine hellgelbe Färbung. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur gebracht und anschließend auf ca. 3 ml eingengt. Unterdessen wurde aus 355 mg (1 mmol) **28**, 26 mg (0.1 mmol) Ni(acac)₂ und 150 µl (1 mmol) 4-Trifluoromethylstyrol eine Lösung in 1.7 ml THF und 0.8 ml NMP bereitet und diese auf -78 °C abgekühlt. Dazu wurde nun die Zinkorganyllösung gegeben. Die Mischung wurde anschließend auf -15 °C gebracht. Nach 12 h wurde die Reaktion abgebrochen. Es wurde mit H₂O verdünnt und mit Ethylacetat und CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Im NMR-Spektrum des Rückstands konnte aber kein Produkt identifiziert werden.

5.5 Syntheserversuche zu etherverknüpften Bichromophoren

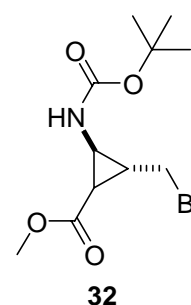
5.5.1 OH-Funktion am Donor



(10-Methoxyanthracen-9-yl)-methanol **31**:⁷³

In einen 250 ml Schlenkkolben wurde unter N₂-Atmosphäre 500 mg (2.12 mmol) 10-Methoxyanthracen-9-carbaldehyd (**4**) in 60 ml absolutem Diethylether gelöst. Anschließend wurden 125 mg (3.29 mmol) LiAlH₄ vorsichtig zugegeben und bis zum Ende der Gasentwicklung, nach ca. 10 Minuten, gerührt. Daraufhin wurde mit feuchtem Diethylether und später mit 0.1 N HCl bis zum Ende der Gasentwicklung hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische mit wenig Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Einrotieren wurde der Rückstand an SiO₂ (CH₂Cl₂) chromatographiert. Man erhielt 474 mg (1.99 mmol, 94 %) eines hellgelben Feststoffs.

R_f = 0.20 (CH₂Cl₂). - **Schmp.** = 146-147 °C. - **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.31 (m, 4H, arom.-CH), 7.52 (m, 4H, arom.-CH), 5.62 (m, 2H, CH₂), 4.13 (s, 3H, CH₃).



2-Bromomethyl-3-tert-butoxycarbonylamino-cyclopropanecarbonsäuremethylester **32**:

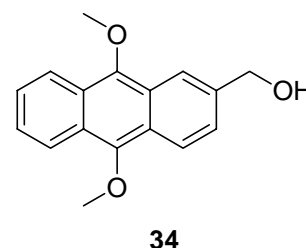
Es wurde unter N₂-Atmosphäre gearbeitet. In einem trockenen 25 ml Schlenkkolben wurden 407 mg (1.66 mmol) trans-2-tert-Butoxycarbonylamino-3-hydroxymethyl-

⁷³ Darstellung nach Lit. [52]

cyclopropancarbonsäuremethylester (**27**) in 4 ml absolutem CH_2Cl_2 gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Daraufhin wurden 1.10 g (3.32 mmol) CBr_4 in 3 ml abs. CH_2Cl_2 und 871 mg (3.32 mmol) Triphenylphosphin in 3 ml ebenfalls abs CH_2Cl_2 gelöst und diese Reagenzien zugegeben. Nach einer Stunde rühren bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ war die Reaktion beendet. Das Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur im Wasserbad abgezogen. Der Rückstand wurde in 20 ml Diethylether aufgenommen, vom Triphenylphosphinoxid-Niederschlag abfiltriert, mit etwas Ether nachgespült, und einrotiert. Die dabei erhaltene Substanz wurde an SiO_2 (CH_2Cl_2 /Petrolether 2:1) chromatographiert. Man erhielt 234 mg (0.76 mmol, 46 %) eines farblosen Öls.

$R_f = 0.55$ (Ethylacetat/Petrolether 1:1) - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.38$ (bs, 1H, NH), 3.79 (m, 2H, CH_2), 3.73 (s, 3H, O- CH_3), 3.59 (m, 1H, cyclopr.-CH), 3.20 (m, 1H, cyclopr.-CH), 2.02 (m, 1H, cyclopr.-CH), 1.42 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

5.5.2 OH-Funktion am Dreiring



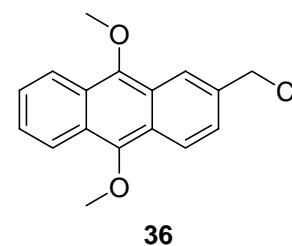
(9,10-Dimethoxyanthracen-2-yl)-methanol **34**:⁷⁴

Es wurden 480 mg (2.01 mmol) 2-Hydroxymethylantrachinon (**33**) und 160 mg Tetrabutylammoniumbromid in 15 ml THF und 20 ml H_2O gelöst. Die Lösung wurde gründlich entgast und mit N_2 gesättigt. Anschließend wurden 2.2 g (12.06 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 5 ml H_2O zugegeben, erneut entgast und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurden 2.0 g (51.3 mmol) NaOH in 5 ml H_2O zugegeben. Dabei beobachtete man eine intensive rote Farbe. Unmittelbar danach wurden 2.2 ml (5.02 mg, 35.37 mmol) CH_3I zugegeben, ein weiteres mal entgast, und für 32 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch erhielt dabei eine blaßrote Farbe. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit CHCl_3 nachgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Einrotieren und Trocknen wurde der

⁷⁴ Darstellung nach Lit. [55]

Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt 375 mg (1.40 mmol, 70 %) eines gelben Pulvers.

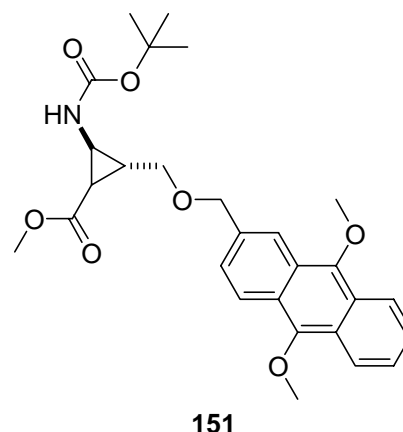
$R_f = 0.35$ (CH_2Cl_2). - **Schmp.** = 172 °C. - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.29$ (m, 4H, arom.-CH), 7.49 (m, 3H, arom.-CH), 4.91 (s, 2H, CH_2), 4.12 (s, 3H, CH_3), 4.11 (s, 3H, CH_3).



2-Chloromethyl-9,10-dimethoxyanthracen **36**:

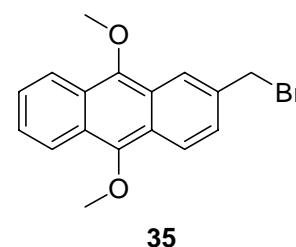
Unter H_2O -Ausschluß wurden 100 mg (0.37 mmol) (9,10-Dimethoxy-anthracen-2-yl)-methanol (**34**) in 2 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Daraufhin wurde langsam 30 μl (0.41 mmol) SOCl_2 in 1 ml CH_2Cl_2 zugespritzt und für 30 Minuten bei 0 °C weitergerührt. Anschließend wurde die Lösung mit H_2O gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen. Der Rückstand wurde an SiO_2 (Toluol) chromatographiert. Man erhielt 80 mg (0.30 mmol, 81 %) gelber Kristalle.

$R_f = 0.15$ (Toluol). - **Schmp.** = 124 °C - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.27$ (m, 4H, arom.-CH), 5.51 (m, 3H, arom.-CH), 4.82 (s, 2H, CH_2), 4.13 (s, 3H, CH_3), 4.13 (s, 3H, CH_3).



2-tert-Butoxycarbonylamino-3-(9,10-dimethoxyanthracen-2-yl-methoxymethyl)-cyclopropancarbonsäuremethylester 151:

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden 200 mg (0.81 mmol) 2-tert-Butoxycarbonylamino-3-hydroxymethyl-cyclopropancarbonsäuremethylester (**27**) in 10 ml säurefreiem DMF gelöst. Anschließend wurden 435 mg (1.62 mmol) 2-Chloromethyl-9,10-dimethoxyanthracen (**36**) zugegeben und abgewartet, bis sich alles vollständig gelöst hat. Anschließend wurden 190 mg (0.81 mmol) frisch vorbereitetes Ag₂O zugegeben und unter Schutzgas und Lichtausschluss für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktion abgebrochen, da sich kein Edukt **27** mehr nachweisen ließ. Die Lösung wurde mit Ethylacetat verdünnt und dreimal mit 1 N KHSO₄ gewaschen. Die vereinigten Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde anschließend abgezogen und der Rückstand an SiO₂ (Ethylacetat/Petrolether 1:2) chromatographiert. Man erhielt 304 mg gelbe Kristalle, die als 2-Chloromethyl-9,10-dimethoxyanthracen (**36**) identifiziert wurden.

