

Azobenzol und Perylendiimid funktionalisierte
Polyphenylen-Dendrimere

-

Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Dörthe Grebel-Koehler
geb. in Bremen

Mainz 2003

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1999 bis Februar 2003 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Müllen durchgeführt.

Mein besonders herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Müllen für die interessante Themenstellung, für seine wissenschaftliche Förderung und persönliche Unterstützung sowie für viele fruchtbare Diskussionen, Anregungen und Ermunterungen.

Der Weisheit zoll' ich Achtung, nicht der Stärke.

C.S. Lewis (1898 – 1963)

INHALTSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGEN UND BEGRIFFE **VII**

1. EINLEITUNG **1**

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 1.1. | SYNTHESE VON DENDRIMEREN | 3 |
| 1.1.1. | FORMSTABILE DENDRIMERE | 5 |
| 1.1.2. | SYNTHESE DENDRITISCHER POLYPHENYLENE DES MÜLLEN-TYPS | 6 |
| 1.1.3. | FUNKTIONALISIERUNG VON POLYPHENYLEN-DENDRIMEREN | 14 |
| 1.1.4. | <i>A PRIORI</i> UND <i>A POSTERIORI</i> FUNKTIONALISIERUNG DER DENDRIMEROBERFLÄCHE | 15 |
| 1.1.5. | DESYMMETRISIERUNG VON POLYPHENYLEN-DENDRIMEREN | 17 |
| 1.1.6. | NOMENKLATUR | 18 |
| 1.2. | AZOBENZOL | 19 |
| 1.3. | RYLENFARBSTOFFE | 22 |
| 1.4. | AMINOSÄUREN UND PEPTIDE | 25 |
| 1.5. | MOTIVATION UND ZIELSETZUNG | 26 |
| 1.6. | BIBLIOGRAPHIE | 30 |

2. DENDRIMERE MIT AZOBENZOL-KERN **35**

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 2.1. | PHOTORESPONSIVE AZOBENZOL-DENDRIMERE | 35 |
| 2.2. | POLYPHENYLEN-DENDRIMERE MIT AZOBENZOL-KERN | 38 |
| 2.2.1. | SYNTHESE DER AZOBENZOL-DENDRIMERE DER <i>PARA</i> -SERIE | 39 |
| 2.2.1.1. | Synthese des para-Kerns (4,4'-Diethynylazobenzol) | 39 |
| 2.2.1.2. | Dendrimere mit der Multiplizität 2 | 41 |
| 2.2.1.3. | Dendrimere mit der Multiplizität eins bzw. vier | 46 |
| 2.2.1.4. | Synthese von Azo(p)-G1-hex | 49 |

| | | |
|--|---|------------|
| 2.2.1.5. | Synthese der n-dodecylsubstituierten Dendrimere Azo(p)-G1-C12 ₄ , Azo(p)-G2-C12 ₈ und Azo(p)-G3-C12 ₁₆ | 50 |
| 2.2.2. | SYNTHESE DER AZOBENZOL-DENDRIMERE DER <i>META</i> -SERIE | 52 |
| 2.2.2.1. | Synthese des <i>meta</i> -Kerns (3,3',5,5'-Tetraethinyl-4,4'-dimethyl-azobenzol) | 52 |
| 2.2.2.2. | Dendrimersynthese | 53 |
| 2.2.3. | SYNTHESE DES <i>ORTHO</i> -KERNS (2,2',6,6'-Tetraethinyl-4,4'-dimethyl-AZOBENZOL) | 56 |
| 2.2.4. | SYNTHESE ASYMMETRISCH SUBSTITUIERTER AZOBENZOL-DENDRIMERE | 57 |
| 2.2.4.1. | Synthese des 4-Brom-4'Iod-Azobenzol-Kerns (asymmetrischer Kern) | 58 |
| 2.2.4.2. | Synthese der Azobenzol funktionalisierten Polyphenylen-Monodendronen | 60 |
| 2.2.5. | CHARAKTERISIERUNG DER AZOBENZOL-DENDRIMERE UND -DENDRONEN | 61 |
| 2.2.5.1. | Charakterisierung der Kernbausteine | 62 |
| 2.2.5.2. | Charakterisierung der Dendrimere | 65 |
| 2.2.5.3. | Charakterisierung der Monodendronen | 73 |
| 2.2.6. | STRUKTUR DER POLYPHENYLEN-DENDRIMERE MIT AZOBENZOL-KERN | 75 |
| 2.2.6.1. | Einkristallstrukturen der Azobenzol-Kerne und der Dendrimere mit Azobenzol-Kern | 75 |
| 2.2.6.2. | Molekülsimulationen der Azobenzol-gekernten Dendrimere | 102 |
| 2.2.7. | PHOTORESPONSIVE EIGENSCHAFTEN DER AZOBENZOL-DENDRIMERE | 114 |
| 2.2.7.1. | Optische Eigenschaften der Kernmoleküle | 114 |
| 2.2.7.2. | Photoresponsive Eigenschaften der <i>para</i> -Serie | 115 |
| 2.2.7.3. | Photoresponsive Eigenschaften der <i>meta</i> -Serie | 121 |
| 2.2.7.4. | Photoresponsive Eigenschaften der Monodendrone | 124 |
| 2.2.7.5. | Zusammenfassung und Diskussion der photochemischen Eigenschaften der Azobenzol-gekernten Polyphenylen-Dendrimere | 126 |
| 2.3. | ZUSAMMENFASSUNG | 131 |
| 2.4. | BIBLIOGRAPHIE | 132 |
| 3. BICHROMOPHORSYSTEME FÜR ENERGIETRANSFERSTUDIEN | | 137 |
| 3.1. | ENERGIETRANSFER ZWISCHEN ZWEI CHROMOPHOREN | 137 |
| 3.1.1. | FLUORESCENZ-RESONANZ-ENERGIETRANSFER (FRET) | 138 |
| 3.2. | ENERGIETRANSFERSYSTEME MIT RYLENCHROMOPHOREN | 142 |
| 3.3. | AZOBENZOL-PMI-KONJUGATE | 145 |
| 3.3.1. | SYNTHESE | 147 |

| | | |
|---|---|-------------------|
| 3.3.2. | STRUKTUR | 149 |
| 3.3.2.1. | Struktur von 3-6 | 149 |
| 3.3.2.2. | Struktur von 3-7 | 150 |
| 3.3.3. | CHARAKTERISIERUNG | 153 |
| 3.3.4. | OPTISCHE EIGENSCHAFTEN DER AZOBENZOL-PMI-KONJUGATE | 157 |
| 3.3.4.1. | Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften | 157 |
| 3.3.4.2. | Photoisomerisationseigenschaften | 160 |
| 3.3.4.2.1. | Verbindung 3-6 | 161 |
| 3.3.4.2.2. | Verbindung 3-7 | 164 |
| 3.3.4.3. | Zeitaufgelöste Fluoreszenzexperimente | 171 |
| 3.3.4.4. | Zusammenfassung und Ausblick | 175 |
| 3.4. | DISTANZVARIABLE RYLENDIADEN | 179 |
| 3.4.1. | DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DES CHROMOPHORPAARES | 180 |
| 3.4.1.1. | Amin-funktionalisiertes PMI | 181 |
| 3.4.1.2. | Carboxyl-funktionalisierte Naphthalinmonoimide | 184 |
| 3.4.1.3. | Optische Eigenschaften der Chromophore | 191 |
| 3.4.2. | SYNTHESE DER DIADEN | 192 |
| 3.4.2.1. | Synthese und Polymerisation von α -Aminosäure- <i>N</i> -Carboxyl-Anhydriden | 192 |
| 3.4.2.2. | Darstellung der Diaden | 194 |
| 3.4.2.3. | Darstellung einer Diade mit definierter Kettenlänge | 203 |
| 3.4.3. | UNTERSUCHUNG DES FRET IN DEN DIADEN | 205 |
| 3.4.3.1. | Zirkulardichroismus-Messungen | 206 |
| 3.4.3.2. | Optische Spektroskopie in Abhängigkeit von der Konformation des Oligolysins | 213 |
| 3.4.3.3. | Beurteilung der Ergebnisse und Ausblick | 219 |
| 3.5. | ZUSAMMENFASSUNG | 221 |
| 3.6. | BIBLIOGRAPHIE | 222 |
| <u>4. PERYLENDIIMID-DENDRIMERE</u> | | <u>227</u> |
| 4.1. | SYNTHESE VON POLYPHENYLEN-DENDRIMEREN MIT PERYLENTETRA-CARBONSÄUREDIIIMID-KERN | 229 |
| 4.1.1. | SYNTHESE DES PERYLENTETRACARBONSÄUREDIIIMID-KERNS | 229 |
| 4.1.2. | SYNTHESE DER PDI-GEKERNTEN DENDRIMERE | 231 |
| 4.1.3. | CHARAKTERISIERUNG DER POLYPHENYLEN-DENDRIMERE MIT PDI-KERN | 233 |
| 4.1.3.1. | Charakterisierung des Kernbausteins | 233 |

| | | |
|--|---|------------|
| 4.1.3.2. | Charakterisierung der Dendrimere | 234 |
| 4.1.3.3. | Struktur | 235 |
| 4.1.4. | RÄUMLICHE ISOLATION DES PMI-CHROMOPHORS | 240 |
| 4.1.4.1. | Optische Charakterisierung | 240 |
| 4.1.4.2. | Cyclovoltammetrische Messungen | 245 |
| 4.1.5. | INTRAMOLEKULARER ENERGIETRANSFER IN DENDRIMERN MIT PDI-KERN | 250 |
| 4.1.6. | ZUSAMMENFASSUNG | 260 |
| 4.2. | AMINOSÄURE- UND PEPTID-FUNKTIONALISIERTE DENDRIMERE | 261 |
| 4.2.1. | DARSTELLUNG α -AMINO BUTTERSÄURE-SUBSTITUIERTER CYCLOPENTADIENONE | 262 |
| 4.2.2. | α -AMINO BUTTERSÄURE-SUBSTITUIERTE PDI-DENDRIMERE | 266 |
| 4.2.3. | OLIGOLYSIN-SUBSTITUIERTE PDI-DENDRIMERE | 273 |
| 4.3. | ZUSAMMENFASSUNG | 283 |
| 4.4. | BIBLIOGRAPHIE | 284 |
| 5. ORGANISATION VON POLYPHENYLEN-DENDRIMERN | | 291 |
| 5.1. | SELBSTORGANISATION ZU DENDRIMERN | 291 |
| 5.2. | SELBSTORGANISATION VON DENDRONEN UND DENDRIMERN | 292 |
| 5.3. | ORGANISATION VON POLYPHENYLEN-DENDRIMERN | 293 |
| 5.3.1. | DEPOSITION UND SELBSTORGANISATION VON POLYPHENYLEN-DENDRIMERN IN DER LITERATUR | 293 |
| 5.3.2. | NANOFASERN AUS POLYPHENYLEN-DENDRIMERN | 296 |
| 5.3.2.1. | Azobenzoldendrimere | 296 |
| 5.3.2.2. | Perylendiimidendrimere | 302 |
| 5.3.2.3. | Diskussion des Formierungsmechanismus der Nanofasern | 304 |
| 5.4. | SELBSTORGANISATION VON DODECYLSUBSTITUIERTEN POLYPHENYLEN-DENDRIMERN MIT AZOBENZOL-KERN AUF HOPG | 308 |
| 5.4.1. | AFM-UNTERSUCHUNGEN | 309 |
| 5.4.1.1. | Selbstorganisation der ersten Generation Azo(p)-G1-C12 ₄ | 309 |
| 5.4.1.2. | Selbstorganisation der zweiten Generation Azo(p)-G2-C12 ₈ | 309 |
| 5.4.1.3. | Selbstorganisation der dritten Generation Azo(p)-G3-C12 ₁₆ | 314 |
| 5.4.1.4. | Zusammenfassung und Bewertung | 315 |
| 5.4.2. | STM-UNTERSUCHUNGEN DER ZWEITEN GENERATION | 316 |
| 5.4. | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 320 |
| 5.5. | BIBLIOGRAPHIE | 321 |

6. ZUSAMMENFASSUNG **327**

7. EXPERIMENTELLER TEIL **335**

7.1. ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN **335**

7.2. INSTRUMENTELLE ANALYTIK **336**

7.3. BESCHREIBUNG DER SYNTHESSEN **338**

7.3.1. ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN **338**

7.3.2. SPEZIELLE ARBEITSVORSCHRIFTEN **343**

7.4. BIBLIOGRAPHIE **470**

8. SPEKTROSKOPISCHER ANHANG **471**

9. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG **485**

ABKÜRZUNGEN UND BEGRIFFE

| | |
|--------------------|--|
| AFM | (engl.) Atomic Force Microscopy |
| BOC | N- <i>tert.</i> -Butoxycarbonyl-Schutzgruppe |
| Bu ₄ OH | Tetrabutylammoniumhydroxid |
| COSY | (engl.) Correlated Spectroscopy |
| δ | Chemische Verschiebung [ppm] |
| d | Dublett |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| DCM | Methylenchlorid |
| DIPEA | N,N- <i>diisopropylethylamin</i> |
| DMAP | N,N-Dimethylaminopyridin |
| DMF | Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| % d.Th. | Ausbeuten in Prozent der Theorie |
| e | Elementarladung |
| ε | Extinktionskoeffizient |
| EDC | N ['] -(3-Dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimid Hydrochlorid |
| EI | (engl.) Electron Impact |
| EtOH | Ethanol |
| FD | (engl.) Field Desorption |
| G1, G2, G3, G4 | erste, zweite, dritte bzw. vierte Dendrimer-Generation |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| HBTU | O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium- hexafluorphosphat |
| HOBT | 1-Hydroxy-1H-benzotriazol |
| HOPG | (engl.) highly oriented pyrolytic graphite |
| IR | Infrarot |
| J | Kopplungskonstante [Hz] |
| KOAc | Kaliumacetat (wasserfrei) |
| m | Multiplett |
| m [g] | Masse in Gramm |
| (m) | Mittelstark (Intensitätsangabe) |

| | |
|--|--|
| MALDI-TOF | (engl.) Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time Of-Flight |
| MeOH | Methanol |
| M_n | Zahlgewichtete mittlere Molmasse (Zahlenmittel) |
| M_w | Massengewichtete mittlere Molmasse (Massenmittel) |
| M_w / M_n | Polydispersität |
| MS | Massenspektrometrie |
| <i>n</i> -Bu ₄ NF | <i>n</i> -Tetrabutylammoniumfluorid |
| NCAFM | (engl.) Non-Contact-mode-AFM |
| NH ₄ F | Ammoniumfluorid*3H ₂ O |
| NMI | Naphthalinmonoimid |
| NMP | <i>N</i> -Methylpyrolidon |
| NMR | (engl.) Nuclear Magnetic Resonance |
| Pd(dppf) | Dichloro-[1,1'-bis(diphenylphosphinoferrocen)]-Palladium(II) Dichloromethan Addukt |
| Pd(PPh ₃) ₄ | Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium(0) |
| [Pd(PPh ₃) ₂]Cl ₂ | Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid |
| PDI | Perylentetracarboxdiimid |
| PF-AFM | (engl.) Pulse-Force-Mode-AFM |
| PMI | Peryendicarboxmonoimid |
| Ph | Phenyl |
| Ph ₂ O | Diphenylether |
| ppm | (engl.) parts per million |
| rpm | (engl.) rotations per minute |
| RT | Raumtemperatur |
| PSS | (engl.) photostationary state; photostationärer Zustand |
| s | Singulett |
| (s) | stark (Intensitätsangabe) |
| SPM | (engl.) scanning probe microscopy |
| Std. | Stunden |
| T | Temperatur [K] |
| t | Triplett |
| t [min] | Zeit in Minuten |
| TEG | Tetraethylenglycol |
| TDI | Terrylendiimid |

| | |
|------------|---------------------------------|
| ΔT | Wärmezufuhr |
| TFE | Trifluorethanol |
| TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| TiPS | Tri <i>is</i> opropylsilyl |
| THF | Tetrahydrofuran |
| UV | Ultraviolett |
| ν | Wellenzahl [cm^{-1}] |
| z | Ladungszahl |
| Z | Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe |

1. EINLEITUNG

Die dendritische Musterbildung ist in der Natur weitverbreitet. Nicht nur beim Betrachten von Bäumen erkennen wir sie, sondern auch in den kleinsten Verästelungen des Blutkreislaufes, oder den zerebralen Neuronen eines jeden Lebewesens ist dieses Bauprinzip von der Natur verwendet worden. Im langen Lauf der Evolution hatte sie Zeit, diese Bauweise zu einer erstaunlichen Perfektion zu entwickeln, und die Allgegenwärtigkeit weist darauf hin, dass die Komplexität dieser Struktur Vorteile bringt, die durch einfachere Architekturen nicht gegeben sind.

Selbst einfache Moleküle weisen das Potential zur Ausbildung dendritischer Strukturen auf. Gefriert beispielsweise Wasser zu Eis, ordnen sich die Wassermoleküle in einem Kristallgitter mit hexagonaler Symmetrie an. Dies ist die Grundlage für die Bildung von Schneekristallen (*Abbildung 1*), einer der ästhetisch ansprechendsten und doch auch vergänglichsten natürlichen dendritischen Strukturen.

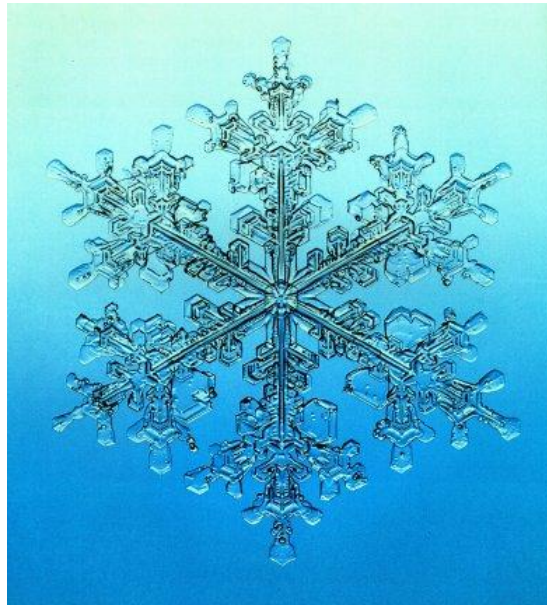


Abbildung 1 Dendritisch verästelter Schneekristall^[1]

Die strukturelle Perfektion hochverzweigter, hochgeordneter Strukturen hat den Menschen seit jeher fasziniert. In der Mathematik und Chaostheorie wurden fraktale Geometrien wie die Mandelbrotmenge entdeckt,^[2] und in der Biologie beeindruckt die immense Anzahl verzweigter Netzwerke.^[3]

Der Chemie blieb lange Zeit der Zugang zu komplexen, hochgeordneten Molekülen verschlossen. Dies änderte sich erst, als STAUDINGER im Jahr 1921 seine "Makromolekulare Hypothese" veröffentlichte.^[4]

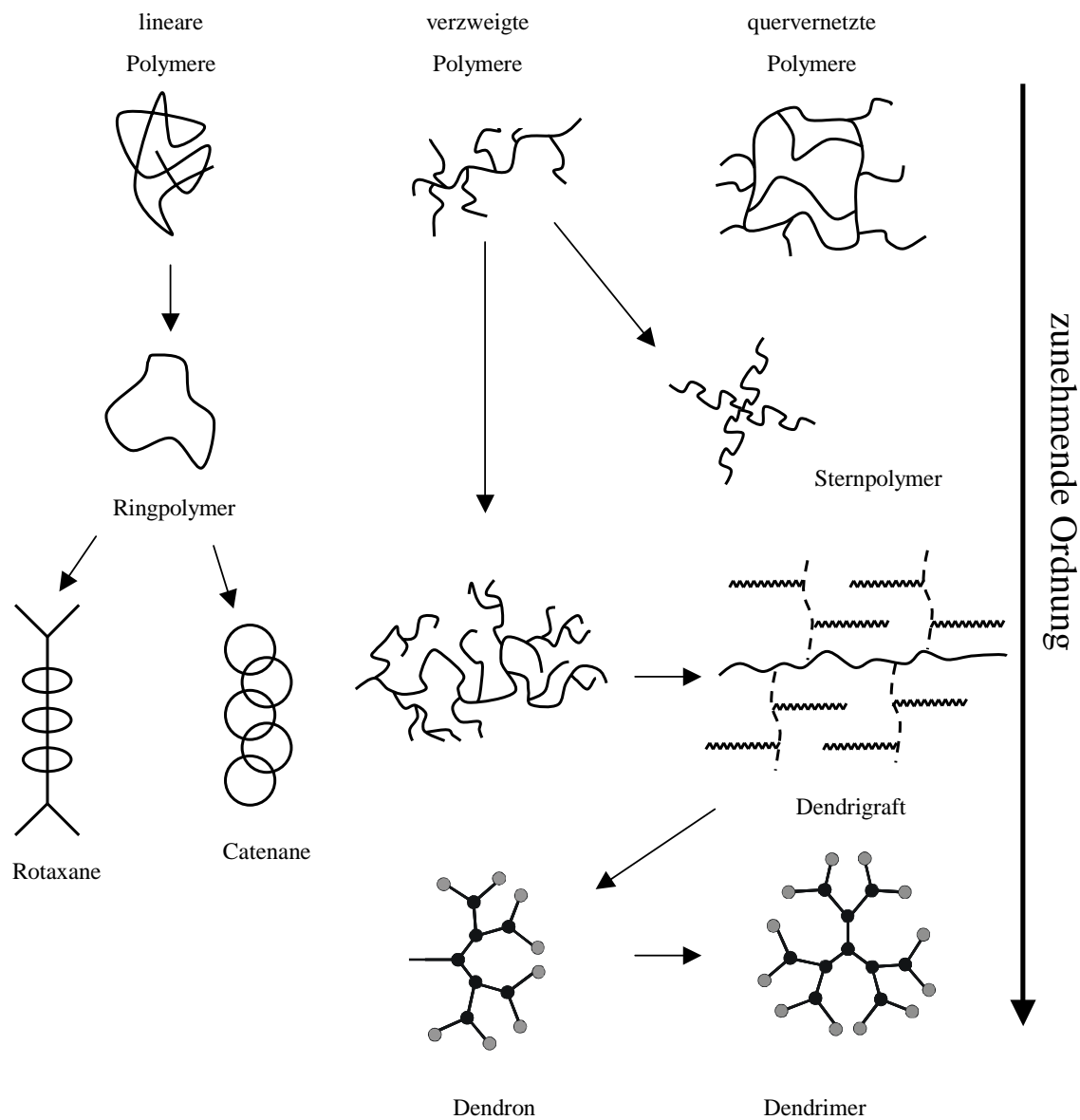


Abbildung 2

Schematische Darstellung makromolekularer Architekturen

Seine bahnbrechenden Arbeiten eröffneten den Zugang zu linearen, verzweigten und quervernetzten Polymeren. In späteren Jahren konnten dann auch höher organisierte Polymerarchitekturen (in Pfeilrichtung zunehmende Organisation) entwickelt werden (*Abbildung 2*).

Eine eigenständige Gruppe stellen hierbei die dendritischen Architekturen dar. Hier steigt die Strukturtreue von hyperverzweigten Polymeren über Dendrigrfts und Dendrone zu Dendrimeren an. Hyperverzweigte Polymere und Dendrigrfts sind noch polydisperse Makromoleküle, während Dendrone und Dendrimerer sich durch ihre Monodispersität von Polymeren abgrenzen.

1.1. Synthese von Dendrimeren

Die erste literaturbekannte Synthese eines kaskadenartig aufgebauten Moleküls geht auf VÖGTLE im Jahr 1978 zurück.^[5] DENKEWALTER ließ sich 1981 die Darstellung dendritischer Polypeptide, die auf Lysin basieren, patentieren.^[6] 1985 stellten NEWCOME^[7] und TOMALIA^[8] unabhängig voneinander einen divergenten Syntheseweg für polyfunktionale Moleküle mit multiplen Verzweigungszentren vor, die sie Arborole bzw. Starburst-Dendrimerer nannten. Der von Tomalia geprägte Begriff "Dendrimer", aus *dendros* (grch. Baum) und *meros* (grch. Teilchen) gebildet, hat sich heute in der Terminologie für diese Substanzklasse durchgesetzt.^[9]

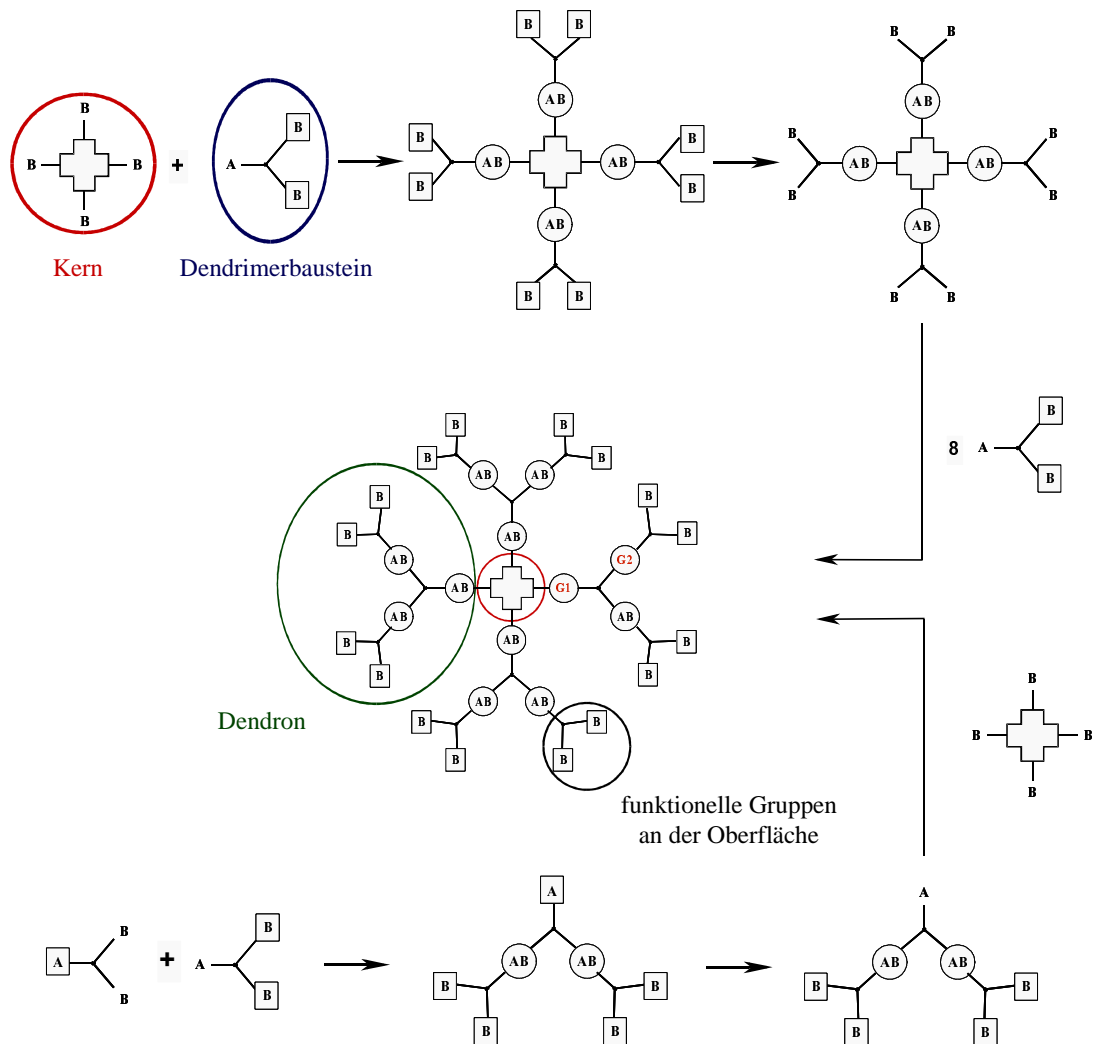
Bei der Dendrimerer-synthese sind zwei entgegengesetzt verlaufende Synthesekonzepte entwickelt worden, das divergente und das konvergente Syntheseprinzip. Diese sind in *Abbildung 3* allgemeingültig dargestellt und sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

Die divergente Synthese, die in den Anfängen der Dendrimerer-chemie ausschließlich verwendet wurde, geht von einem polyfunktionalen Kern aus. An diesen werden die Verzweigungseinheiten addiert. Man erlangt so das Dendrimer der ersten Generation mit inaktiven Oberflächenfunktionen. Diese werden im folgenden Schritt aktiviert und sind dann einem weiteren Additionszyklus zugänglich. Das Dendrimer wächst sukzessive von innen nach außen. Die resultierende Anzahl der Oberflächengruppen ist hierbei von der Anzahl der reaktiven Funktionalitäten am Kern und der Multiplizität der Verzweigungseinheit abhängig. Die konvergente Synthese, die auf FRÉCHET^[10, 11] sowie MILLER und NEENAN^[12] zurückgeht, beginnt mit der Synthese von Dendrimererzweigen (Dendronen). Hierbei reagieren die terminalen Monomereinheiten mit den Verzweigungsbausteinen, sodass Dendrone mit einer

aktiven Einheit im Fokus entstehen. Diese werden in einem letzten Schritt an einen polyfunktionalen Kern geknüpft.

Die Anwendung eines oder die Kombination beider Synthesekonzepte hängt sowohl von dem Dendrimertypus als auch von der Intention des Synthetikers ab. Die Literatur gibt einen ausführlichen Überblick über beide Prinzipien.^[13, 14]

A divergente Synthese



B konvergente Synthese

Abbildung 3 Schematische Darstellung des divergenten (A) und des konvergenten (B) Syntheseweges eines Dendrimers der zweiten Generation am Beispiel eines tetrafunktionalen Kerns und A₂B-Verzweigungseinheiten.

In den vergangenen Jahren wurden eine Vielzahl von Dendrimerklassen synthetisiert, die in die Kategorien flexible und starre/formpersistente Dendrimere eingeteilt werden können. Zu den ersteren gehören u.a. Poly(amidoamin)-Dendrimere (PAMAM)^[8, 15] von TOMALIA, die auch unter dem Namen Starburst-Dendrimere gehandelt werden,^[16] sowie Poly(propylenimin)-Dendrimere^[5, 17, 18] von VÖGLTE und MEIJER, Poly(phenylenether)-Dendrimere^[10, 11, 19] von FRÉCHET und Carbosilan-Dendrimere.^[20-22]

Diese Dendrimere bestehen aus flexiblen Einheiten. Äußere Einflüsse wie Lösungsmittel oder Druck beeinflussen ihre räumliche Gestalt zum Teil drastisch.

Im Gegensatz dazu stehen die formstabilen Dendrimere. Da in dieser Arbeit insbesondere formstabile Dendrimere thematisiert werden, soll in diese Dendrimerklasse im Folgenden kurz eingeführt werden.

1.1.1. Formstabile Dendrimere

Die wenigen literaturbekanntesten formstabilen Dendrimere sind in *Abbildung 4* dargestellt. Sie zeichnen sich alle dadurch aus, dass ihre dreidimensionale Gestalt äußeren Einflüssen gegenüber weitgehend invariant ist.

Innerhalb dieser Gruppe kann nochmals unterschieden werden zwischen Dendrimeren, die keine Rotation um die Bindungsachse erlauben und solchen, in denen eine derartige Rotationsbewegung möglich ist.

Zu der ersten Kategorie gehören die besonders steifen und formstabilen Iptycene 1-1 von HART^[23-25] und die Triangulene 1-2 von DE MEIJERE.^[26] Die übrigen formstabilen Dendrimere weisen eine Poly(*p*-phenylenethinyl) oder Poly(*p*-phenyl) Gerüststruktur auf. Die Verzweigung an den Phenylringen der Phenylenethinylendrimere von MOORE erfolgt in der 3- und 5-Position.^[27-29] Ein identisches Substitutionsmuster weisen die Polyphenylendrimere von MILLER und NEENAN 1-4 auf.^[12, 30, 31] Diese werden über eine Abfolge von palladiumkatalysierten Aryl-Aryl-Kupplungen aufgebaut. Die Dendrimere vom MÜLLEN-Typ 1-5 basieren auf 2,3,4,5-Tetraphenylbenzol als Wiederholungseinheit.^[32-34] Das folgende Kapitel befasst sich ausführlicher mit der Synthese von Dendrimeren diesen Typs.

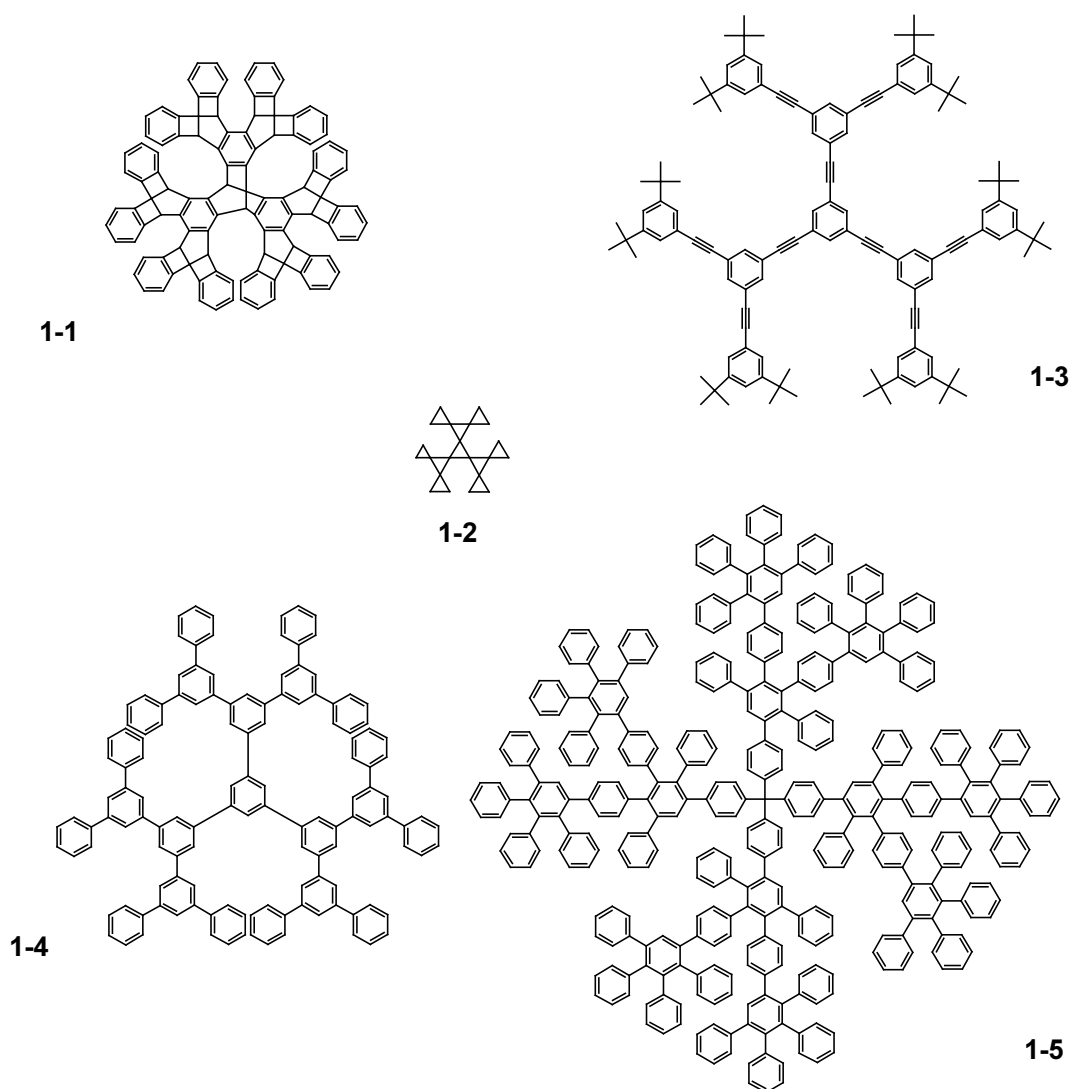


Abbildung 4 Inhärent steife Dendrimere: Iptycene von HART (1-1).^[23-25] Triangulene von DE MEIJERE et al. (1-2).^[26] Poly(phenylenethinyl)dendrimere von MOORE et al. (1-3).^[27-29] Polyphenylene-Dendrimere von MILLER und NEENAN (1-4).^[12, 30, 31] Polyphenylene-Dendrimere von MÜLLEN et al. (1-5)^[32-34]

1.1.2. Synthese dendritischer Polyphenylene des MÜLLEN-Typs

Grundlage der in den letzten Jahren in unserem Arbeitskreis entwickelten Dendrimersynthese ist die *Diels-Alder*-Cycloaddition eines Tetraphenylcyclopentadienon-Derivats mit einem Phenylacetylen. Diese Reaktion wurde 1933 erstmals von DILTHEY beschrieben und ist in *Abbildung 5* am Beispiel des Hexaphenylbenzols 1-9 dargestellt.^[35, 36]

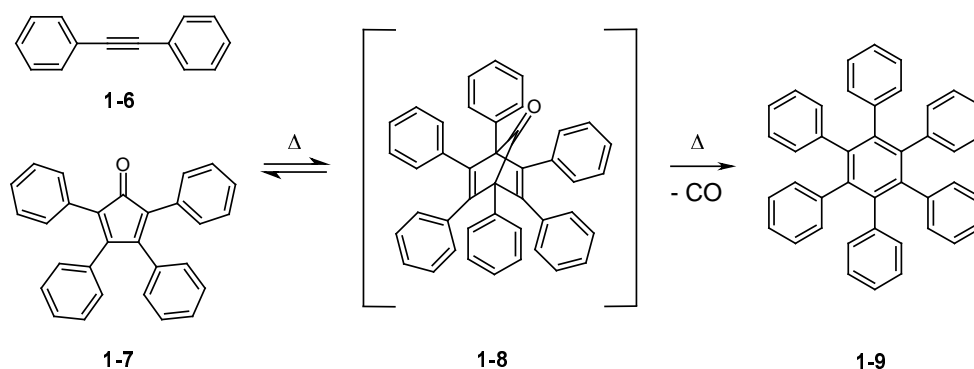


Abbildung 5 Hexaphenylbenzolsynthese nach DILTHEY et al.^[37, 38]

Die Reaktion läuft in zwei Schritten ab. Zuerst reagiert das aromatische Acetylderivat **1-6** mit dem Tetraphenylcyclopentadienon **1-7** unter Ausbildung eines bicyclischen Übergangszustandes, des Norbonadien-7-ons **1-8**. Das Zwischenprodukt einer solchen Addition kann in manchen Fällen isoliert werden, verliert jedoch bei höheren Temperaturen irreversibel Kohlenmonoxid unter Ausbildung eines Benzols. Während einer solchen Additionsreaktion treten keine Nebenprodukte auf, und der Umsatz liegt um 99%. Dieses und die Irreversibilität der Reaktion sind wichtige Kriterien, da nur quantitative Umsätze und nebenreaktionsfreie Abläufe für den Aufbau monodisperser Dendrimere verwendet werden können.

Verzweigungsbausteine

Um sich die [2+4] *Diels-Alder*-Cycloaddition für den Dendrimeraufbau zu Nutze zu machen, wurden neuartige Dendrimerbausteine auf der Basis des Tetraphenylcyclopentadienons **1-7** entwickelt.^[32, 39, 40] *Abbildung 6* zeigt neben Besagtem den A₂B-Baustein **1-10**, der eine Multiplizität von zwei hat, und den A₄B-Baustein **1-11** mit der Multiplizität vier.