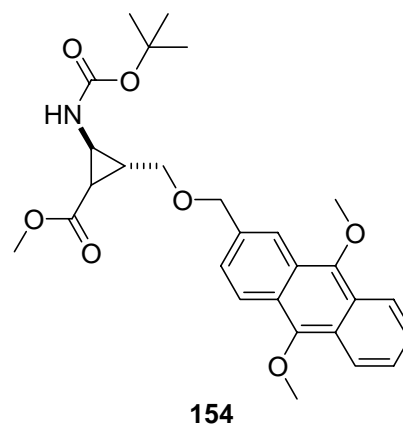


2-Bromomethyl-9,10-dimethoxyanthracen 35:

In einem trockenen 50 ml Schlenkkolben wurde unter N₂-Atmosphäre 170 mg (0.63 mmol) (9,10-Dimethoxyanthracen-2-yl)-methanol (**34**) in 15 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 330 mg (1.26 mmol) Triphenylphosphin und

418 mg (1.26 mmol) CBr_4 zugegeben. Nach zehn Minuten rühren bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wurden erneut 330 mg (1.26 mmol) Triphenylphosphin und 418 mg (1.26 mmol) CBr_4 zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten war die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in Toluol weitgehend aufgenommen und über eine kurze SiO_2 -Säule filtriert. Fraktionen die Produkt enthalten wurden vereinigt und erneut an Kieselgel (Toluol) chromatographiert. Man erhielt 206 mg (0.62 mmol, 99 %) an gelben Kristallen.

$R_f = 0.60$ (Toluol). - **Schmp.** = $142\text{ }^\circ\text{C}$. - **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.27$ (m, 4H, arom.-CH), 7.49 (m, 3H, arom.-CH), 4.73 (s, 2H, CH_2), 4.12 (s, 3H, CH_3), 4.11 (s, 3H, CH_3). - **$^{13}\text{C-NMR}$** (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.8$ (C_{quat} , arom.-C), 148.6 (C_{quat} , arom.-C), 134.6 (C_{quat} , arom.-C), 126.3 (+, arom.-CH), 125.8 (+, arom.-CH), 125.7 (+, arom.-CH), 125.5 (C_{quat} , arom.-C), 125.4 (C_{quat} , arom.-C), 124.4 (C_{quat} , arom.-C), 124.2 (C_{quat} , arom.-C), 123.8 (+, arom.-CH), 122.7 (+, arom.-CH), 122.6 (+, arom.-CH), 122.3 (+, arom.-CH), 63.5 (+, CH_3), 63.3 (+, CH_3), 34.7 (-, CH_2).



2-tert-Butoxycarbonylamino-3-(9,10-dimethoxyanthracen-2-yl-methoxymethyl)-cyclopropanecarbonsäuremethylester 154:

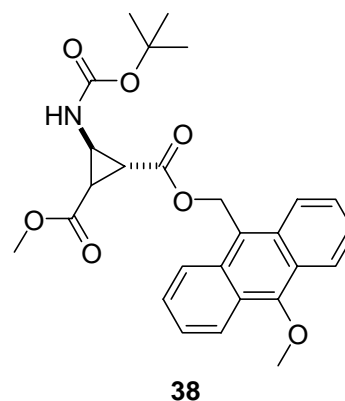
Es wurde 100 mg (0.41 mmol) 2-tert-Butoxycarbonylamino-3-hydroxymethyl-cyclopropanecarbonsäuremethylester (**27**) in 6 ml säurefreiem DMF gelöst und danach 272 mg (0.82 mmol) 2-Bromomethyl-9,10-dimethoxy-anthracen (**35**) zugegeben. Nach 15 Minuten rühren bildete sich eine klare Lösung. Anschließend wurden 95 mg (0.41 mmol) frisch vorbereitetes Ag_2O zugegeben und über drei Tage bei Raumtemperatur, unter Lichtausschluss, gerührt. Daraufhin wurde die Lösung mit 20 ml 1 N KHSO_4 und 50 ml Ethylacetat verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase noch zweimal mit 1 N KHSO_4 ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Ethylacetat gewaschen. Die vereinigten

organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde an SiO_2 (Ethylacetat/Petrolether 1:2) chromatographiert. Man erhielt 72 mg eines gelben Öls, dass laut NMR möglicherweise Produkt enthält. Es erwies sich jedoch als instabil und zersetzte sich nach wenigen Tagen.

$R_f = 0.20$ (Ethylacetat/Petrolether 1:2).

5.6 Synthesen zum esterverbrückten Bichromophor

5.6.1 (10-Methoxyanthracen-9-yl)-methanol als Donor



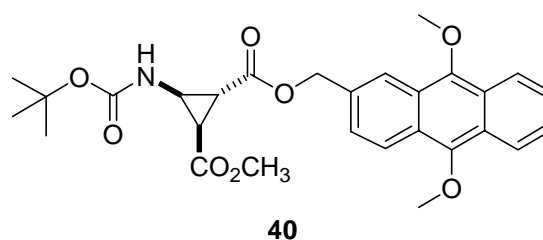
3-tert-Butoxycarbonylaminocyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-(10-methoxyanthracen-9-yl-methyl)-ester-2-methylester 38:

Es wurden 640 mg (2.47 mmol) der Cyclopropan-carbonsäure **39** in möglichst wenig absolutem CH_2Cl_2 gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde 647 mg (2.72 mmol) (10-Methoxy-anthracen-9-yl)-methanol (**31**) zugegeben. Dazu wurden 300 mg (2.47 mmol) DMAP und 563 mg (2.72 mmol) DCC hinzugefügt und bei 0 °C weitergerührt. Danach ließ man die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur kommen. Nach 16 Stunden war die Reaktion beendet. Es wurde zweimal mit 1 N KHSO_4 und einmal mit sat. NaCl ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an SiO_2 (Ethylacetat/Petrolether 1:2) chromatographiert. Man erhielt 297 mg (1.53 mmol, 62 %) eines gelben Pulvers. Die Substanz erwies sich als instabil und zersetzte sich nach wenigen Tagen.

$R_f = 0.25$ (Ethylacetat/Petrolether 1:2). - **Schmp.** = 107 °C - **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.38\text{--}8.28$ (m, 4H, arom.-CH), $7.62\text{--}7.53$ (m, 4H, arom.-CH), 6.16 (m, 2H, CH_2), 5.45

(bs, 1H, NH), 3.92 (bs, 1H, cyclopr.-CH), 3.75 (s, 3H, O-CH₃), 3.69 (s, 3H, O-CH₃), 2.49 (m, 1H, cyclopr.-CH), 2.25 (m, 1H, cyclopr.-CH), 1.41 (s, 9H, C(CH₃)₃).

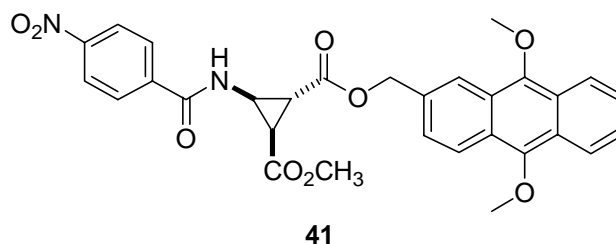
5.6.2 (9,10-Dimethoxyanthracen-2-yl)-methanol (**34**) als Donor



trans-3-tert-Butoxycarbonylamino-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-(9,10-dimethoxyanthracen-2-yl-methyl)-ester-2-methylester **40:**

Es wurden 1.21 g (4.67 mmol) trans-3-tert-Butoxycarbonylamino-cyclopropan-1,2-dicarbonsäuremonomethylester (**39**) in wenigen Millilitern CH₂Cl₂ gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 1.38 g (5.14 mmol) (9,10-Dimethoxy-anthracen-2-yl)-methanol (**34**), 571 mg (4.67 mmol) DMAP und 1.06 g (5.16 mmol) DCC zugegeben. Es wurde bei 0 °C weitergerührt. Man ließ über Nacht auf Raumtemperatur kommen. Nach 16 Stunden war die Reaktion beendet. Es wurde zweimal mit 1 N KHSO₄ und einmal mit sat. NaCl ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an SiO₂ (Ethylacetat/Petrolether 1:2) chromatographiert. Es resultierten 2.19 g (4.30 mmol, 92 %) eines gelben Pulvers.

R_f = 0.25 (Ethylacetat/Petrolether 1:2). – **Schmp.** = 93 °C - **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.30 (m, 4H, arom.-CH), 7.51 (m, 3H, arom.-CH), 5.49 (bs, 1H, NH), 5.34 (m, 2H, CH₂), 4.13 (s, 3H, CH₃), 4.12 (s, 3H, CH₃), 3.92 (bs, 1H, cyclopr.-CH), 3.74 (s, 3H, CH₃), 2.56 (dd, *J* = 5.22, 8.43 Hz, 1H, cyclopr.-CH), 2.36 (pt, *J* = 4.97 Hz, 1H, cyclopr.-CH), 1.44 (s, 9H, C(CH₃)₃).



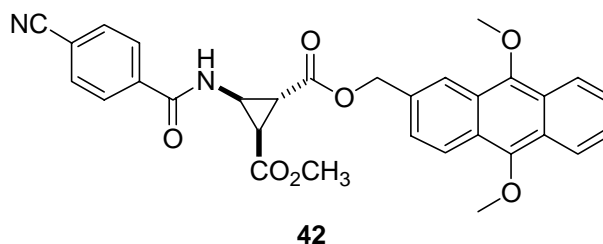
trans-3-(4-Nitrobenzoylamino)-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-(9,10-dimethoxyanthracen-2-yl-methyl)-ester-2-methylester 41:

Bei 0 °C wurden 287 mg (0.56 mmol) trans-3-tert-Butoxycarbonylaminocyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-(9,10-dimethoxyanthracen-2-yl-methyl)-ester-2-methylester (**40**) mit 5 ml HCl gesättigtem Ethylacetat vereinigt. Die Lösung verfärbte sich augenblicklich von hellgelb zu dunkelgrün und erreichte nach wenigen Minuten eine tiefviolette Farbe. Nach einer Stunde beobachtete man keine Gasentwicklung mehr. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, etwas Toluol zugegeben und erneut einrotiert. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Schließlich wurde die Substanz an der Ölpumpe getrocknet. Der Rückstand wurde in 8 ml abs. CH₂Cl₂ aufgenommen. Anschließend wurden 105 mg (0.56 mmol) *p*-Nitrobenzoesäurechlorid (**10**) und daraufhin 98 mg (1.23 mmol, 0.1 ml) Pyridin hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ende der Reaktion verdünnte man mit 25 ml CH₂Cl₂ und schüttelte zweimal mit 1 N KHSO₄ und einmal mit sat. NaCl aus. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde an SiO₂ (Ethylacetat/Petrolether 1:2) chromatographiert und anschließend aus CHCl₃/Pentan umkristallisiert. Man isolierte 218 mg (0.39 mmol, 70 %) gelbe Kristalle.

R_f = 0.18 (Ethylacetat/Petrolether 1:2). - **Schmp.** = 97 °C - **IR** (Acetonitril) ν = 3400, 3060, 1710, 1695, 1515, 1385, 1300 cm⁻¹ - **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.29 (m, 6H, arom.-CH), 7.92 (m, 2H, arom.-CH), 7.46 (m, 3H, arom.-CH), 5.39 (m, 2H, CH₂), 4.44 (ddd, J = 3.03, 4.61, 5.18 Hz, 1H, cyclopr.-CH), 4.13 (s, 3H, CH₃), 4.12 (s, 3H, CH₃), 3.80 (s, 3H, CH₃), 2.71 (dd, J = 3.03, 5.18 Hz, 1H, cyclopr.-CH), 2.48 (pt, J = 4.78, 1H, cyclopr.-CH). - **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 171.6 (C_{quart}, COO), 169.1 (C_{quart}, COO), 165.3 (C_{quart}, NCO), 149.8 (C_{quart}, arom.-C), 148.7 (C_{quart}, arom.-C), 148.5 (C_{quart}, arom.-C), 138.9 (C_{quart}, arom.-C), 131.9 (C_{quart}, arom.-C), 128.1 (+, 3C, arom.-CH), 125.7 (+, arom.-CH), 125.6 (+, arom.-CH), 125.4 (C_{quart}, arom.-C), 125.3 (+, arom.-CH), 124.4 (C_{quart}, arom.-C), 124.3 (C_{quart}, arom.-C), 123.9 (+, 3C, arom.-CH), 123.6 (+, arom.-CH), 122.6 (+, arom.-CH), 122.6 (+, arom.-CH), 122.4 (+, arom.-CH), 68.0 (-, CH₂), 63.4 (+,

CH₃), 63.3 (+, CH₃), 52.9 (+, CH₃), 36.5 (+, cyclopr.-CH), 29.4 (+, cyclopr.-CH), 25.6 (+, cyclopr.-CH). – MS (EI) m/z (%) = 557.2 (100) [M-H⁺].

C₃₀H₂₆N₂O₉ (558.55) Ber. C 64.51 H 4.69 N 5.02
Gef. C 62.87 H 4.71 N 4.87

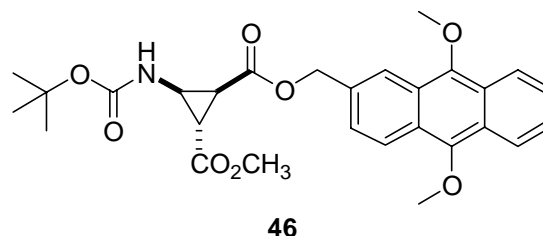


trans-3-(4-Cyanobenzoylamino)-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-(9,10-dimethoxyanthracen-2-yl-methyl)-ester-2-methylester 42:

Die Reaktion wurde analog zu Verbindung **41** durchgeführt. Man setzte 291 mg (0.57 mmol) trans-3-tert-Butoxycarbonylamino-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-(9,10-dimethoxyanthracen-2-yl-methyl)-ester-2-methylester (**40**), 95 mg (0.57 mmol) *p*-Cyanobenzoesäurechlorid (**11**) und 100 mg (1.25 mmol) Pyridin ein. Man erhielt 175 mg (0.31 mmol, 55 %) gelber Kristalle.

R_f = 0.20 (Ethylacetat/Petrolether 1:2). – **Schmp.** = 127 °C – **IR** (Acetonitril) ν = 3400, 3055, 2985, 2495, 1720, 1690, 1530, 1210 cm⁻¹ – **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.29 (m, 4H, arom.-CH), 7.85 (m, 2H, arom.-CH), 7.73 (m, 2H, arom.-CH), 7.52 (m, 3H, arom.-CH), 5.38 (m, 2H, CH₂), 4.44 (ddd, J = 3.60, 4.65, 8.27 Hz, 1H, cyclopr.-CH), 4.13 (s, 3H, CH₃), 4.12 (s, 3H, CH₃), 3.79 (s, 3H, CH₃), 2.70 (dd, J = 3.57, 8.21 Hz, 1H, cyclopr.-CH), 2.32 (pt, J = 4.80 Hz, 1H, cyclopr.-CH). – **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 171.6 (C_{quart}, COO), 169.1 (C_{quart}, COO), 165.6 (C_{quart}, NCO), 148.7 (C_{quart}, arom.-C), 148.5 (C_{quart}, arom.-C), 137.3 (C_{quart}, arom.-C), 132.5 (+, 2C, arom.-CH), 131.9 (C_{quart}, arom.-C), 127.6 (+, 2C, arom.-CH), 125.7 (+, arom.-CH), 125.6 (+, arom.-CH), 125.3 (C_{quart}, arom.-C), 125.3 (+, arom.-CH), 125.3 (C_{quart}, arom.-C), 124.4 (C_{quart}, arom.-C), 124.3 (C_{quart}, arom.-C), 123.6 (+, arom.-CH), 122.6 (+, arom.-CH), 122.6 (+, arom.-CH), 122.4 (+, arom.-CH), 117.9 (C_{quart}, CN), 115.5 (C_{quart}, arom.-C), 68.0 (-, CH₂), 63.4 (+, CH₃), 63.3 (+, CH₃), 52.9 (+, CH₃), 36.4 (+, cyclopr.-CH), 29.4 (+, cyclopr.-CH), 25.6 (+, cyclopr.-CH). – MS (EI): m/z (%) = 537.2 (100) [M-H⁺].

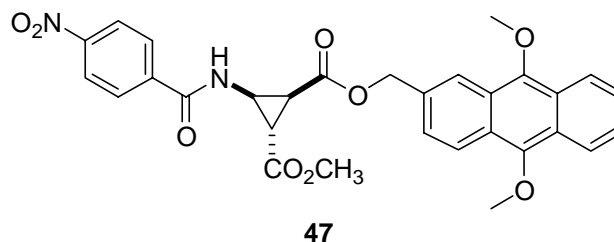
$C_{31}H_{26}N_2O_7$ (538.55)	Ber.	C 69.14	H 4.87	N 5.20
	Gef.	C 68.44	H 4.85	N 5.06



cis-3-tert-Butoxycarbonylamino-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-(9,10-dimethoxy-anthracen-2-ylmethyl)-ester-2-methylester **46:**

Die Reaktion wurde analog zu Verbindung **40** durchgeführt. Man setzte 1.12 g (4.17 mmol) cis-3-tert-Butoxycarbonylaminocyclopropan-1,2-dicarbonsäuremonomethylester (**45**), 1.23 g (4.59 mmol) (9,10-Dimethoxy-anthracen-2-yl)-methanol (**34**), sowie 510 mg (4.17 mmol) DMAP und 950 mg (4.59 mmol) DCC ein. Es resultierten 2.00 g (3.92 mmol, 94 %) gelber Kristalle.

$R_f = 0.24$ (Ethylacetat/Petrolether 1:2). – **Schmp.** = 95 °C - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.30$ (m, 4H, arom.-CH), 7.46 (m, 3H, arom.-CH), 5.58 (bs, 1H, NH), 5.38 (m, 2H, CH_2), 4.13 (s, 3H, CH_3), 4.12 (s, 3H, CH_3), 3.88 (bs, 1H, cyclopr.-CH), 3.70 (s, 3H, CH_3), 2.59 (dd, $J = 5.21, 8.35$ Hz, 1H, cyclopr.-CH), 2.32 (pt, $J = 4.96$ Hz, 1H, cyclopr.-CH), 1.43 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.1$ (C_{quart} , CO), 148.8 (C_{quart} , CO), 148.6 (C_{quart} , CO), 132.0 (C_{quart} , arom.-C), 125.7 (+, arom.-CH), 125.7 (C_{quart} , arom.-C), 125.4 (C_{quart} , CO), 125.3 (+, arom.-CH), 124.4 (C_{quart} , arom.-C), 123.6 (+, arom.-CH), 122.6 (+, 2C, arom.-CH), 122.4 (+, arom.-CH), 80.4 (C_{quart} , arom.-C), 67.8 (-, CH_2), 63.4 (+, arom.-CH), 63.3 (+, OCH_3), 60.4 (C_{quart} , arom.-C), 52.4 (+, OCH_3), 37.7 (+, COOCH_3), 28.9 (+, cyclopr.-CH), 28.4 (C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.3 (+, 3C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.0 (+, cyclopr.-CH), 26.4 (+, cyclopr.-CH).