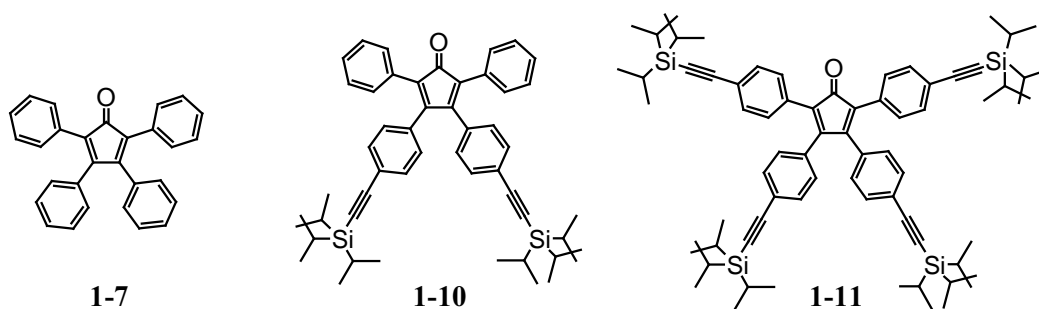
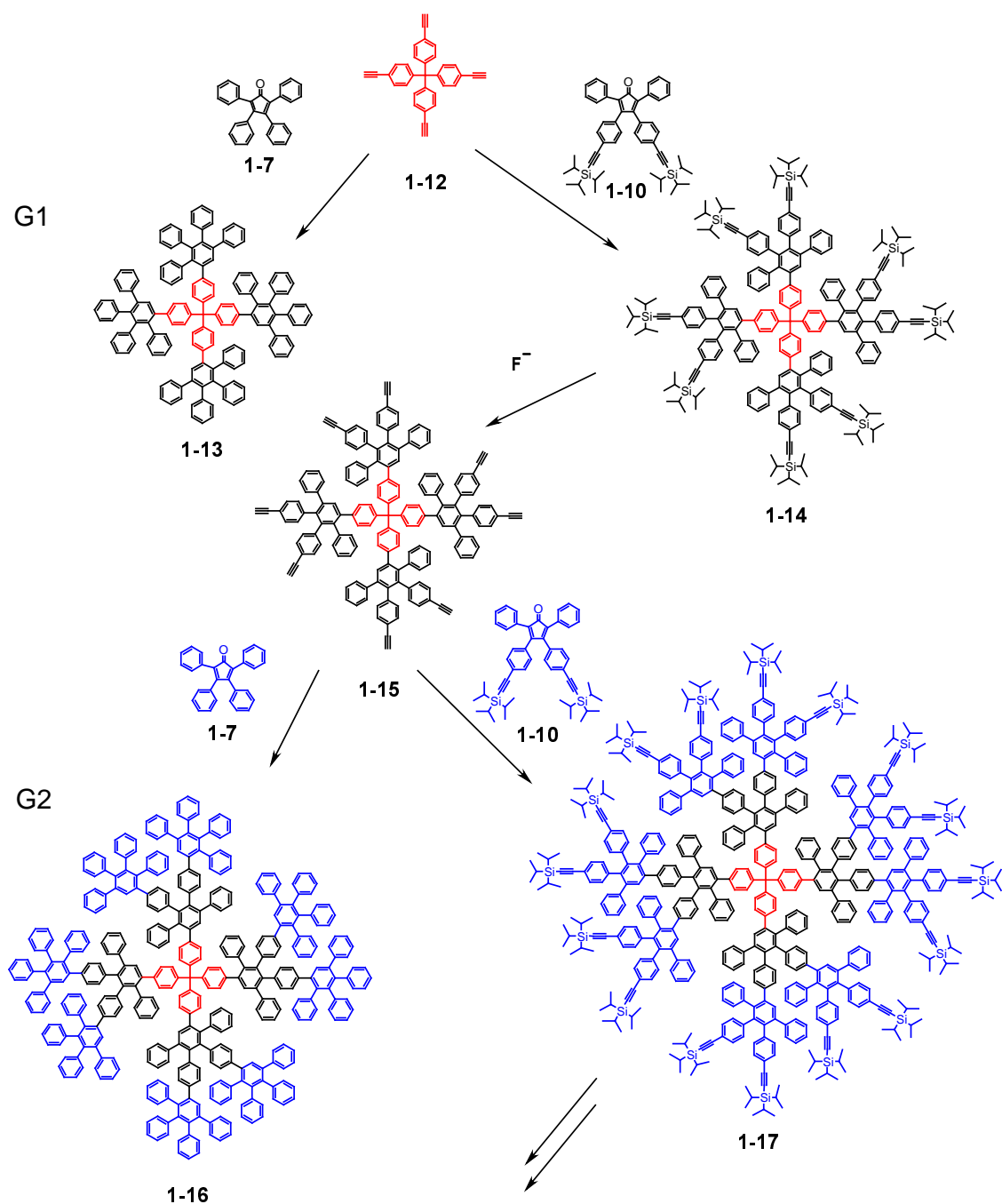


Abbildung 6 Cyclopentadienonbausteine für die Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren: Terminierungsbaustein (**1-7**) und Verzweigungsbausteine mit der Multiplizität zwei (**1-10**, A₂B-Baustein) und vier (**1-11**, A₄B-Baustein)

Diese Verzweigungsbausteine tragen sowohl eine Dienfunktion für die Cycloadditionsreaktion als auch geschützte Ethynylfunktionen. Als Schutzgruppe wurden *Triisopropylsilyl*gruppen (TiPS-Gruppe) gewählt, da sie durch sterische Abschirmung die Ethynylfunktionen an einer Cycloaddition hindern. Verwendete man hingegen die temperaturlabilere *Trimethylsilyl*gruppe (TMS-Gruppe), käme es zu einer fortlaufenden Additionsreaktion von **1-10** bzw. **1-11** mit sich selbst, was schließlich zu einer Bildung von hyperververzweigtem Polymer führen würde.^[32, 41] Die ebenfalls quantitative Abspaltung der Schutzgruppen mit Fluoridionen garantiert einen weiterführenden fehlerlosen Dendrimeraufbau. Für die Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren mit den vorgestellten Bausteinen wurde sowohl die divergente als auch eine konvergente Synthesestrategie erfolgreich angewendet.^[33, 34, 42]

Divergente Synthese

Bei dem in *Abbildung 7* dargestellten Beispiel einer divergenten Synthese wird von dem polyfunktionalen Kernbaustein Tetra-(4-ethynylphen-1-yl)-methan (**1-12**) ausgegangen, an den in einer ersten Cycloaddition das Verzweigungsagens **1-10** addiert wird. Es resultiert die erste Generation mit acht TiPS-geschützten Ethynylfunktionen auf der Oberfläche **1-14**. Anschließend werden die TiPS-Gruppen mit Fluoridionen entfernt. Man erhält die für den nächsten Additionsschritt benötigte erste Generation mit acht freien und somit reaktiven Ethynylfunktionen **1-15**.

**Abbildung 7**

Divergente Synthese von Polyphenylen-Dendrimern, ausgehend vom Tetraphenylmethankern. Die Reaktionsfolge ist bis zur zweiten Generation dargestellt und kann bis zur unfunktionalisierten vierten Generation fortgeführt werden.

Diese können nun wieder mit dem Verzweigungsreagenz **1-10** umgesetzt werden, wobei die zweite Generation mit nunmehr 16 geschützten Oberflächenfunktionen **1-17** resultiert. Setzt man den Kernbaustein **1-12** oder die erste Generation **1-15** mit dem Tetraphenylcyclopentadienon **1-7** als Terminierungsagens um, resultiert die erste bzw. die zweite Generation **1-13** bzw. **1-16**. Ein Dendrimerwachstum mit dem A₂B-Baustein **1-10** nach diesem Prinzip ist nur bis zur vierten unfunktionalisierten Generation erfolgreich. Der Versuch, eine TiPS-funktionalisierte vierte Generation darzustellen, scheiterte aufgrund der hohen Dichte an Phenylringen auf der Dendrimeroberfläche, sodass ausschließlich unvollständig reagierte Spezies detektiert werden konnten.^[43]

Konvergente Synthese

Die konvergente Synthese (*Abbildung 8*), beginnend mit dem Aufbau von Polyphenylendronen, wurde erstmals von WIESLER durchgeführt.^[33] Als Beispiel wird hierzu das Tetraphenylcyclopentadienon (**1-7**) mit Diethinylbenzil (**1-18**) zur Reaktion gebracht. Das Produkt ist das Benzildendron (**1-19**). Der nächste Reaktionsschritt beinhaltet eine *Knoevenagel*-Kondensation von **1-19** mit 1,3-Diphenylaceton (**1-20**). Es resultiert das Dendron der ersten Generation **1-21**. Abschließend erfolgt die [2+4]-Addition von **1-21** an einen polyfunktionalen Kern. Im abgebildeten Beispiel ist dieses wiederum das Dendrimer der zweiten Generation **1-16**.

Eine Synthese von Dendronen höherer Generation, basierend auf diesem Synthesekonzept, konnte bislang aufgrund des räumlichen Anspruchs der Dendrimeräste nicht durchgeführt werden, da für die *Knoevenagel*-Kondensation eine *cis*-Konformation der Polyphenylensubstituenten am Benzil erforderlich ist. Wegen der räumlich anspruchsvollen Phenylsubstituenten liegt das Benzil höherer Generationen jedoch in einer *trans*-Konformation vor, wodurch eine Kondensation des Benzils mit **1-20** zum Cyclopentadienonderivat unterbunden wird.^[42]

Polyphenylen-Dendrimere lassen sich also sowohl nach der divergenten als auch nach der konvergenten Syntheseroute mit vergleichbarer Monodispersität und Ausbeute synthetisieren. Der divergente Ansatz führt zu höheren Generationen, der konvergente begünstigt einen schnelleren Dendrimeraufbau. Besondere Bedeutung kommt dem konvergenten Ansatz bei der asymmetrischen Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren zu.^[34, 44, 45] Hierauf soll aber erst an späterer Stelle eingegangen werden.

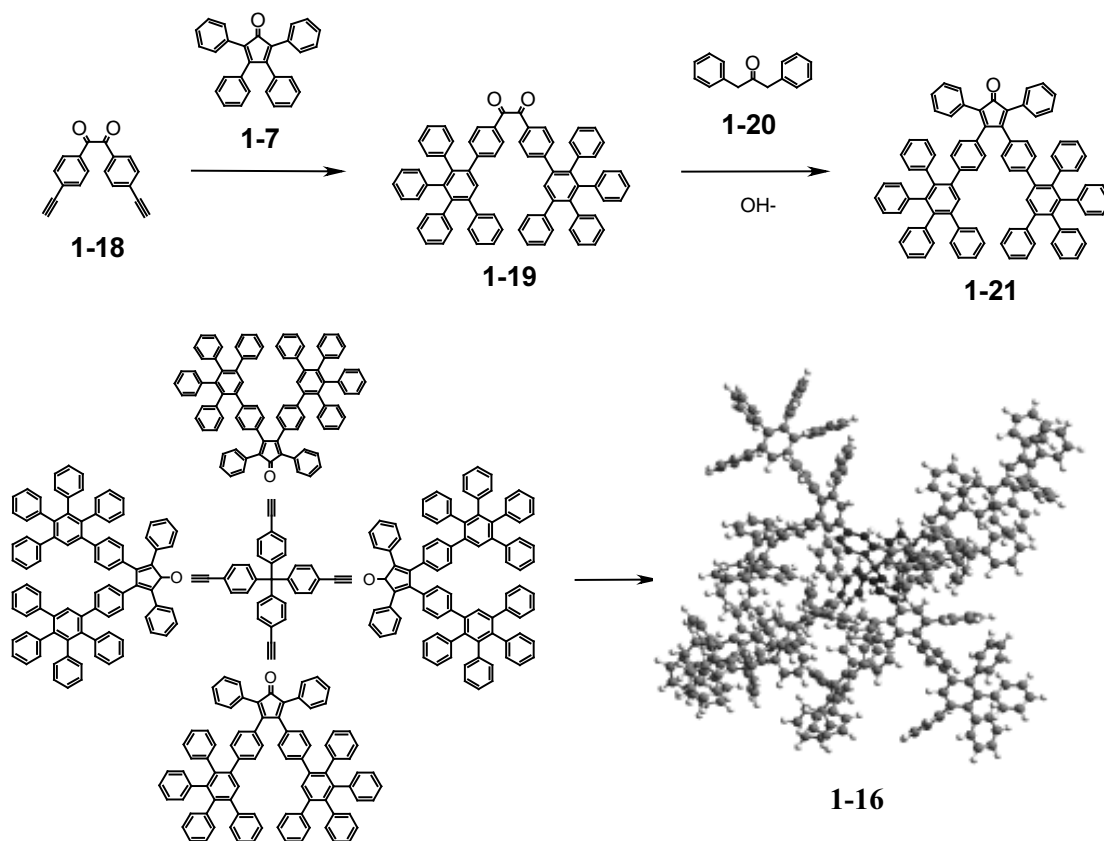


Abbildung 8 Konvergente Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren

Strukturvariation

Das dreidimensionale Erscheinungsbild der Polyphenylen-Dendrimere ist aufgrund der Formstabilität des Gerüsts mit der Wahl des Kernbausteins beeinflussbar. In *Abbildung 9* sind vier unterschiedliche Kernbausteine und die dreidimensionale, geometrieoptimierte Struktur der korrespondierenden zweiten Dendrimergenerationen dargestellt. Der 3,3',5,5'-Tetraethynylbiphenylkern (**1-22**) lässt das Dendrimer hantelförmig aussehen. Das Dendrimer mit Tetraphenylmethankern (**1-12**) ist kugelförmig. Der 1,3,5-Triethynylbenzolkern (**1-23**) und der Hexa-(4-ethynylphenyl)benzolkern (**1-24**) induzieren eine anisotrope Ausdehnung entlang der Ebene des zentralen Phenylrings.

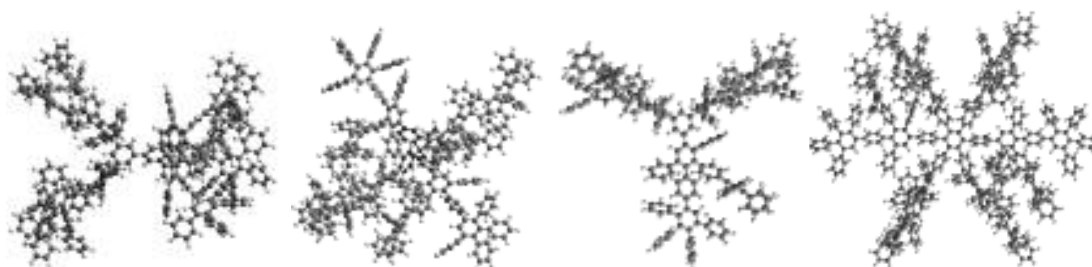
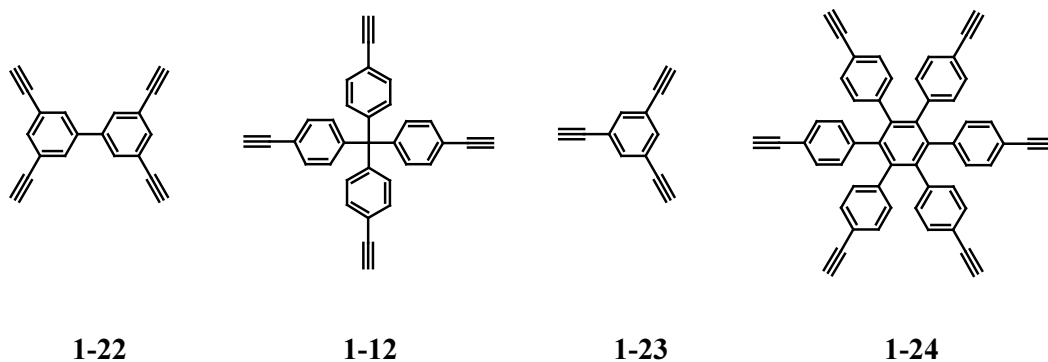


Abbildung 9 Variationen der dreidimensionalen Struktur von Polyphenylen-Dendrimern durch Verwendung unterschiedlicher Kernbausteine. Dargestellt sind die Molekülsimulationen der jeweils zweiten Generationen (von links nach rechts: Biphenylkern, Tetraederkern, Benzolkern, Hexaphenylbenzol-kern)

Eine weitere Möglichkeit der Strukturvariation besteht in der Wahl des Verzweigungsagens. In *Abbildung 6* wurden der A_2B -Baustein **1-10** und der A_4B -Baustein **1-11** vorgestellt. Der A_2B -Baustein **1-10** ermöglicht mit seiner Multiplizität "zwei" ein Wachstum von zwei Verzweigungspunkten aus. Der A_4B -Baustein **1-11** mit der Multiplizität "vier" weist dementsprechend doppelt so viele Verzweigungspunkte auf. Dies hat Folgen sowohl für die Größe des Dendrimers als auch für die Dichte der Phenylringe im Dendrimer. In *Abbildung 10* ist zu sehen, dass die mit dem A_2B -Baustein synthetisierte zweite Generation **1-25** mit 62 Phenylringen eine kleinere und offenere Struktur besitzt als die analoge Generation, die mit dem A_4B -Baustein hergestellt wurde. Das Dendrimer **1-26** besteht aus 102 Phenylringen und erscheint wesentlich kompakter im Vergleich zu **1-25** und weist ausgeprägte Hohlräume auf.

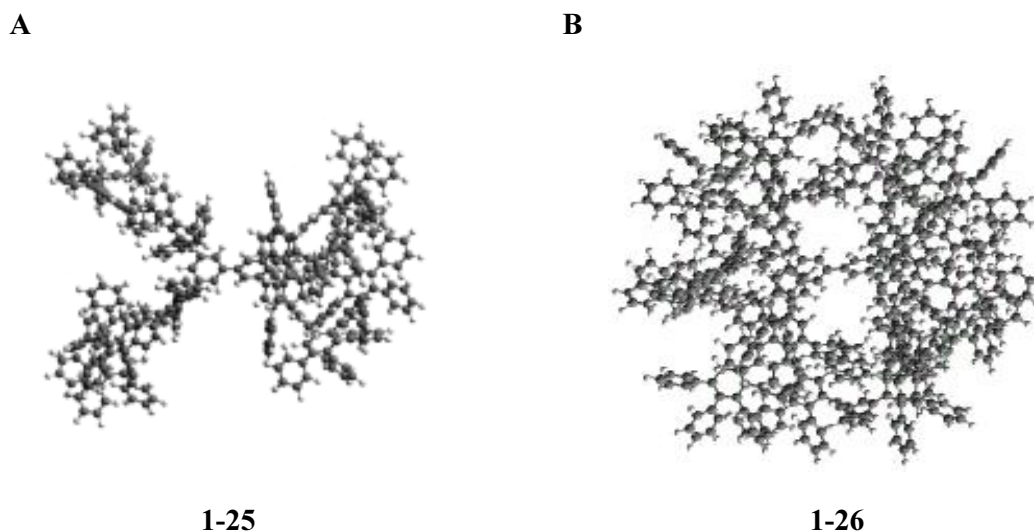


Abbildung 10 Variation der Dichte der Phenylringe von Polyphenylen-Dendrimeren. Dargestellt sind die Molekülsimulationen der jeweils zweiten Dendrimergenerationen, basierend auf dem 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenylbaustein **1-22**. **A**: Unter Verwendung eines Verzweigungsbausteines mit der Multiplizität zwei **1-25**; **B**: Unter Verwendung eines Verzweigungsbausteines mit der Multiplizität vier **1-26**

Formpersistenz

Polyphenylen-Dendrimere zeichnen sich durch die Formstabilität ihres Grundgerüsts, bestehend aus gegeneinander verdrillten Phenylringen, aus. Mittels Festkörper-NMR-Methoden (REPT-HQMC Festkörper-NMR-Spektroskopie, statischer zweidimensionaler ^{13}C -Austausch-Spektroskopie und CODEX NMR-Spektroskopie) wurde die ehemals angenommene Bewegungsmöglichkeit ganzer Dendrimerarmer widerlegt.^[39] Es konnte gezeigt werden, dass generationsunabhängig die Phenylringe in den Pentaphenylwiederholungseinheiten Winkelbewegungen ausführen, deren Korrelationszeit im Mittelwert im Sekundenbereich liegen.^[46] Des Weiteren haben Untersuchungen mit PF-AFM (Pulse-Force-Mode-AFM) ergeben, dass Polyphenylen-Dendrimere eine hohe Steifigkeit besitzen.^[47]

1.1.3. Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimern

Möchte man von einem monodispersen Kohlenwasserstoff-Dendrimer zu einem funktionalen Partikel gelangen, so ist die Funktionalisierung des Dendrimers unerlässlich. Polyphenylen-Dendrimere bieten den einzigartigen Vorteil, dass funktionelle Gruppen sowohl im Kern als auch im Gerüst und in der Peripherie ortsdefiniert eingeführt werden können (*Abbildung 11*).

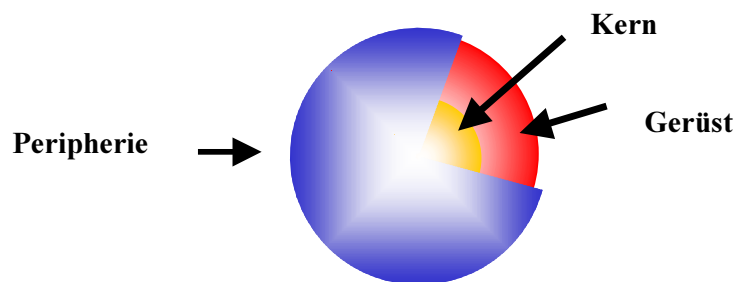


Abbildung 11 Funktionalisierungsmöglichkeiten am Dendrimer

Im Folgenden soll kurz auf die Funktionalisierung topologisch unterschiedlicher Positionen im Dendrimer eingegangen werden.

Kern

Eine Funktionalisierung im Kern erfolgt mittels geeigneter ethinylsubstituierter Derivate des gewünschten Kernbausteines. So ist, wie im vorherigen Kapitel *Abbildung 9* dargestellt, die Möglichkeit gegeben, die dreidimensionale Form eines Dendrimers mittels Wahl eines Kernbausteins mit entsprechender Symmetrie zu beeinflussen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, eine Funktionalität in den Kern einzubinden, wie Farbstoffe oder redoxaktive Gruppen. Diese liegt dann ortsisoliert vor und weist oftmals ein anderes Verhalten als die freie Funktionalität auf; beispielsweise ändern sich ihr Aggregationsverhalten oder ihre Redox Eigenschaften.^[14, 41, 45, 48, 49]

Gerüst

Eine ortsdefinierte Funktionalisierung im Dendrimergerüst ist nur über die Verwendung geeigneter Bausteine möglich. Diese müssen sowohl die Funktionalität als auch die Möglichkeit für weiteres Dendrimerwachstum aufweisen.^[45] Eine Gerüstfunktionalisierung

führt neben einer Ortsisolation der Funktionen in den Dendrimerästen, wie sie schon in der Kernfunktionalisierung beschrieben wurde, zu einer Multiplikation der Anzahl der Funktionen. Das Verhalten von eingekapselten Funktionalitäten ist in großem Maße von der Natur des Dendrimers abhängig.

Peripherie

Die Funktionalisierung der Peripherie stellt den Grenzfall der Gerüstfunktionalisierung dar. Alle Funktionen liegen auf der Oberfläche. Ihr Verhalten und ihre Zugänglichkeit hängen in großem Maße von der Dendrimerstruktur ab. Nur in formpersistenten Dendrimeren ist eine Oberflächenfunktionalität ortsdefiniert vorhanden. Bei flexiblen Dendrimerkonstrukten kann es zu einem Rückfalten der Äste und damit zu einem Absinken der Funktionalität in das Dendrimerinnere oder zur Aggregation mehrerer Funktionen kommen.

1.1.4. *A priori* und *A posteriori* Funktionalisierung der Dendrimeroberfläche

Das synthetische Konzept der Polyphenylen-Dendrimere ermöglicht sowohl eine *a priori* Funktionalisierung während der Synthese des Dendrimers als auch die *a posteriori* Funktionalisierung nach beendeter Dendrimer-synthese.

A priori Funktionalisierung

Die Funktionalisierung eines Dendrimers während der Synthese bedeutet zwar einen größeren synthetischen Aufwand, ist aber die eleganteste Variante. Hierfür werden geeignete funktionalisierte Cyclopentadienonbausteine benötigt. Die Funktion muss nicht notwendigerweise die Bedingungen der basenkatalysierten *Knoevenagel*-Kondensation bei der Darstellung des Bausteines überstehen, da sie auch hinterher, z.B über eine *Suzuki*-Kupplung oder eine *Buchwald*-Reaktion, eingeführt werden kann. Jedoch muss sie thermostabil sein, da die *Diels-Alder*-Reaktion bei hohen Temperaturen durchgeführt wird, bei der die Verwendung von Schutzgruppen häufig erforderlich ist.

A posteriori Funktionalisierung*Polymeranaloge Reaktionen*

Unter der polymeranalogen Reaktion versteht man die Umwandlung einer Funktion auf der Oberfläche eines Polyphenylen-Dendrimers in eine andere. Realisierte Gruppenumwandlungen sind in *Tabelle 1* zusammengefasst.^[42] Für derartige Reaktionen gelten die gleichen Anforderungen wie für den Aufbau der Dendrimere. Da meistens eine Vielzahl von Oberflächenfunktionen vorhanden ist, muss die Umwandlung quantitativ ablaufen, damit strukturperfekte Dendrimere entstehen. Unvollständige Umsetzungen können ein Problem bei der weiteren Nutzung der Funktion darstellen oder zu Wachstumsfehlern führen.^[50]

Tabelle 1 Umwandlung funktionaler Gruppen eines Polyphenylen-Dendrimers

| A | B |
|-----------------|----------------------------------|
| CN | $\xrightarrow{\text{i}}$ COOH |
| OMe | $\xrightarrow{\text{ii}}$ OH |
| NH ₂ | $\xrightarrow{\text{iii}}$ NHCOR |
| Br | $\xrightarrow{\text{iv}}$ Li |

Elektrophile aromatische Substitution

Die elektrophile aromatische Substitution ist hier der Form halber noch erwähnt, auch wenn sie in letzter Zeit kaum mehr Anwendung gefunden hat. Dies liegt in der zunehmenden Vielseitigkeit der oben beschriebenen Funktionalisierung über Cyclopentadienonbausteine.

Die elektrophile aromatische Substitution beispielsweise durch Chlormethylgruppen bietet die Möglichkeit, primäre Amine oder Sulfonsäuregruppen synthetisch einfach einzuführen. Solch ein Reaktionsschritt führt allerdings zu einer statistischen Verteilung der funktionellen Gruppen und somit zu einer verminderten Strukturtreue des Dendrimers.

1.1.5. Desymmetrisierung von Polyphenylen-Dendrimern

Eine Besonderheit der konvergenten Syntheseroute ist die Dekoration von Dendrimern mit unterschiedlichen Funktionalitäten auf der Oberfläche. FRÉCHET beschrieb die Synthese amphiphiler Dendrimere, die, ausgehend von einem bifunktionellen Kern, auf einer Seite Carboxylfunktionen und auf der anderen Alkylketten aufweisen.^[51-54]

Auch Polyphenylen-Dendrimere können auf der Oberfläche mit unterschiedlichen Funktionen ausgestattet werden. Grundlage hierfür ist der von WEIL entwickelte Ansatz, den Tetra-(4-ethinylphen-1-yl)-methan-Kern (**1-12**) statistisch teilzuschützen und somit die Synthese asymmetrisch substituierter Dendrimere zu ermöglichen.^[34, 49] In *Abbildung 12* ist die Syntheseroute für die erste und die zweite asymmetrisch substituierte Generation schematisch beschrieben.

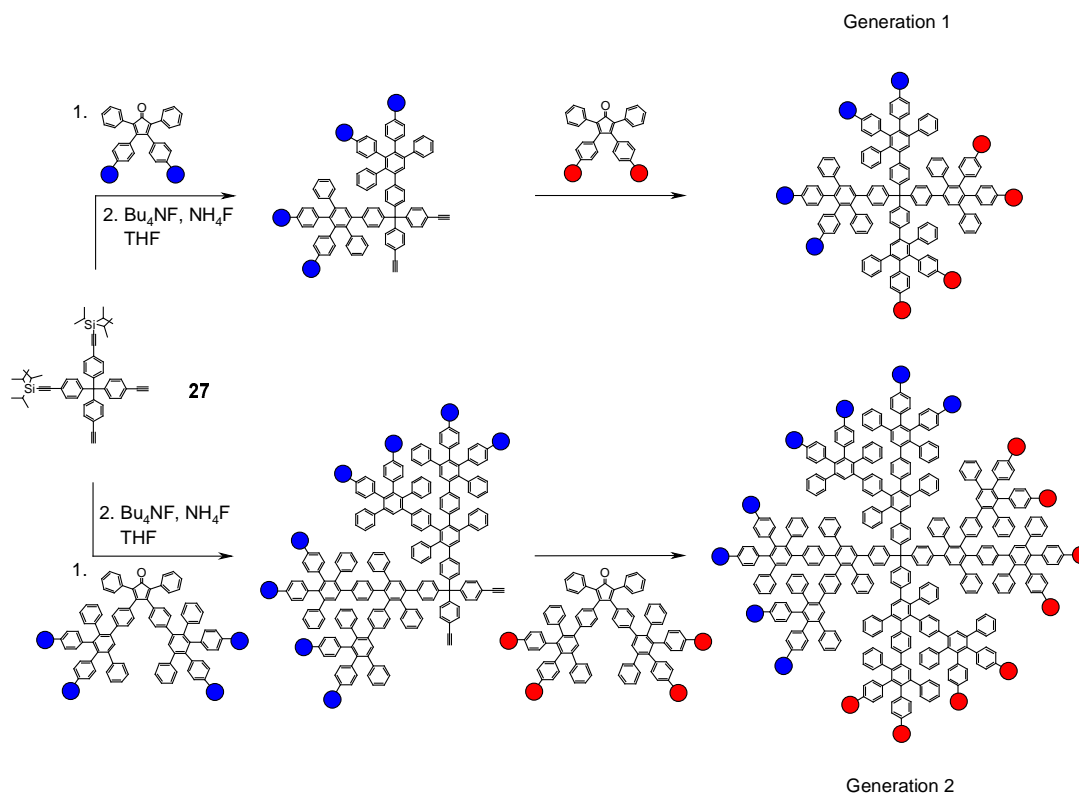


Abbildung 12 Schematische Darstellung der Synthese bifunktionaler Polyphenylen-Dendrimere

An einen Kernbaustein **1-27** mit zwei freien und zwei TiPS-geschützten Acetylenfunktionen werden jeweils zwei funktionalisierte Cyclopentadienone bzw. Dendrone mit der Funktion A (roter Kreis) addiert. Anschließend werden die Schutzgruppen abgespalten und die übrigen

Ethynylfunktionen stehen für eine weitere *Diels-Alder*-Addition mit B-funktionalisierten Bausteinen (blauer Kreis) zur Verfügung. Es resultieren Dendrimere mit einem 1:1-Verhältnis verschiedener Funktionen auf der Dendrimeroberfläche.

Neben der abgebildeten Funktionalisierung im Verhältnis 1:1 ist auch ein 1:3-Verhältnis von Oberflächenfunktionen denkbar, wenn ein einfach oder ein dreifach TiPS-geschützter Kern verwendet wird. Mit Hilfe dieses Synthesepinzips wurden beispielsweise Dendrimere mit einer unterschiedlichen Anzahl von Rylenchromophoren (siehe auch *Kap. 1.3.*) auf der Oberfläche synthetisiert und diese auf die Chromophor-Chromophor-Interaktion hin untersucht.^[44, 49, 55-58]

1.1.6. Nomenklatur

Eine stringente und korrekte Verwendung der IUPAC-Nomenklatur gestaltet sich für Dendrimere sehr schwierig. Für den regelmäßigen Gebrauch hat sich in den vergangenen Jahren eine dendrimertypspezifische Trivialnomenklatur durchgesetzt. Die Nomenklatur in dieser Arbeit knüpft an vorhergehende Arbeiten über Polyphenylen-Dendrimere an.^[41, 49] Sie ist in *Abbildung 13* schematisch dargestellt.

Für die genaue Bezeichnung eines Polyphenylen-Dendrimers wurde die folgende allgemeine Kurzform gewählt: **Kern(m)-Gx-B-Rn**. An erster Stelle steht die Abkürzung für den verwendeten Kernbaustein (Azo bzw. PDI), in Parenthese folgt bei Azobenzoldendrimeren das Substitutionsmuster am Kern. Die dritte Position beschreibt die Generation. An vierter Stelle steht bei Azobenzoldendrimeren der verwendete Baustein, wenn es sich um einen AB oder A₄B-Baustein handelt. Abschließend werden die Endgruppenfunktionalität und die Anzahl der Funktionalitäten auf der Oberfläche genannt.

Als Beispiele sind hier jeweils eine Benennung eines Azobenzol-Dendrimers und eines Perylendiimid-Dendrimers genannt. Die Bezeichnung Azo(m)-G₂-A₄B steht für ein Dendrimer der zweiten Generation, das mit dem meta-Kern (Dendrone wachsen in meta-Stellung zur Azogruppe) aufgebaut wurde und keine Oberflächenfunktionen trägt. PDI-G₁-TiPS₈ dagegen bezeichnet ein Dendrimer der ersten Generation mit Perylendiimidkern, das acht *Triisopropylsilylacetylen* Substituenten aufweist.

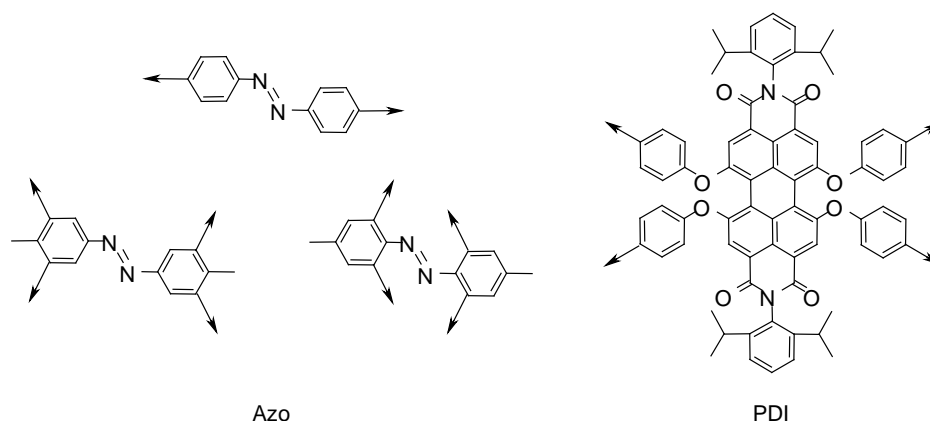
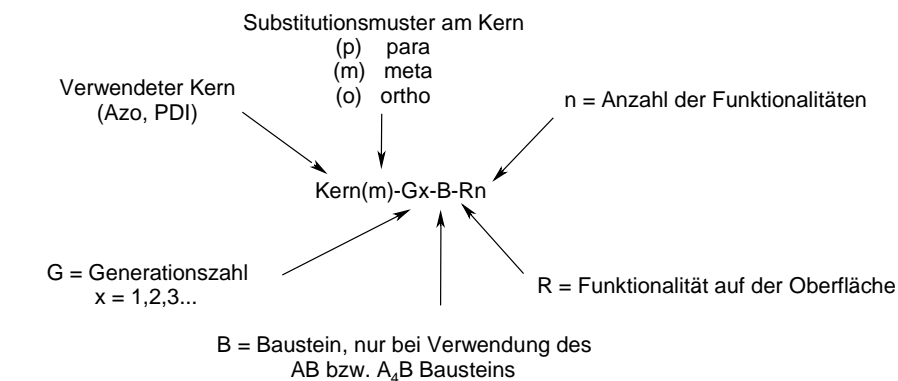


Abbildung 13 Nomenklatur von Polyphenylen-Dendrimern mit Azobenzol- oder Perylendiimid-Kern

In dieser Arbeit finden sowohl Azobenzol als auch Rylenfärbstoffe sowie Aminosäuren und Peptide Verwendung. Daher soll abschließend noch kurz auf diese Verbindungsklassen eingegangen werden.

1.2. Azobenzol

Die erste Darstellung von Azobenzol **1-28** durch MITSCHERLICH geht auf das Jahr 1834 zurück.^[59] Die *cis*-Form des Azobenzols wurde 1937 von HARTLEY isoliert und charakterisiert.^[60] Seitdem sind eine Vielzahl organischer,^[61] anorganischer^[62] und organometallischer^[63] Azoverbindungen synthetisiert worden.

Die photochromen Eigenschaften des Azobenzols **1-28** liegen in der *trans-cis*- und *cis-trans*-Isomerisation der N=N Bindung (Azobindung) begründet, die durch Lichteinstrahlung und/oder Wärme ausgelöst wird (*Abbildung 14*).

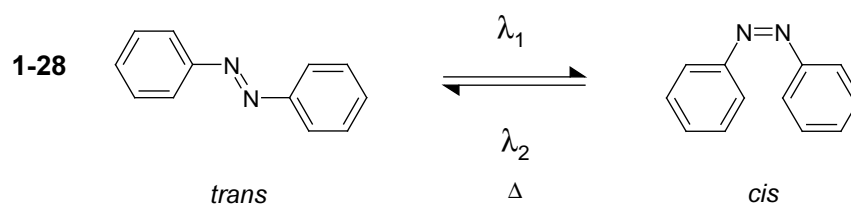


Abbildung 14 *trans-cis*-Isomerisation von Azobenzol

Azoverbindungen erscheinen typisch gelb bis rot, und ihr Absorptionsspektrum (*Abbildung 15*) ist gekennzeichnet von einer intensiven Bande im ultravioletten und einer schwachen Bande im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums.^[64, 65]

Im *trans*-Azobenzol entspricht die Bande bei 440 nm einem tiefliegenden, verbotenen $^1(n\pi^*)$ -Übergang, während die Bande bei 320-350 nm den nächst höheren $^1(\pi\pi^*)$ -Übergang charakterisiert. Im *cis*-Azobenzol ist der $^1(\pi\pi^*)$ -Übergang hypsochrom nach 260-300 nm verschoben, während es zu einem hyperchromen Effekt beim $^1(n\pi^*)$ -Übergang kommt, der im *cis*-Azobenzol erlaubt ist.^[66]

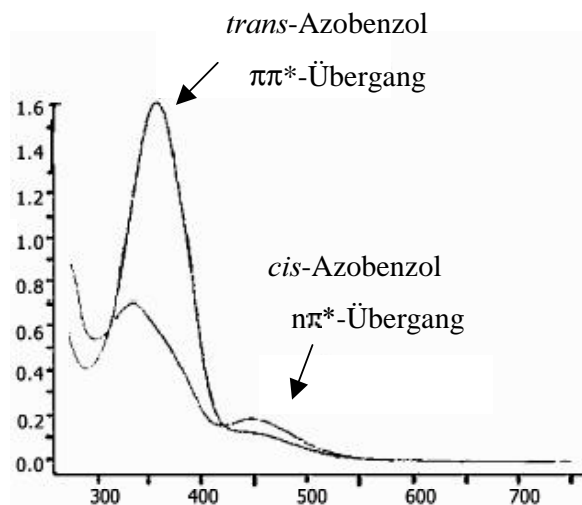


Abbildung 15 Absorptionsspektren von *trans*- und *cis*-Azobenzol

Das thermodynamisch stabilere Isomer ist die *trans*-Form. Die *trans*-Form kann durch einen ultravioletten Lichtimpuls von 366 nm in die *cis*-Form übergeführt werden. Die *cis*-Form

dagegen wird entweder durch einen Lichtimpuls im Sichtbaren (um 436 nm) oder thermisch in die *trans*-Form übergeführt.^[67-69] Sie ist kinetisch durch eine vom Substitutionsmuster abhängige Aktivierungsenergie zwischen 85 - 100 kJ mol⁻¹ (20 - 24 kcal mol⁻¹) stabilisiert.^[70]

Bei der Isomerisation von *trans*- zu *cis*-Azobenzol werden zwei Mechanismen diskutiert, die von der Anregungswellenlänge abhängig sind. *Abbildung 16* zeigt, dass die Anregung des ¹(nπ*)-Übergangs zu einer Isomerisation unter Inversion führt, während die Anregung des ¹(ππ*)-Übergangs eine Rotations-Isomerisation zur Folge hat.^[65, 66]

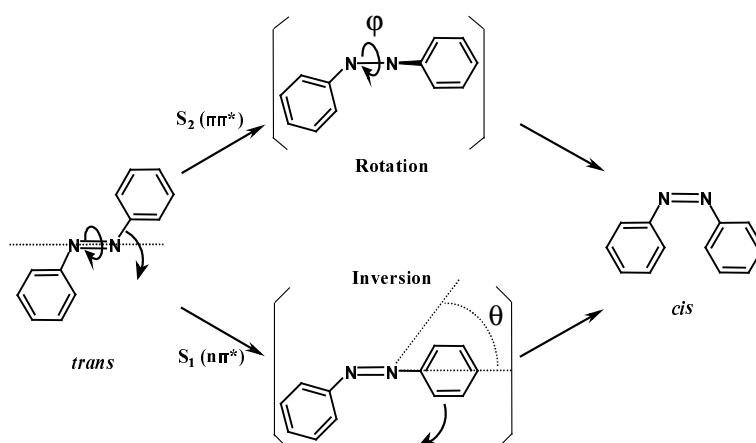


Abbildung 16 Vorgeschlagene Photoisomerisationsmechanismen des *trans*-Azobenzols^[65, 71]

Aufgrund seiner effizienten und vollständig reversiblen Photoisomerisation und photoinduzierten Anisotropie wurde Azobenzol intensiv als Komponente in auf Licht reagierende Materialien untersucht. Mit Azobenzolgruppen funktionalisierte Monoschichten und dünne Polymerfilme weisen interessante Eigenschaften auf.^[72] Sie finden Verwendung in der Mikroelektronik, der nicht-linearen Optik und in letzter Zeit verstärkt in der optischen Datenspeicherung (CD-R Speichermedien und holographische CDs).^[71]

Sogenannte „Photoaddressable Polymers“ (PAP), die Azobenzol und Mesogene kovalent gebunden in den Seitenketten aufweisen, werden intensiv untersucht und schon in der Praxis eingesetzt.^[73-77] Grundlage der Datenspeicherung ist hierbei die Reorientierung der Azoseitengruppen, die eine kooperative Veränderung der Polymerstruktur nach sich zieht. In

Abbildung 17 ist der Ablauf eines Speichervorgangs abgebildet. Die Azochromophore absorbieren das eingestrahlte Licht und reorientieren sich von der *trans*- zur *cis*-Konformation. Die Mesogene absorbieren bei der verwendeten Wellenlänge nicht, unterlaufen aber dieselbe Umorientierung aufgrund sterischer Effekte und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Es erfolgt eine Reorientierung von Chromophor und Mesogen senkrecht zur Polarisation des eingestrahlichten Lichtes.

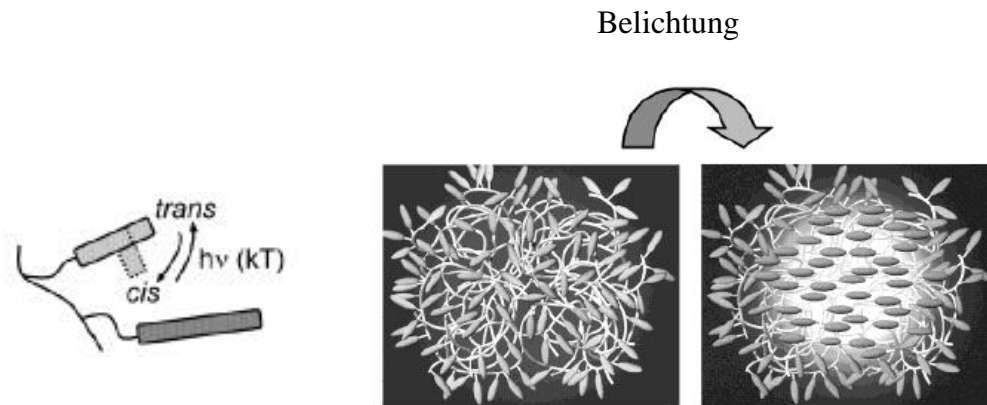


Abbildung 17 Darstellung des Umorientierungsprozesses in PAP-Filmen bei Bestrahlung^[76]

1.3. Rylenfarbstoffe

Die Klasse der Rylenfarbstoffe umfasst alle Farbstoffe bestehend aus in *peri*-Position verknüpften Naphthalineinheiten. Die homologe Reihe der Rylenfarbstoffe setzt sich bis dato aus dem Perylen, Terrylen ($n=1$), Quatterrylen ($n=2$) und Pentarylen ($n=3$) zusammen.^[78-82]

In *Abbildung 18* wird die Nomenklatur des Perylens, des wichtigsten Vertreters dieser Klasse erläutert.

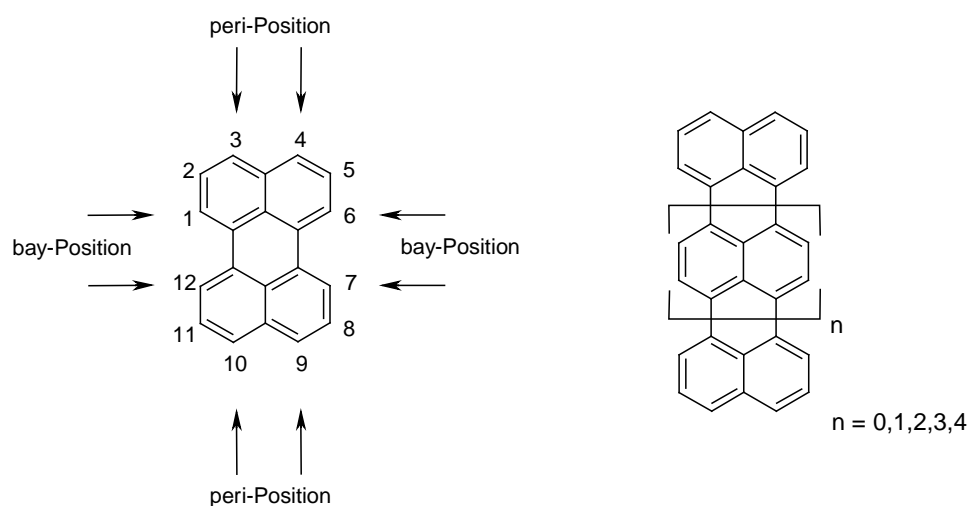


Abbildung 18 Perylen und Poly(peri-Naphthalin)

Die Einführung von Carboxygruppen in der peri-Position ermöglichen es durch Variation des Substituenten am Imidstickstoff, sowohl Farbton als auch Stabilität des Chromophors zu beeinflussen.^[83] Die Substitution in der bay-Position führt zu einer Verdrillung des Grundgerüsts und zu einer Steigerung der Löslichkeit.^[84] Die Variation der Substituenten in diesen beiden Positionen haben in den letzten Jahren zu der Entwicklung einer Vielzahl neuer Materialien wie dem thermochromen Farbstoff und dem NIR-Absorber geführt.^[48, 49, 85-89]

Zur Verdeutlichung der optischen Eigenschaften sind in *Abbildung 19* die normierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Perylendiimid, Terrylendiimid und Quaterrylendiimid abgebildet. Jede zusätzliche Naphthalineinheit bewirkt eine bathochrome Verschiebung von ungefähr 120 nm.^[81]

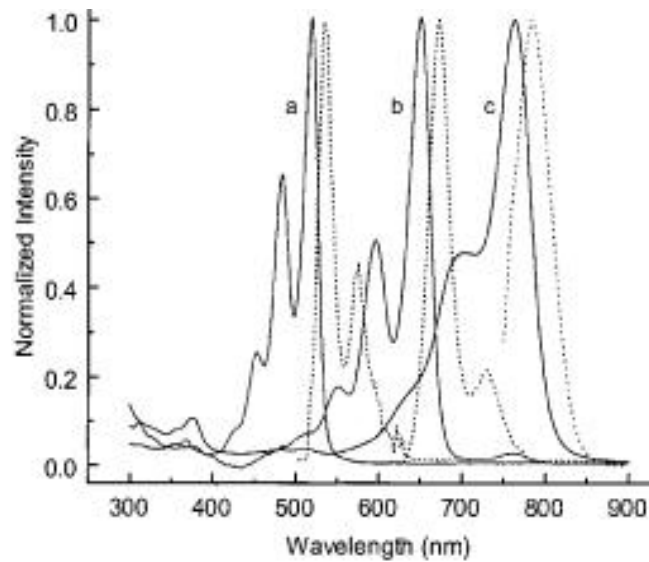
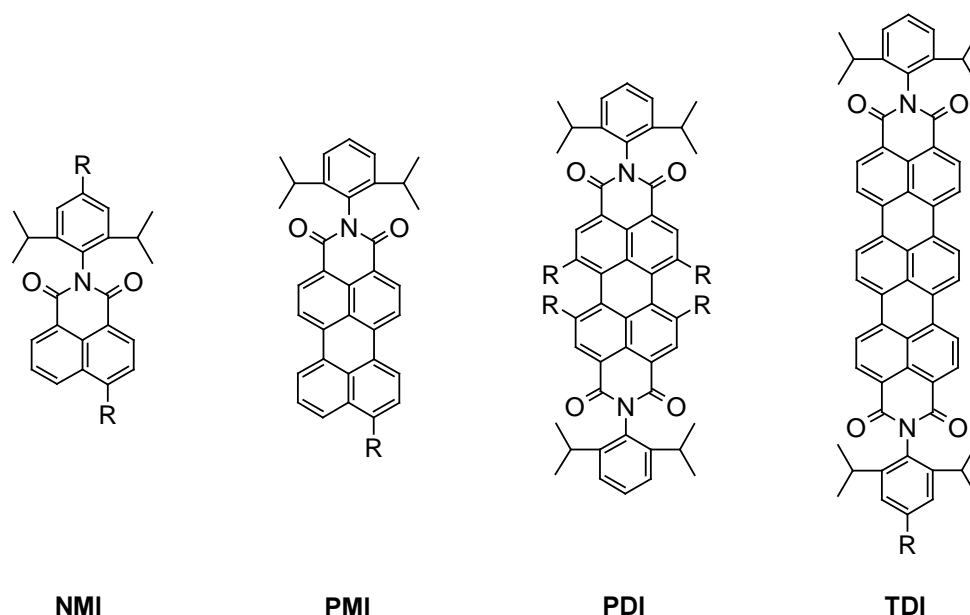


Abbildung 19 Normierte Absorptions- (—) und Fluoreszenzspektren (·····) von a) Perylendiimid, b) Terrylendiimid und c) Quaterrylendiimid^[81]

Die bekanntesten und industriell am häufigsten verarbeiteten Chromophore dieser Reihe sind die Tetracarbonsäurederivate des Perylens. Sie zeichnen sich durch ihre hohe chemische und thermische Beständigkeit aus und finden mit ihrer orange bis roten Farbbrillanz Anwendung in unterschiedlichen Bereichen.^[83, 86, 90-92] Als Beispiele seien Lacke (Ferrari-Rot) und Dispersionsfarben ebenso wie Fluoreszenzsolarkollektoren und Solarzellen genannt.^[83, 93, 94] *Abbildung 20* gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Rylensfarbstoffe sowie die im Folgenden verwendeten Bezeichnungen dieser Farbstoffe.

**Abbildung 20**

Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Rylenefarbstoffe.

NMI Naphthalindicarboxymonoimid

PMI Perylendicarboxymonoimid

PDI Perylentetracarboxydiimid

TDI Terrylentetracarboxydiimid

R Substitution, die Art der Substitution wird hier nicht berücksichtigt

1.4. Aminosäuren und Peptide

Aminosäuren sind die Bausteine allen Lebens auf der Erde. Sie stellen eine Gruppe von Bausteinmolekülen dar, die zum Aufbau von Peptiden, kurzen Ketten zweier oder mehrerer Aminosäuren, die kovalent verbunden sind, benötigt werden. Sie dienen auch der Bildung von Proteinen, die aus charakteristischen Sequenzen von Peptiden zusammengesetzt sind. Peptide und Proteine bestehen immer aus dem gleichen Satz von 20 Aminosäuren, und deren Zusammensetzung führt zu Molekülen mit unterschiedlichen Eigenschaften und Aktivitäten, wie beispielsweise zu Enzymen, Hormonen, Strukturproteinen (Collagen), zu Transportproteinen und Giften, um nur einige zu nennen. Jede Aminosäure besitzt eine für sie typische Seitenkette, die ihr Individualität und spezifische Eigenschaften verleiht.

Abbildung 21 zeigt die allgemeine Struktur von Aminosäuren und Peptiden und die in dieser Arbeit zur Anwendung kommende Aminosäure L-Lysin.

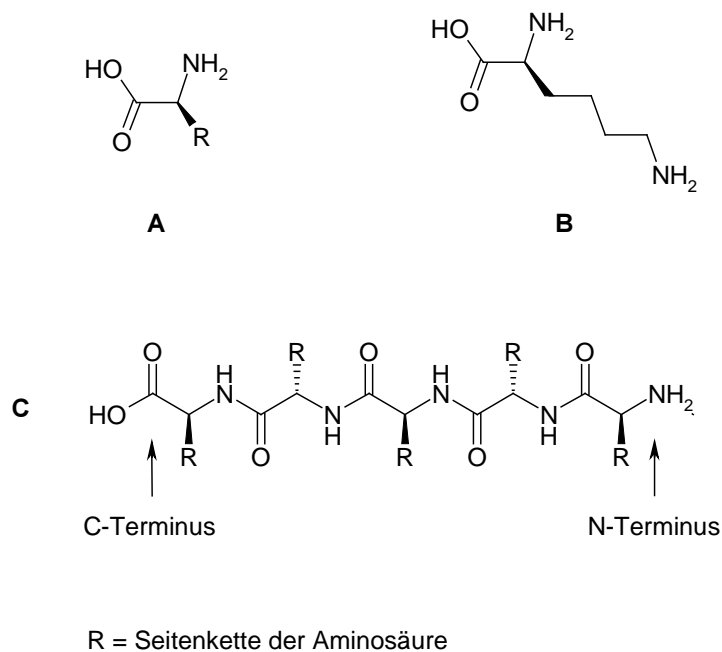


Abbildung 21 Allgemeine Struktur von Aminosäuren (A), L-Lysin (B) und eines Pentapeptids (C); Einführung der Begriffe C- und N-Terminus am Peptid

1.5. Motivation und Zielsetzung

Auf den vorangegangenen Seiten wurden die herausragenden Eigenschaften der Polyphenylen-Dendrimere, chemische und thermische Stabilität, Formpersistenz und Monodispersität, vorgestellt. Weiterhin wurde auf die einzigartige Möglichkeit der Funktionalisierung dieser Dendrimere im Kern, Gerüst und auf der Oberfläche unter Beibehaltung der zugewiesenen Positionen und auf die daraus resultierende Variation der Eigenschaften bei einer definierten Form hingewiesen. In dieser Arbeit sollen die Entwicklung neuer Kern- und Oberflächenfunktionen fortgeführt und die Eigenschaften der neuen Dendrimere beschrieben werden.

Das Einbringen einer Kernfunktion, die durch einen externen Stimulus die Konformation und somit auch das Erscheinungsbild des Dendrimers ändert, soll im ersten Abschnitt thematisiert werden. Bearbeitet werden Polyphenylen-Dendrimere, die als Kernfunktion ein Azobenzol-

Chromophor enthalten. Die Einführung eines Azobenzols als Kernbaustein in flexible Dendrimere ist bekannt. Bei ihnen wurde keine Veränderung der Eigenschaften des Chromophors durch die Dendrimer-Matrix festgestellt.^[95, 96] Eine Studie über die Kombination eines Azobenzol-Kerns mit einem starren Dendrimergerüst existiert jedoch nicht. Polyphenylen-Dendrone besitzen, wie in der Einleitung bereits dargelegt, ein formpersistentes Grundgerüst mit wenig konformativer Freiheit. Sie stellen somit ideale Dendrone dar, um die Auswirkungen, die ein starres Dendrimergerüst auf die Isomerisationseigenschaften eines zentralen Azobenzols hat, zu untersuchen. Die Arbeit ist hier in drei Abschnitte gegliedert. Der erste Teil befasst sich mit der Funktionalisierung von Azobenzol, sodass das Chromophor als Acetylenkomponente in einer Diels-Alder-Reaktion dienen kann. Es sollen Monodendronen und Dendrimer-Serien mit steigender Phenylringdichte realisiert werden, um den Einfluss der Dendrimer-Matrix systematisch zu untersuchen. Hierzu wird zum einen die Kernmultiplizität des Azobenzols variiert (1,2 und 4), zum anderen soll die Verwendung von Verzweigungsbausteinen der Typen AB, A₂B und A₄B zu unterschiedlichen Phenylringdichten innerhalb der Dendronen führen. Im zweiten Teil des Kapitels sollen Molekülsimulationen und - sofern möglich - Kristallstrukturen eine Vorstellung von der dreidimensionalen Struktur der Dendrimere in der *trans*- und *cis*-Konformation geben. Die auftretende Änderung des Erscheinungsbildes soll mittels GPC-Messungen vorstellbar gemacht werden. Im dritten Teilabschnitt soll in optischen Experimenten geklärt werden, ob die zuvor dargestellten strukturellen Besonderheiten der starren Dendronen einen Einfluss auf die photochemischen Eigenschaften (Isomerisationsverhalten) des Azobenzols in den Monodendronen und Dendrimeren ausüben.

Im zweiten Themenabschnitt sollen Studien zur Chromophorinteraktion aus unserem Arbeitskreis fortgeführt werden. In der Vergangenheit wurde das Verhalten von Rylenchromophoren an definierten Positionen auf einem Dendrimer bzw. in einem starr verbundenen Dendrimer-System untersucht.^[49, 97, 98] Das Interesse liegt darin, die Chromophorinteraktion durch eine Veränderung ihrer relativen Anordnung gezielt zu beeinflussen. Die im vorherigen Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse sollen dazu verwendet werden, die Interaktionen von Chromophoren, die sich zum einen direkt am Azobenzol zum anderen auf der Oberfläche eines Dendrimers der ersten Generation mit Azobenzol-Kern befinden, zu untersuchen. Dies ermöglicht nicht nur die Chromophorinteraktion in Abhängigkeit von der Distanz zu untersuchen, sondern eröffnet auch die Möglichkeit, Distanz und Orientierung der Chromophore durch einen extremen Lichtimpuls zu verändern. Die ortsdefinierte Einführung der Chromophore und die Kenntnis der Chromophorposition in den

jeweiligen Konformationen des Azobenzols sind die Voraussetzung für die Interpretation photophysikalischer Ergebnisse. Hier sollen Molekülsimulationen einen Eindruck vermitteln, bevor optische Experimente das Verhalten des Azobenzols und der Rylenchromophore beschreiben. Um die Thematik der distanz- und orientierungsabhängigen Chromophorinteraktion systematisch fortzuführen, soll als weitere Variante eine Oligopeptidkette an den Enden mit Chromophoren funktionalisiert werden. Hier kommen den Aspekten Distanz und relative Orientierung der Chromophore besondere Bedeutung zu, da nicht wie beim Azobenzol zwei definierte Zustände existieren, sondern sich beide Parameter im Übergang des Peptids von einem Knäuel zu einer Helix fließend ändern. Zur Anwendung soll eine Poly-L-Lysin Kette kommen, deren Knäuel-Helix-Übergang intensiv untersucht ist und deren Termini mit einem Chromophorpaar funktionalisiert werden. Hier sollen eine schrittweise Veränderung der Peptidkonformation und die sich daraus ergebende Chromophorinteraktion untersucht werden. Als Chromophore sollen in beiden Ansätzen Rylene zum Einsatz kommen, da diese aufgrund ihrer herausragenden Photostabilität auch einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen ermöglichen.

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Modifizierung von Polyphenylen-Dendrimern mit Perylendiimid-Kern. Der erste Teil des Kapitels beschäftigt sich im Gegensatz zu der bekannten Dendronisierung in der Imidstruktur^[99, 100] mit einer Dendronisierung in der *bay*-Region des Chromophors. Dies sollte aufgrund der Position der Dendronen direkt am Chromophorgrundgerüst eine effizientere Abschirmung des Chromophors ermöglichen. Dendrimere unterschiedlicher Generationen sollen mit Hilfe von UV/Vis-, Fluoreszenz- und cyclovoltametrischen Studien daraufhin untersucht werden, inwieweit eine Isolierung des Chromophors von der Umgebung durch eine Polyphenylen-Dendronhülle gewährleistet ist. Polyphenylen-Dendrone und Perylen stellen in der Theorie ein geeignetes Chromophorpaar für einen Energietransfer dar. Deshalb soll dieses anhand der PDI-gekernten Dendrimere in der Praxis überprüft werden. Die optischen Eigenschaften dieser neuen Dendrimerserie sollen im Verlauf der Untersuchungen außerdem mit denen der literaturbekannten PDI-Dendrimere von HERRMANN verglichen werden, um die durch die unterschiedliche Dendronisierung bedingten Eigenschaften zu diskutieren. Aus der Literatur ist bekannt, dass Rylene leistungsstarke und stabile Chromophore darstellen. Eine Überführung dieser hydrophoben Verbindungen ins wässrige Medium und die dortige Verwendung als Fluoreszenzmarker stellen ein weiteres synthetisches Ziel dar. Dies soll über die Oberflächenfunktionalisierung der PDI-gekernten Dendrimere realisiert werden. Die Einführung von Peptiden direkt am Chromophor hat zwar Wasserlöslichkeit gebracht, führte aber zu einem Verlust der

Fluoreszenzintensität.^[101, 102] Im Rahmen dieser Arbeit sollen Dendrimere mit Aminosäuren und Oligo-L-Lysin funktionalisiert werden. Diese dienen der Induzierung von Wasserlöslichkeit. Weiterhin soll der Einfluss der Anzahl der Substituenten und ihrer Distanz vom Kern auf die Fluoreszenzintensität untersucht werden. Oligo-L-Lysin ist aus dem Grund gewählt, weil positiv geladene Dendrimere beispielsweise als Modellsustanzen für die DNA-Komplexierung und -Transfektion dienen können.

Das abschließende Kapitel soll neue Studien zur Organisation von Polyphenylen-Dendrimeren auf Oberflächen schildern. Bisher wurde eine geordnete zweidimensionale Deposition nur bei dodecylsubstituierten Dendrimeren beobachtet.^[103-105] Es soll versucht werden, unsubstituierte Dendrimere mit Azobenzol- und Perylendiimid-Kern zu organisieren und die Art der Organisation zu untersuchen. Weiterhin soll auch die Organisation von Dendrimeren mit Azobenzol-Kern und Dodecylketten versucht werden. Die Organisation sowohl der unsubstituierten als auch der dodecylfunktionalisierten Dendrimere ist deshalb von Interesse, weil hier Einblicke gewonnen werden, inwieweit die Eigenschaften, die die Dendrimere in Lösung zeigen (*trans-cis*-Isomerisation bzw. Absorptions- und Fluoreszenzverhalten), auch in einer geordneten Struktur erhalten bleiben.

Am Schluss der Einleitung werden die Ziele dieser Arbeit einmal schematisch dargestellt, um einen kurzen Überblick über den Aufbau der Arbeit zu geben und zu verdeutlichen, welchen Bezug die einzelnen Kapitel zueinander haben (*Abbildung 22*).

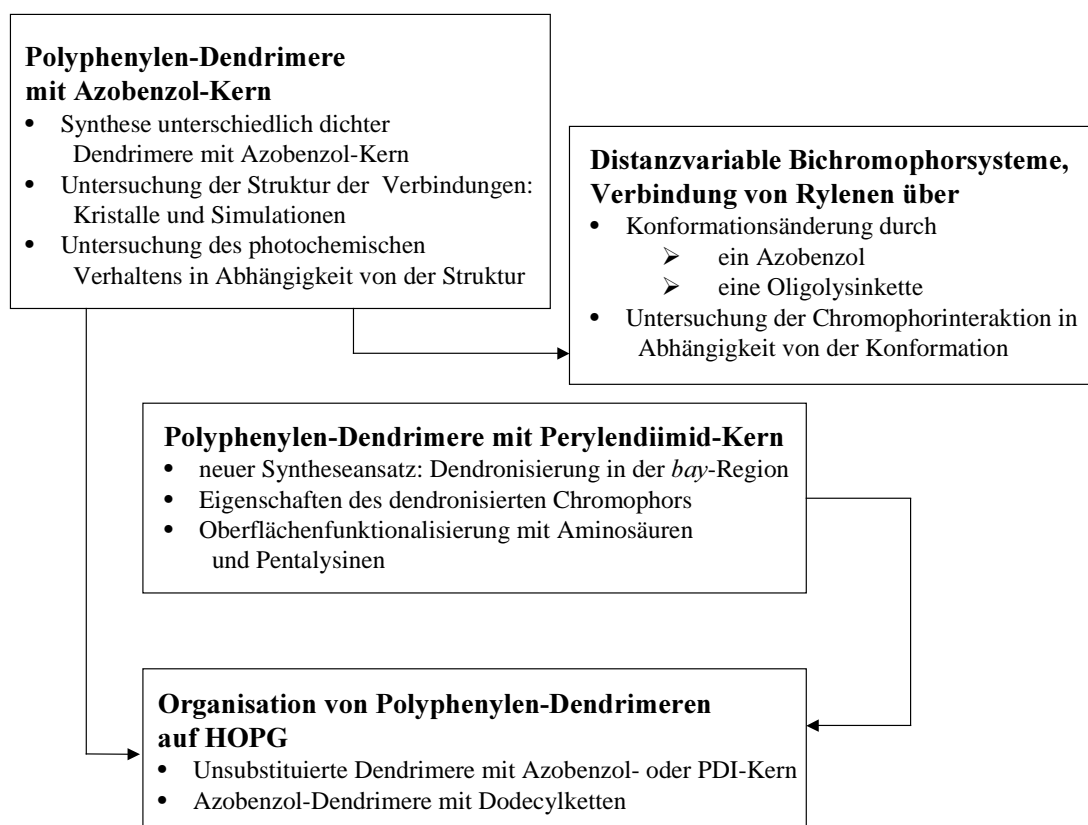


Abbildung 22 Schematische Darstellung der Ziele dieser Arbeit und der Bezüge der einzelnen Kapitel zueinander

1.6. Bibliographie

- [1] W. Wick, *A Drop of Water*, Scholastic, **1997**.
- [2] B. Mandelbrot, *Recherche* **1978**, 9, 5.
- [3] D. L. Turcotte, J. D. Pelletier, W. I. Newman, *J. Theor. Biol.* **1998**, 193, 557.
- [4] H. Morawetz, *Polymers. The Origin and Growth of a Science*, Wiley, **1985**.
- [5] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 2, 155.
- [6] R. G. Denkewalter, J. Kole, W. J. Lukasavage, US 42 89 872, **1981**.
- [7] G. R. Newcome, Z. Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003.
- [8] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117.
- [9] D. A. Tomalia, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138.

- [10] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010.
- [11] J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, A. E. Phillippides, U.S. Pat. 5,041,516, **1991**.
- [12] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 346.
- [13] G. R. Newcome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1996**.
- [14] S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 74.
- [15] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules* **1986**, 19, 2466.
- [16] Aldrich-Chemikalienhandel, *Chemikalienkatalog*, **2002/2003**.
- [17] E. M. M. De Brabander Van Den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1308.
- [18] C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1367.
- [19] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.
- [20] L. L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules* **1993**, 26, 963.
- [21] K. Lorenz, R. Mülhaupt, H. Frey, U. Rapp, F. J. Mayer-Posner, *Macromolecules* **1995**, 28, 6657.
- [22] H. Frey, K. Lorenz, R. Mülhaupt, U. Rapp, F. J. Mayer-Posner, *Macromol. Symp.* **1996**, 102, 19.
- [23] H. Hart, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 56, 6905.
- [24] H. Hart, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 27.
- [25] S. B. Singh, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3142.
- [26] S. I. Kozhushkov, T. Haumann, R. Boese, A. De Meijere, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 426.
- [27] J. K. Young, J. S. Moore, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1995**.
- [28] Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1394.
- [29] Z. Xu, J. S. Moore, *Acta Polymer* **1994**, 45, 83.
- [30] T. M. Miller, T. X. Neenan, H. E. Bair, *Polym. Preprints* **1991**, 32, 626.
- [31] T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1018.
- [32] F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15349.
- [33] U.-M. Wiesler, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1999**, 22, 2293.
- [34] U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Dendrimers III: Design, Dimension, Function, Vol. 212*, **2001**.
- [35] W. Dilthey, W. Schommer, H. Dierichs, O. Trösken, *Chem. Ber.* **1933**, 66, 1627.
- [36] W. Dilthey, G. Hurtig, *Chem. Ber.* **1934**, 67, 2004.
- [37] W. Dilthey, W. Schommer, H. Dierichs, O. Trösken, *Chem. Ber.* **1933**, 66, 1627.
-

- [38] W. Diltthey, G. Hurtig, *Chem. Ber.* **1934**, *67*, 2004.
- [39] F. Morgenroth, C. Kübel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1207.
- [40] F. Morgenroth, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1998**, *10*, 1139.
- [41] C. Hampel, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.
- [42] U.-M. Wiesler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [43] A. J. Berresheim, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [44] T. Weil, U.-M. Wiesler, A. Herrmann, R. Bauer, J. Hofkens, F. C. DeSchryver, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8101.
- [45] T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1900.
- [46] M. Wind, U.-M. Wiesler, K. Saalwächter, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 752.
- [47] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *Langmuir* **2000**, *16*, 9009.
- [48] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U.-M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. DeSchryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4844.
- [49] T. Weil, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [50] M. P. Stevens, Oxford University Press, **1999**.
- [51] J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, *Polym. Bull.* **1995**, *35*, 449.
- [52] E. M. Stanford, J. M. J. Fréchet, K. L. Wooley, C. J. Hawker, *Polym. Preprints* **1993**, *34*, 654.
- [53] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11496.
- [54] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1993**, *12*, 1287.
- [55] M. Maus, R. De, M. Lor, T. Weil, S. Mitra, U.-M. Wiesler, A. Herrmann, J. Hofkens, T. Vosch, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7668.
- [56] G. De Belder, S. Jordens, M. Lor, R. De, T. Weil, A. Herrmann, U.-M. Wiesler, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *J. Photoch. Photobio. A* **2001**, *145*, 61.
- [57] G. De Belder, G. Schweitzer, S. Jordens, M. Lor, S. Mitra, J. Hofkens, S. DeFeyter, T. Weil, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *Chem. Phys. Chem.* **2001**, *1*, 49.
- [58] M. Lor, S. Jordens, G. De Belder, G. Schweitzer, M. Cotlet, J. Hofkens, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, M. Van der Auweraer, F. C. DeSchryver, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2083.
- [59] E. Mitscherlich, *Liebigs Ann. Chem.* **1834**, *12*, 305.
- [60] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 633.
-

- [61] H. Zollinger, *Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [62] H. Bock, G. Rudolph, E. Baltin, J. Kroner, *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.* **1955**, *4*, 457.
- [63] M. J. Bruce, *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.* **1977**, *73*.
- [64] H. Rau, in *Photochemistry and Photophysics, Vol. 2* (Ed.: J. F. Rabek), CRC Press, Boca Raton, FL, **1989**, pp. 119.
- [65] H. Rau, in *Photochromism* (Ed.: H. Bousa-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [66] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1875.
- [67] E. Wolf, H. K. Camenga, *Z. Phys. Chem.* **1977**, *107*, 21.
- [68] F. W. Schulze, H. J. Detrik, H. K. Camenga, H. Klinge, *Z. Phys. Chem.* **1977**, *107*, 1.
- [69] A. A. Adamson, A. Vogler, H. Kunkely, R. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1298.
- [70] E. R. Talaty, J. C. Fargo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 65.
- [71] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875.
- [72] *Field Responsive Polymers. Electroresponsive, Photoresponsive and Responsive Polymers in Chemistry and Biology*, Oxford University Press, **1999**.
- [73] S. Hvilsted, F. Andruzzi, C. Kulinna, H. W. Siesler, P. S. Ramanujam, *Macromolecules* **1995**, *25*, 2172.
- [74] T. Fischer, L. Läscher, S. Czapla, J. Rübner, J. Stumpe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *298*, 213.
- [75] V. Cimová, D. Neher, S. Kostromine, T. Bieringer, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8496.
- [76] R. Hagen, T. Bieringer, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1805.
- [77] <http://de.verbatim-europe.com/homepage.shtml>, 2002.
- [78] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. DeFeyter, F. C. DeSchryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219.
- [79] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, J. Uebe, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6847.
- [80] H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1487.
- [81] Y. Geerts, H. Quante, R. Platz, R. Marth, M. Hopmeier, A. Böhm, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2357.
- [82] S. K. Lee, Y. B. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *141*, 3513.
- [83] W. Herbst, K. Kunger, *Industrial Organic Pigments*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [84] M. Schneider, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **1998**.
- [85] E. Reuther, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [86] S. Becker, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.

- [87] S. Becker, A. Böhm, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3984.
- [88] H.-A. Klok, J. Hernandez-Rodriguez, S. Becker, K. Müllen, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2001**, *39*, 1572.
- [89] C. Kohl, S. Becker, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2002**, *23*, 2778.
- [90] M. Hopmeier, Wiley-Interscience, New York, **1969**.
- [91] O. I. Shulepowa, E. N. Shelyapine, N. P. Shtanov, I. M. Mosvhovich, G. N. Vorotzhov, *US 43 36 383* **1982**.
- [92] F. Graser, *DE 21 39 688* **1973**.
- [93] M. J. Cook, A. J. Thomson, *Chem. Ber.* **1984**, *20*, 914.
- [94] J. J. Dittmer, R. Lazzaroni, P. Leclère, P. Moretti, K. Ganström, K. Petrisch, E. A. Marseglia, F. R.H., J. L. Brédas, H. Rost, A. B. Holmes, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **1999**, *61*, 53.
- [95] D.-L. Jiang, T. Aida, *Nature* **1997**, *388*, 454.
- [96] D. M. Junge, D. V. McGrath, *Chem. Commun.* **1997**, 857.
- [97] T. Christ, F. Petzke, P. Bordat, A. Herrmann, E. Reuther, K. Müllen, T. Basché, *J. Luminesc.* **2002**, *98*, 23.
- [98] P. Schlichting, B. Duchscherer, G. Seisenberger, T. Basché, C. Bräuchle, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388.
- [99] A. Herrmann, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [100] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U. M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. DeSchryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4844.
- [101] J. Rodríguez Hernández, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2003**.
- [102] H.-A. Klok, J. Rodríguez Hernández, S. Becker, K. Müllen, *J Polym. Sci. A - Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1572.
- [103] S. Loi, H. J. Butt, C. Hampel, R. E. Bauer, U. M. Wiesler, K. Müllen, *Langmuir* **2002**, *18*, 1801.
- [104] S. Loi, U. M. Wiesler, H. J. Butt, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2000**, 1169.
- [105] S. Loi, U. M. Wiesler, H. J. Butt, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3661.

2. DENDRIMERE MIT AZOBENZOL-KERN

Eines der bekanntesten photochromen Moleküle ist das Azobenzol (**1-28**). Im Gegensatz zu Azobenzol funktionalisierten Polymeren^[1, 2] wurden Dendrimere erst in den letzten fünf Jahren auch mit Azobenzol (**1-28**) funktionalisiert. Dendrimere als monodisperse Verbindungen ermöglichen es, hierbei die Interaktion von Chromophor und (Dendrimer-) Matrix genau zu studieren. In diesem Kapitel soll auf die Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren mit Azobenzol eingegangen und ihre Eigenschaften beschrieben werden.

2.1. Photoresponsive Azobenzol-Dendrimere

Aus der Literatur sind verschiedene Typen von Dendrimeren, die Azobenzolsubstituenten tragen, bekannt. Diese lassen sich, wie in *Abbildung 23* dargestellt, in drei Arten unterteilen. Kriterium für die Kategorisierung ist die Platzierung des Chromophors oder der Chromophore in der dendritischen Struktur:

- A** Dendrimere mit der photoaktiven Gruppe im Zentrum des Dendrimers^[3-9]
- B** Dendrimere mit Azobenzolgruppen im Dendrimergerüst^[10-17]
- C** Azobenzolsubstituenten als terminale Gruppen auf der Dendrimeroberfläche^[18-30]

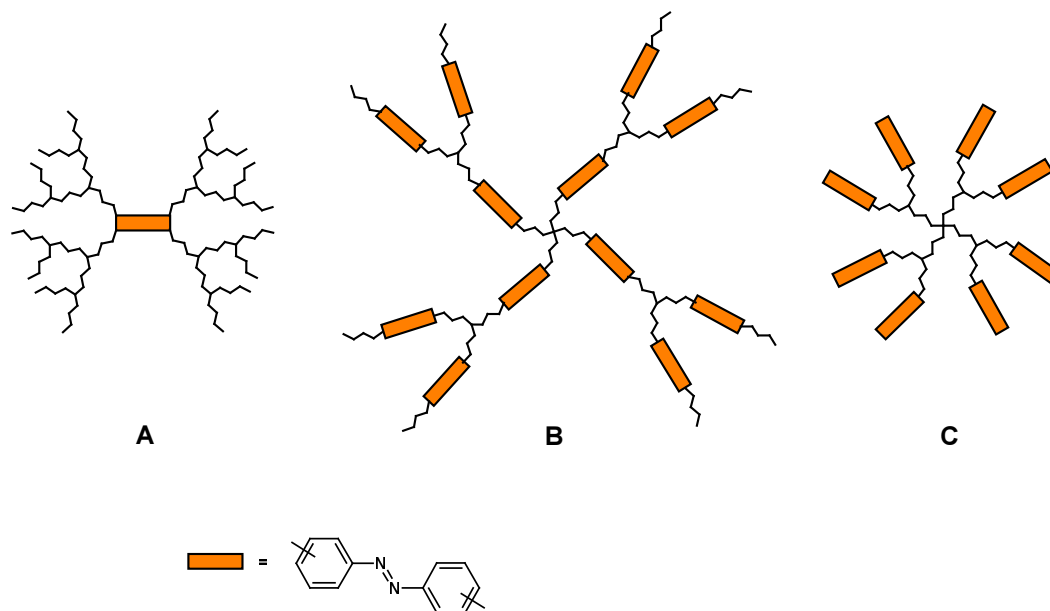


Abbildung 23 Schematische Darstellung der verschiedenen Typen photochromer Dendrimere

VÖGTLE et al.^[18] publizierten 1993 das erste mit sechs terminalen Azobenzolsubstituenten ausgestattete Dendrimer und zeigten reversible *cis-trans*-Isomerisation in Lösung. Die Synthese des ersten Dendrimers, das einen Azobenzol-Kern aufwies, wurde erst 1997 von MCGRATH et al.^[7] und AIDA et al.^[3] vorgestellt (Abbildung 24).