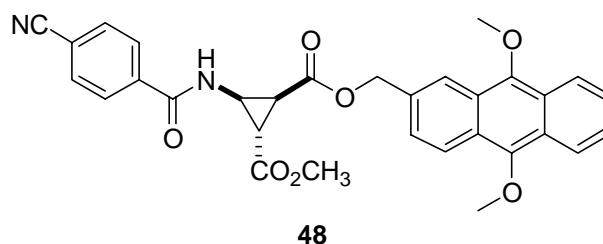


cis-3-(4-Nitrobenzoylamino)-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-(9,10-dimethoxy-anthracen-2-yl-methyl)-ester-2-methylester 47:

Die Reaktion wurde analog zu Verbindung **41** durchgeführt. Man setzte 278 mg (0.54 mmol) cis-3-tert-Butoxycarbonylamino-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-(9,10-dimethoxyanthracen-2-ylmethyl)-ester-2-methylester (**46**), 100 mg (0.54 mmol) *p*-Nitrobenzoesäurechlorid (**10**) und 95 mg (1.19 mmol) Pyridin ein. Man erhielt 187 mg (0.33 mmol, 60 %) gelber Kristalle.

$R_f = 0.18$ (Ethylacetat/Petrolether 1:2). – **Schmp.** = 92 °C – **IR** (Acetonitril) $\nu = 3400, 3055, 1740, 1710, 1690, 1515, 1360, 1190 \text{ cm}^{-1}$ – **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.28$ (m, 4H, arom.-CH), 8.09 (m, 2H, arom.-CH), 7.75 (m, 2H, arom.-CH), 7.53 (m, 3H, arom.-CH), 5.43 (s, 2H, CH_2), 4.37 (ddd, $J = 4.70, 5.24, 8.24 \text{ Hz}$, 1H, cyclopr.-CH), 4.11 (s, 3H, CH_3), 4.09 (s, 3H, CH_3), 3.75 (s, 3H, CH_3), 2.76 (dd, $J = 5.20, 8.24 \text{ Hz}$, 1H, cyclopr.-CH), 2.46 (pt, $J = 4.90 \text{ Hz}$, 1H, cyclopr.-CH). **$^{13}\text{C-NMR}$** (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.8$ (C_{quart} , CO), 169.6 (C_{quart} , CO), 165.4 (C_{quart} , CO), 149.7 (C_{quart} , arom.-C), 148.7 (C_{quart} , arom.-C), 148.6 (C_{quart} , arom.-C), 138.7 (C_{quart} , arom.-C), 131.7 (C_{quart} , arom.-C), 128.0 (+, 2C, arom.-CH), 125.9 (+, 2C, arom.-CH), 125.5 (C_{quart} , arom.-C), 125.4 (C_{quart} , arom.-C), 125.2 (+, arom.-CH), 124.3 (C_{quart} , arom.-C), 124.2 (C_{quart} , arom.-C), 123.8 (+, 2C, arom.-CH), 122.6 (+, arom.-CH), 68.4 (-, CH_2), 63.4 (+, CH_3), 63.3 (+, CH_3), 52.7 (+, CH_3), 36.5 (+, cyclopr.-CH), 29.1 (+, cyclopr.-CH), 26.1 (+, cyclopr.-CH). – **MS** (EI) m/z (%) = 557.2 (100) $[\text{M-H}^+]$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_9$ (558.55)	Ber.	C 64.51	H 4.69	N 5.02
	Gef.	C 62.68	H 4.25	N 4.25



cis-3-(4-Cyanobenzoylamino)-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-(9,10-dimethoxyanthracen-2-ylmethyl)-ester-2-methylester 48:

Die Reaktion wird analog zu Verbindung **41** durchgeführt. Man setzt 298 mg (0.55 mmol) cis-3-tert-Butoxycarbonylamino-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-(9,10-dimethoxyanthracen-2-yl-methyl)-ester-2-methylester (**46**), 91 mg (0.55 mmol) *p*-Cyanobenzoesäurechlorid (**11**) und 91 mg (1.21 mmol) Pyridin ein. Man erhielt 178 mg (0.33 mmol, 60 %) gelber Kristalle.

$R_f = 0.19$ (Ethylacetat/Petrolether 1:2). - **Schmp.** = 122 °C - **IR** (Acetonitril) $\nu = 3400, 3050, 2390, 1720, 1710, 1680, 1510, 1460, 1380, 1310, 1190 \text{ cm}^{-1}$ - **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.29$ (m, 4H, arom.-CH), 7.70 (m, 2H, arom.-CH), 7.51 (m, 5H, arom.-CH), 5.42 (m, 2H, CH_2), 4.37 (ddd, $J = 3.60, 4.70, 8.28 \text{ Hz}$, 1H, cyclopr.-CH), 4.11 (s, 3H, CH_3), 4.10 (s, 3H, CH_3), 3.74 (s, 3H, CH_3), 2.74 (dd, $J = 3.55, 8.19 \text{ Hz}$, 1H, cyclopr.-CH), 2.43 (pt, $J = 4.92 \text{ Hz}$, 1H, cyclopr.-CH) - **$^{13}\text{C-NMR}$** (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.8$ ($\text{C}_{\text{quart.}}$, CO), 169.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, CO), 165.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, CO), 148.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom.-C), 148.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom.-C), 137.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom.-C), 132.4 (+, 2C, arom.-CH), 131.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom.-C), 127.5 (+, 2C, arom.-CH), 125.9 (+, 2C, arom.-CH), 125.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom.-C), 125.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom.-C), 125.2 (+, arom.-CH), 124.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom.-C), 124.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom.-C), 123.7 (+, arom.-CH), 122.6 (+, arom.-CH), 122.6 (+, arom.-CH), 122.5 (+, arom.-CH), 117.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, arom.-C), 115.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, CN), 68.3 (-, CH_2), 63.4 (+, CH_3), 63.3 (+, CH_3), 52.6 (+, CH_3), 36.4 (+, cyclopr.-CH), 29.2 (+, cyclopr.-CH), 25.9 (+, cyclopr.-CH). - **MS** (EI): m/z (%) = 537.2 (100) $[\text{M-H}^+]$.

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$ (538.55)	Ber.	C 69.14	H 4.87	N 5.20
	Gef.	C 67.42	H 4.51	N 4.96

6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von zu photoinduziertem Elektronentransfer tauglichen, Donor-Akzeptor-substituierten, β -Aminocyclopropan-carbonsäuren. Ebenso wurde die Darstellung geeigneter Referenzverbindungen angestrebt. Der Elektronenakzeptor sollte dabei an der Aminogruppe fixiert, und der Elektronendonator an eine weitere Funktionalität des Cyclopropan-systems gebunden werden. Ferner sollten diese Substanzen mit elektrochemischen und photophysikalischen Methoden untersucht werden.

Zunächst wurden mit Hilfe von Literaturdaten *p*-Nitrobenzamid und *p*-Cyanobenzamid als Akzeptoren und 9-Methoxy-10-methylantracen (**5**), bzw. (9,10-Dimethoxyanthracen-2-yl)-methanol (**34**) als Donoren ausgewählt, welche jeweils zu einem Donor-Akzeptorpaar zusammengefügt, eine exotherme Elektronentransferreaktionen erwarten lassen.

Daraufhin wurde eine Synthesesequenz zur Darstellung der Referenzsubstanzen **1** und **2** entwickelt. Sie enthalten *p*-Nitrobenzamid, bzw. *p*-Cyanobenzamid als Akzeptoren, und *C*-(10-Methoxyanthracen-9-yl)-methylamin (**31**) als Donor.

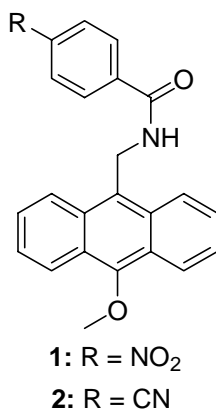


Abbildung 6.1 Die dargestellten Referenzsubstanzen **1** und **2**

Durch cyclovoltammetrische Messungen und durch Bestimmung der optischen Anregungsenergie aus den Fluoreszenzspektren konnte die Gibbsche Reaktionsenthalpie für die Elektronenübertragungsreaktion bestimmt werden. Für beide Substanzen ergaben sich Werte kleiner als Null. Eine Auswertung der Fluoreszenzquantenausbeuten in verschiedenen Lösungsmitteln und die zeitaufgelöste Untersuchung der Fluoreszenzabklingkurven belegen

für beide Substanzen das tatsächliche Ablaußen einer photoinduzierten Elektronentransferreaktion. Damit konnte die Wahl der elektroaktiven Substituenten bestätigt werden.

Als weitere Referenzsubstanzen, die in Analogie zu den angestrebten β -Aminocyclopropan-carbonsäuren stehen, sollten alkenverbrückte Bichromophore dargestellt werden. Zum Aufbau der Doppelbindung wurde dabei zunächst die Wittig-Reaktion getestet. Das hier angestrebte Amin **13** erwies sich jedoch als instabil, und lagerte zum Imin **16** um.