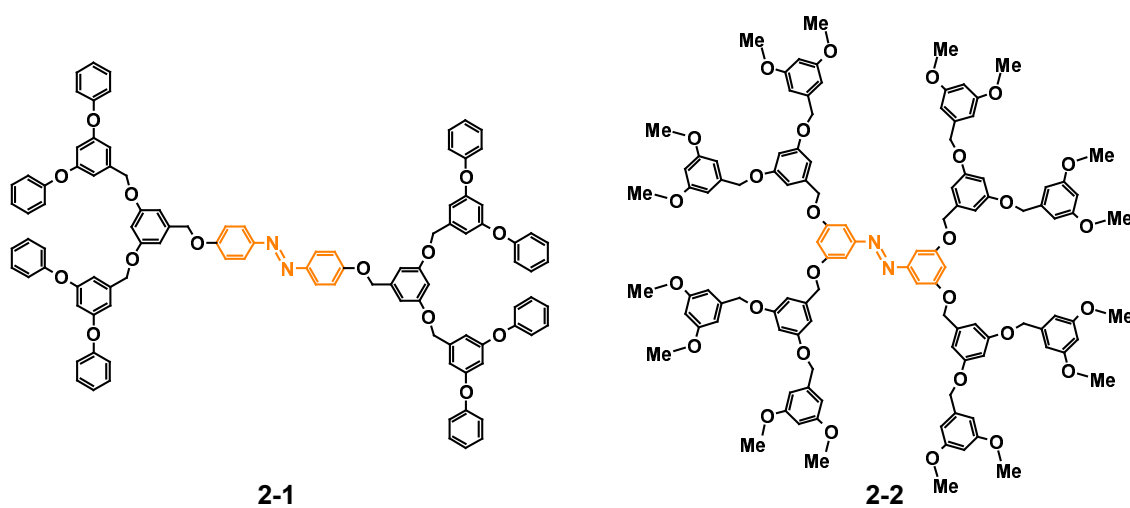


Abbildung 24 Azobenzol-Dendrimere mit Fréchet-Dendronen von MCGRATH (2-1) und AIDA (2-2)

Neben den Fréchet-Dendronen wurden auch Poly(amidoamin)-Dendrimere (= PAMAM) um eine zentrale Azobenzoleinheit herum aufgebaut.^[9] Alle diese Dendrimere weisen flexible Dendrone auf, ihr photochemisches Verhalten ist analog dem monomeren Azobenzol, und die Dendronen haben keinen sterischen Einfluss auf die Isomerisation des zentralen Azobenzol-Chromophors. AIDA beobachtete eine Beschleunigung der Isomerisation vom *Z*- zum *E*-Konformer (siehe *Kap. 1.2, Abb. 14*) um den Faktor 260 bei Beleuchtung mit Infrarotlicht ($\lambda = 6.26 \mu\text{m}$), die der IR-Absorption der C=C - Valenzschwingung aromatischer Verbindungen zugeordnet wird. Dieses nur von AIDA beobachtete Isomerisationsphänomen wurde dem Antenneneffekt der Arylether-Einheiten der Fréchet-Dendronen zugeschrieben, die die Energie der Photonen absorbieren, speichern und zum Azobenzol im Fokus des Dendrimers weiterleiten.^[3-6]

Neben der Variante, Azobenzol als Kernbaustein für die Dendrimersynthese zu verwenden, wurden Dendrimere auch mit einer unterschiedlichen Anzahl an Azobenzol-Chromophoren oberflächenfunktionalisiert. Als Träger dienten PAMAM-, Poly(propylenamin)- (= POPAM) und Carbosilan-Dendrimere, die mit bis zu 64 Azobenzol-Einheiten funktionalisiert wurden. Die Isomerisationsrate ist auch in diesen Fällen analog dem monomeren Azobenzol, und es wurde keine Auslöschung der Fluoreszenz der Chromophore beobachtet. Derartige Dendrimere können als dendritische Käfige („dendritic boxes“) agieren, die durch einen externen Lichtimpuls geschlossen und wieder geöffnet werden können. So konnten BALZANI et al. und DE COLA et al. zeigen, dass der Gastchromophor Eosin in Azobenzol-funktionalisierten POPAM-Dendrimern eine größere Retentionszeit im Inneren der dendritischen Struktur aufweist, wenn die Azobenzol-Chromophore in der *Z*-Konformation vorliegen ("closed box").^[20]

Dendrimere, die Azobenzol-Chromophore tragen, können weiterhin auch als holographische Materialien in der optischen Datenspeicherung Anwendung finden.^[19, 31] BALZANI et al. und VÖGTLE et al. stellten dabei eine Abhängigkeit der Speichereffizienz von der Größe des Dendrimers, der Anzahl an Azobenzol-Substituenten sowie vom Substitutionsmuster fest. Eine erste Generation des POPAM-Dendrimers mit vier *para*-substituierten Azobenzoleinheiten führt ausschließlich zu einer rauen Oberfläche, und die Diffraktions-Effizienz kann durch Heizen wieder ausgelöscht werden. Zweite und höhere Generationen mit acht und mehr *meta*-substituierten Azobenzol-Gruppen bilden dagegen ein Oberflächenprofil aus, das auch gegenüber Temperatureinflüssen stabil ist.

Dendrimere, die Azobenzolgruppen in den Ästen aufweisen, wurden sowohl unter Verwendung von Fréchet-Dendronen als auch als phosphorhaltige Dendrimere realisiert. Sie zeigen einige ungewöhnliche Phänomene. So konnten beispielsweise MCGRATH et al. die sieben Polaritätszustände eines Dendrimers mit sechs Azobenzolgruppen in den Dendronen dünnschichtchromatographisch visualisieren und das Schalten von all-*E* zu all-*Z* (*E* = *trans*; *Z* = *cis*) auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verfolgen.^[10, 11, 17] Diese multiple Konformationsänderung führt nicht nur zu einer Änderung der Polarität des gesamten Dendrimers, sondern auch zu einer dramatischen Reduzierung des hydrodynamischen Volumens um 29 %.

Die Positionierung der Azobenzolgruppen in der dendritischen Struktur (sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren) hatte bei MAJORALS phosphorhaltigen Dendrimern keinen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften des Azobenzols.^[15] Jedoch erwies sich der Anteil des *Z*-Isomers nach Bestrahlung mit 350 nm abhängig von der Platzierung der Azobenzolgruppen im Dendrimer. Das Chromophor weist eine von seiner Position im Dendrimer abhängige Tendenz zur Isomerisation auf. Je größer das Dendronfragment ist, welches auf das Azobenzol aufbaut ist, und je tiefer die Azobenzoleinheit im Inneren des Dendrimers liegt, desto geringer ist seine Freiheit zur Isomerisation. Das Substitutionsmuster am Azobenzol selbst zeigt einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der thermischen Rückreaktion auf.

Bei den oben beschriebenen Dendrimern kann aufgrund der Flexibilität des Dendrongerüsts keine Aussage darüber getroffen werden, inwieweit die Isomerisation eines zentralen Chromophors von einer starren Matrix beeinflusst wird. Für eine solche Studie sind die inhärent steifen Polyphenylen-Dendrone besonders gut geeignet. Neben der Variation der Phenylringdichte in der dendritischen Hülle und damit auch des sterischen Anspruchs der Dendrone sollen verschiedene Substitutionsmuster am Azobenzol auf ihren Einfluss hin untersucht werden. Eine *para*- bzw. *meta*-Substitution am Azobenzol sollte noch ein Dendrimerwachstum und eine, wenn auch eingeschränkte, Isomerisation erlauben, während es in einem *ortho*-substituierten Azobenzol zu einer sterischen Überfrachtung kommen kann.

2.2. Polyphenylen-Dendrimere mit Azobenzol-Kern

In dieser Arbeit sollen formpersistente Polyphenylen-Dendrimere mit einem zentralen Azobenzolchromophor synthetisiert werden. Diese werden dann dahingehend untersucht, welchen Einfluss die Größe und Verzweigung der starren Polyphenylen-Dendrone auf die Isomerisationseigenschaften des zentralen Chromophors haben. Dabei sind sowohl die

Multiplizität des Kerns als auch die Multiplizität der Bausteine Kriterien, die in Betracht gezogen werden müssen. Hierbei bietet der Azobenzol-Chromophor selbst drei Möglichkeiten für ein regelmäßiges Dendronwachstum (*Abbildung 25*).

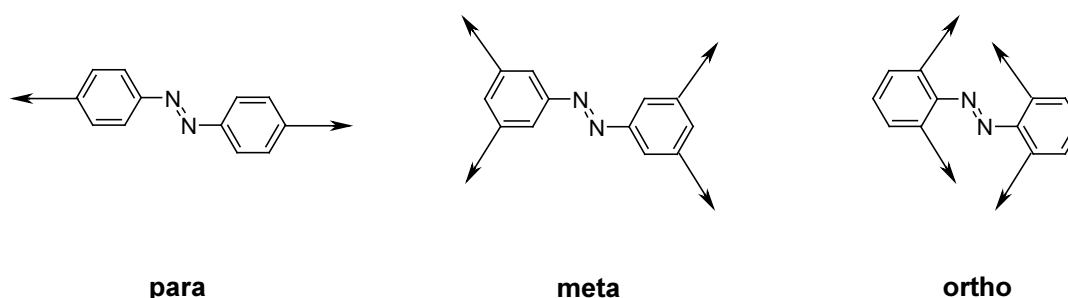


Abbildung 25 Wachstumsrichtungen für Dendrone vom Azobenzol aus

Im folgenden Kapitel wird die Synthese von Polyphenylen-Dendrimern mit Azobenzol-Kern vorgestellt. Neben der Möglichkeit, den sterischen Anspruch der Dendronhülle über die Multiplizität des Kernbausteins zu beeinflussen, kann dies auch über die Multiplizität der Verzweigungsbausteine geschehen. Zuerst wird auf die Synthese der Verbindungen eingegangen, bevor anschließend die Charakterisierung vergleichend diskutiert wird.

2.2.1. Synthese der Azobenzol-Dendrimere der *para*-Serie

Die Synthese der in *para*-Position funktionalisierten Azobenzol-Dendrimere basiert auf 4,4'-Diethynylazobenzol (*para*-Kern, **2-6**), das in drei Stufen, ausgehend von 4-Iodanilin (**2-3**), hergestellt werden kann.^[32] Der divergente Dendrimeraufbau schließt sich in einer Sequenz aus *Diels-Alder-Additions*- und Desilylierungsreaktionen an. Die Synthese des Kernbausteins **2-6** und der Dendrimergenerationen wird im Folgenden beschrieben.

2.2.1.1. Synthese des *para*-Kerns (4,4'-Diethynylazobenzol)

Die Synthese eines in *para*-Position funktionalisierten Azobenzol-Kerns geht von kommerziell erhältlichem 4-Iodanilin (**2-3**) aus. Dieses wird, wie in *Abbildung 26* dargestellt, mit einem fein gemörserten Gemisch aus Kaliumpermanganat und Kupfersulfatpentahydrat zum 4,4'-Diiodoazobenzol oxidiert und säulenchromatographisch gereinigt. Die Ausbeute an 4,4'-Diiodoazobenzol (**2-4**) beträgt 61 %.^[32] Anschließend werden durch eine palladium-

katalysierte Kupplung nach *Hagihara*^[33] mit Triisopropylsilylacetylen die Iodsubstituenten durch geschützte Ethynylfunktionen ersetzt. Die Reaktion zum 4,4'-Di-(triisopropylsilylethinyl)-azobenzol (**2-5**) benötigt mindestens sechs Stunden bei Raumtemperatur, wobei der Umsatz dünnschichtchromatographisch verfolgt werden kann. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie isoliert und die Ausbeute an **2-5** beträgt 75 %. Das Triisopropylsilyl-Derivat **2-5** ist einem Dendrimeraufbau nicht zugänglich, da die sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilylgruppen eine *Diels-Alder*-Addition verhindern. Die Entfernung der Gruppen geschieht durch Desilylierung mit Fluorid-Ionen in Tetrahydrofuran. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man 4,4'-Diethinylazobenzol (**2-6**) in 82 % Ausbeute als orange Plättchen. Die Massenspektren der Verbindungen **2-4**, **2-5** und **2-6** sind in *Abbildung 42* in *Kapitel 2.2.5.1.* abgebildet.

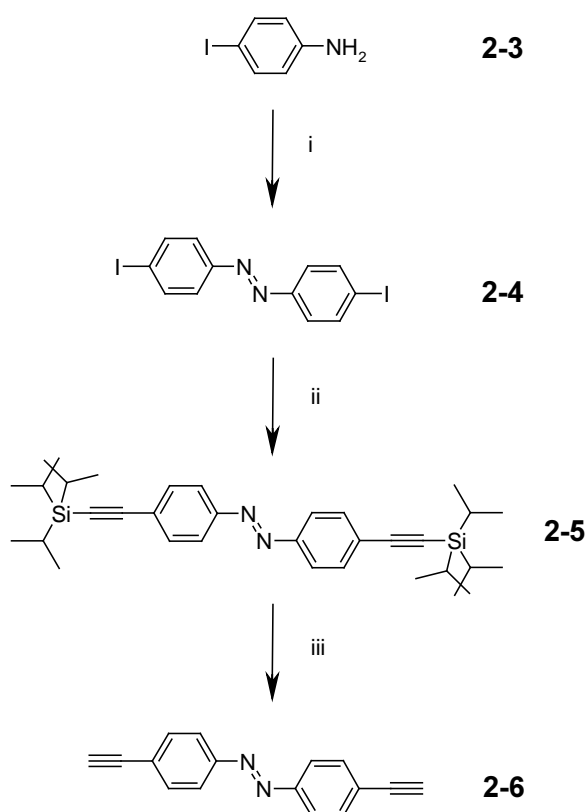


Abbildung 26 Synthese des *para*-Kerns **2-6**; **i**: $\text{KMnO}_4 / \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , RT, 61 %; **ii**: 4 eq. TiPS-Acetylen, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$, PPh_3 , CuI , THF/Triethylamin, RT, 75 %; **iii**: 0,4 eq. $n\text{-Bu}_4\text{NF}$, THF, RT, 82 %.

2.2.1.2. Dendrimere mit der Multiplizität 2

Für den Aufbau von Polyphenylen-Dendrimeren wurden in unserer Arbeitsgruppe verschiedene Cyclopentadienonbausteine als Verzweigungs- und Terminierungsagentien entwickelt. In *Abbildung 27* sind der A₂B- (**1-10**) und der A₄B-Baustein (**1-11**) dargestellt, die ein Dendrimerwachstum mit der Multiplizität 2 bzw. 4 ermöglichen und zu Dendronen mit einem unterschiedlichen sterischen Anspruch führen. Weiterhin sind sowohl unfunktionalisiertes Cyclopentadienon (**1-7**) als auch das Dendron (**2-7**) abgebildet, welche als Terminierungsagentien unter Einführung von ein (**1-7**) bzw. zwei (**2-7**) Dendrimergenerationen dienen.

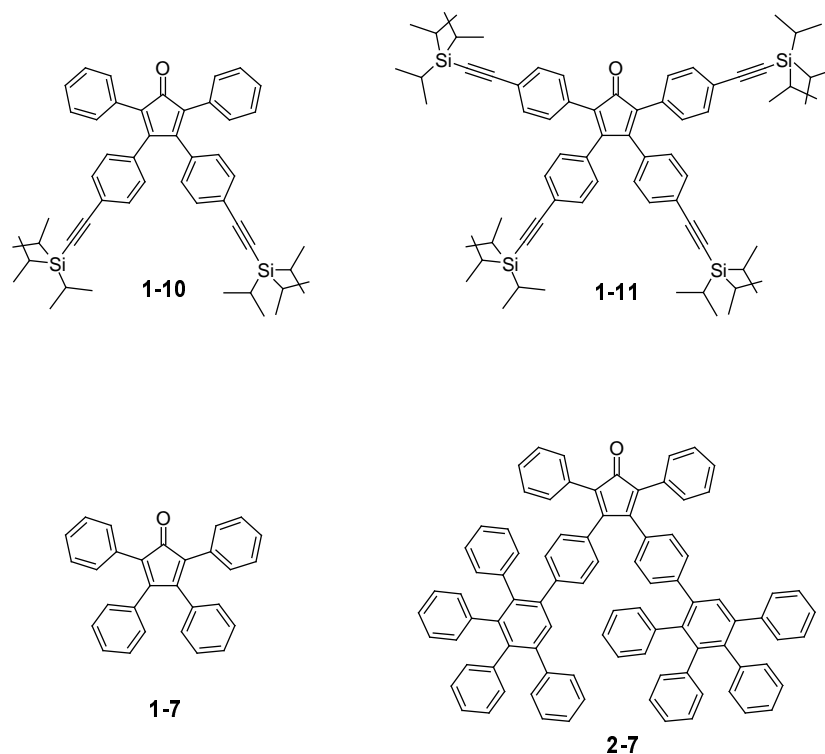
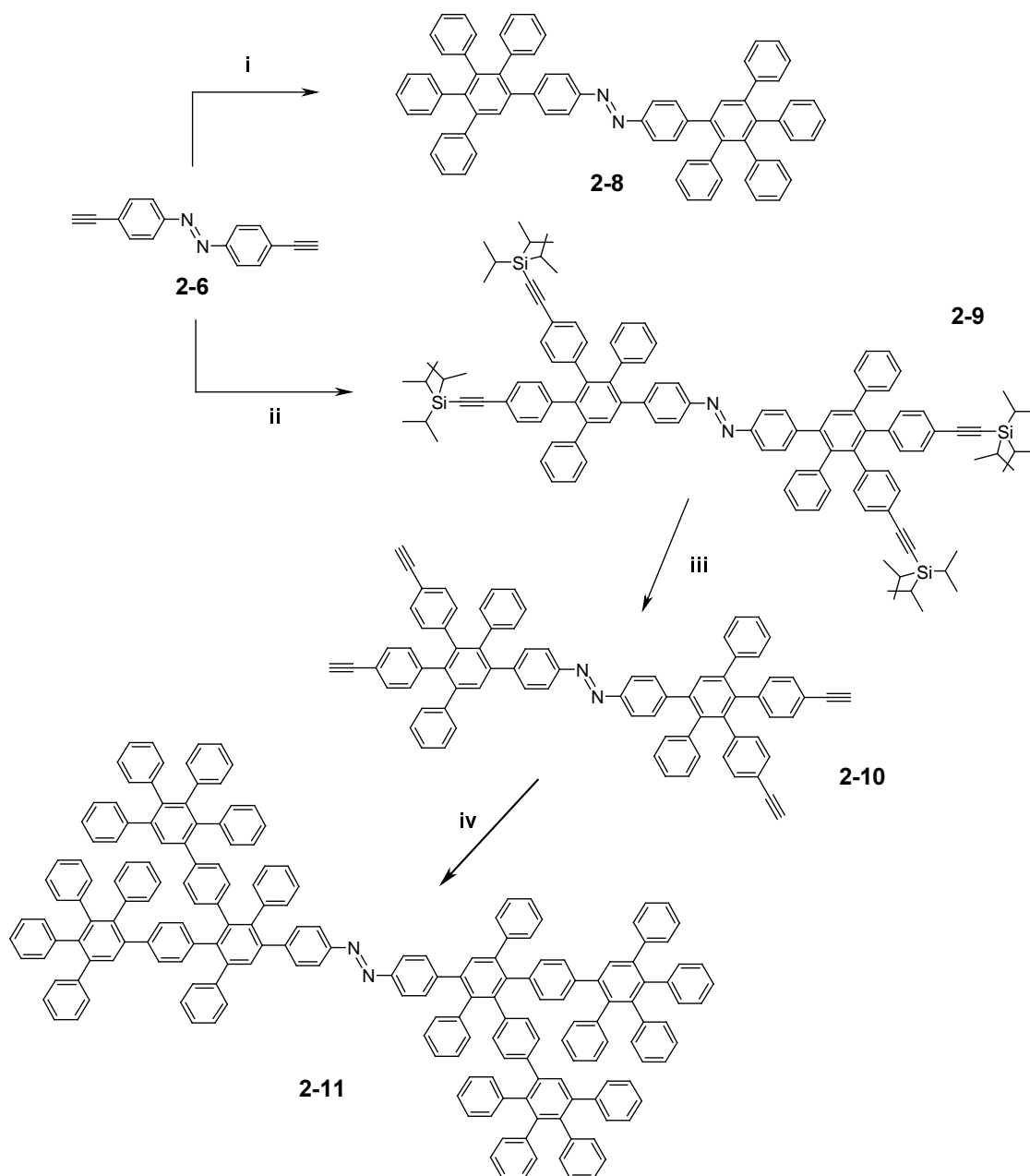


Abbildung 27 A₂B- (**1-10**) und A₄B- (**1-11**) Verzweigungseinheit sowie unfunktionalisiertes Cyclopentadienon (**1-7**) und Dendron (**2-7**)

Die Synthese von Azobenzol-Dendrimeren mit einem *para*-Substitutionsmuster am Azobenzol-Kern erfolgt nach dem divergenten Syntheseprozess.^[34] Zuerst wird 4,4'-Diethynylazobenzol (**2-6**) in einer *Diels-Alder*-Reaktion in siedendem *o*-Xylol mit den

Cyclopentadienonen **1-7** bzw. **1-10** umgesetzt. Die Acetylenkomponente fungiert hierbei als Dienophil und die Cyclopentadienoneinheit als Dien. Die Reaktion mit **1-7** ergibt die erste Generation Azo(p)-G1 (**2-8**), die Reaktion mit **1-10** dagegen führt zur geschützten ersten Generation mit vier *Triisopropylsilyl*gruppen Azo(p)-G1-TiPS₄(**2-9**). Entschützung und nochmalige *Diels-Alder*-Reaktion resultieren in der zweiten unsubstituierten Dendrimergeneration Azo(p)-G2. In *Abbildung 28* ist der Syntheseweg dargestellt. Zu den höheren Dendrimer-Generationen gelangt man durch mehrfache Addition des A₂B-Bausteines (**1-10**) und anschließende Desilylierung des TiPS-geschützten Dendrimers. Der Reaktionszyklus wird mit einer Addition des Tetraphenylcyclopentadienons (**1-7**) beendet (*Abbildung 29* und *Abbildung 30*).

Die *Diels-Alder*-Additionen werden immer in refluxierendem *o*-Xylol in inertisierter Atmosphäre durchgeführt, wobei sich die Reaktionsdauer mit steigender Anzahl der zu addierenden Cyclopentadienone verlängert, von 12 Stunden für die erste Generation (**2-8**) bis zu sechs Tage für die vierte Generation (**2-17**). Die Desilylierung erfolgt jeweils in trockenem THF mit einem Äquivalent *n*-Bu₄NF pro zu entfernender TiPS-Gruppe. Die Reaktion ist in der Regel nach 15 Minuten beendet. Die Isolation der Dendrimere erfolgt immer durch Ausfällen aus dem Reaktionsgemisch und anschließende säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel. Alle Dendrimere fallen als gelbe amorphe Feststoffe an. Die erste Generation **2-8** wird in 92 % Ausbeute und die zweite Generation **2-11** in 91 % Ausbeute erhalten. Azo(p)-G3 (**2-14**) fällt in 93% und die vierte Generation (**2-17**) in 74 % Ausbeute an.

**Abbildung 28**

Synthese der Dendrimere Azo(p)-G1 (**2-8**) und Azo(p)-G2 (**2-11**); **i**: 3 eq. **1-9**, *o*-Xylol, 170 °C, 92 %; **ii**: 3 eq. **1-10**, *o*-Xylol, 170 °C, 89 %; **iii**: 4 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 95 %; **iv**: 6 eq. **1-7** *o*-Xylol, 170 °C, 91 %

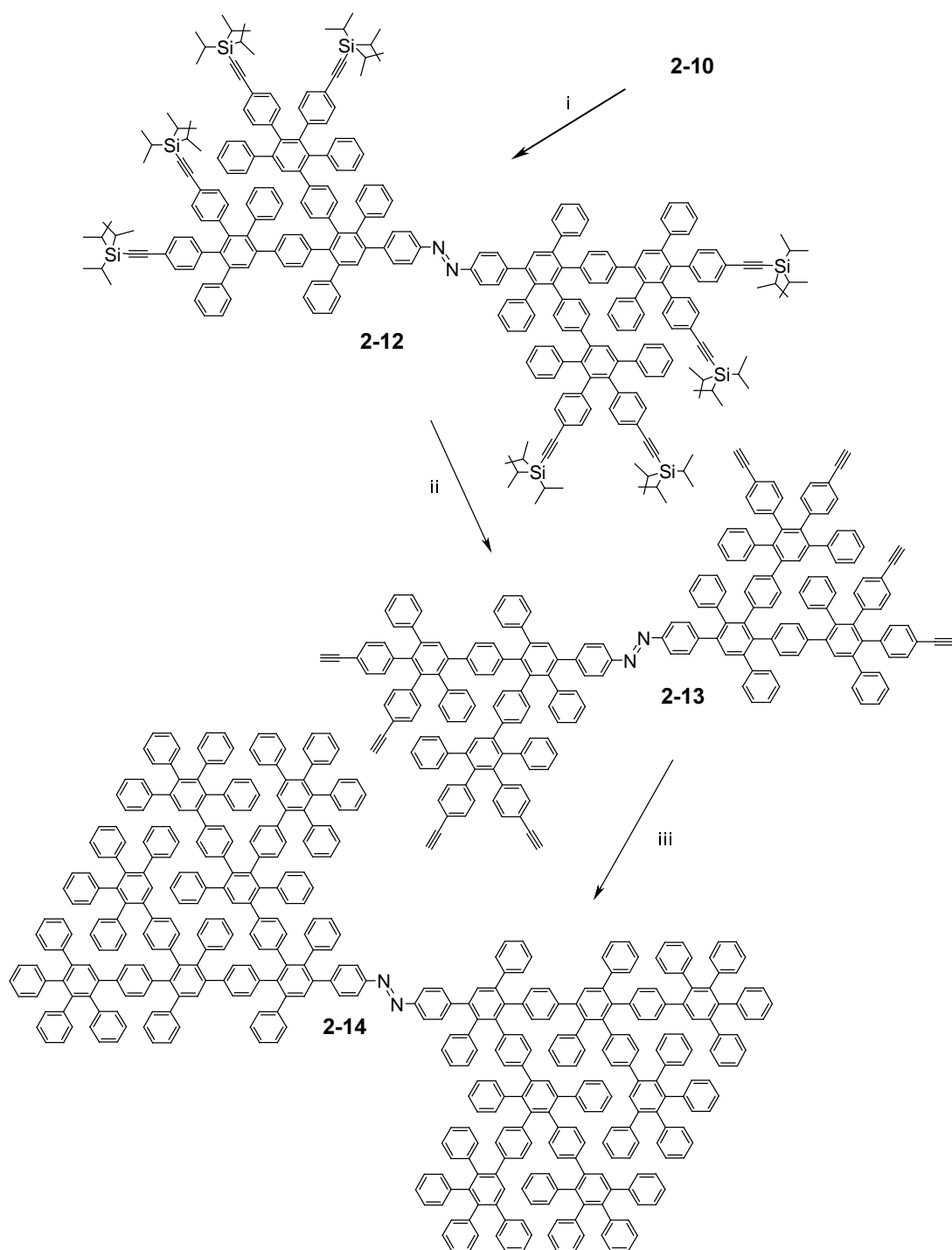
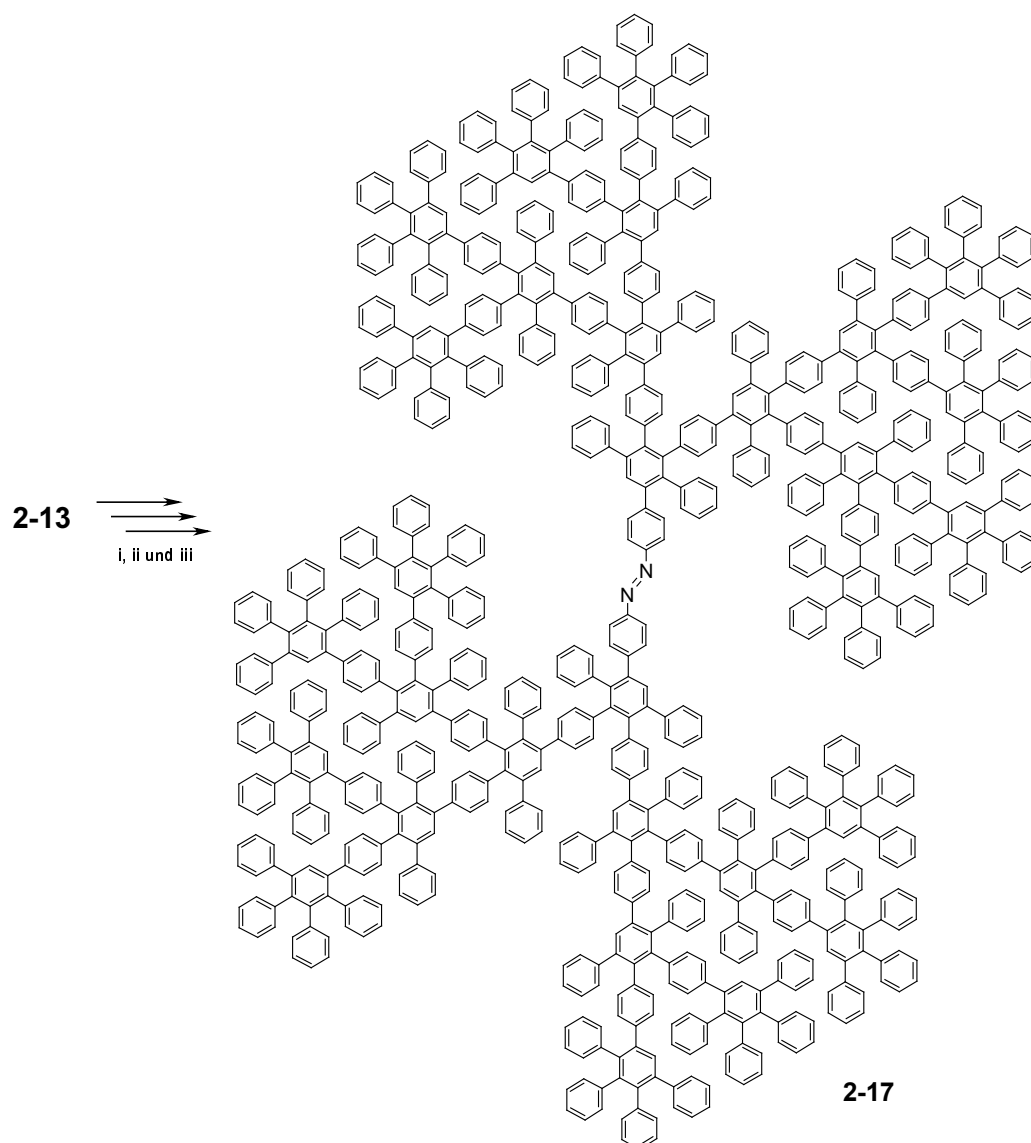


Abbildung 29 Synthese des Dendrimers Azo(p)-G3-(2-14); **i**: 6 eq. 1-10, *o*-Xylol, 170 °C, 86%; **ii**: 8 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 85 %; **iii**: 10 eq. 1-7, *o*-Xylol, 170 °C, 93 %

**Abbildung 30**

Synthese des Dendrimers Azo(p)-G4 (**2-17**); **i**: 16 eq. **1-10**, *o*-Xylol, 170 °C, 89 % (**2-15**); **ii**: 16 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 88 % (**2-16**); **iii**: 48 eq. **1-7**, *o*-Xylol, 170 °C, 74 %

2.2.1.3. Dendrimere mit der Multiplizität eins bzw. vier

Um den Einfluss des sterischen Anspruches der Polyphenylen-Dendrone auf die Isomerisationsrate des zentralen Azobenzol-Chromophors zu untersuchen, sollen auch Dendrimere der zweiten Generation mit der Multiplizität eins und vier synthetisiert werden. Entscheidend hierfür ist die Einführung des AB- bzw. A₄B-Bausteins in der ersten Dendrimergeneration. Das Cyclopentadienon-Derivat **2-25**, ein AB-Baustein, dessen Syntheseweg in *Abbildung 31* dargestellt ist, führt zu keiner Verzweigung, sondern dient ausschließlich der Verlängerung der dendritischen Struktur. Der A₄B-Baustein (**2-11**) dagegen führt zu einer höheren Dichte an Phenylringen im Vergleich zu Dendrimeren, die unter Verwendung von A₂B-Bausteinen realisiert wurden.^[35]

Synthese des AB-Bausteins

Die Synthese des 3-(4-Trisopropylsilylethynylphenyl)-2,4,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-ons (AB-Baustein) erfolgt in 4 Stufen und ist in *Abbildung 31* dargestellt. Im ersten Reaktionsschritt wird 4-Brom-iodbenzol (**2-19**) mittels einer *Hagihara*-Kupplung mit Phenylacetylen (**2-20**) zum (4-Bromphenyl)-acetylen (**2-21**) umgesetzt. **2-21** wird anschließend in DMSO mit Iod zum 4-Monobrombenzil (**2-22**) oxidiert. Danach erfolgt eine *Hagihara*-Reaktion, die Trisopropylsilylacetylen (**2-23**) als gelbes Öl in 89 % Ausbeute liefert. Abschließend wird mit einer doppelten Aldolkondensation von 4-(Trisopropylsilylethynyl)-benzil (**2-23**) und 1,3-Diphenylaceton (**2-24**) der AB-Baustein 75 % Ausbeute synthetisiert.

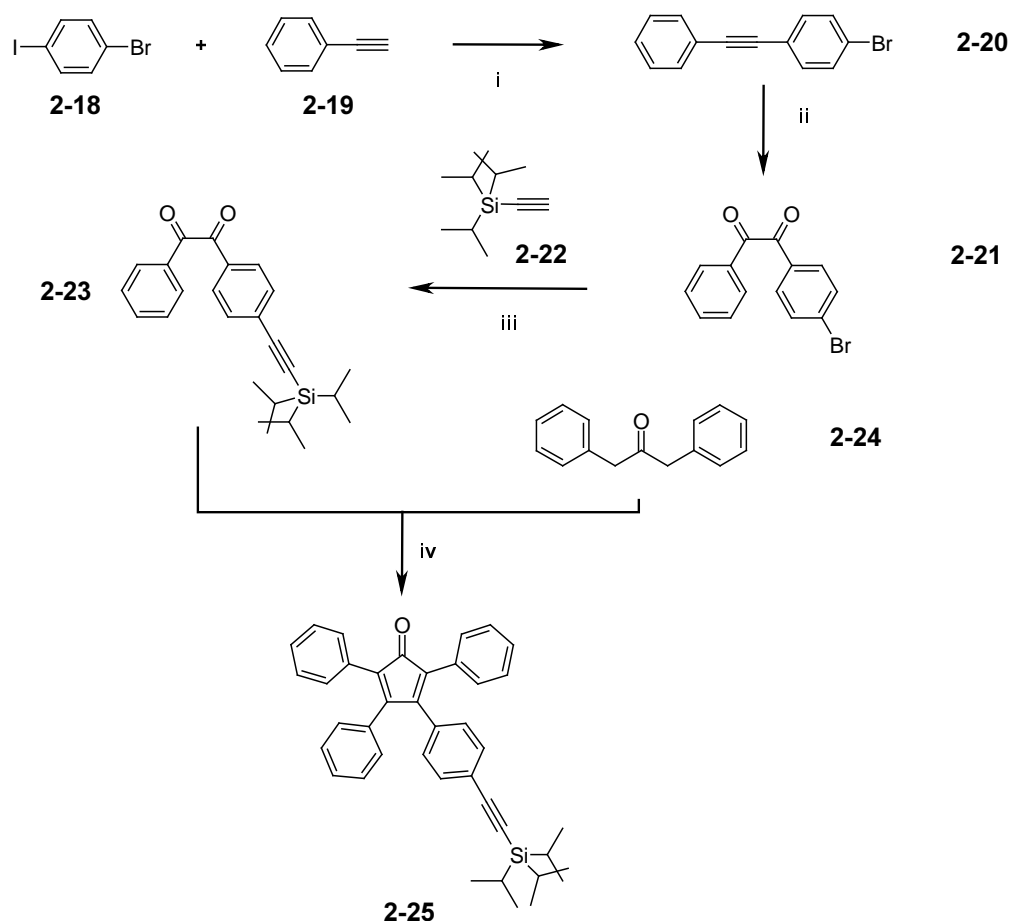


Abbildung 31 Synthese des AB-Bausteines (**2-25**) ; **i:** [Pd(PPh₃)₂]Cl₂, PPh₃, CuI, THF/Triethylamin, RT, 85 % ; **ii:** 0.51 eq. I₂, DMSO, 155°C, 83 % ; **iii:** [Pd(PPh₃)₂]Cl₂, PPh₃, CuI, Toluol/Triethylamin, 80°C, 76 % ; **iv:** *n*Bu₄NOH, *t*-Butanol, 80°C, 75 %.

Synthese des Azo(p)-G₂-AB- und des Azo(p)-G₂-A₄B-Dendrimers

Die Synthese sowohl des Azo(p)-G₂-AB- (**2-30**) als auch des Azo(p)-G₂-A₄B-Dendrimers (**2-31**) basiert auf 4,4'-Diethinylazobenzol (**2-6**) (*Abbildung 32*). Im ersten Syntheseschritt wird **2-6** mit je 2.2 Äquivalenten des AB- (**2-25**) bzw. des A₄B- (**1-11**) Bausteins in *o*-Xylol bei 170 °C über Nacht umgesetzt. Die mit zwei bzw. acht *Triisopropyl*gruppen dekorierten Dendrimere **2-26** und **2-27** werden aus Methanol gefällt, und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Die Ausbeuten betragen 94 % bzw. 87 %.

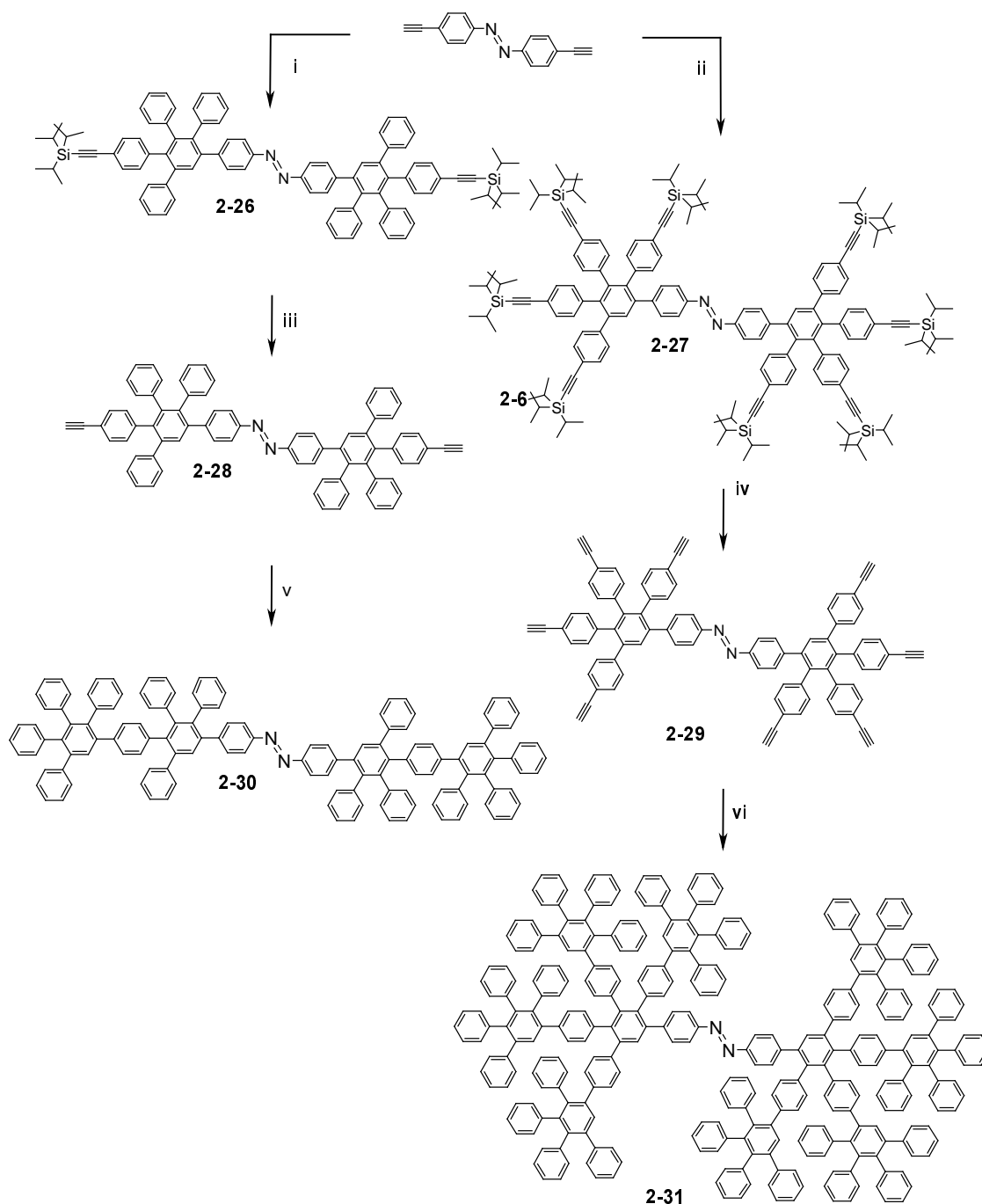


Abbildung 32 Synthese der Dendrimere Azo(p)-G2-AB und Azo(p)-G2-A₄B; **i**: 3 eq. **2-25**, *o*-Xylol, 170 °C, 94 %; **ii**: 3 eq. **1-11**, *o*-Xylol, 170 °C, 87 %; **iii**: 2 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 95 %; **iv**: 8 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 97 %; **v**: 2,2 eq. **1-9**, *o*-Xylol, 170 °C, 96 %; **vi**: 12 eq. **1-7**, *o*-Xylol, 170 °C, 73 %

Die Aktivierung der Acetylenfunktionen erfolgt analog allen zuvor beschriebenen Desilylierungsreaktionen mit zwei bzw. acht Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid in THF, und man erhält je 95 % von **2-28** und 96.6 % von **2-29** als gelbe Feststoffe. Abschließend erfolgt eine weitere *Diels-Alder*-Cycloaddition unter Verwendung von 2.2 bzw. 12 Äquivalenten Tetraphenylcyclopentadienon **1-7**. Azo(p)-G2-AB (**2-30**) fällt in 96 % und Azo(p)-G2-A₄B (**2-31**) in 73 % Ausbeute an.

2.2.1.4. Synthese von Azo(p)-G1-hex

Eine Variation der ersten Dendrimergeneration stellt das Dendrimer Azo(p)-G1-hex (**2-33**) in *Abbildung 33* dar. **2-33** wird in einer zweistufigen Synthese, von **2-6** ausgehend, dargestellt und besitzt Hexaphenyleinheiten im Gegensatz zum Azo(p)-G1 (**2-8**), das Pentaphenyleinheiten aufweist. Nach einer *Hagihara*-Reaktion von **2-4** zum 4,4'-(4-Phenylethynyl)-azobenzol (**2-32**) erfolgt die Synthese von **2-33** in Diphenylether, da es zu einer Umsetzung von Cyclopentadienonen mit Tolanderivaten höherer Temperaturen bedarf.^[36] Die Synthese von **2-33** ist interessant, da Dendrimere mit Hexaphenyleinheiten ein verbessertes Kristallisationsverhalten zeigen.^[35, 37, 38]

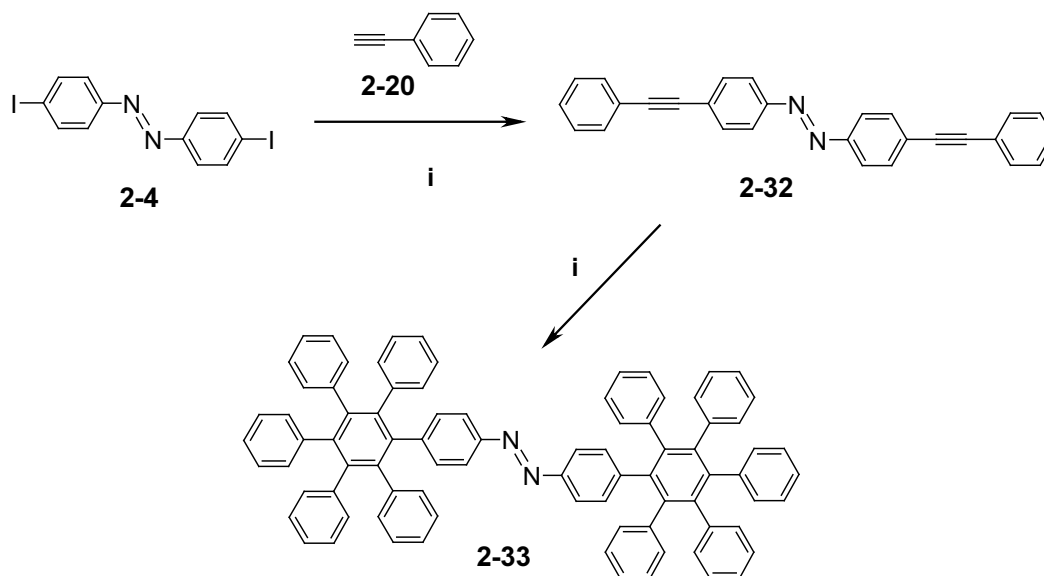


Abbildung 33

Synthese der Azo(p)-G1-hex (**2-33**). *i*: 3 eq. Phenylacetylen, [Pd(PPh₃)₂]Cl₂, PPh₃, CuI, THF/Triethylamin, RT, 88 %; *ii*: 3 eq. **1-7**, *o*-Xylol, 170 °C, 62 %

2.2.1.5. Synthese der n-dodecylsubstituierten Dendrimere Azo(p)-G1-C12₄, Azo(p)-G2-C12₈ und Azo(p)-G3-C12₁₆

Die n-dodecylsubstituierten Azobenzol-Dendrimere werden analog den bereits beschriebenen unsubstituierten Spezies dargestellt. Als Cyclopentadienonbaustein findet das von WIESLER erstmals vorgestellte 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**2-34**) Verwendung. Dieser Baustein trägt zwei n-Dodecyl-Ketten und ermöglicht die Einführung von Alkylketten auf der Dendrimeroberfläche.^[37, 39] n-Dodecyl substituierte Dendrimere sind wegen ihrer Fähigkeit, sich auf Oberflächen in geordnete Monolagen zu assemblieren, interessant.

Die erste Generation erhält man durch 12 stündige Umsetzung des Kernbausteins **2-6** mit dem Cyclopentadienon **2-34** in refluxierendem *o*-Xylol. Für die zweite Dendrimergeneration wird dagegen **2-10** mit **2-34** über 48 Stunden in refluxierendem *o*-Xylol zur Reaktion gebracht (*Abbildung 34*). Die Aufreinigung beider Dendrimere erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus zwei Teilen Petrolether und einem Teil Dichlormethan, wobei Ausbeuten von 94 % für Azo(p)-G1-C12₄ (**2-35**) und 92 % für Azo(p)-G1-C12₈ (**2-36**) erreicht wurden. Die dritte Generation (**2-37**) erhält man nach einer Reaktionszeit von 4 Tagen unter gleichen Bedingungen, wie sie für **2-35** und **2-36** verwendet wurden. Die Ausbeute beträgt hier 60%.

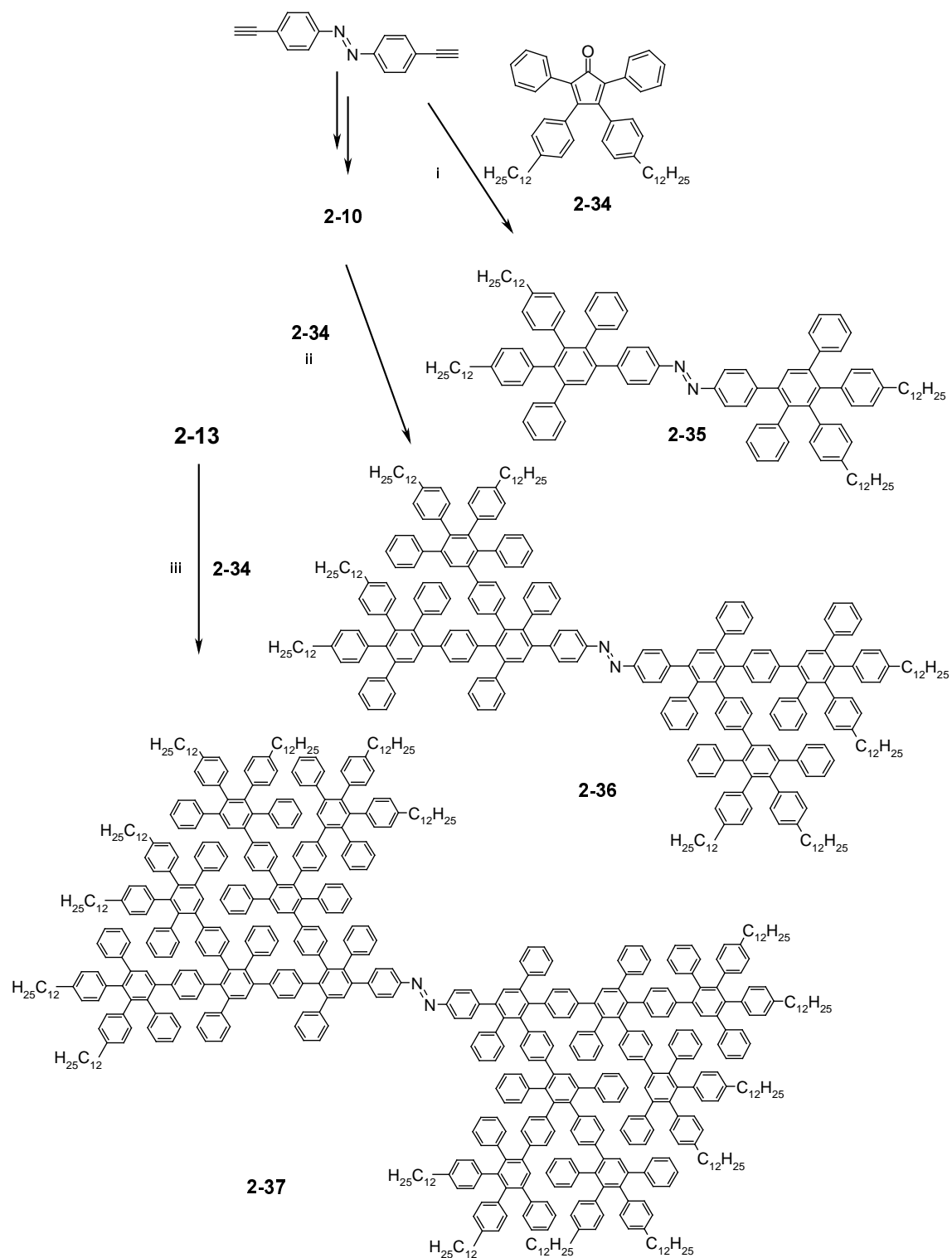


Abbildung 34

Synthese der *n*-docecylsubstituierten Azobenzol-Dendrimere **2-35**, **2-36** und **2-37**. **i**: 2.2 eq. **2-34**, *o*-Xylol, 170°C, 94%; **ii**: 4.25 eq. **2-34**, *o*-Xylol, 170°C, 92%. **iii**: 24 eq. **2-34**, *o*-Xylol, 170°C, 60%.

2.2.2. Synthese der Azobenzol-Dendrimere der *meta*-Serie

Die Synthese der in *meta*-Position funktionalisierten Azobenzol-Dendrimere geht vom 3,3',5,5'-Tetraethinyl-4,4'-dimethyl-azobenzol (**2-41**) aus. Dieser Kern muss analog dem *para*-Kern (**2-6**) in drei Stufen synthetisiert werden, bevor ein Dendrimeraufbau stattfinden kann. Dieser Kern hat im Vergleich zu **2-6** die Multiplizität vier. Dieses hat für jede Generation zur Folge, dass das Dendrimergestüt doppelt so dicht wächst wie die analogen Generationen aus der *para*-Serie. Im Folgenden wird die Synthese des Kernbausteins **2-41** und der auf diesem Kernbaustein basierenden Dendrimere beschrieben.

2.2.2.1. Synthese des *meta*-Kerns (3,3',5,5'-Tetraethinyl-4,4'-dimethyl-azobenzol)

Der 3,3',5,5'-Tetraethinyl-4,4'-dimethyl-azobenzol-Kern (*meta*-Kern, **2-41**) wird ausgehend von 3,5-dibrom-4-methyl-anilin (**2-38**) dargestellt. Die Reaktionsschritte, wie in *Abbildung 35* verdeutlicht, entsprechen denen der Darstellung des *para*-Kerns **2-6**, jedoch wurden abweichende Reaktionsbedingungen gewählt. Die Kupplung des 3,5-Dibrom-4-methyl-anilin (**2-38**) mit einer Kaliumpermanganat/Kupfersulfatpentahydrat-Mischung lieferte auch in refluxierendem Chloroform nur eine maximale Ausbeute von 11%.

Aus diesem Grund erfolgt die oxidative Kupplung hier mit 7.5 Äquivalenten aktiviertem Braunstein in refluxierendem Benzol über zwei Stunden. Die Ausbeute beläuft sich auf 79.6 %.

Die anschließende *Hagihara*-Kupplung mit 5 mol% Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid sowie je 10 mol% Kupfer(I)iodid und Triphenylphosphin, bezogen auf einen auszutauschenden Bromsubstituenten, verläuft in Toluol/Triethylamin bei 80 °C nur unvollständig. Neben der vierfach substituierten Zielstruktur (**2-40**) sind auch dreifach, zweifach und einfach substituierte Produkte in der Dünnschichtchromatographie und im Massenspektrum sichtbar. Aufgrund dessen wird Piperidin als Lösungsmittel und Base^[40] verwendet und die Reaktionstemperatur auf 85 °C erhöht. Die Reaktion ist unter diesen Bedingungen nach zwei Tagen beendet und **2-40** kann in 72.3 % Ausbeute isoliert werden.

Die Aktivierung der Ethinylgruppen erfolgt über eine Desilylierung mit einem Äquivalent Tetrabutylammoniumfluorid, bezogen auf ein Äquivalent **2-40**. Nach der Aufreinigung des Rohproduktes erhält man **2-41** als gelben amorphen Feststoff in 83 % Ausbeute.

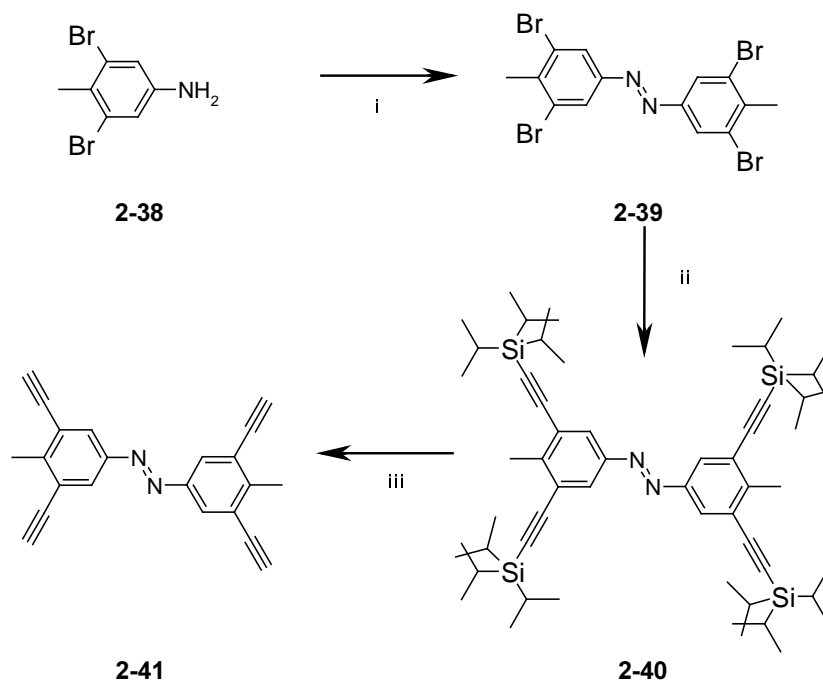


Abbildung 35 Synthese des *meta*-Kerns **2-41**. **i**: 7,2 eq. aktivierter MnO_2 in Benzol, Reflux, 80% **ii**: 10 eq. TiPS-Acetylen, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$, PPh_3 , CuI , Piperidin/Triethylamin, RT, 72,3 %; **iii**: 1 eq. *n*- Bu_4NF , THF, RT, 83%.

2.2.2.2. Dendrimersynthese

Für die Dendrimere der *meta*-Serie wird der 3,3',5,5'-Tetraethinyl-4,4'-dimethyl-azobenzol-Kern (**2-41**) verwendet. Der Aufbau der Generationen erfolgt, wie im vorangegangenen Kapitel für die Dendrimere der *para*-Serie bereits diskutiert, divergent. Eine Ausnahme stellt die vierte Generation dar, die bis zur zweiten Generation divergent aufgebaut und dann mit dem Dendron **2-7** zur vierten Dendrimergeneration umgesetzt wird.

Alle *Diels-Alder*-Additionen werden in refluxierendem *o*-Xylol durchgeführt und die Aufarbeitung der unsubstituierten Dendrimere erfolgt durch Ausfällen aus Hexan. Die mit TiPS-Gruppen funktionalisierten Dendrimere werden aus Methanol gefällt. Die Desilylierung gelingt in THF mit einer der Anzahl der TiPS-Gruppen äquivalenten Menge an *n* Bu_4NF . Daran schließt sich dann bei allen Dendrimern eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel an. *Abbildung 36* zeigt die realisierten Dendrimere der ersten (**2-42**) und der zweiten Generation (**2-47** und **2-48**). *Abbildung 37* zeigt die Strukturen der dritten (**2-51**) und der vierten Dendrimergeneration (**2-52**).

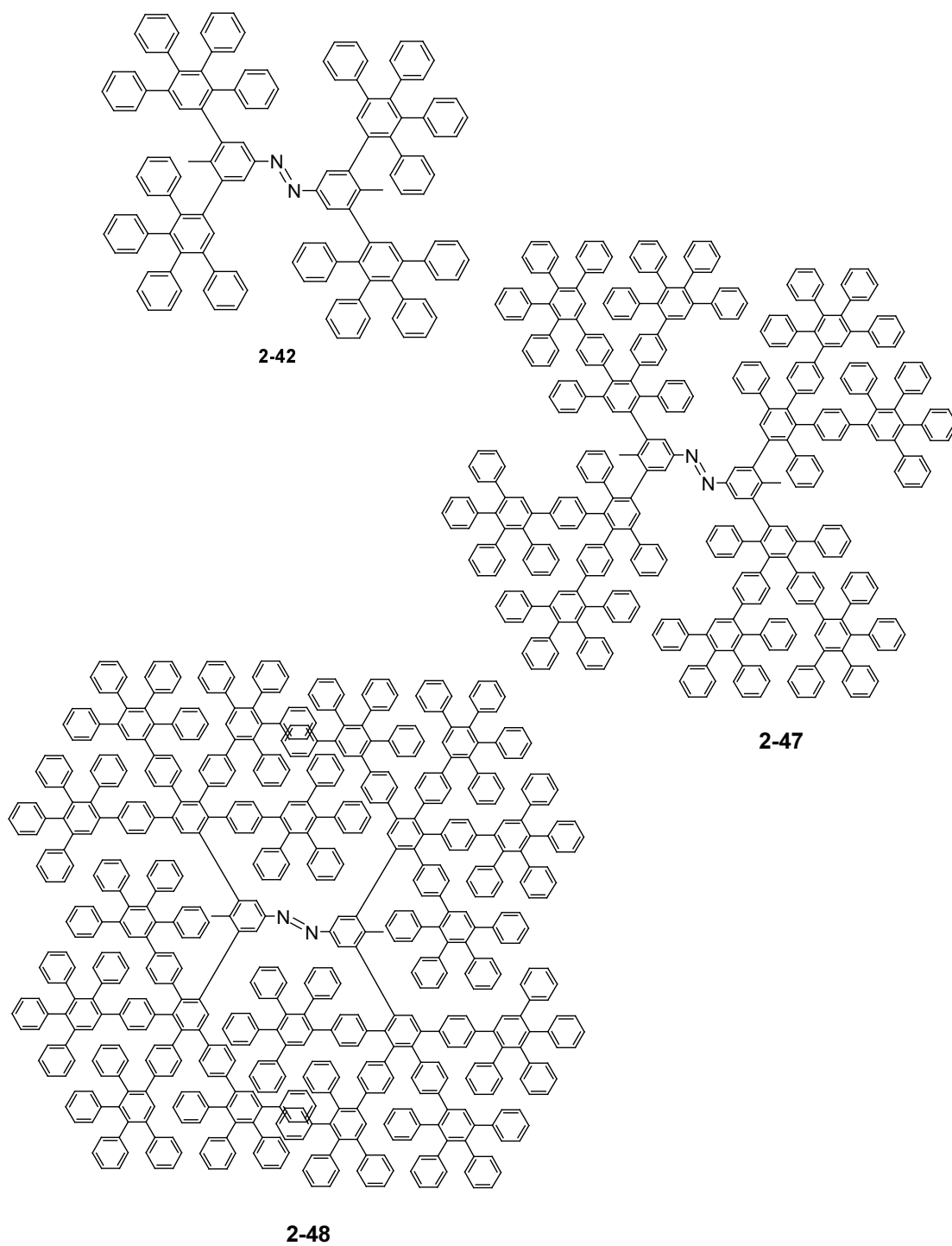
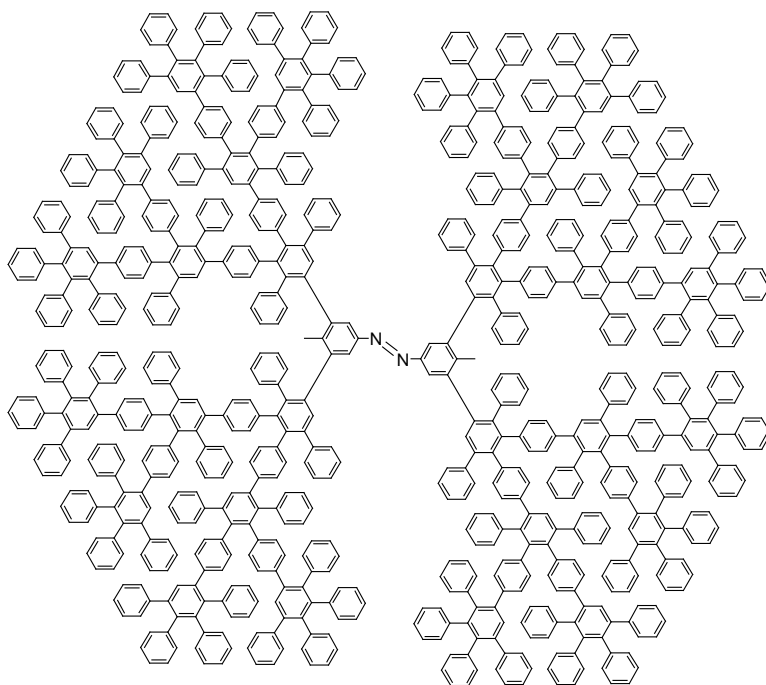
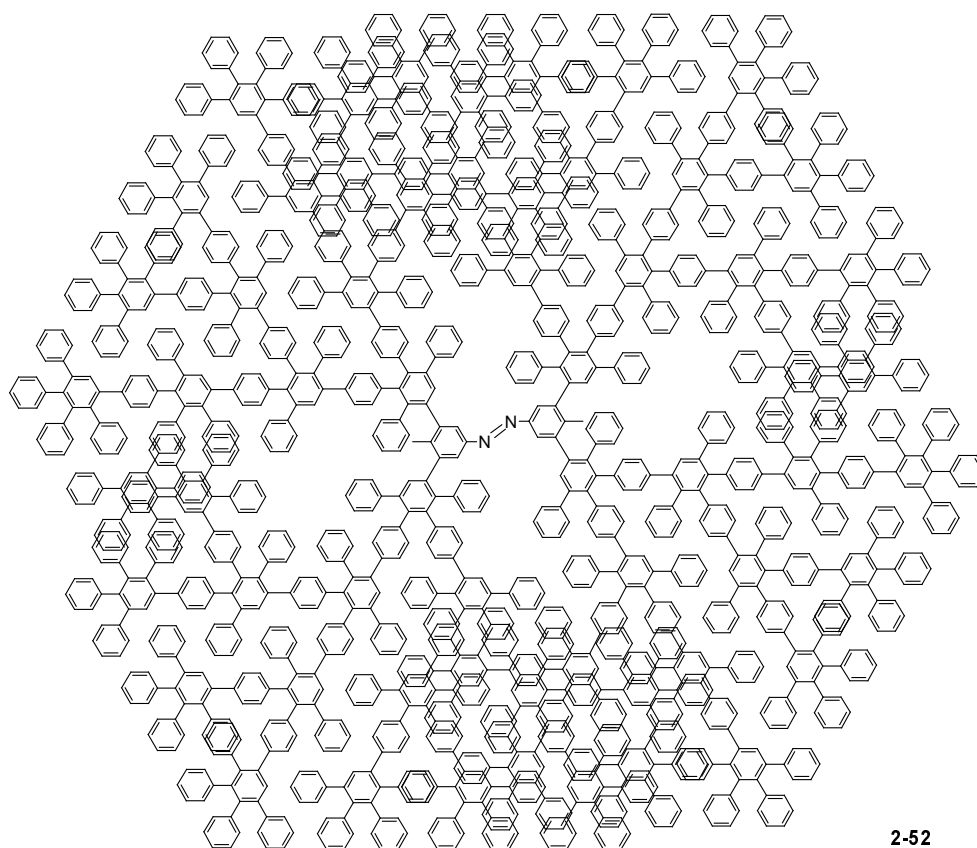


Abbildung 36 Chemische Struktur von Azo(m)-G1 (**2-42**), Azo(m)-G2 (**2-47**) und Azo(m)-G2A₄B (**2-48**)



2-51



2-52

Abbildung 37

Chemische Struktur von Azo(m)-G3 (2-51) und Azo(m)-G4 (2-52)

2.2.3. Synthese des *ortho*-Kerns (2,2',6,6'-Tetraethinyl-4,4'-dimethyl-azobenzol)

Die Synthese des 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-azobenzols (**2-54**) erfolgt analog dem *meta*-Kern (**2-39**) (Abbildung 38). Die Ausbeute der Kupplung ist mit 83 % analog der des *meta*-Kerns.

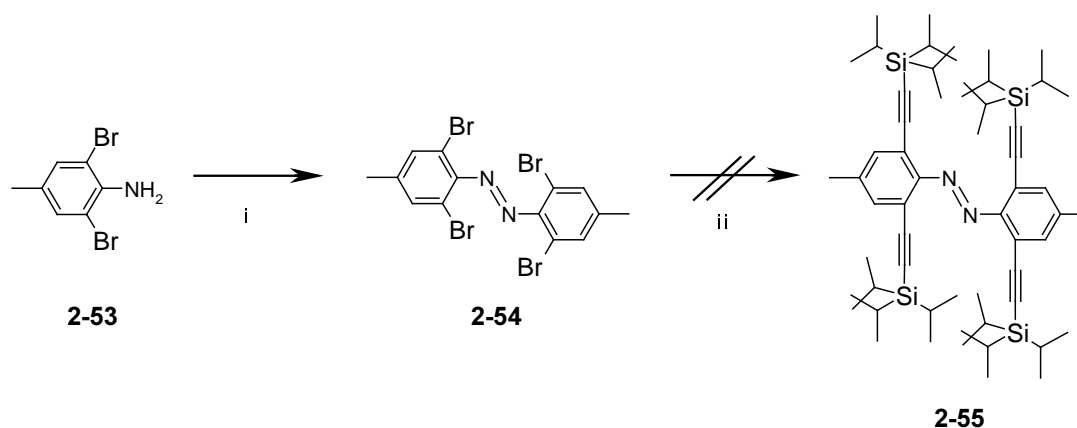


Abbildung 38 Synthese des *ortho*-Kerns **2-54**. *i*: 7.2 eq. aktivierter MnO₂ in Benzol, Reflux, 83 %; *ii*: 8 eq. TiPS-Acetylen, [Pd(PPh₃)₂]Cl₂, PPh₃, CuI, THF/Triethylamin bzw. Piperidin, RT

Im nächsten Schritt wurde wiederum über eine *Hagihara*-Kupplung der Austausch der Bromsubstituenten durch Triisopropylsilylacetylen- oder Trimethylsilylacetylen-Substituenten in Angriff genommen. Der Austausch wurde unter mehrfacher Variation der Bedingungen versucht. Neben einem 2:1-Gemisch aus Triethylamin und Toluol und reinem Triethylamin wurde auch Piperidin, welches bereits für die Synthese des *meta*-Kerns (**2-40**) erfolgreichen Einsatz fand, als Base und Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen von 80 bis 95 °C und Reaktionszeiten von einem bis zu vier Tagen untersucht.

Die Umsetzung bei 80°C und 85°C führte zu einem unvollständigen Austausch der Bromsubstituenten, während bei stärker erhöhten Temperaturen eine Eliminierung eines Bromsubstituenten stattfand und somit kein vollständig umgesetztes Produkt erhalten wurde.

2.2.4. Synthese asymmetrisch substituierter Azobenzol-Dendrimere

Die Synthese asymmetrisch in *para*-Position substituierter Azobenzol-Dendrimere mit Polyphenylen-Dendronen und Polyphenylen-Monodendronen mit Azobenzol im Fokus kann auf zwei Wegen geschehen. Der erste Syntheseweg, in *Abbildung 39* dargestellt, verläuft über eine statistische Umsetzung des Diiodoazobenzols (**2-4**) mit [(3-Cyanopropyl)dimethylsilyl]acetylen^[41] und anschließende Umsetzung mit Triisopropylsilylacetylen.

Es resultiert ein Produktgemisch dreier Substanzen: Der gewünschte Kernbaustein (**2-55**) enthält eine im Basischen abspaltbare Schutzgruppe ((3-Cyanopropyl)dimethylsilyl-Gruppe) und eine mit Fluoridionen abspaltbare Schutzgruppe (TiPS). Als Nebenprodukte entstehen das in *Kapitel 2.2.2.1.* schon vorgestellte 4,4'-Di-(triisopropylsilylethynyl)-azobenzol (**2-5**) und das 4,4'-Bis-[(3-Cyanopropyl)-dimethylsilyl]ethynyl-azobenzol (**2-56**). Letztere sind für den Aufbau asymmetrisch substituierter Azobenzol-Dendrimere nicht geeignet, lassen sich nach einer Entschützung aber für symmetrische Azobenzol-Dendrimere der *para*-Serie verwenden. Eine Isolierung der einzelnen Substanzen ist über eine säulenchromatographische Trennung mit einem Gradienten von tiefsiedendem Petrolether auf Dichlormethan möglich. Dabei verlässt **2-5** als erstes die Säule, gefolgt von dem gewünschten Produkt 4-(triisopropylsilylethynyl)-4'-[(3-Cyanopropyl)dimethylsilyl]ethynyl-azobenzol (**2-55**). 4,4'-Bis-[(3-Cyanopropyl)dimethylsilyl]-ethynylazobenzol (**2-56**) als polarstes Produkt weist den kleinsten R_f -Wert auf. Die Polarität der [(3-Cyanopropyl)dimethylsilyl]-Gruppe ist der Grund, warum ihr der Vorzug vor der ebenfalls im Basischen abspaltbaren Trimethylsilylgruppe (TMS) gegeben wird. Ein Produktgemisch mit TMS- und TiPS-Gruppen ist säulenchromatographisch nicht mehr trennbar.

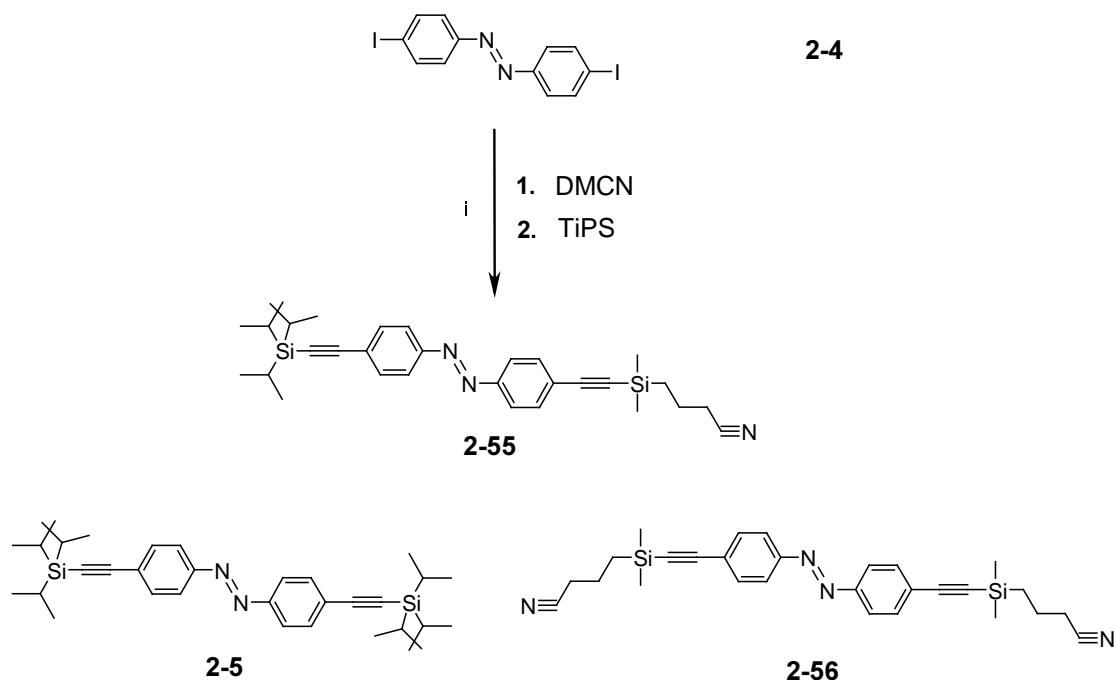


Abbildung 39 Synthese unterschiedlich substituierten 4,4'-Azobenzols für asymmetrisch funktionalisierte Azobenzol-Dendrimere; **i**: 0,5 eq. [(3-Cyanopropyl)dimethylsilyl]acetylen (DMCN); 0,5 eq. TiPS-Acetylen, [Pd(PPh₃)₂]Cl₂, PPh₃, CuI, Piperidin

2.2.4.1. Synthese des 4-Brom-4'-Iod-Azobenzol-Kerns (asymmetrischer Kern)

Die elegantere zweite Variante zur Darstellung asymmetrisch in *para*-Position substituiertes Azobenzol-Dendrimere mit Polyphenylen-Dendronen basiert auf der Synthese des 4-Brom-4'-Iod-Azobenzols (**2-59**), wie in *Abbildung 40* dargestellt.

Das 4-Brom-4'-Iod-Azobenzol (**2-59**) wird in einer zweistufigen Reaktion dargestellt. Im ersten Schritt wird 4-Bromnitrobenzol (**2-57**) mit Zink und Eisen(II)chlorid zum 4-Bromnitrosobenzol (**2-58**) reduziert. 4-Bromnitrosobenzol (**2-58**) fällt als Feststoff an und kann ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden.^[42, 43] Im zweiten Schritt werden 1 Äquivalent **2-58** und 1,05 Äquivalente Iodbenzol in einer Lösung von Trichloressigsäure in Eisessig zur Reaktion gebracht. 4-Brom-4'-Iod-Azobenzol (**2-59**) fällt nach säulenchromatographischer Aufreinigung in 79 % Ausbeute bezogen auf das eingesetzte 4-Bromnitrobenzol an.