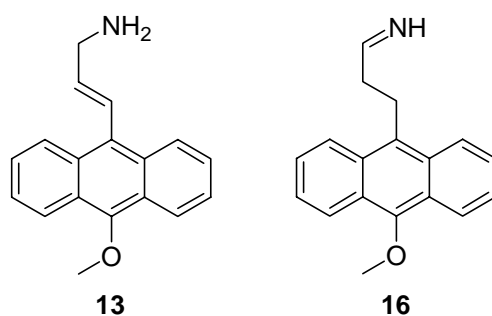


Abbildung 6.2 Das angestrebte Amin **13** und das erhaltene Imin **16**

Als Alternative wurde daher die Heck-Reaktion eingesetzt. Dazu wurden die Akzeptor-substituierten Allylamine **17** und **18** mit 9-Bromo-10-methoxyanthracen (**19**) umgesetzt. Die Alken-verbrückten Bichromophore **14** und **15** konnten auf diesem Wege zwar erhalten werden, sie fielen jedoch als nicht trennbare E/Z-Gemische an, die für eine photophysikalische Untersuchung ungeeignet waren.

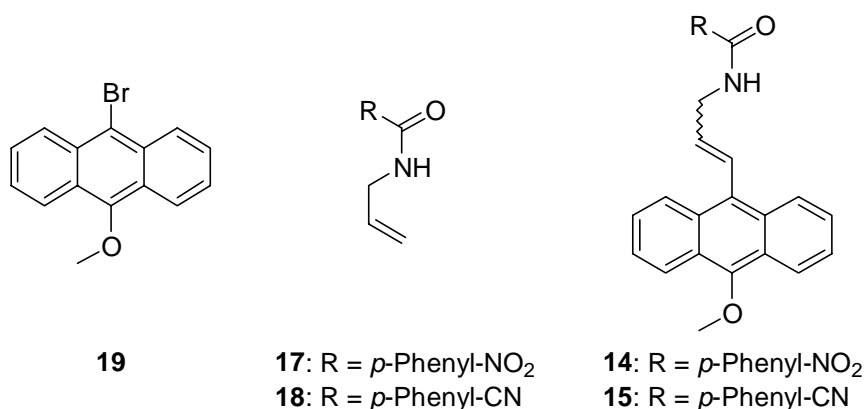


Abbildung 6.3 Die Alkenverbrückten Bichromophore **14** und **15**, sowie deren Vorläufer-substanzen

Zur Darstellung Donor-Akzeptor-substituierter β -Aminocyclopropan-carbonsäuren musste zuerst eine geeignete Verknüpfungsstelle zwischen Donor und Cyclopropan-system gefunden werden. Zunächst wurde eine Anbindung über eine Alkylbrücke angestrebt. Diese sollte mittels einer Ni(II)-katalysierten *Knochel*-Kupplung zwischen dem Cyclopropan-substituiertem Iodid **28** und dem Brom-substituiertem Donor **20** erreicht werden. Aufgrund von sterischer Hinderung in Substanz **20** führte dieser Weg jedoch nicht zum gewünschten Erfolg.

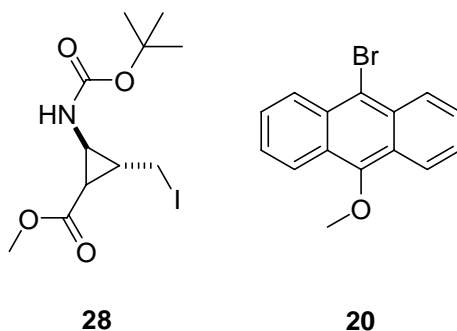


Abbildung 6.4 Das Iodid **28** und das Bromid **20**

Als alternative Verknüpfungsstelle wurde daraufhin eine Etherbrücke angestrebt. Eine Ag_2O -katalysierte Umsetzung von **32** mit (10-Methoxyanthracen-9-yl)-methanol (**31**) resultierte aber in der Zersetzung des Dreiringderivats, da dieses im Verlauf der Reaktion einen starken Carbeniumionencharakter erhält.

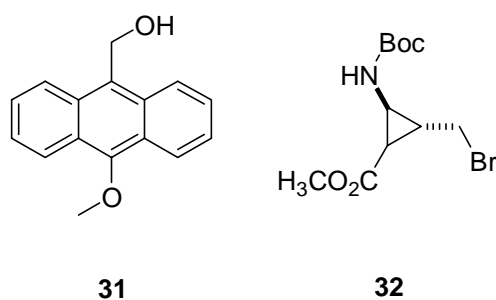


Abbildung 6.5 Der Alkohol **31** und das Bromid **32**

In der Folge wurden der Cyclopropan-substituierte Alkohol **27** und das Bromid **35**, bzw. das Chlorid **36** zum Aufbau der Ethergruppe eingesetzt. Auch hierbei konnte das gewünschte

Produkt nicht erhalten werden, offenbar weil die Elektronendichte in den dimethoxysubstituierten Kupplungskomponenten **35** und **36** für eine erfolgreiche Umsetzung zu hoch ist.

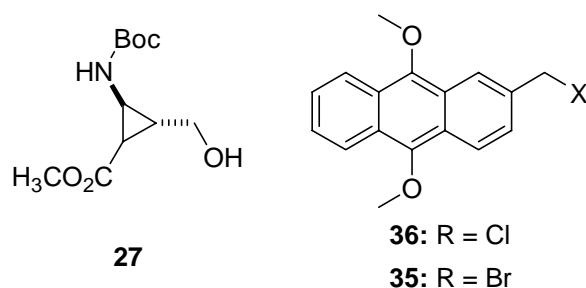


Abbildung 6.6 Der Alkohol **27** und die Halogenide **36** und **35**

Als weitere Verknüpfungsstelle kam nun die Esterbindung in Betracht. Diese wurde aus dem Alkohol **34** und den β -Aminocyclopropan-carbonsäuren **39** und **45**, mittels der DCC/DMAP-Methode, aufgebaut.

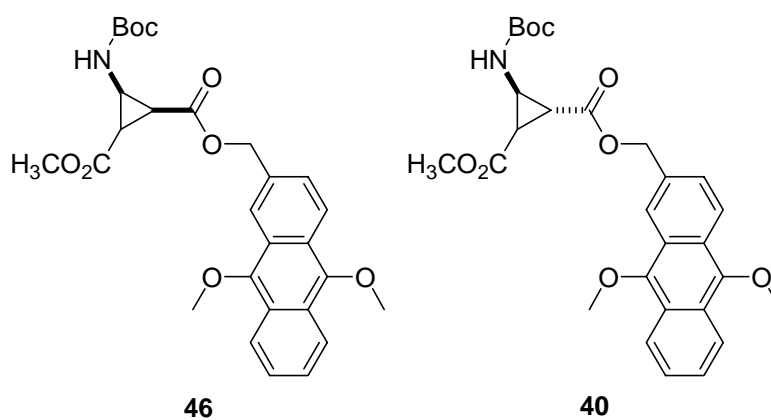


Abbildung 6.7 Die Donor-substituierten Cyclopropan-carbonäuren **40** und **46**

Die dabei erhaltenen trans- bzw. cis-substituierten Chromophore **40** und **46** wurden mit *p*-Nitrobenzoylchlorid **10** und *p*-Cyanobenzoylchlorid **11** zu den Bichromophoren **41** (trans-NO₂) und **42** (trans-CN), bzw. **47** (cis-NO₂) und **48** (cis-CN) umgesetzt.

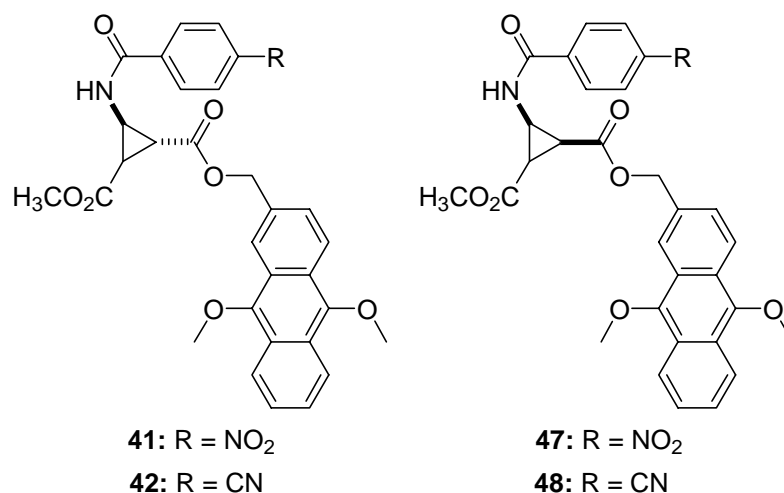


Abbildung 6.8 Die dargestellten Bichromophore **41**, **42**, **47** und **48**

Durch cyclovoltammetrische Untersuchungen und Auswertung der Fluoreszenzspektren konnten für alle diese Substanzen negative Elektronentransfer- ΔG -Werte ermittelt werden. Eine Analyse der Fluoreszenzquantenausbeuten und der zeitaufgelösten Fluoreszenzabklingkurven legte das Elektronentransferverhalten der untersuchten Verbindungen offen. Dabei ergaben sich für die Nitro-substituierten Verbindungen erwartungsgemäß höhere Elektronentransferraten als für die Cyano-substituierten Substanzen, da die ΔG -Werte für Erstere, aufgrund des größeren Elektronenzuges der Nitrogruppe, stärker negativ sind. Die angeregten Zustände der cis-substituierten Verbindungen erwiesen sich jedoch als langlebiger als die der trans-substituierten. Für die Cyano-substituierte cis-Verbindung **48** konnte sogar kein Elektronentransfer nachgewiesen werden. Ausschlaggebend für dieses zunächst unerwartete Verhalten sind die unterschiedlichen Konformerenverteilungen, in denen die jeweiligen Substanzen vorliegen. Dabei sind möglicherweise auch lichtinduzierte Konformationsänderungen im angeregten Zustand beteiligt.