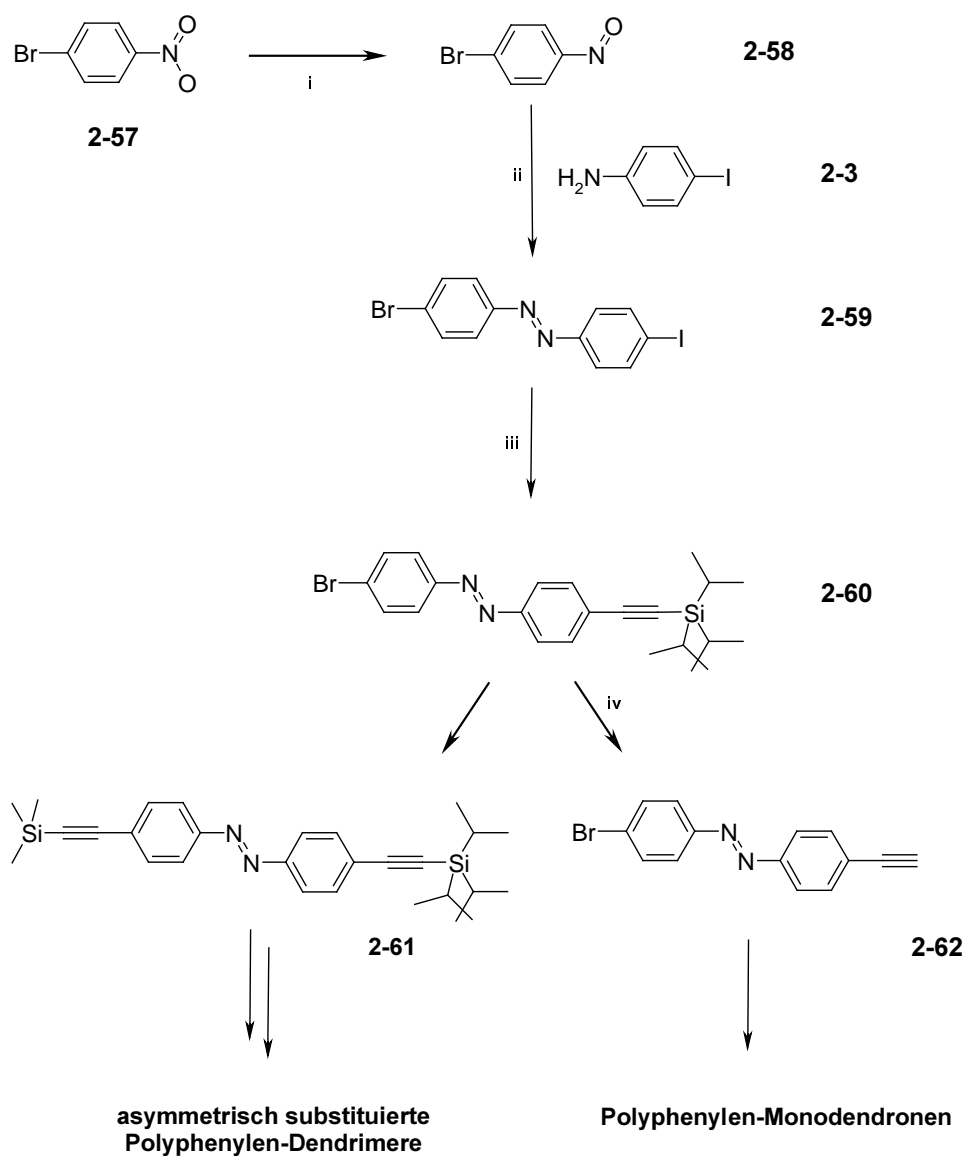


Abbildung 40 Synthese des 4-Brom-4'-iod-azobenzol (**2-59**) zum Aufbau asymmetrischer Azobenzol-Dendrimere und mit Azobenzol funktionalisierte Monodendrimere. **i**: Zinkpulver, Methoxyethanol, wässrige Ammoniumchlorid-Lösung, Fe(II)Cl₂-Lösung; **ii**: Trichloressigsäure in Eisessig, 100°C, 79%; **iii**: 2 eq. TIPS-Acetylen, [Pd(PPh₃)₂]Cl₂, PPh₃, CuI, THF/Triethylamin, RT, 79%; **iv**: 0.5 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 92%.

4-Brom-4'-Iod-Azobenzol (**2-59**) wird anschließend in einer *Hagihara*-Reaktion mit Triisopropylsilylacetylen umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Isolation von (**2-60**) wird die TiPS Gruppe mit $n\text{Bu}_4\text{NF}$ in THF entfernt und das 4-Brom-4'-ethinyl-Azobenzol (**2-62**) in 92 % Ausbeute isoliert. **2-62** ist das Edukt für den Aufbau von Azobenzol funktionalisierten Polyphenylen-Monodendronen.

Alternativ zur Desilylierung kann in einer zweiten *Hagihara*-Reaktion ein weiteres Acetylderivat eingeführt werden. Hier bieten sich wieder [(3-Cyanopropyl)-dimethylsilyl]acetylen bzw. Trimethylsilylacetylen an, da diese Silylgruppen im Basischen abspaltbar sind und somit zwei orthogonale Schutzgruppen an den Acetylenen den Aufbau asymmetrisch substituierter Azobenzol-Dendrimere ermöglichen. Diese Linie wurde im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen jedoch nicht mehr verfolgt.

2.2.4.2. Synthese der Azobenzol funktionalisierten Polyphenylen-Monodendronen

4-Brom-4'-ethinyl-Azobenzol (**2-62**) steht nun dem Aufbau von Azobenzol-funktionalisierten Monodendronen zur Verfügung, wie in *Abbildung 41* abgebildet. Die erste Generation wird durch sechsstündige Umsetzung von **2-62** mit Tetraphenylcyclopentadienon **1-7** in refluxierendem *o*-Xylol dargestellt. Nach Ausfällung aus Methanol und säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man Azo(p)Br-G1 (**2-63**) in 89 % Ausbeute. Die TiPS-substituierte erste Generation (**2-64**) wird durch Umsetzung von **2-62** mit dem A₂B-Baustein (**1-10**) ebenfalls über sechs Stunden in refluxierendem *o*-Xylol erhalten. Nach Ausfällung aus Methanol und Säulenchromatographie wird das Produkt in 92 % Ausbeute isoliert. Anschließend werden die TiPS-Gruppen von **2-64** mit $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ in THF entfernt und das Monodendron **2-65** durch Zugabe von Wasser ausgefällt, abfiltriert und einer Säulenchromatographie unterzogen. Die Ausbeute beträgt hier 90 %. Im letzten Schritt wird das Azo(p)Br-G1-Ethin₂ (**2-65**) mit dem Tetracyclon **1-7** in *o*-Xylol bei 170 °C über Nacht umgesetzt. Die Aufarbeitung geschieht durch Ausfällen aus Methanol und säulenchromatographisch an Kieselgel. Azo(p)Br-G2 (**2-66**) wird in 85 % Ausbeute erhalten.

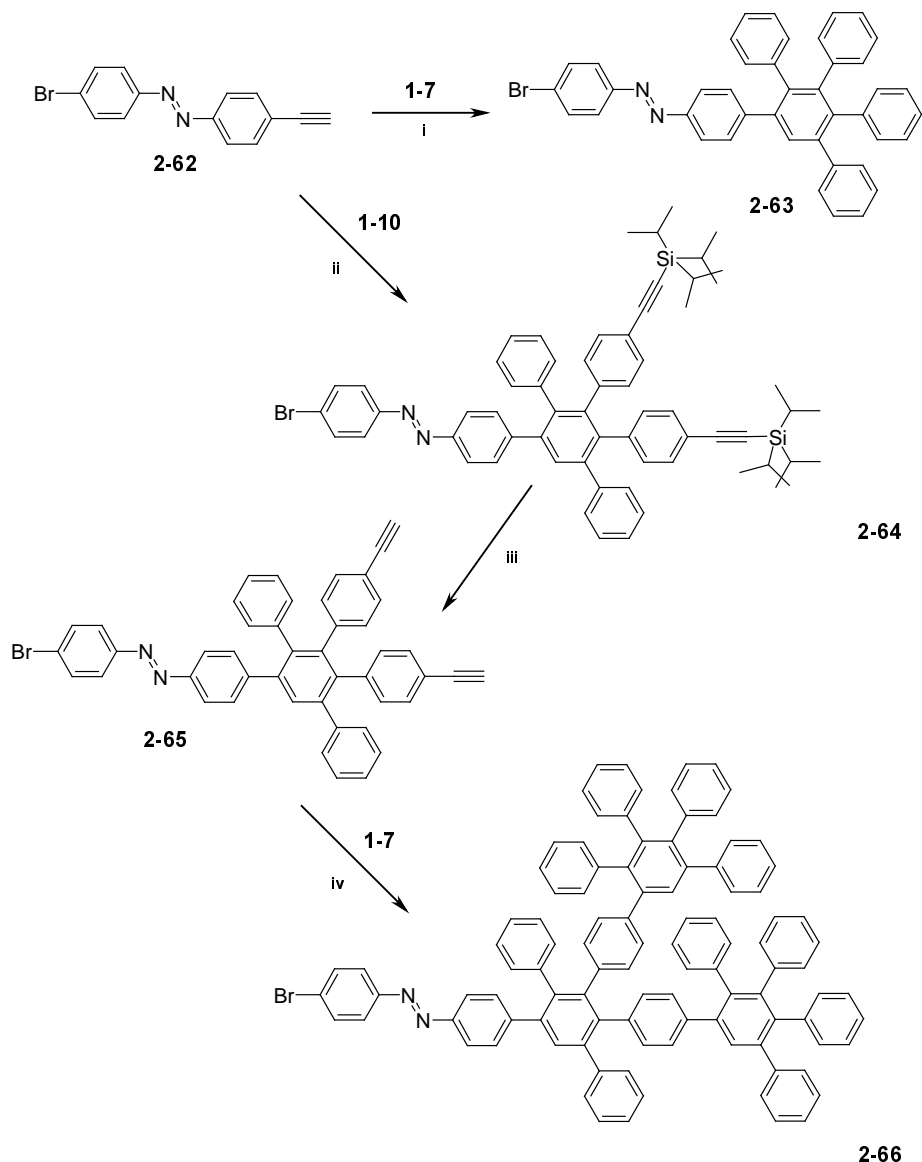


Abbildung 41 Synthese der Azobenzol-funktionalisierten Monodendronen Azo(p)Br-G1 (**2-63**) und Azo(p)Br-G2 (**2-66**); **i**: 2 eq. **1-7**, *o*-Xylol, 170 °C, 89%; **ii**: 2 eq. **1-10**, *o*-Xylol, 170 °C, 92%; **iii**: 2 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 90%; **iv**: 5 eq. **1-7**, *o*-Xylol, 170 °C, 85%

2.2.5. Charakterisierung der Azobenzol-Dendrimere und -Dendronen

Die Charakterisierung der Kernbausteine und der Dendrimere erfolgt mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Den Spektren kann man sowohl Informationen über die Strukturdefiniertheit als auch über die Reinheit der Dendrimere entnehmen.

Die NMR-Spektren wurden in deuteriertem Dichlormethan oder d^8 -THF aufgenommen, da die Signale dieser Lösungsmittel nicht mit den erwarteten Signalen der Polyphenylen-Dendrimere überlagern. Für NMR-Spektren, bei denen eine höhere Temperatur notwendig war, wurde deuteriertes Tetrachlorethan verwendet. Die Lage der Protonenresonanzen von Azobenzolverbindungen in NMR-Spektren ist von der Konformation des Chromophors abhängig. Alle im Rahmen dieser Arbeit diskutierten ^1H -NMR-Spektren sind von *trans*-Azobenzolverbindungen gewonnen worden. Die Massenspektrometrie ist eine geeignete Methode, um die Monodispersität und die Reinheit von Polyphenylen-Dendrimern zu bestimmen. Zur Charakterisierung der Dendrimere können zwei verschiedene massenspektrometrische Methoden angewendet werden. Die Feld-Desorptions-Massenspektrometrie (engl. Field-Desorption-Mass-Spectrometry, FD-MS) eignet sich zur Bestimmung von Substanzen bis 3500 g/mol und die Matrix-Unterstützte-Laser-Desorptions-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie (engl. Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation-Time-of-Flight-Mass-Spectrometry, MALDI-TOF-MS) ist im Bereich ab 1000 g/mol bis zu hohen Molekülmassen anwendbar. Sie eignet sich besonders gut zur Charakterisierung von Polyphenylen-Dendrimern.

2.2.5.1. Charakterisierung der Kernbausteine

Alle halogensubstituierten Kernbausteine **2-4**, **2-39**, **2-54** und **2-60** weisen eine mäßige Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Tetrahydrofuran oder Toluol auf. Die TiPS- und ethinylsubstituierten Kerne haben dagegen gute bis sehr gute Löslichkeit in den genannten organischen Lösungsmitteln.

Massenspektrometrie

Abbildung 42 zeigt die FD-Massenspektren der Azobenzol-Kerne der *para*-Serie: 4,4'-Diiodoazobenzol (**2-4**), 4,4'-Di-(triisopropylsilylethinyl)-azobenzol (**2-5**), 4,4'-Diethinylazobenzol (**2-6**) und den ethinylsubstituierten Kern der *meta*-Serie: 3,3',5,5'-Tetraethinyl-4,4'-Dimethylazobenzol (**2-41**). Die beobachteten Signale entsprechen dem Masse-Ladungsverhältnis eines einfach geladenen Molekülions der jeweiligen Substanzen. Es sind keine weiteren Signale zu erkennen, die käme es im Verlauf der Reaktionen oder Aufarbeitungen zu einer Dehalogenierung oder einer unvollständigen Umsetzung, im FD-Massenspektrum in Erscheinung treten würden.

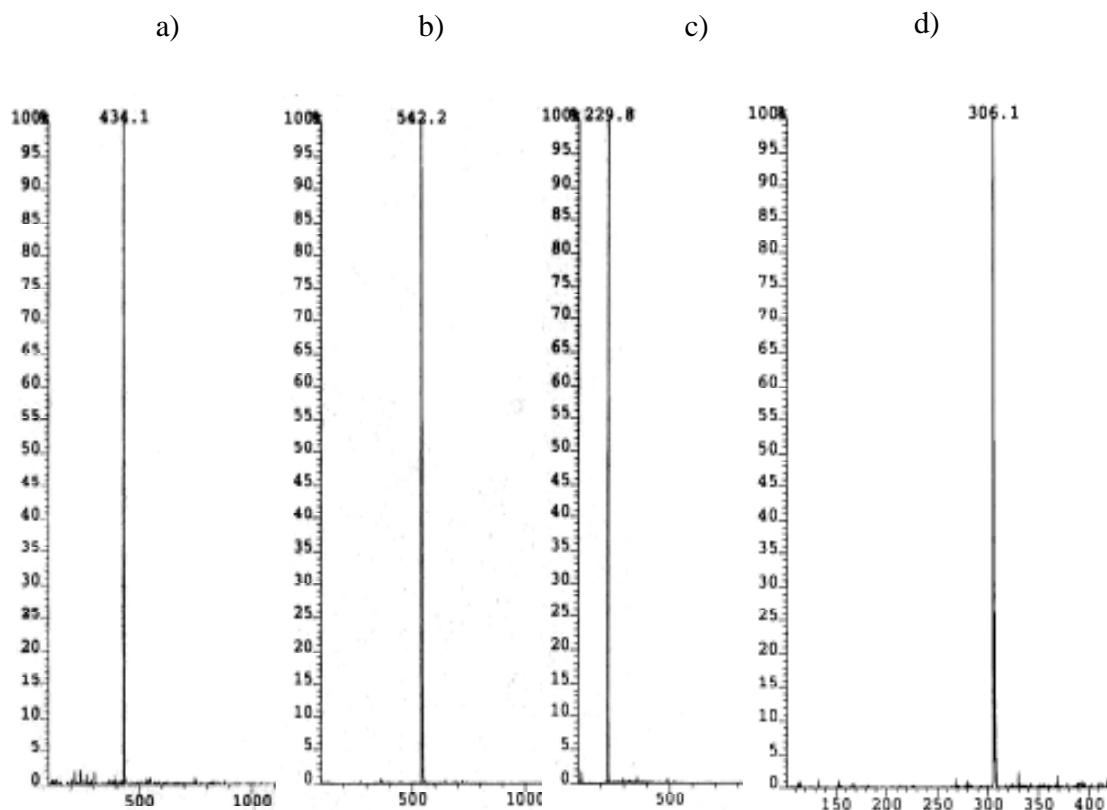


Abbildung 42 FD-Massenspektren von a) 4,4'-Diiodoazobenzol (**2-4**), b) 4,4'-Di(trisopropylsilylethynyl)-azobenzol (**2-5**), c) 4,4'-Diethynyl-azobenzol (**2-6**) und d) 3,3',5,5'-Tetraethynyl-4,4'-dimethyl-azobenzol (**2-41**)

Die massenspektrometrische Charakterisierung der Kern-Verbindungen der asymmetrischen Serie mittels FD-Massenspektrometrie ist ebenso eindeutig. Die Kernverbindungen **2-60**, **2-61** und **2-63** treten jeweils als Molekülkationen mit einem Masse zu Ladungsverhältnis [m/z] von 386.8, 442.1 und 286.4 auf.

NMR-Spektroskopie

Stellvertretend für die p,p'-substituierten Kernverbindungen ist in *Abbildung 43* das ^1H -NMR-Spektrum des *E*-4,4'-Diiodoazobenzols (**2-4**) abgebildet. Es zeigt als einzige Signale zwei Dubletts. H_b tritt bei $\delta = 7.89$ ppm und H_c bei $\delta = 7.66$ ppm in Resonanz mit einer

Kopplungskonstante von ${}^3J = 8.52$ Hz. Diese resultieren von den acht Protonen des p,p'-substituierten Azobenzols. Die Signale des 4,4'-Diiodoazobenzols sind sehr prägnant und auch in den Spektren der Polyphenylen-Dendrimere zu erkennen. Allerdings ist zu beachten, dass die Lage der Signale von H_b und H_c sich mit dem Austausch der Halogensubstituenten durch Ethinylgruppen verändert. Sowohl bei den ethinylsubstituierten Kernen als auch bei den Dendrimeren ist das Signal von Proton H_c mit $\delta \sim 7.6$ ppm am stärksten tieffeldverschoben, während die Verschiebung von H_b bei $\delta \sim 7.2$ ppm liegt.

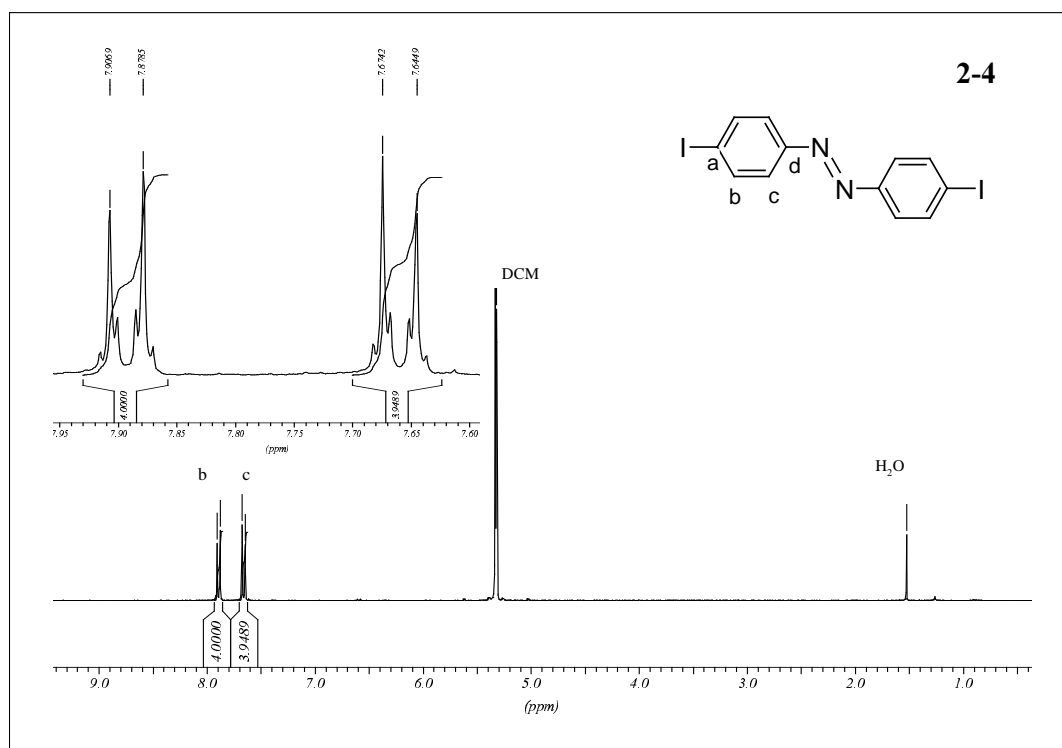


Abbildung 43 ${}^1\text{H-NMR}$ von 4,4'-Diiodoazobenzol (2-4), 250 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K

Das ${}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (hier nicht abgebildet) zeigt erwartungsgemäß vier Signale. Die Resonanz bei $\delta = 151.9$ ppm kann C_d , dem direkt der Azobindung benachbarten Kohlenstoffatom, zugeordnet werden. Bei $\delta = 98.1$ ppm liegt das Signal für C_a , dem Kohlenstoffatom, das sich in direkter Nachbarschaft zum Iodsubstituenten befindet. Die Kohlenstoffatome C_b und C_c treten bei $\delta = 138.6$ ppm bzw. $\delta = 124.5$ ppm in Resonanz.

Das ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des für die Dendrimersynthese der *meta*-Serie verwendeten Kernbausteins (2-41) ist in *Abbildung 44* wiedergegeben. Es weist drei Singulets auf. Im

aromatischen Bereich erkennt man das Signal für H_a mit einer Intensität von vier Protonen bei $\delta = 7.96$ ppm. Die vier Ethinylprotonen H_b finden sich bei $\delta = 3.35$ ppm als Singulett und die sechs Protonen der Methylgruppen (H_c) treten bei $\delta = 2.66$ ppm in Resonanz.

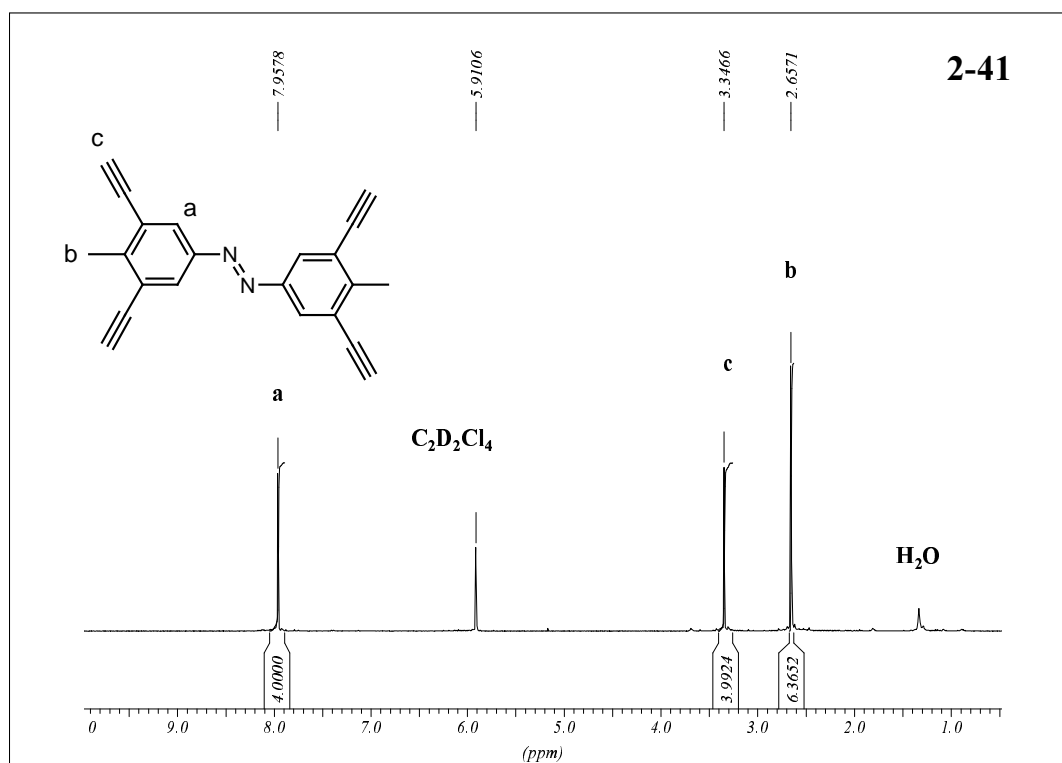


Abbildung 44 ^1H -NMR-Spektrum und FD-Massenspektrum von 3,3',5,5'-Tetraethynyl-4,4'-dimethyl-azobenzol (**2-41**), 500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$, 306 K

2.2.5.2. Charakterisierung der Dendrimere

Massenspektrometrie

Exemplarisch für die Dendrimere der *para*-Serie soll hier das MALDI-TOF-Massenspektrum der zweiten Generation Azo(p)-G2 (**2-11**) diskutiert werden (*Abbildung 45*).

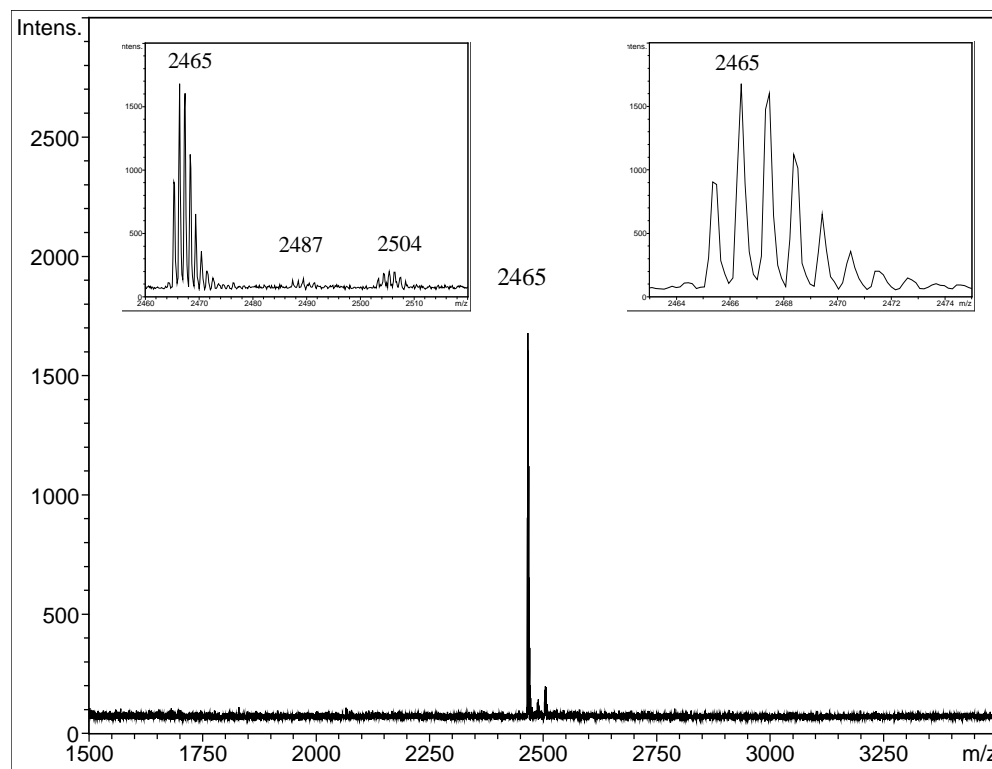


Abbildung 45 MALDI-TOF-Massenspektren von Azo(p)-G2 (**2-11**) unter Verwendung von Dithranol in THF ohne Salzzusatz

Das Dendrimer **2-11** hat ein Molekulargewicht von 2465.19 g/mol. Im Massenbereich von 1500 bis 3500 m/z sind nur drei Signale zu erkennen. Alle drei Signale, die im linken oberen Inlay vergrößert dargestellt sind, können der Verbindung **2-11** zugeordnet werden. Das Signal bei 2465 Da entspricht dem Molekülion des Azo(p)-G2 (**2-11**) als Radikalkation. Die Signale bei 2487 Da und bei 2504 Da entsprechen den Pseudomolekularionen von **2-11** bei Verwendung von Natrium bzw. Kalium als Ionisierungsmitteln. Dabei zeigt das Molekülion die höchste Intensität, während die Pseudomolekularionen nur eine geringe Intensität aufweisen. Das rechte obere Inlay zeigt ein isotopenaufgelöstes Signal des Molekülions von **2-11**. Wäre die *Diels-Alder*-Addition nicht komplett verlaufen, oder hätte es eine Überreaktion gegeben, würden Signale bei Massendifferenzen von 356 m/z auftreten (unvollständige Cycloaddition). Das Fehlen dieser Signale gibt Aufschluss über die Vollständigkeit der Reaktion und die Monodispersität des Dendrimers.

Wie in der Einleitung bereits angeführt, findet die Kohlenmonoxideliminierung in der *Diels-Alder*-Addition beim Dendrimeraufbau bevorzugt bei höheren Temperaturen und beim Sieden des Lösungsmittels statt.^[37] Bei einem unvollständigen Verlauf erwartet man im ¹³C-NMR-Spektrum eines solchen Dendrimers ein Signal für ein Carbonylkohlenstoffatom.

In *Abbildung 46* ist im Teil **A** ein Vergleich der Massenspektren zweier säulenchromatographisch getrennter Fraktionen von **2-11** bei Ionisation zum Radikalkation abgebildet. Neben den radikalkationischen Signalen der enthaltenen Spezies sind auch pseudomolekulare Ionen bei Verwendung von Natrium bzw. Kalium als Ionisierungsgagens sichtbar. Außerdem treten im Massenbereich um 1250 Da Signale für Fragmentionen auf. Teil **B** zeigt die Simulationen des Massenspektrums von **2-11** sowie die Massenspektren der zweiten Fraktion. Bei der radikalkationischen Ionisation von **2-11** wird sowohl das Signal für das Molekül (⁻ M) als auch eines für die Struktur mit Kohlenmonoxid (⁻ N) gefunden. Die pseudomolekulare Ionisation mit Natriumzusatz führt zur Detektion von M als Radikalkation und als pseudomolekulares Ion mit Natrium. Weiterhin ist das Signal für N ebenfalls als Radikalkation und als pseudomolekulares Ion mit Natrium zu sehen. Wird Silbersalz der Probe hinzugefügt, sind ausschließlich die Radikalkationen von M und N sowie deren Pseudomolekularionen erkennbar. Im ¹³C-NMR-Spektrum der N enthaltenden Probe ist bei $\delta = 196.1$ ppm ein Signal zu finden, das auf das Vorhandensein einer C=O-Gruppe hindeutet. (Das Spektrum ist hier nicht abgebildet)^[44]

Erneutes Erhitzen der M und N enthaltenden Probe in refluxierendem *o*-Xylol führte zur Eliminierung des Kohlenmonoxids, wie eine erneute massenspektrometrische Überprüfung ergab. Dies stützt die Theorie, dass es sich um unvollständig extrudiertes Kohlenmonoxid handelt.

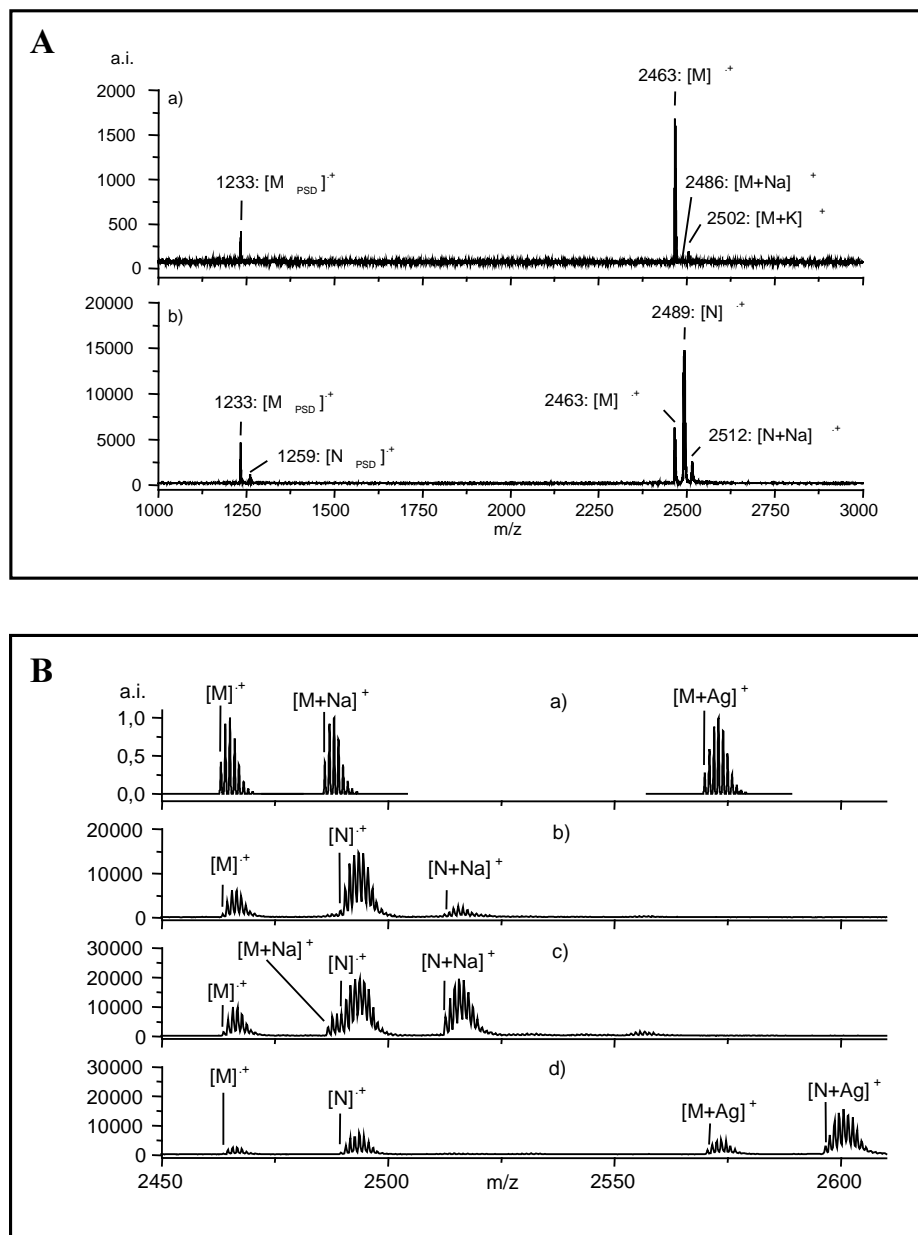


Abbildung 46 MALDI-TOF-Massenspektren von Azo(p)-G2 (**2-11**) unter Verwendung von Dithranol in THF; **A**: Fraktion 1, radikalkationische Ionisation; **B**: a) Simulation von Dendrimer **2-11** unter Variation der Ionisation; b) Radikalkationische Ionisation von Fraktion 2; c) Na-Pseudo-Molekülionenbildung von Fraktion 2; d) Ag-Pseudo-Molekülionenbildung von Fraktion 2.

Auch für die *meta*-Serie liefert ein Massenspektrum wichtige Informationen über die Monodispersität der Verbindungen. Gerade bei den höheren Generationen der rein aromatischen Verbindungen erlauben es die verbreiterten Multipllettbereiche nicht mehr, einzelne Signale zuzuordnen. Für das Azo(m)-G4-Dendrimer (**2-52**), das größte der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Dendrimere, ist das MALDI-TOF-Massenspektrum in *Abbildung 47* abgebildet.

Das Dendrimer **2-52** besitzt ein Molekulargewicht von 23039.92 g/mol. Das einzige Signal im Massenbereich von 6000 g/mol bis 35000 g/mol liegt bei einem m/z -Verhältnis von 23036 und kann damit eindeutig dem Dendrimer **2-51** zugeordnet werden. Weder ober- noch unterhalb dieses Signals sind weitere Signale mit der charakteristischen Differenz von 1089 Da erkennbar, wie sie aber bei unvollständiger Addition bzw. bei Überreaktion des Dendrons (**2-7**) zu erwarten wären.^[35, 37]

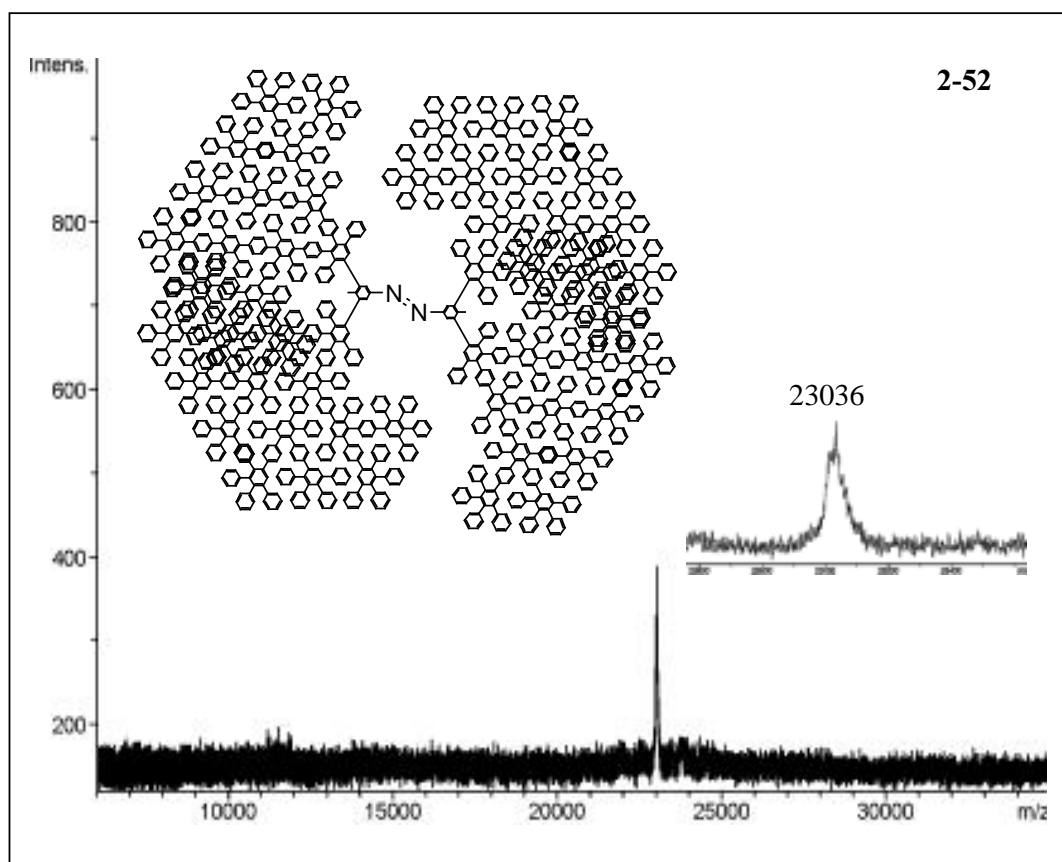


Abbildung 47 MALDI-TOF-Massenspektrum von Azo(m)-G4 (**2-52**) unter Verwendung von Dithranol in THF

NMR-Spektroskopie

Besonders bei höheren Dendrimergenerationen ist aufgrund von Signalüberlagerungen das ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr aufgelöst, was die Auswertung dieser Spektren deutlich erschwert. Oberflächenfunktionalitäten erleichtern die Interpretation. Bei TiPS-funktionalisierten Dendrimern ist bei ca. $\delta = 1.1$ ppm ein gut aufgelöstes Signal der Isopropylgruppen zu sehen. Ethinyl-funktionalisierte Dendrimere weisen bei ca. $\delta = 3.0$ ppm die Resonanz der Acetylenprotonen auf. Weitere gut charakterisierbare Gruppen enthalten alkylsubstituierte Dendrimere. Aus diesem Grund sollen hier exemplarisch nur zwei Dendrimere der *para*-Serie diskutiert werden.