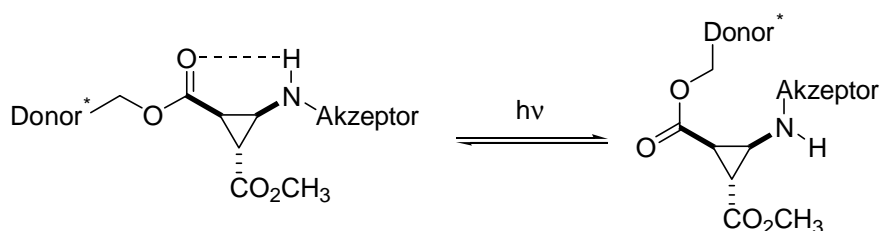


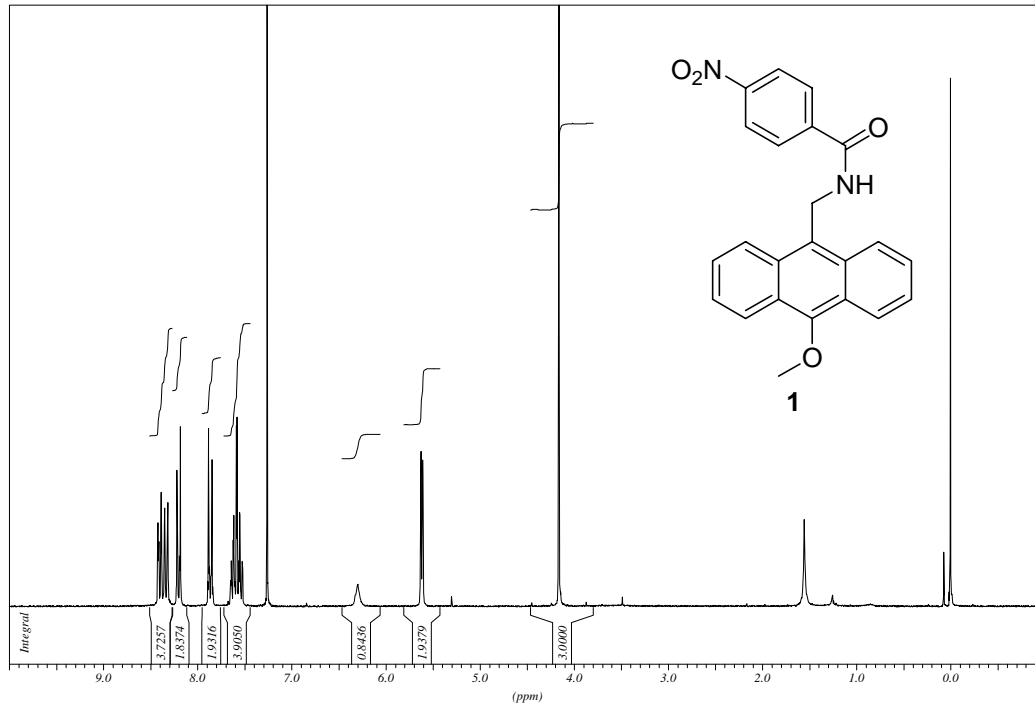
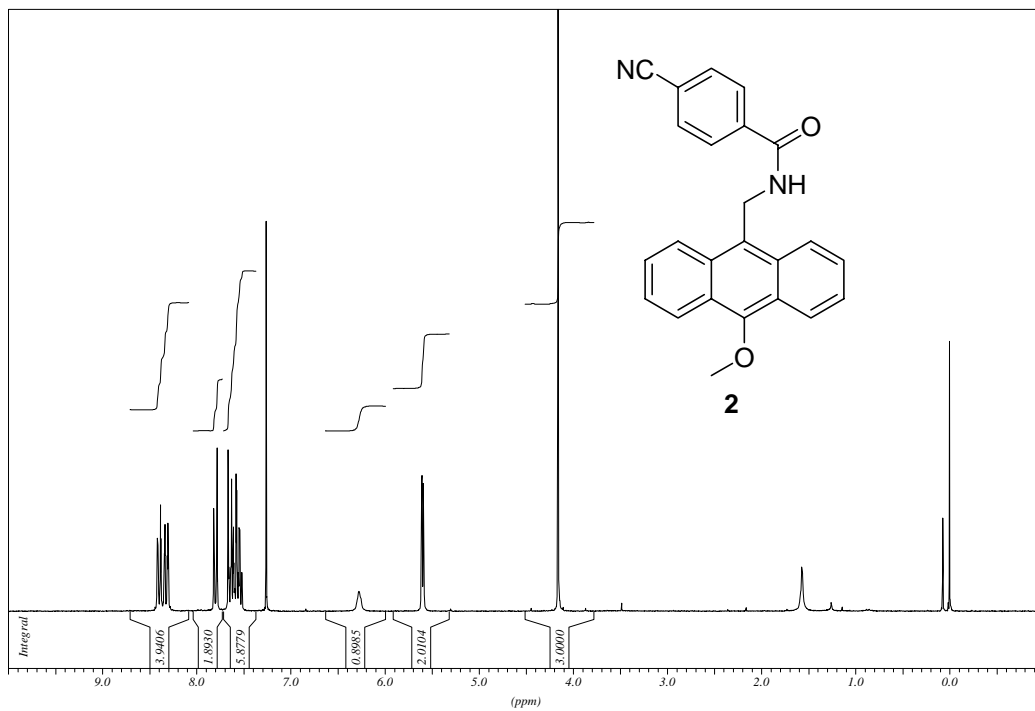
Abbildung 6.9 Konformationsänderungen im angeregten Zustand

Daraus resultieren in Lösung unterschiedlich große Donor-Akzeptor Abstände. Insbesondere ergibt sich offenbar für die cis-Verbindungen **47** und **48** ein unerwartet großer Donor-Akzeptor-Abstand. Dieser Abstand ist jedoch entscheidend, ob und wie schnell eine Elektronentransferreaktion stattfinden kann, oder ob konkurrierende Deaktivierungsprozesse, wie bei Verbindung **48**, schneller sind.

Anhang A: Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
AIBN	Azoisobutyronitril
ber.	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
d	Tage
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DEAEA	<i>N,N</i> -Diethylaminoethylendiamin
DIBAH	Diisopropylaluminiumhydrid
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyrridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et ₂ O	Diethylether
FOC	Ferrocen
gef.	gefunden
h	Stunden
IR	Infrarotspektrum
konz.	konzentriert
M	Molarität
Me	Methyl
MS	Massenspektroskopie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
n-BuLi	n-Butyllithium
NMP	<i>N</i> -Methyl-Pyrrolidon
NMR	Kern-Resonanz-Spektroskopie
NOESY	Nuclear-Overhauser-Effekt-Spektroskopie
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
Pht	Phtalimido
quart.	quartär
RT	Raumtemperatur

sat.	gesättigt
SCE	gesättigte Kalomelektrode
Schmp.	Schmelzpunkt
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
vs	gegen

Anhang B: NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen**Abbildung B.1:** ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 1**Abbildung B.2:** ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 2

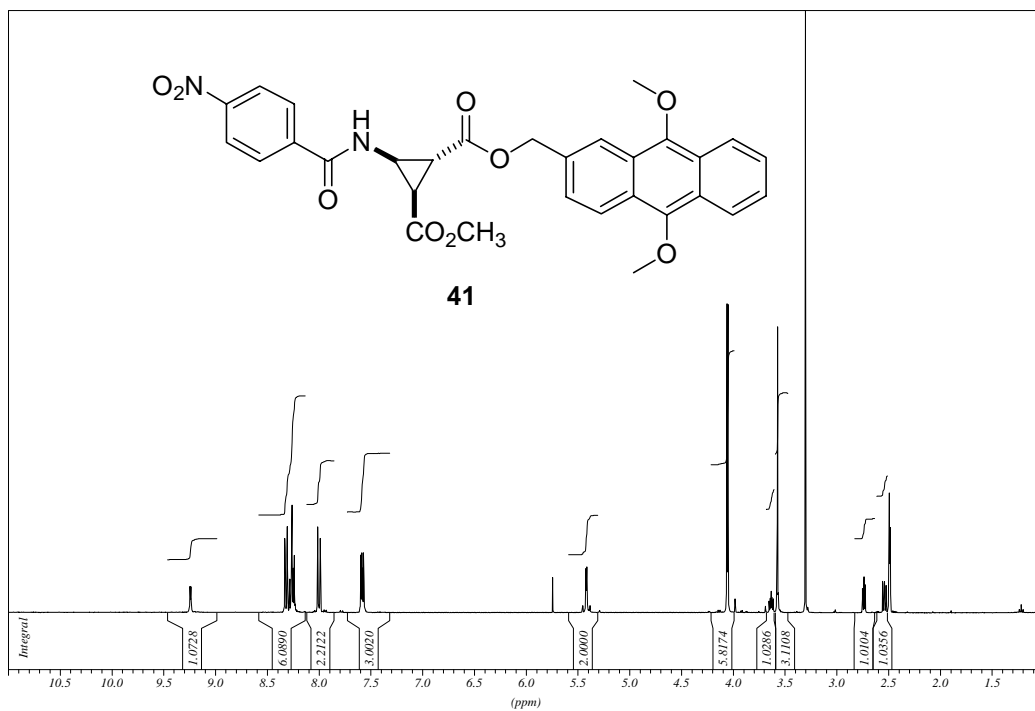


Abbildung B.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **41** (DMSO-d_6)

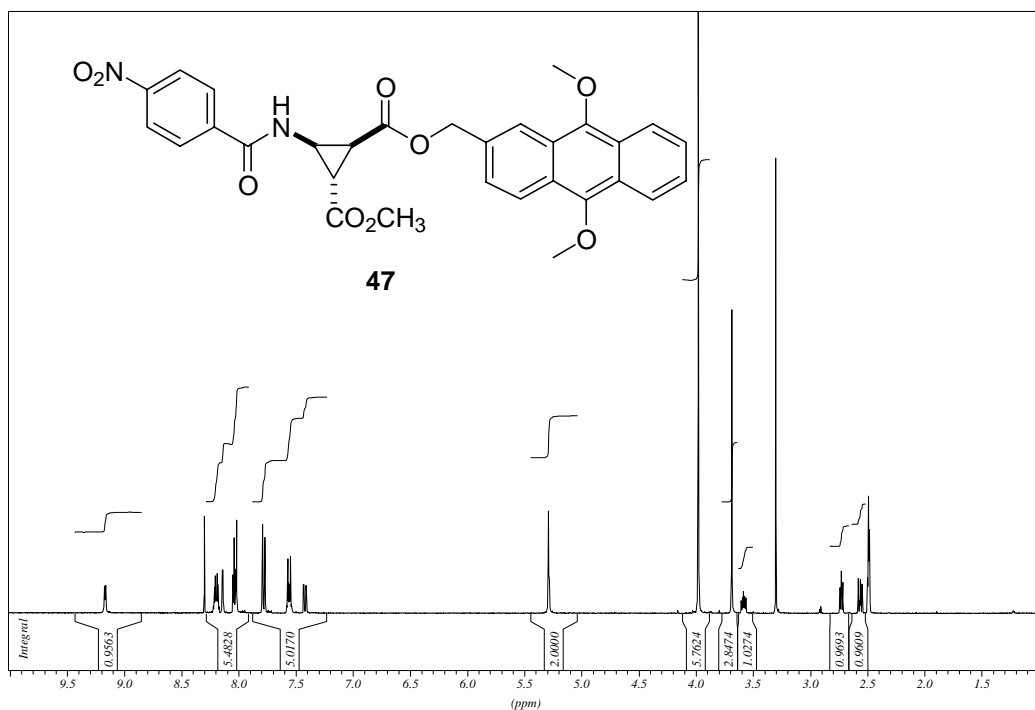


Abbildung B.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **47** (DMSO-d_6)

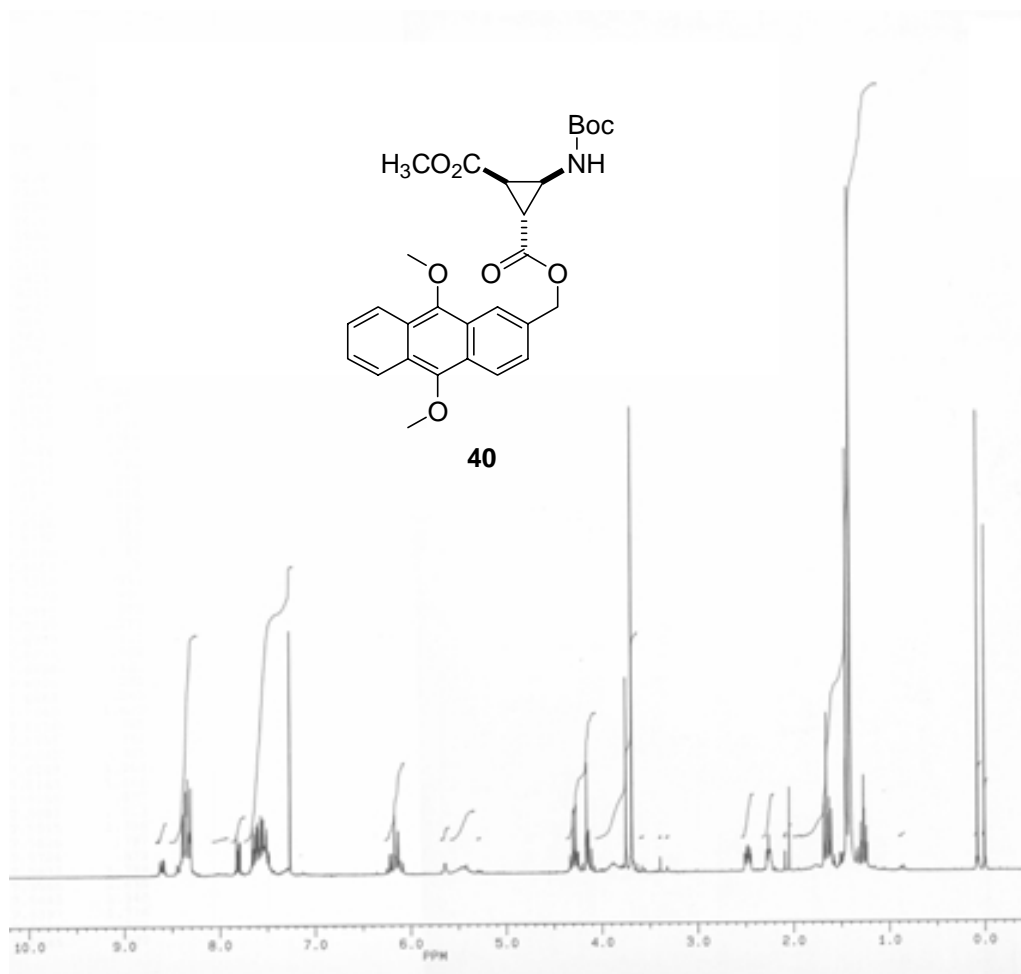


Abbildung B.5: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **40** (CDCl_3)

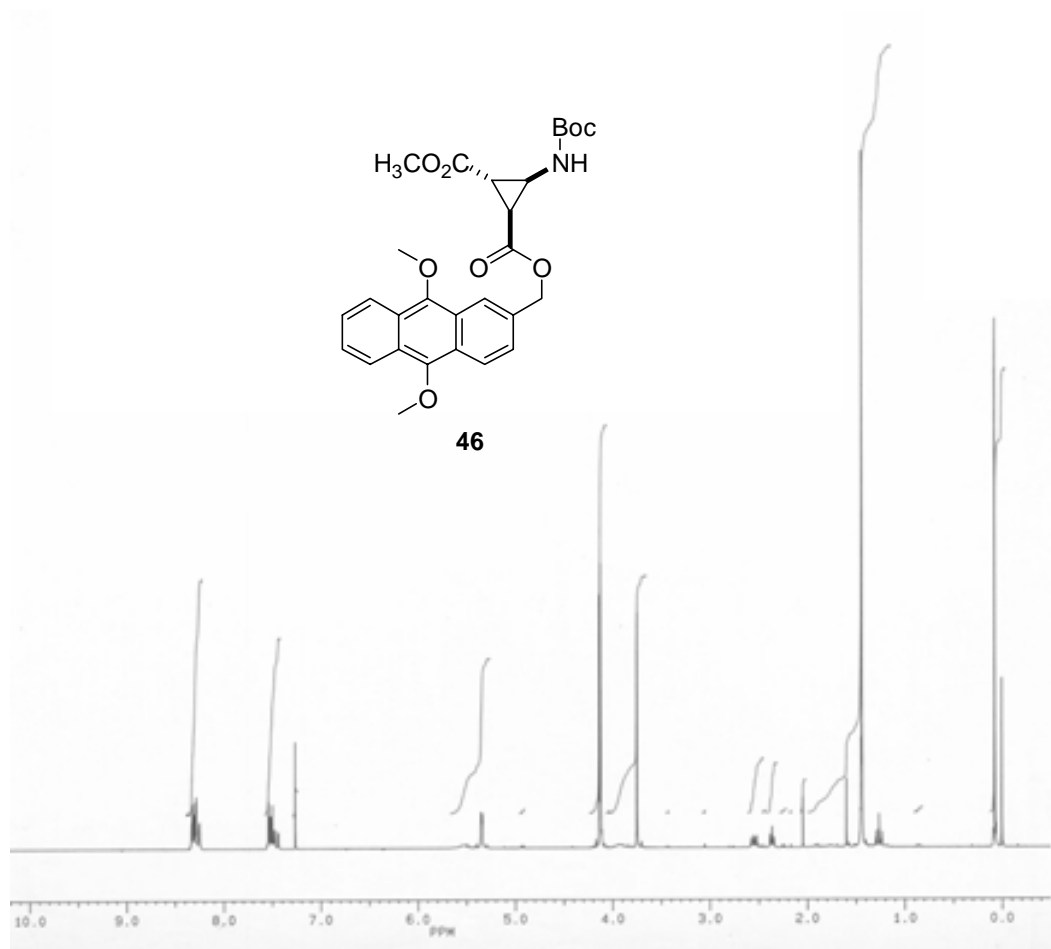


Abbildung B.6: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **46** (CDCl_3)