Azo(p)-G1-C12₄ (2-35)

Die *Abbildung 48* zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des n-dodecylsubstituierten Dendrimers Azo(p)-G1-C12₄ (**2-35**). Im Aromatenbereich sind die Signale für die Protonen des Azobenzol-Kerns als Dubletts erkennbar. H_a tritt bei $\delta = 7.66$ ppm in Resonanz und H_b bei $\delta = 7.29$ ppm mit einer Kopplungskonstante $^3J = 8.53$ Hz. Zwischen diesen beiden Signalen liegt ein Singulett mit der Intensität von zwei. Dies ist den Protonen H_c zuzuordnen, den sogenannten "Generationsprotonen" des Dendrimers. Die restlichen Signale im aromatischen Bereich sind den 26 übrigen Protonen des Polyphenylen-Gerüsts zuzuordnen. Im aliphatischen Bereich sind die Resonanzen der Alkylketten-Protonen deutlich zu erkennen. Am stärksten tieffeldverschoben sind bei $\delta = 2.3$ ppm die Signale der α -CH₂-Gruppen. Das Signal tritt wegen des Substitutionsmusters am Dendrimer nicht als Quartett, sondern als Multiplett auf. Das Multiplett um $\delta = 1.2$ ppm mit der relativen Signalintensität von 80 Protonen entspricht exakt der Anzahl der übrigen Alkylprotonen mit Ausnahme der α -CH₃-Gruppen. Diese treten bei $\delta = 0.8$ ppm als Triplet in Resonanz.

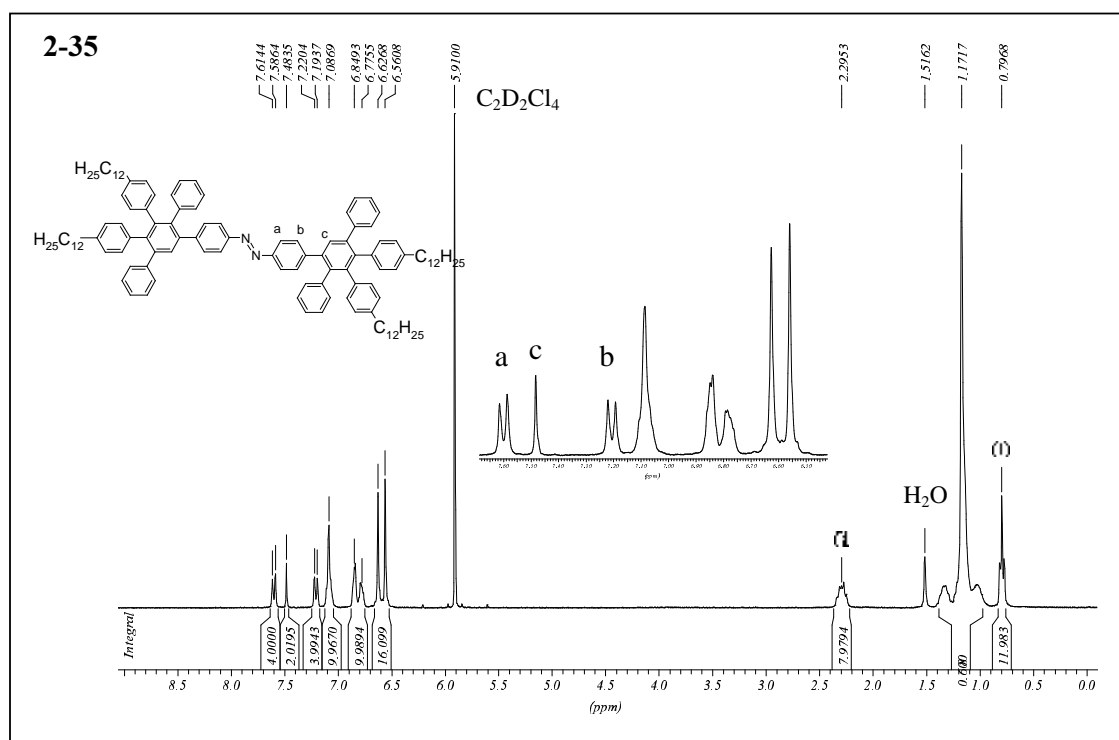


Abbildung 48 1H -NMR-Spektrum des n-dodecylsubstituierten Dendrimers der ersten Generation (**2-35**), 300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 300K

Azo(p)-G4 (**2-17**)

Das 1H -NMR-Spektrum von Azo(p)-G4 in *Abbildung 49* zeigt neben dem Lösungsmittelsignal nur Signale im Aromatenbereich. Am stärksten tieffeldverschoben tritt ein Dublett bei $\delta = 7.65$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 8.39$ ppm in Resonanz, welches den Protonen H_a des Azobenzol-Kerns zugeordnet werden kann. Der Kopplungspartner mit der gleichen Kopplungskonstante liegt bei $\delta = 7.24$ ppm fast unter dem breiten Multipllett der restlichen Aromaten verborgen. Bei $\delta = 7.53$ ppm ist ein Singulett mit der Intensität von zwei Protonen zu erkennen, das den Protonen H_c , den aromatischen Protonen der ersten Dendrimerschale, zuzuordnen ist. Diese Tieffeldverschiebung der Protonen der zentralen Benzolringe der Pentaphenylen-Einheiten in Polyphenylen-Dendrimern wurde zuerst von MORGENROTH beobachtet.^[45] Im Falle des Azo(p)-G1 (**2-8**) sind die für die vierte Generation beschriebenen Signale in analoger Anordnung vorhanden. Mit jeder weiteren Generation nimmt die Anzahl der Signale für die Dendrimerschalen zu. Diese liegen von der chemischen Verschiebung her zwischen dem Signal für H_c und dem

Signal für H_b . Bei der zweiten Generation kommen zwei Singulets mit einer Intensität von insgesamt vier Protonen bei $\delta = 7.42$ ppm und $\delta = 7.37$ ppm hinzu. Die dritte Generation tritt mit drei weiteren Singulets der Intensitäten 2 : 4 : 2 in Erscheinung. Diese fallen bereits mit den Generationensignalen der zweiten Generation zusammen. Für das Azo(p)G4 kommen noch 16 weitere Protonen der Pentaphylen-Einheiten hinzu. Diese überlappen ebenfalls mit den Resonanzen der zweiten und der dritten Generation. Dies erklärt das Auftreten von vier Signalen bei $\delta = 7.42$, $\delta = 7.38$, $\delta = 7.37$, und $\delta = 7.32$ mit einer Intensität von insgesamt 28 Protonen, die genau der Anzahl der Generationsprotonen für die zweite, dritte und vierte Dendrimerschale entsprechen.

Weiterhin ist im Spektrum ein ausgedehnter Multiplättbereich von $\delta = 7.15$ bis $\delta = 6.41$ zu erkennen, der den übrigen 572 aromatischen Protonen der Polyphenylen-Dendronen zuzuordnen ist. Die Struktur dieser Signale ist aufgrund von Signalüberlagerungen der Signale nicht mehr aufgelöst.

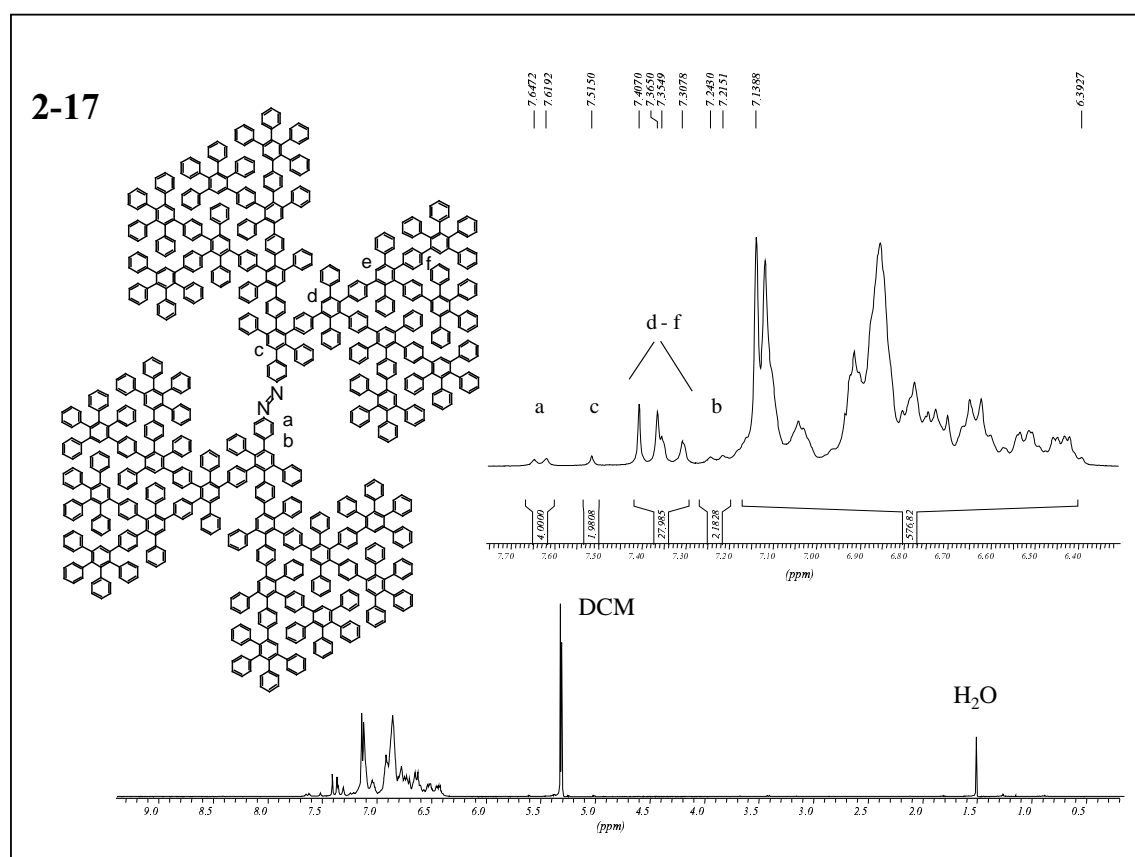


Abbildung 49

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Azo(p)G4 (2-17), 300MHz, CD_2Cl_2 , 300K

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Azobenzol-Dendrimere höherer Generationen bestehen aus einer Vielzahl von überlagerten Signalen, deren Gros nicht mehr zugeordnet werden kann. Eindeutig zuzuordnen sind nur die Signale für die Kohlenstoffatome, die sich in direkter Nachbarschaft zur Azobenzolbindung befinden. Diese treten bei ungefähr 150 ppm in Resonanz. Weiterhin erkennt man in TiPS- und den Ethinyl-funktionalisierten Dendrimeren die Signale dieser Funktionen. Isopropylgruppen treten bei einer chemischen Verschiebung von ungefähr 18 ppm und 11 ppm auf und die der Acetylene bei 84 ppm und 77 ppm. Eine unvollständige Kohlenmonoxideliminierung in der *Diels-Alder*-Addition ist außerdem im ^{13}C -NMR-Spektrum detektierbar. Als Folge einer solchen wäre ein Signal für ein Carbonylkohlenstoffatom um 200 ppm zu erwarten, wie es in der vorhergehenden massenspektrometrischen Charakterisierung bereits beschrieben wurde.

2.2.5.3. Charakterisierung der Monodendronen

Die Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums des Monodendrons gestaltet sich aufgrund der Asymmetrie des Kerns schwieriger als bei der *para*-Serie. *Abbildung 50* zeigt das ^1H -NMR Spektrum des Monodendrons **2-64**, das hier beispielhaft für die asymmetrischen Verbindungen diskutiert werden soll. Die Interpretation stützt sich sowohl auf die Literatur^[46] als auch auf das H,H-COSY-Spektrum in *Abbildung 51*.

Das Multiplettsignal bei $\delta = 7.69$ ppm setzt sich aus zwei Dublett-Signalen zusammen, die den Protonen H_c und H_b zuzuordnen sind. Das anschließende Dublett bei $\delta = 7.60$ ppm koppelt mit dem tieffeldverschobenen Dublett aus dem vorher angeführten Multiplett und ist somit H_a zuzuschreiben. Das Singulett bei $\delta = 7.55$ ppm resultiert von dem Proton H_e , dem einzelnen Wasserstoff des zentralen Rings der Pentaphenylbenzol-Einheit. Die Resonanz des Kopplungspartners von H_c ist bei $\delta = 7.32$ ppm zu finden (H_d). Die beiden Multiplettsignale im Bereich von $\delta = 7.18$ ppm bis $\delta = 7.80$ ppm resultieren von den übrigen Protonen der Pentaphenyleinheit.

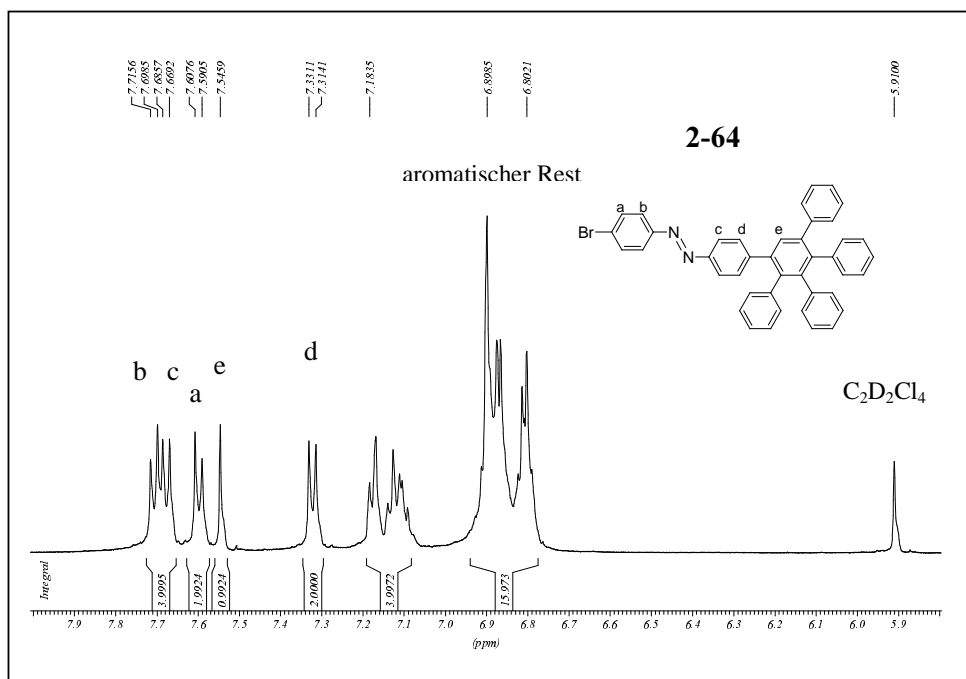


Abbildung 50 500 MHz- 1H -NMR-Spektrum von **2-64** in $C_2D_2Cl_4$.

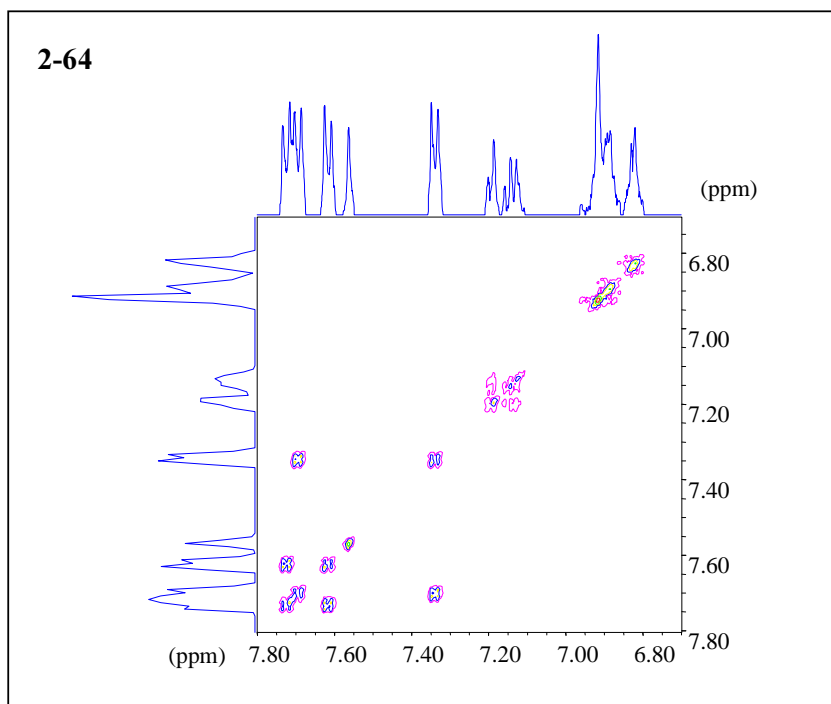


Abbildung 51 500 MHz-H,H-COSY-NMR-Spektrum von **2-64** in $C_2D_2Cl_4$.

2.2.6. Struktur der Polyphenylen-Dendrimere mit Azobenzol-Kern

Im vorangegangenen Teilkapitel wurde die Synthese und Charakterisierung der mit Azobenzol funktionalisierten Dendrimere und Monodendronen vorgestellt. Anhand von Einkristallstrukturen und Molekülsimulationen soll im Folgenden die Struktur der Verbindungen diskutiert werden. Vorher soll noch einmal in Erinnerung gerufen werden, dass Polyphenylen-Dendrimere sich durch die Formstabilität ihres Dendrongerüsts auszeichnen.^[47-49]

2.2.6.1. Einkristallstrukturen der Azobenzol-Kerne und der Dendrimere mit Azobenzol-Kern

Alle Einkristallstrukturen, die folgend diskutiert werden, wurden durch langsame Verdampfung aus einem organischen Lösungsmittel gewonnen. Die Vermessung der Kristalle erfolgte durch Dr. V. Enkelmann an unserem Institut. Zuerst sollen die Kristallstrukturen der Kerne diskutiert werden, bevor auf die der Monodendronen und Dendrimere eingegangen wird. Alle Verbindungen, die vorgestellt werden, kristallisierten in der *trans*-Konformation, deshalb wird bei der Diskussion der Kristalle in diesem Unterkapitel der Vorsatz „*trans*“ als Konformationsangabe weggelassen.

Kristallstrukturen der Kernmoleküle

Im Rahmen der Synthese von Polyphenylen-Dendrimern mit Azobenzol-Kern gelang es, von sieben Kernbausteinen durch langsame Verdampfung des Lösungsmittels genügend große Kristalle für die Kristallstrukturanalyse zu züchten. Die Kristalle *para*-, *meta*- und *ortho*-substituierter Azobenzole werden getrennt voneinander vorgestellt, bevor ein Vergleich zwischen den Klassen gezogen wird.

***para*-substituierte Azobenzol-Kerne**

Die von 4,4'-Diodoazobenzol (**2-4**), 4-Brom-4'-iodazobenzol (**2-60**) und 4,4'-Di(phenylethynyl)-azobenzol (**2-32**) gebildeten Kristalle wurden durch langsame Verdampfung einer Dichlormethanlösung im Zeitraum von drei Tagen bis zu einer Woche erhalten. *Abbildung 52* zeigt neben den Einzelstrukturen auch die Packung im Kristall.

4,4'-Diiodoazobenzol (2-4)

2-4 (*Abb. 52, A*) kristallisierte in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe Pnna (=Pcnn, Nr. 56 der „International tables for X-ray Crystallography“).^[50] Die Einheitszelle hat die Dimensionen $a = 6.00$, $b = 7.33$, $c = 28.41 \text{ \AA}$ mit $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und enthält acht Moleküle, die entlang der Iod-Iod-Achse gesehen eine fischgrätzmusterartige Packung aufweisen. Das zentrosymmetrische Molekül ist planar.

4-Brom-4'-iodazobenzol (2-60)

2-60 (*Abb. 52, B*) weist eine monokline Kristallstruktur der Raumgruppe $P2_1/c$ auf. Die Moleküle sind fehlgeordnet, d.h. Brom- und Iodsubstituenten treten alternierend auf und liegen statistisch verteilt jeweils auf dem gleichen Gitterplatz. Das planare Molekül liegt deshalb auf einem Symmetriezentrum der Einheitszelle mit den Dimensionen $a = 4.01 \text{ \AA}$, $b = 5.83 \text{ \AA}$ und $c = 25.19 \text{ \AA}$ mit $\beta = 93.96^\circ$. In der b/c-Ebene bilden die Moleküle eine Schichtstruktur, in der die Moleküle identisch mit einer Distanz von 4.01 \AA übereinander liegen. Die Aufsicht auf die b/c-Ebene zeigt auch in dieser Struktur ein Fischgrätzmuster.

4,4'-Di(phenylethynyl)-azobenzol (2-32)

2-32 (*Abb. 52, C*) kristallisierte in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1. Die Einheitszelle hat die Dimensionen $a = 6.01 \text{ \AA}$, $b = 9.60 \text{ \AA}$ und $c = 18.26 \text{ \AA}$ mit $\alpha = 77.8^\circ$, $\beta = 85.4^\circ$ und $\gamma = 75.9^\circ$. Die triklone Zelle enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle, die jeweils auf einem Symmetriezentrum liegen. Jedes Molekül besitzt dabei nur ein Inversionszentrum. Entlang der Längsachse der Moleküle gesehen, liegt auch in diesem Kristall ein Fischgrätzmuster vor. Die Moleküle sind im Rahmen von 0.1 \AA Abweichung planar, und die Ebenen der Phenylacetylen-Einheiten sind zu den Phenylringen des Azobenzols nur um 6.38° bzw. 4.27° gedreht.

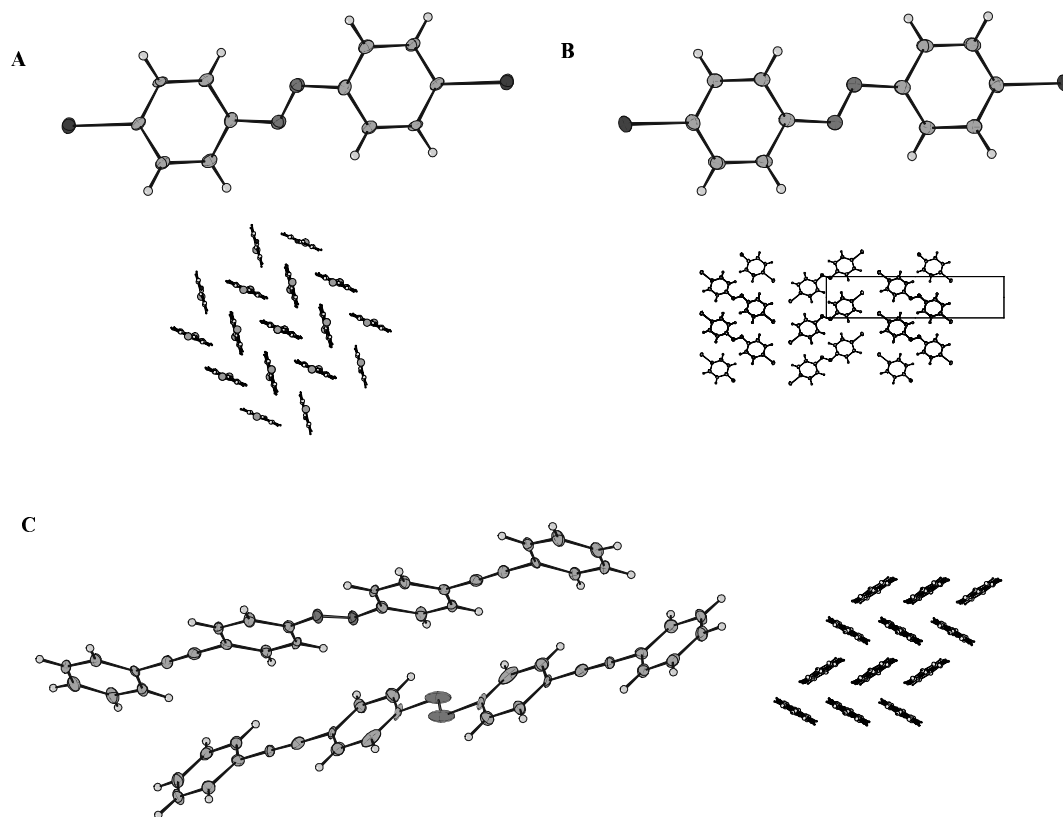


Abbildung 52 Übersicht über die Einkristallröntgenstrukturen der *para*-substituierten Azobenzol-Kerne; **A**: 4,4'-Diiodoazobenzol (**2-4**), **B**: 4-Brom-4'-iodazobenzol (**2-60**), **C**: 4,4'-Di(phenylethynyl)azobenzol (**2-32**)

meta-substituierte Azobenzol-Kerne

Bei den *meta*-substituierten Kernen ist es gelungen, von allen drei Kernmolekülen (**2-39**, **2-40** und **2-41**) eine Kristallstruktur zu erhalten. Dies ermöglicht eine Untersuchung des Einflusses der Substituenten auf das Packungsverhalten der Moleküle. Die Kristallisation erfolgte in allen Fällen aus Dichlormethan. *Abbildung 53* zeigt jeweils eine Einzelstruktur und die Packung im Kristall.

3,3',5,5'-Tetrabrom-4,4'dimethylazobenzol (2-39)

2-39 (*Abb.53, A*) kristallisierte in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Einheitszelle hat die Dimensionen $a = 3.98 \text{ \AA}$, $b = 13.88 \text{ \AA}$ und $c = 13.55 \text{ \AA}$ mit $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 91.85$. Die monokline Zelle enthält vier zentrosymmetrische, planare Moleküle. Die Elementarzelle besitzt eine zweizählige Drehachse und eine Gleitspiegelebene. Die Aufsicht auf die b/c-Ebene lässt die fischgrätenartige Anordnung in dieser Ebene erkennen. Jeder der vier Bromsubstituenten eines Moleküls hat in der b/c-Ebene Kontakt zu drei weiteren Bromsubstituenten. Die vier Bromsubstituenten bilden dabei einen verzerrten Tetraeder mit unterschiedlichen Kantenlängen. Entlang der a-Achse gesehen, liegen die Moleküle identisch aufeinander mit einer Distanz von 3.98 \AA .

3,3',5,5'-Tetra(triisopropylsilylethynyl)-4,4'dimethylazobenzol (2-40)

2-40 (*Abb.53, B*) kristallisierte in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1. Die Einheitszelle hat die Dimensionen $a = 7.52 \text{ \AA}$, $b = 12.49 \text{ \AA}$ und $c = 16.69 \text{ \AA}$ mit $\alpha = 72.9^\circ$, $\beta = 77.7^\circ$ und $\gamma = 86.1^\circ$. Die triklone Zelle enthält zwei zentrosymmetrische und somit planare Moleküle. Die Elementarzelle besitzt dabei nur ein Inversionszentrum. Die Aufsicht auf die b/c-Ebene lässt eine Schichtstruktur erkennen, in der die angrenzende Reihe jeweils um ein halbes Molekül versetzt ist, sodass die sterisch anspruchsvollen TiPS-Gruppen in der "Lücke" bei der Azobindung der Packungspartner zu liegen kommen. Gleiches gilt für die Verschiebung innerhalb der Schichten.

3,3',5,5'-Tetraethynyl-4,4'dimethylazobenzol (2-41)

2-41 (*Abb.53, C*) kristallisierte in einem tetragonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P4_2/n$. Die Einheitszelle hat die Dimensionen $a = b = 20.33 \text{ \AA}$ und $c = 2.94 \text{ \AA}$ mit $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Acht wiederum zentrosymmetrische und planare Moleküle sind in der Einheitszelle enthalten. Neben einer Gleitspiegelebene ist eine vierzählige Drehachse vorhanden. Die Aufsicht auf die a/b-Ebene ergibt für **2-41** ein ähnliches Bild, wie es für **2-39** in der b/c-Ebene zu erkennen ist. Die Moleküle liegen in den Ebenen, deren Abstand entlang der c-Achse 3.94 \AA beträgt, absolut übereinander. Jedoch ist bei **2-41** die vierzählige Symmetrie des tetragonalen Systems sichtbar. Dies hat auch Auswirkungen auf die intermolekularen Abstände. Die vier aneinandergrenzenden Wasserstoffe der Ethingruppe

einer Ebene beschreiben auch hier ein Tetraeder, wobei zwei verschieden große Tetraeder mit jeweils 2.82 bzw. 3.55 Å Kantenlänge existieren.

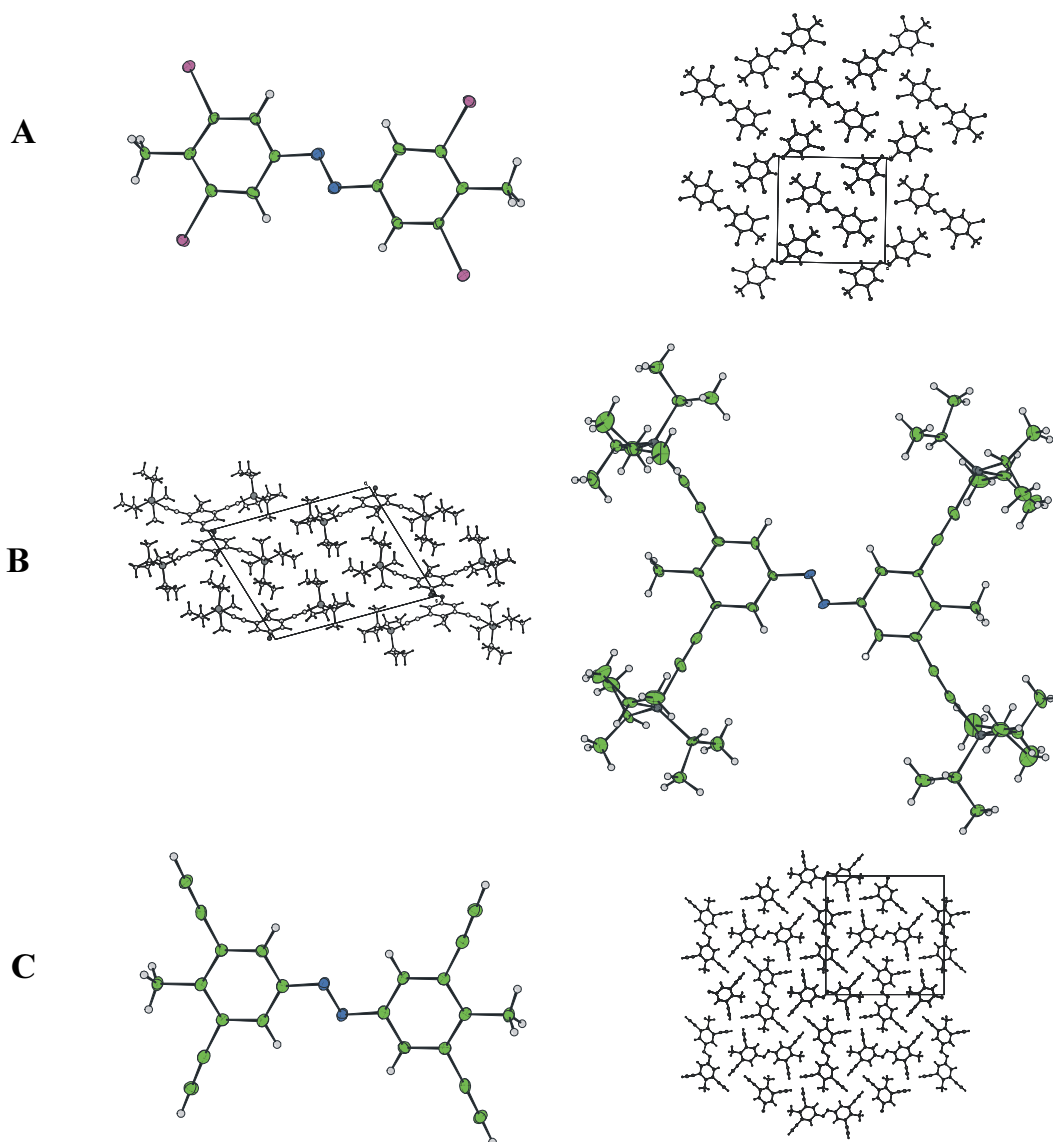


Abbildung 53 Übersicht über die Einkristallstrukturen der *meta*- und *ortho*-substituierten Azobenzol-Kerne; **A**: 3,3',5,5'-Tetrabrom-4,4'-dimethylazobenzol (**2-39**), **B**: 3,3',5,5'-Tetra(trisopropylsilylethynyl)-4,4'-dimethylazobenzol (**2-40**), **C**: 3,3',5,5'-Tetraethynyl-4,4'-dimethylazobenzol (**2-41**)

ortho-substituierter Azobenzol-Kern

2-54 kristallisierte aus Dichlormethan in einem monoklinen Raumsystem der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterparameter sind bei 120 K $a = 8.4770(3) \text{ \AA}$, $b = 13.9592(5) \text{ \AA}$, $c = 13.4485(5) \text{ \AA}$ und $\beta = 92.6195(10)^\circ$. Die Projektion der Kristallstruktur entlang der a/c -Projektionsebene und die Ansicht des Einzelmoleküls sind in *Abbildung 54* dargestellt. Die Einzeldarstellung des Moleküls **2-54** verdeutlicht, dass es durch die sterisch anspruchsvollen Bromatome in *ortho*-Position zur Azobindung ständig zu einer großen Torsion kommt. Der Winkel zwischen den Ebenen der Phenylringe beträgt 107.7° .

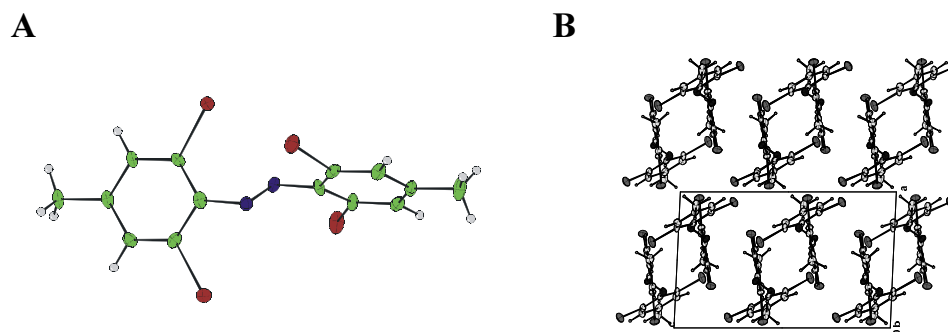


Abbildung 54 A: Konformation eines einzelnen Moleküls **2-54**; B: a/c -Projektionsebene

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Ruft man sich die 3-D-Gestalt der Kernmoleküle und ihre Raumgruppen nochmals in Erinnerung, so wird deutlich, dass sowohl das Substitutionsmuster als auch die Art des Substituenten einen großen Einfluss auf die Anordnung der Moleküle im Kristall hat. Alle hier vorgestellten Kristallstrukturen substituierter Azobenzole waren bis dato unbekannt, und durch die große Anzahl gelöster Strukturen ist es nun möglich systematische Vergleiche anzustellen.

In *para*-Position substituierte Azobenzole kristallisieren unabhängig von der Raumgruppe bevorzugt so, dass eine Fischgrät-Anordnung entsteht. Dies steht in Einklang mit den Beobachtungen, die für Azobenzol^[51-54] selbst und andere 4,4'-substituierte Azobenzole, z.B. 4,4'-Dichlorazobenzol, 4,4'-Dibromazobenzol und 4,4'-Dimethylazobenzol gemacht

wurden.^[55-57] Der Einfluss der Substituenten führt jedoch zu einer Kristallisation in unterschiedlichen Raumgruppen. Die oben angeführten literaturbekannten Kristalle von Azobenzol und *p,p'*-substituierten Azobenzole treten ausnahmslos in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ bzw. $P2_1/c$ auf.^[51-57] Dabei weist die Dibromverbindung zwei polymorphe Modifikationen auf, und 4,4'-Dimethylazobenzol kristallisiert mit Fehlstellen. 4,4'-Diodoazobenzol (**2-4**) kristallisiert dagegen in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnna$. **2-60** trägt jeweils einen Iod- und einen Bromsubstituenten und weist eine isomorphe Struktur zu den literaturbekannten Verbindungen auf.^[55-57] Hieran ist ein deutlicher Einfluss der Größe des Substituenten auf die Packung im Kristall abzulesen. Bis zu der Größe des Bromsubstituenten vermögen die *p,p'*-substituierten Verbindungen unter Änderung der Gitterparameter in einer monoklinen Raumgruppe zu kristallisieren. Der deutlich größere Iodsubstituent induziert dagegen die Kristallisation in der orthorhombischen Raumgruppe. Sind ein Iod- und ein Brom-Substituent vorhanden, führt die Fehlordnung dazu, dass die Kristallisation isomorph zur Dibrom-Verbindung stattfindet. Von 4,4'-Difluorazobenzol sind keine kristallographischen Daten bekannt, sodass diese Verbindung nicht in die Überlegungen einbezogen werden konnte. Im Fall von **2-32** führt der Phenylacetylen-Substituent zu einer Verminderung der Symmetrie im Kristall. **2-32** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem und weist die Besonderheit von zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der Zelle auf. Die Literatur kennt hier keine verwandten Beispiele.

Bei den in *meta*-Position funktionalisierten Kernmolekülen tritt eine Fischgrätstruktur, wie sie für die *p,p'*-substituierten Verbindungen durchgehend gefunden wurde, nicht auf. Vielmehr sind die Moleküle im Kristall so angeordnet, dass sie in einer Ebene so dicht wie möglich gepackt sind. Bei den planaren Kernen sind diese Ebenen identisch übereinander angeordnet (**2-39** und **2-41**). Sind die Substituenten jedoch sehr voluminös (**2-40**), so sind auch die aneinandergrenzenden Schichten so verschoben, dass eine dichteste Packung entsteht. Die Substituenten haben einen großen Einfluss auf die Raumgruppe im Kristall. **2-41**. Das Molekül mit der geringsten Ausdehnung in *z*-Richtung weist den Kristall mit der höchsten Symmetrie auf. Mit zunehmendem sterischen Anspruch der Substituenten sinkt auch die Symmetrie in den erhaltenen Kristallen. Der Kristall von **2-39** ist monoklin und der von **2-40** triklin. Leider konnten in der Literatur keine Kristalle anderer Beispiele 3,3',4,4',5,5'- oder 3,3',5,5'- substituiertes Azobenzole gefunden werden. Die Kristallstrukturen der hier diskutierten Verbindungen stellen demnach die ersten dieser Verbindungsklasse dar.

Beim in *ortho*-Position zur Azobindung substituierten Kern verhindern die Brom-Substituenten die für alle übrigen Kernverbindungen gefundene Planarität. Die Ebenen der Phenyrringe sind um 107.7° gegeneinander verdreht. Dieses Verhalten ist typisch für derart

substituierte Azoverbindungen. In der Literatur sind drei Beispiele für 2,2',4,4',6,6'-substituierte Azobenzole zu finden, das Hexamethyl-,^[58] das Hexaisopropyl-^[59] und das Hexa-*tert*-Butyl-Derivat.^[60, 61] Aus diesen lässt sich der Einfluss der Substituentengröße auf den Winkel zwischen den Ebenen der Phenylringe ablesen. Während das Hexamethylderivat noch planar ist, also keine Interaktion der Substituenten aufweist, sind diese im Hexaisopropylderivat um 76.2° und im Hexa-*tert*-butylderivat um 68.7° gegeneinander verdreht. **2-54**, welches in 2,2'- und 6,6'-Position Bromsubstituenten trägt, zeigt eine Drehung um 72.3°. Die Bromsubstituenten liegen damit im sterischen Anspruch zwischen den *Isopropyl*- und den *tert*-Butylsubstituenten.