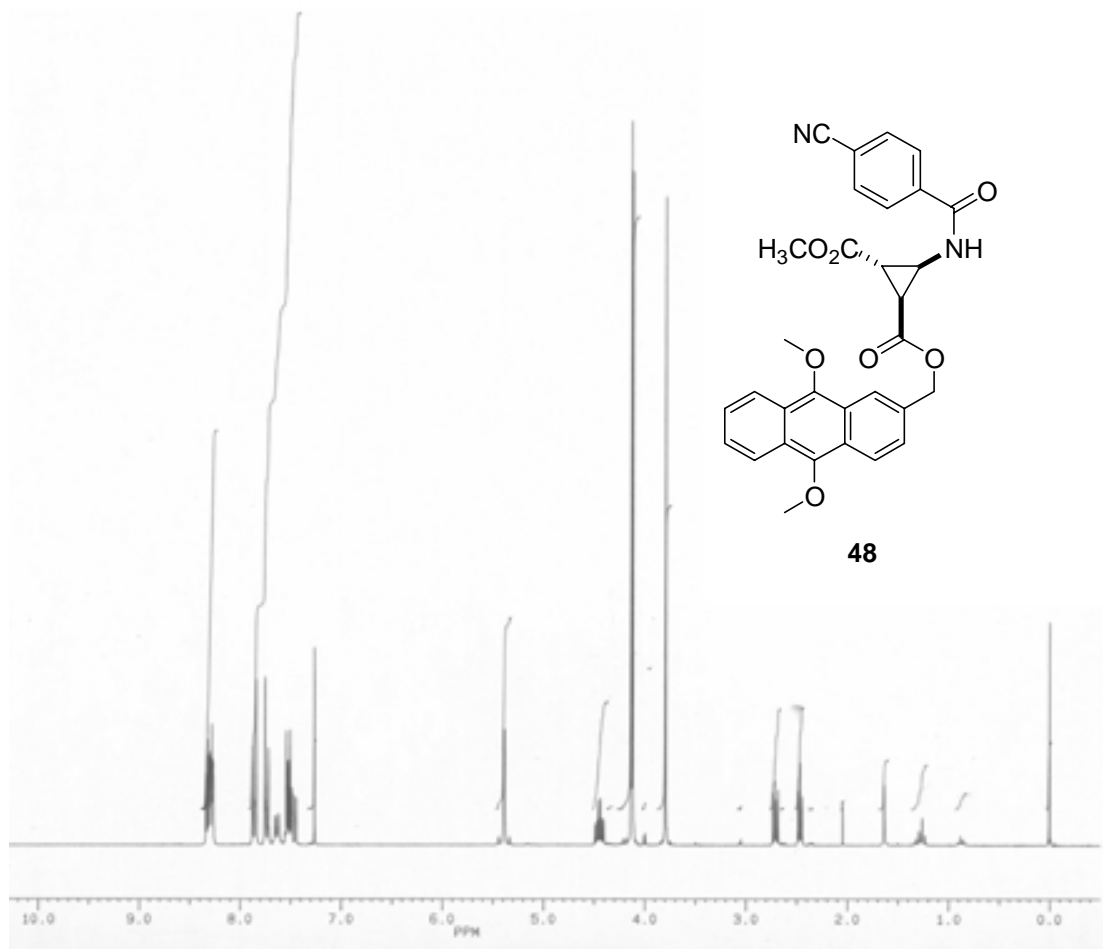


Abbildung B.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **48** (CDCl_3)

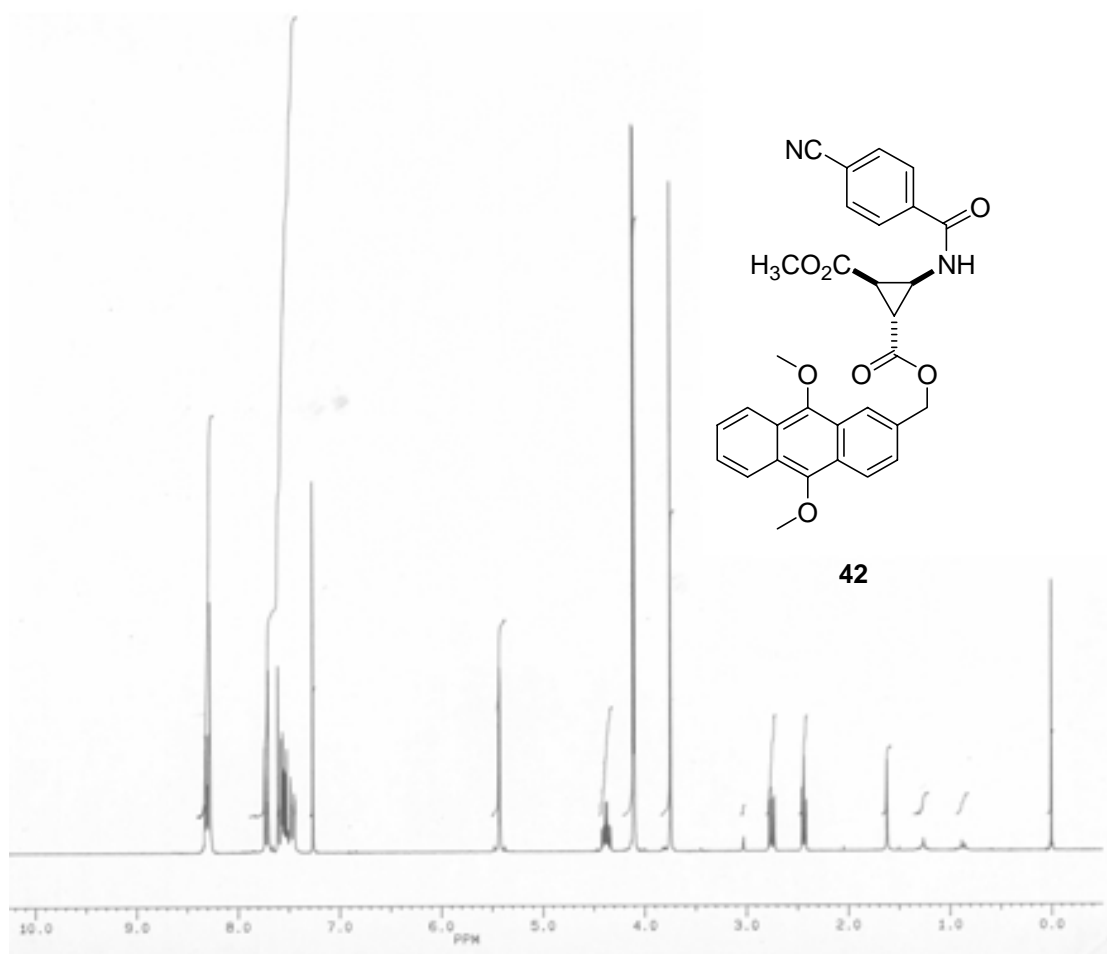


Abbildung B.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **42** (CDCl₃)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Professor Dr. Oliver Reiser möchte ich mich herzlich für die Stellung des Themas, sein Interesse am Fortgang der Arbeit und seine Unterstützung in allen weiteren Belangen, bedanken.

Mein weiterer Dank gilt allen Mitarbeitern der analytischen Abteilungen der Universität Regensburg. Dr. K. K. Mayer, J. Kiermaier, und W. Söllner danke ich für die Aufnahme von Massenspektren. G. Wandinger danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen. Mein besonderer Dank gilt Dr. T. Burgemeister, F. Kastner, A. Schramm sowie G. Stühler für die NMR-Messungen.

Ferner danke ich Dr. B. Strehmel und N. Fritz von der Arbeitsgruppe *Löhmannsröben* für die Kooperation zur Durchführung der photophysikalischen Untersuchungen.

Ich danke J. Strauß und M. Büschel für ihre Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft. Für das sorgfältige Korrekturlesen danke ich insbesondere Sabine Steinbeißer, Frieder Gnad, Gerres Heimgärtner, Michael Seitz, Bernd Nosse und vor allem meiner langjährigen Laborkollegin Clara Inertsberger. Mein besonderer Dank gilt Dr. Peter Kreitmeier für seine unermüdliche Unterstützung bei allen chemischen und technischen Problemen. Georg Adolin, Klaus Döring und Brigitte Paulus danke ich für Eduktsynthesen und die Hilfe bei präparativen Fragestellungen.

Großer Dank gilt allen Freunden und Studienkollegen, die mich an und außerhalb der Universität begleitet haben.

Mein besonderer Dank gilt der VOLKSWAGEN-STIFTUNG für die langjährige finanzielle Unterstützung diese Projekts.