Aus den erhaltenen Ergebnissen lassen sich folgende Kernaussagen ableiten:

- Die Position des Substituenten hat, wie zu erwarten war, in der Reihenfolge des Substitutionsmusters *para* – *meta* - *ortho* einen zunehmenden Einfluss auf die Konformation des Azobenzols
- Die Größe des Substituenten beeinflusst die Packung im Kristall. Dabei hat ein kleinerer Substituent nicht zwingend eine Packung höherer Symmetrie zur Folge
- **2-4** und **2-41** weisen für organische Moleküle Raumgruppen ungewöhnlich hohe Symmetrie auf

Abschließend sind die Kristallsysteme, Punktgruppen, Schönflies-Symbole und Raumgruppen der Elementarzellen der vorgestellten Kristalle in *Tabelle 2* der Übersicht halber noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 2 Übersicht über die Kristallsysteme, Punktgruppen, Schönflies-Symbole und Raumgruppen der Kernverbindungen **2-4**, **2-32**, **2-39**, **2-40**, **2-41**, **2-54** und **2-60**

| Verbindung | Kristallsystem | Punktgruppe | Schönflies-Symbol | Raumgruppen |
|-------------|----------------|-------------|-------------------|--------------------|
| 2-4 | orthorhombisch | mmm | D _{2h} | Pnaa |
| 2-60 | monoklin | 2/m | C _{2h} | P2 ₁ /c |
| 2-32 | triklin | -1 | C _i | P-1 |
| 2-39 | monoklin | 2/m | C _{2h} | P2 ₁ /c |
| 2-40 | triklin | -1 | C _i | P-1 |
| 2-41 | tetragonal | 4/m | C _{4h} | P4 ₂ /n |
| 2-53 | monoklin | 2/m | C _{2h} | P2 ₁ /c |

Kristallisation von Dendronen und Dendrimeren

Die Perfektion und Monodispersität von Dendrimeren kann mit spektroskopischen und chromatographischen Methoden nachgewiesen werden. Diese lassen jedoch keine Aussagen über die dreidimensionale Gestalt von Dendrimeren zu.^[34] In diesem Zusammenhang haben in den letzten Jahren sowohl AFM-Messungen^[49, 62] als auch Molekülmechanik-Rechnungen^[36, 63-65] dazu beigetragen, ein besseres Verständnis von der Struktur zu erhalten. Die überzeugendste und gleichzeitig ästhetisch ansprechendste Möglichkeit, Aussagen über die dreidimensionale Struktur, gleich, welcher Art das Molekül ist, zu treffen, ist die Einkristallstruktur.

Die Gewinnung einer solchen Struktur von Dendrimeren gestaltet sich schwierig und ist auf vergleichsweise kleine Dendrimere, d.h. der ersten Generation, beschränkt. Das größte Hindernis für eine erfolgreiche Kristallisation ist die Flexibilität der Moleküle. Sie verhindert, dass eine weitreichende perfekte Ordnung, die Grundlage eines jeden Kristalls, erreicht wird. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass die steifen Iptycene von HART^[66-68] oder die

Triangulene^[69] von DE MEIJERE kristallisierten, flexible Dendrimere jedoch nicht. POPAM-Dendrimere können beispielsweise erst kristallisieren, wenn die Mobilität der Äste durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eingeschränkt wird.^[70] Ebenfalls stellt die Co-Kristallisation von Dendrimeren mit Lösungsmittelmolekülen als Solvate oder Chlathrate oftmals ein Problem dar. Kristalle dieser Art sind im Falle leicht flüchtiger Lösungsmittel sehr instabil, und sie zerfallen rasch unter Abdampfung der inkorporierten Lösungsmittelmoleküle. Hiermit lässt sich auch die relativ geringe Anzahl an kristallographischen Daten von Polyphenylen-Nanostrukturen erklären.^[71-75]

Erst in den letzten Jahren war es möglich, von verschiedenen Polyphenylen-Dendrimeren Kristalle genügender Perfektion und Größe für eine Röntgenstrukturuntersuchung zu züchten.^[35, 37, 38] Der Grund hierfür liegt sicher in der limitierten Mobilität der Äste, die diesen Strukturen eigen ist. Bisher wurden Kristallstrukturen von drei Polyphenylen-Dendrimeren der ersten Generation mit den Kernen **1-12**, **1-22** und **1-24** vorgestellt.^[35, 37, 38] Diese sind der *Abbildung 55* zu entnehmen. Die Möglichkeit zur Kristallisation von Polyphenylen-Dendrimeren besteht nur, wenn eine ausreichende Löslichkeit vorliegt. Im Fall des Tetraederkerns (**1-12**) und des Biphenylkerns (**1-22**) war das bei den ersten Generationen mit Pentaphenyleinheiten nicht gegeben. Daher wurden erste Generationen mit Hexaphenyleinheiten synthetisiert, die aufgrund der stärkeren Verdrillung der Phenylene eine bessere Löslichkeit aufwiesen. Die erste Generation mit Hexaphenylbenzolkern und Pentaphenyleinheiten war ausreichend löslich, sodass hier eine Kristallisation gelang.

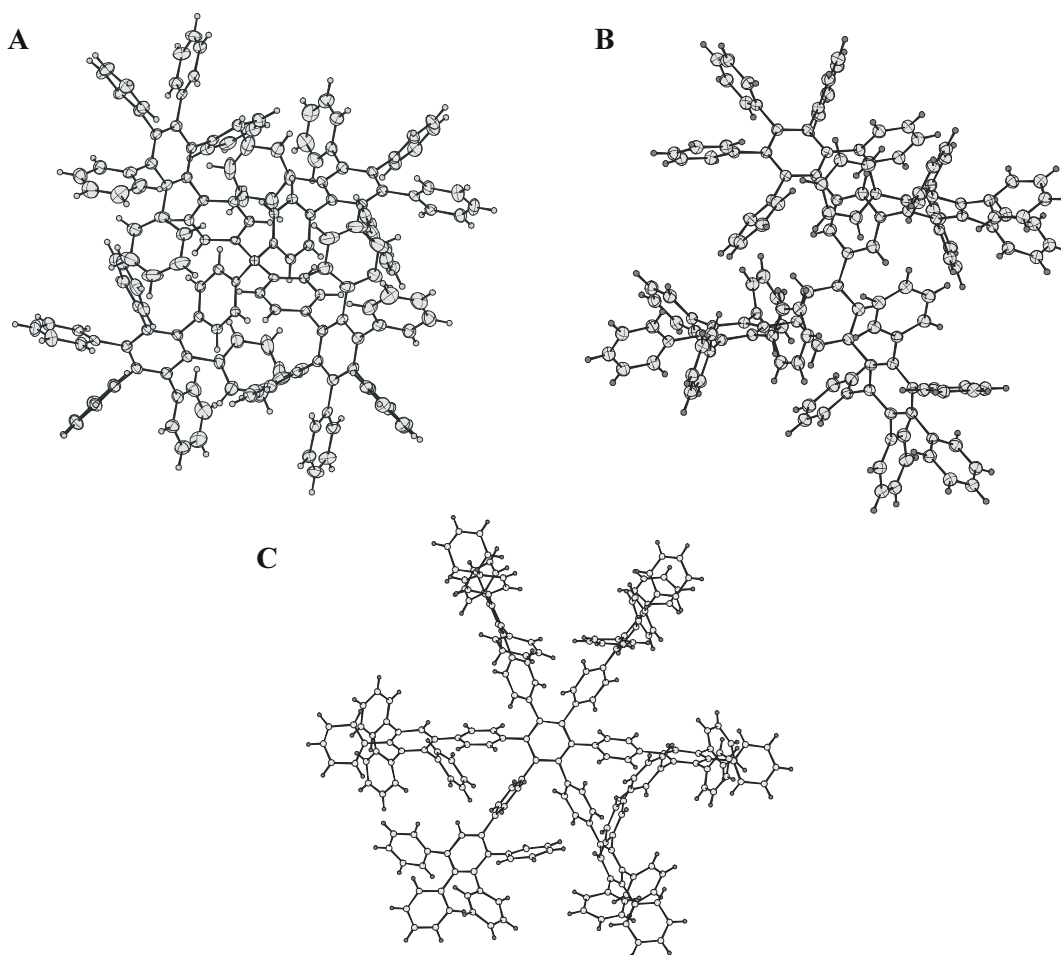


Abbildung 55 Bekannte Kristallstrukturen von Polyphenylen-Dendrimeren;^[38] **A:** G1 mit Tetraederkern, **B:** G1 mit Biphenylkern und **C:** G1 mit Hexaphenylkern

Die Kristallisation der mit Azobenzol funktionalisierten Polyphenylen-Monodendronen und Polyphenylen-Dendrimere ist von besonderem Interesse, da damit die Konformation sowohl der Azogruppe als auch der Polyphenylen-Dendronen dargestellt wird und hieraus der Einfluss der Dendronen auf den zentralen Azobenzol-Chromophor abgeleitet werden kann.

Kristallisation von Polyphenylen-Monodendronen mit Azobenzol im Fokus

Von den Polyphenylen-Monodendronen kristallisierten die ersten Generationen **2-64** und die **2-66**. **2-64** kristallisierte aus DMF über einen Zeitraum von vier Wochen. **2-66** kristallisierte in einer NMR-Probe aus DCM über zwei Wochen. *Abbildung 56* zeigt die Molekülkonformation und die Packung dieser Verbindungen im Kristall.

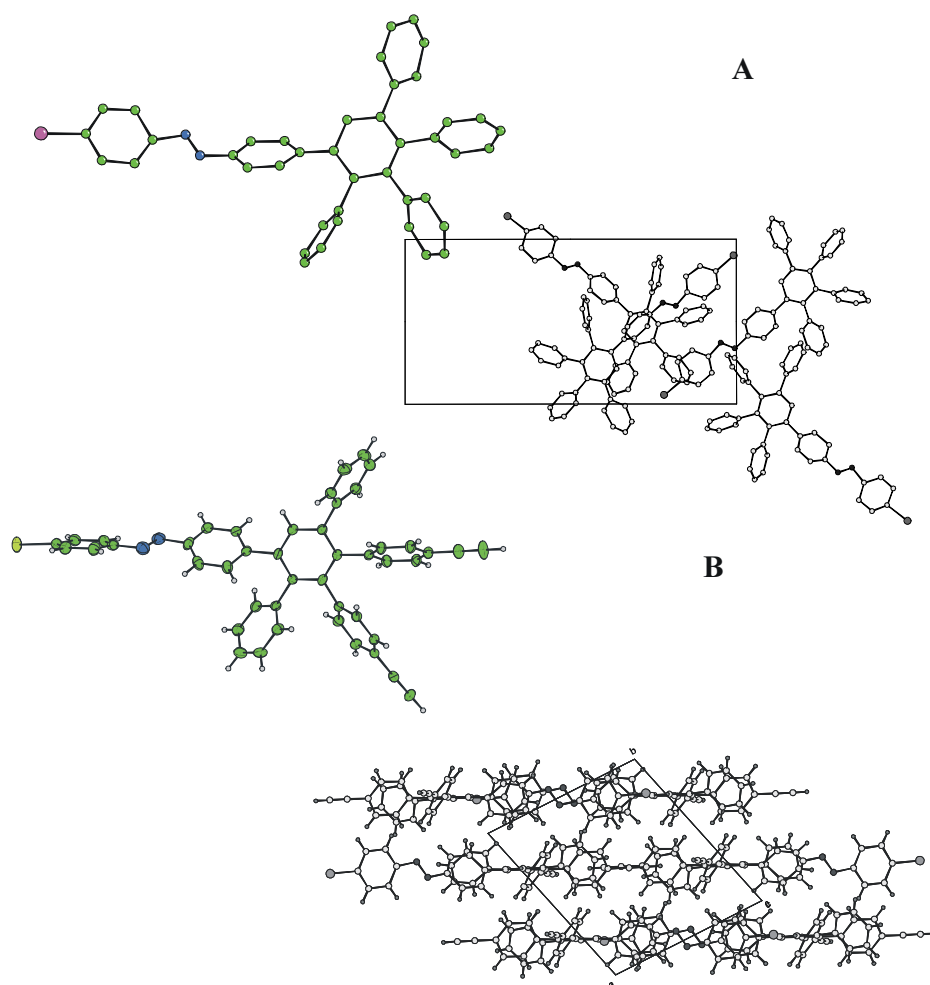


Abbildung 56 Übersicht über die Einkristallröntgenstrukturen der Polyphenylen-Monodendronen mit Azobenzol im Fokus; **A**: 4-Brom-4'((1,2,3,4-tetraphenyl)-phenyl)-phenyl)-azobenzol, **B**: 4-Brom-4'((1,4-biphenyl-3,4-[4,4'-ethinyl]-phenyl)-phenyl)-phenyl)-azobenzol

4-Brom-4'((1,2,3,4,-tetraphenyl)-phenyl)-azobenzol (**2-64**) kristallisierte aus DMF. Mehrere Kristalle wurden mit jeweils dem gleichen Ergebnis vermessen und die Struktur ließ sich ohne Probleme lösen. Die Einheitszelle hat die Dimensionen $a = 18.69 \text{ \AA}$, $b = 12.99 \text{ \AA}$ und $c = 26.24 \text{ \AA}$ mit $\beta = 90.8^\circ$. Die Ebenen des Azobenzols sind um 43.7° gegeneinander gedreht. Anhand der systematischen Auslöschungen kommt für **2-64** die Raumgruppe Pa oder P2/a in Frage. Die Struktur ließ sich aber nur in Pa lösen, jedoch bereitet die Verfeinerung Probleme. In der Raumgruppe Pa besteht die asymmetrische Einheit aus vier Molekülen. Sie sind pseudosymmetrisch zueinander angeordnet, die Pseudosymmetriezentren liegen jedoch nicht auf kristallographischen Zentren. Dieses Verhalten wurde an vier verschiedenen Kristallen beobachtet. Eine Erklärung für dieses unerwartete Verhalten könnte die Kristallisation in Zwillingen sein. Hier liegen Kristallite in unterschiedlicher Orientierung so vor, dass Reflexe mit unterschiedlichen Indices überlappen und in bestimmten Zonen falsche Intensitäten gemessen werden. Zum Zeitpunkt der Niederschrift dieser Arbeit kam es zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis, sodass in der obigen Abbildung nur das Ergebnis der isotropen Verfeinerung ohne Wasserstoffatome wiedergegeben werden konnte. Es darf aber erwartet werden, dass die Molekülkonformation in den dargestellten Punkten richtig wiedergegeben ist.

4-Brom-4'((1,4,-biphenyl-3,4-[4,4'-ethinyl]-phenyl)-phenyl)-azobenzol (**2-66**) kristallisierte aus Dichlormethan in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1. Die Einheitszelle hat die Dimensionen $a = 10.99 \text{ \AA}$, $b = 12.36 \text{ \AA}$ und $c = 13.75 \text{ \AA}$ mit $\alpha = 83.9^\circ$, $\beta = 74.2^\circ$ und $\gamma = 73.8^\circ$. Die Ebenen des Azobenzols sind um 36° gegeneinander verdreht. Die triklone Zelle enthält zwei antiparallel angeordnete Moleküle, sodass die Azogruppe immer über der Pentaphenyleinheit des Packungspartners zu liegen kommt und eine möglichst dichte Packung bildet. Die Elementarzelle besitzt nur ein Inversionszentrum, und die Aufsicht auf die a/b-Ebene lässt diese Schichtstruktur erkennen.

Die Konformation der Pentaphenyleinheiten wird im Anschluss an die Vorstellung der Kristalle der ersten Generation zusammen mit diesen diskutiert.

Kristallisation von Polyphenylen-Dendrimeren mit Azobenzol-Kern

Neben der Kristallisation der Monodendronen **2-64** und **2-66** wurde im Rahmen dieser Arbeit die Kristallisation aller ersten Generationen (**2-8**, **2-33** und **2-41**) sowie der zweiten Generationen **2-11** und **2-30** versucht. Erfolgreich waren die Kristallisationen der ersten Generation **2-8** und der zweiten Generation **2-11**. Es kristallisierten auch die ethinylsubstituierten ersten Generationen **2-10** und **2-29**.

Kristalle der ersten Generation 2-8

Im Fall der in *para*-Position substituierten Dendrimere weist die erste Generation mit Pentaphenyleinheiten (**2-8**) eine bessere Löslichkeit auf als die mit Hexaphenyleinheiten **2-33**. Die erste Generation des in *meta*-Position substituierten Azobenzol-Dendrimers **2-41** ist deutlich besser löslich als die beiden ersten Generationen der *para*-Serie, sie ließ sich aber genau wie **2-33** nicht kristallisieren.

Die Kristallisation von **2-8** war sowohl aus Dichlormethan als auch aus Tetrahydrofuran in Form eines Solvatkristalles möglich. Die Kristallisationsdauer betrug in beiden Fällen vier Wochen. *Tabelle 3* fasst die Parameter der Einheitszellen beider Kristalle zusammen, und *Abbildung 57* zeigt die Struktur eines einzelnen Dendrimers mit den Positionen der inkorporierten Lösungsmittelmoleküle sowie die Anordnung im Kristall für das Dichlormethansolvat und das Tetrahydrofuransolvat.

Tabelle 3 Daten der Einheitszellen der Solvatkristalle von **2-8**

| 2-8 | Dichlormethan-Solvat | Tetrahydrofuran-Solvat |
|---------------------|----------------------|------------------------|
| a [Å] | 11.4007(3) | 11.4818(10) |
| b [Å] | 12.3161(4) | 11.4923(10) |
| c [Å] | 27.1975(8) | 12.2369(12) |
| α [°] | 96.196(1) | 103.457(1) |
| β [°] | 97.992(1) | 114.423(1) |
| γ [°] | 113.470(1) | 97.427(1) |
| V [Å ³] | 2785.1 | 1382.7 |
| Z | 2 | 2 |
| Raumgruppe | P-1 | P-1 |

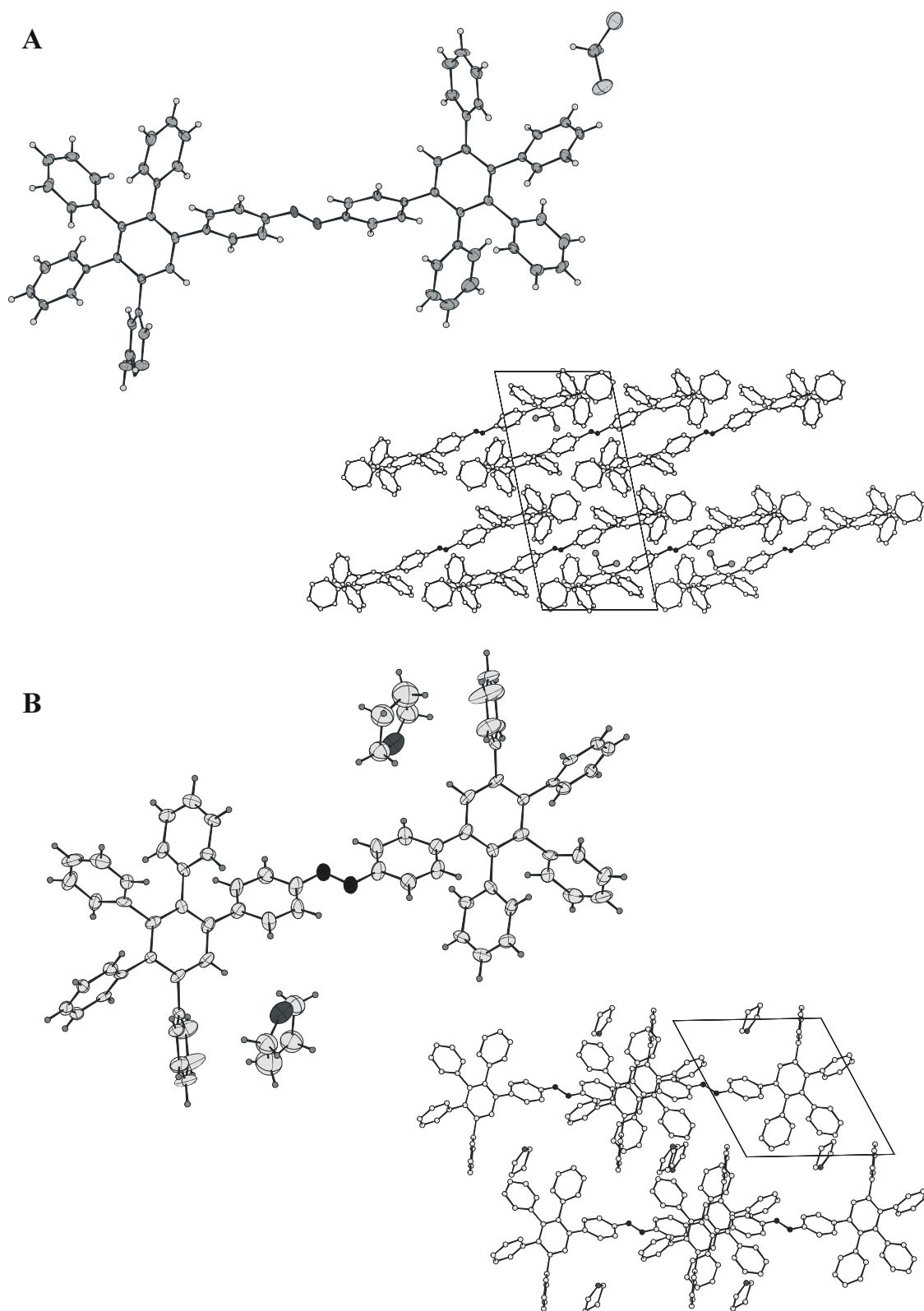


Abbildung 57 Kristallstruktur des Dendrimers der ersten Generation (**2-8**);
A: Dichlormethansolvat, **B:** Tetrahydrofuransolvat

Die aus DCM und THF gebildeten Kristalle sind nicht identisch. Beide weisen zwar ein triklinen Kristallsystem auf, aber nur im THF-Solvat liegt das Molekül auf einem Symmetriezentrum. Dies ist erklärbar mit dem Bestreben der Moleküle, im Kristall so dicht wie möglich gepackt zu sein. Hierdurch erhöht sich der Kontakt zwischen den Molekülen und somit auch deren Wechselwirkungen.^[76] Die Einheitszelle enthält ein Dendrimer und ein Dichlormethanmolekül. Der Kristall weist eine schichtartige Struktur auf, wobei ein Dendrimermolekül jeweils um ungefähr 1/3 der Moleküllänge gegenüber den angrenzenden Molekülen verschoben ist. Getrennt werden die Dendrimerlagen durch das mitkristallisierte Lösungsmittelmolekül. Im THF-Solvatkristall liegt das Dendrimer auf einem Symmetriezentrum und besitzt zwei THF-Moleküle pro Dendrimermolekül. Die Einheitszelle enthält hier ein halbes Dendrimermolekül und ein Lösungsmittelmolekül. Auch in diesem Pseudopolymorph ist eine Schichtstruktur erkennbar, in der die einzelnen Lagen durch Lösungsmittelmoleküle getrennt sind.

Aus beiden Kristallstrukturen lassen sich gleiche Dimensionen für ein Einzelmolekül gewinnen. Azo(p)G1 (**2-8**) besitzt eine Länge von 2.8 nm, eine Breite von 1.2 nm und eine Höhe von 0.3 nm.

Diskussion der Konformationen der Pentaphenyleinheiten

Unabhängig von den verschiedenen Kristallformen sind die Konformationen der Dendrone und Dendrimere in allen Kristallen sehr ähnlich. Die nachfolgenden *Tabellen 4* und *5* geben einen Überblick über die Öffnungswinkel zwischen den Ebenen der Phenylringe in den Kristallen. Die Zuordnung der Ebenen sind den *Abbildungen 58* und *59* zu entnehmen.

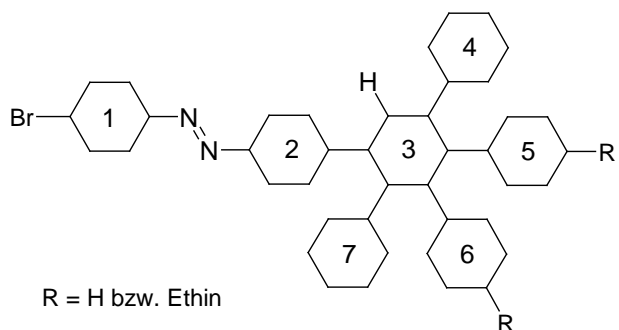
Monodendronen

Abbildung 58 Zuordnung der Ebenen für die Interpretation der Öffnungswinkel zwischen den Ebenen der Phenylringe in den Monodendronen **2-64** und **2-66**

Tabelle 4 Winkel zwischen den Ebenen der Phenylringe in den Monodendronen **2-64** und **2-66**

2-64

| Ebene | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 43.7 | --- | --- | --- | --- |
| 3 | 129.3 | 121.2 | 109.6 | 117.9 | 111.5 |

2-66

| Ebene | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 36.0 | --- | --- | --- | --- |
| 3 | 121.0 | 124.0 | 122.3 | 119.0 | 114.8 |

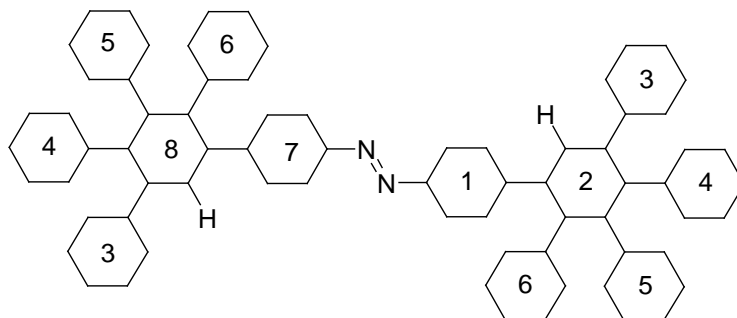
Dendrimere der ersten Generation

Abbildung 59 Zuordnung der Ebenen für die Interpretation der Öffnungswinkel zwischen den Ebenen der Phenylringe im Dendrimer **2-8**

Tabelle 5 Winkel zwischen den Ebenen der Phenylringe im Dendrimer, **A**: Dichlormethansolvat, **B**: Tetrahydrofuransolvat

A

| Ebene | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------|------|-------|-------|-------|------|-----|
| 2 | 53.1 | 134.4 | 117.0 | 114.6 | 64.2 | --- |
| 8 | 51.3 | 118.5 | 123.8 | 112.7 | 67.6 | --- |
| 1 | --- | --- | --- | --- | --- | 5.4 |

B

| Ebene | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------|------|-------|-------|-------|------|-----|
| 2 | 51.0 | 122.6 | 121.2 | 111.1 | 62.6 | --- |
| 1 | --- | --- | --- | --- | --- | 0 |

In den Monodendronen fällt auf, dass die Azogruppe nicht wie in den Kernmolekülen **2-4** bzw. **2-60** planar ist, sondern die Ebenen der Phenylringe 1 und 2 bei **2-64** um 43.7° und bei **2-66** um 36° gegeneinander verdreht sind (*Abb. 56, Tab. 4*). Dieser Twist ist aber nicht groß genug, um eine Veränderung des UV-Spektrums zu bewirken, wie es bei dem *ortho*-Kern (**2-54**) der Fall ist (siehe *Abb. 54*). Es stellt sich die Frage, ob der gemessene Torsionswinkel vielleicht nur ein Packungseffekt in der Kristallstruktur ist und in Lösung wieder die coplanare Konformation des Chromophors existiert.

Bei den Dendrimeren tritt im Dichlormethansolvat eine Torsion der Phenyle der Azogruppe (Ebenen 1 und 7) um 5.4° auf. Im THF-Solvat ist der Chromophor dagegen vollkommen planar. Die Öffnungswinkel der restlichen Ebenen in den Monodendronen und Dendrimeren stehen in Einklang mit denen anderer 2,3,4,5-Tetraphenylphenyl-Einheiten und den oben beschriebenen literaturbekannten Polyphenylen-Dendrimeren.^[38, 77, 78] Der geringfügig höhere Wert für Ebene 4 bei **2-64** und Ebene 3 in **2-8** im Vergleich zu den Phenylringen, welche nur Interaktionen mit zwei anderen Phenylringen zeigen, kann der geringeren sterischen Hinderung durch das angrenzende Wasserstoffatom zugeschrieben werden.

Kristalle der ethinylsubstituierten Dendrimere der ersten Generation (2-10 und 2-29)

Die ethinylsubstituierten ersten Generationen **2-10** und **2-29** kristallisierten beide aus Dichlormethan in einer monoklinen Raumgruppe. Die Daten der jeweiligen Einheitszellen sind dem kristallographischen Anhang zu entnehmen. Die Strukturen in *Abbildung 60* zeigen die Anordnung im Kristall und die Konformation des Moleküls.

Beide Dendrimere (**2-10** und **2-29**) kristallisieren wie die unsubstituierte erste Generation **2-8** in einer Schichtstruktur. Die jeweiligen Einzelmoleküle weisen jedoch unterschiedliche Konformationen auf. Stellt sich **2-29** in der gleichen Konformation wie **2-8** mit den Generationsprotonen auf unterschiedlichen Seiten des Azobenzol-Kerns dar ("anti"), so sind bei **2-10** beide Protonen zur gleichen Seite orientiert ("syn") (*Abbildung 61*). Dies hat auf die Konformation der Pentaphenyleinheiten nur geringe Auswirkungen. Die Winkel zwischen den Ebenen der Phenylringe sind sehr ähnlich denen, die für **2-8** festgestellt wurden (*Tabelle 6*). Auffallend ist einzig der um ungefähr 10° geringere Winkel zwischen dem Azobenzol-Chromophor und den zentralen Phenylringen der Pentaphenyleinheiten in **2-29** (Ebenen 1 und 2 bzw. 7 und 8).

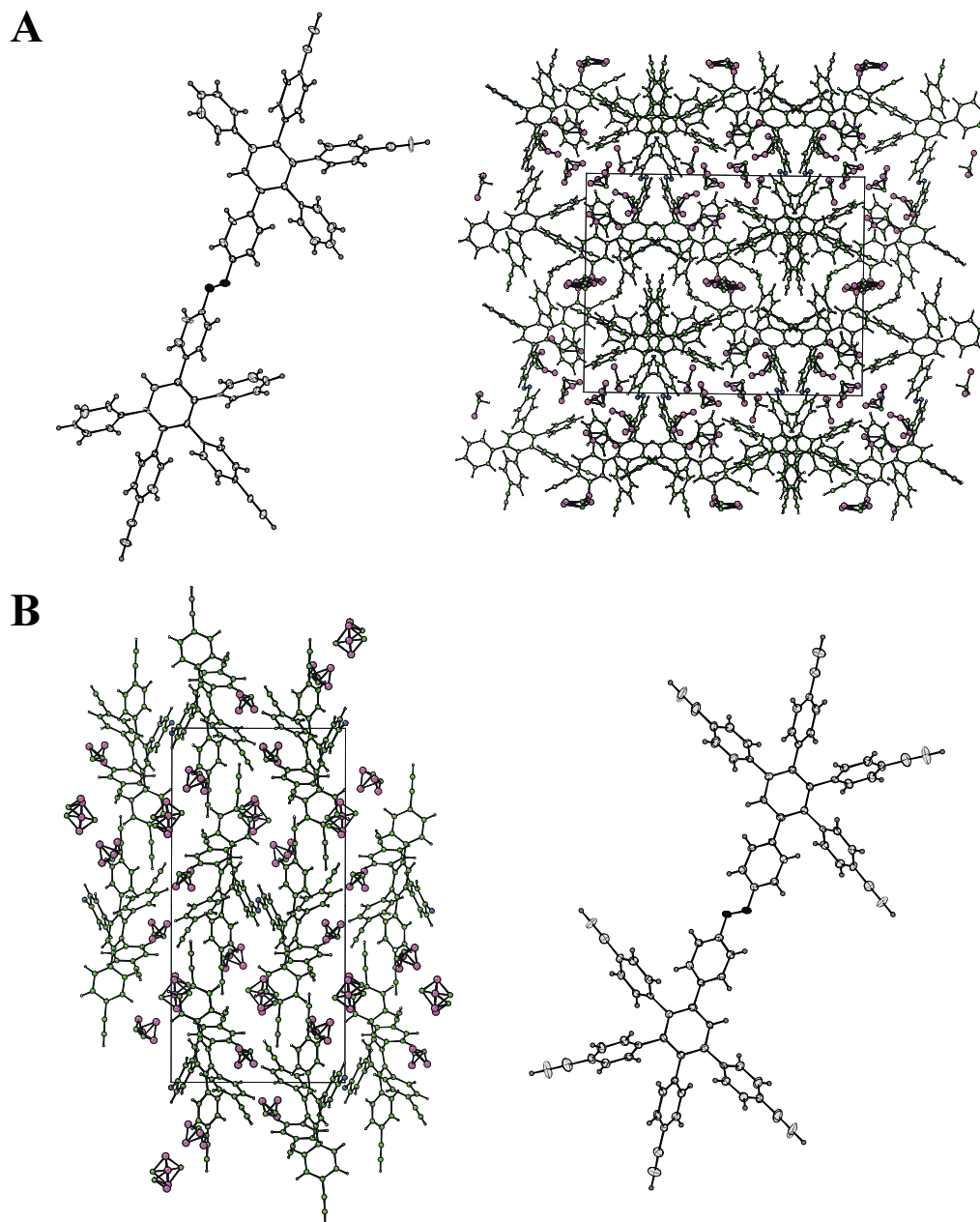


Abbildung 60 Kristallstrukturen der ethynylsubstituierten Dendrimere der ersten Generation als Einzelstruktur und in der Packung im Kristall; **A: 2-10**, Aufsicht auf die b/c-Ebene und **B: 2-29**, Aufsicht auf die b/c-Ebene

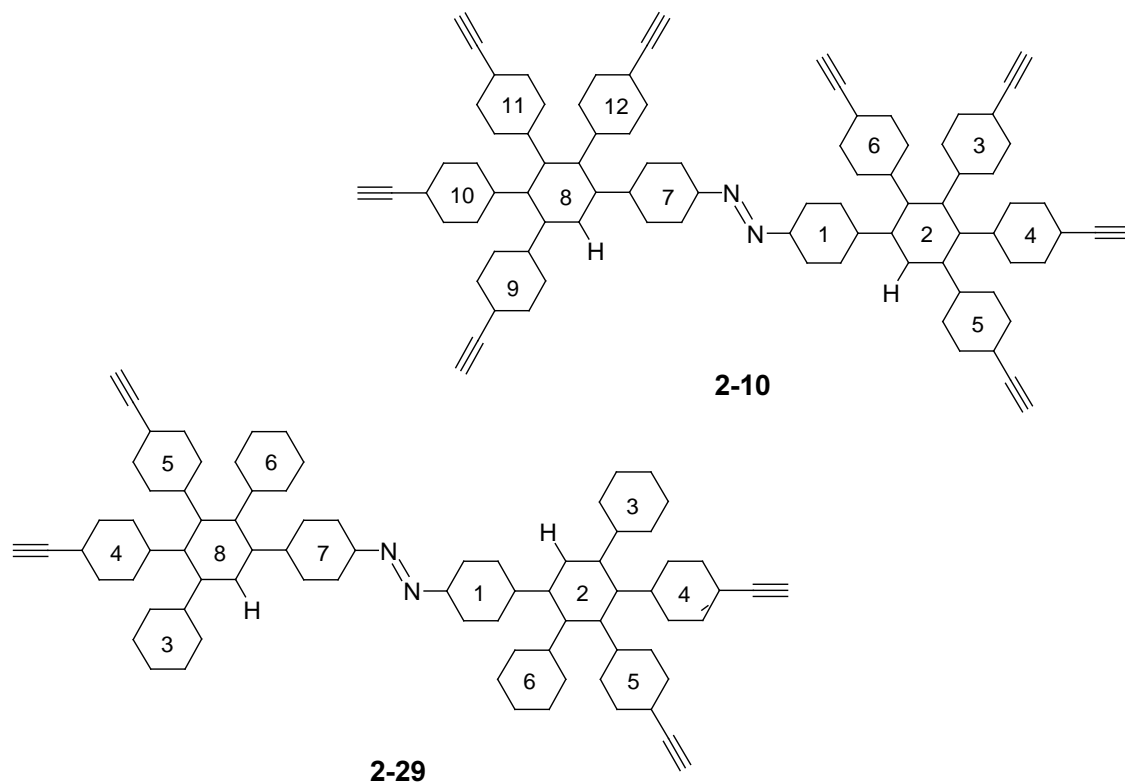


Abbildung 61 Zuordnung der Ebenen für die Interpretation der Öffnungswinkel zwischen den Ebenen der Phenylringe in den Dendrimeren **2-10** und **2-29**

Tabelle 6 Winkel zwischen den Ebenen der Phenylringe im Dendrimer, **A: 2-10**, **B: 2-29**

A

| <i>Ebene</i> | 1 | 3 bzw. 9 | 4 bzw. 10 | 5 bzw. 11 | 6 bzw. 12 | 7 |
|--------------|------|----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| 2 | 48.8 | 128.0 | 120.3 | 114.9 | 61.0 | 176.3 |
| 8 | --- | 118.5 | 116.2 | 117.5 | 67.4 | 49.8 |
| 1 | --- | --- | --- | --- | --- | 4.5 |

B

| Ebene | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------|------|-------|-------|-------|------|-----|
| 2 | 39.5 | 122.0 | 120.1 | 113.8 | 67.0 | --- |
| 1 | --- | --- | --- | --- | --- | 0 |

Neben den Ethinylsubstituenten in **2-10** und **2-29** haben die oben geschilderten unterschiedlichen Konformationen dieser Dendrimere einen Einfluss auf die Ordnung der Schichten. **2-29** weist im Kristall große Kavitäten auf, in denen sich fehlgeordnete Dichlormethan-Moleküle befinden. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass die acht Ethinylsubstituenten für einen größeren Raumbedarf der Dendrimere sorgen und somit zu mehr freiem Volumen im Kristall führen, das mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt werden kann. Die Größe der Kavitäten ist auch der Grund, warum die Lösungsmittelmoleküle fehlgeordnet sind. **2-10** dagegen zeigt in der Kristallstruktur Kanäle, wie sie auch bei anderen Polyphenylen-Dendrimern zu beobachten waren.^[35, 37, 38] Diese Kanäle sind in der Aufsicht auf die b/c-Ebene erkennbar. Es existieren zwei Arten, die sich in ihrer Größe unterscheiden und alternierend auftreten. Die größeren Kanäle, in denen sich wie bei **2-29** fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle befinden, sind um die Azobindung herum lokalisiert. Die kleineren Kanäle befinden sich zwischen den Dendrimerschichten in einem Raum, der von den Ethinylsubstituenten eingegrenzt wird. Die Beweglichkeit des hier eingeschlossenen Dichlormethans ist aufgrund des kleineren freien Raumes deutlich geringer. Diese Form der Kanalbildung ist nur aufgrund der Konformation von **2-10** möglich.

Kristall der zweiten Generation 2-11

Der Kristall der Verbindung **2-11** stellt die erstmalig gelöste Kristallstruktur eines Dendrimers der zweiten Generation dar. **2-11** kristallisierte in einem Zeitraum von drei Wochen aus einem Gemisch mit gleichen Anteilen an Dichlormethan und Hexan aus. Das Dendrimer der zweiten Generation kristallisierte, wie auch die ersten Generationen schon, unter Einschluss von Lösungsmittelmolekülen in der triklinen Raumgruppe P-1 (*Abbildung 62*). Die Dimensionen des Einzelmoleküls belaufen sich auf eine Länge von 4.5 nm, eine Breite von 1.9 nm und eine Höhe von 1.2 nm.

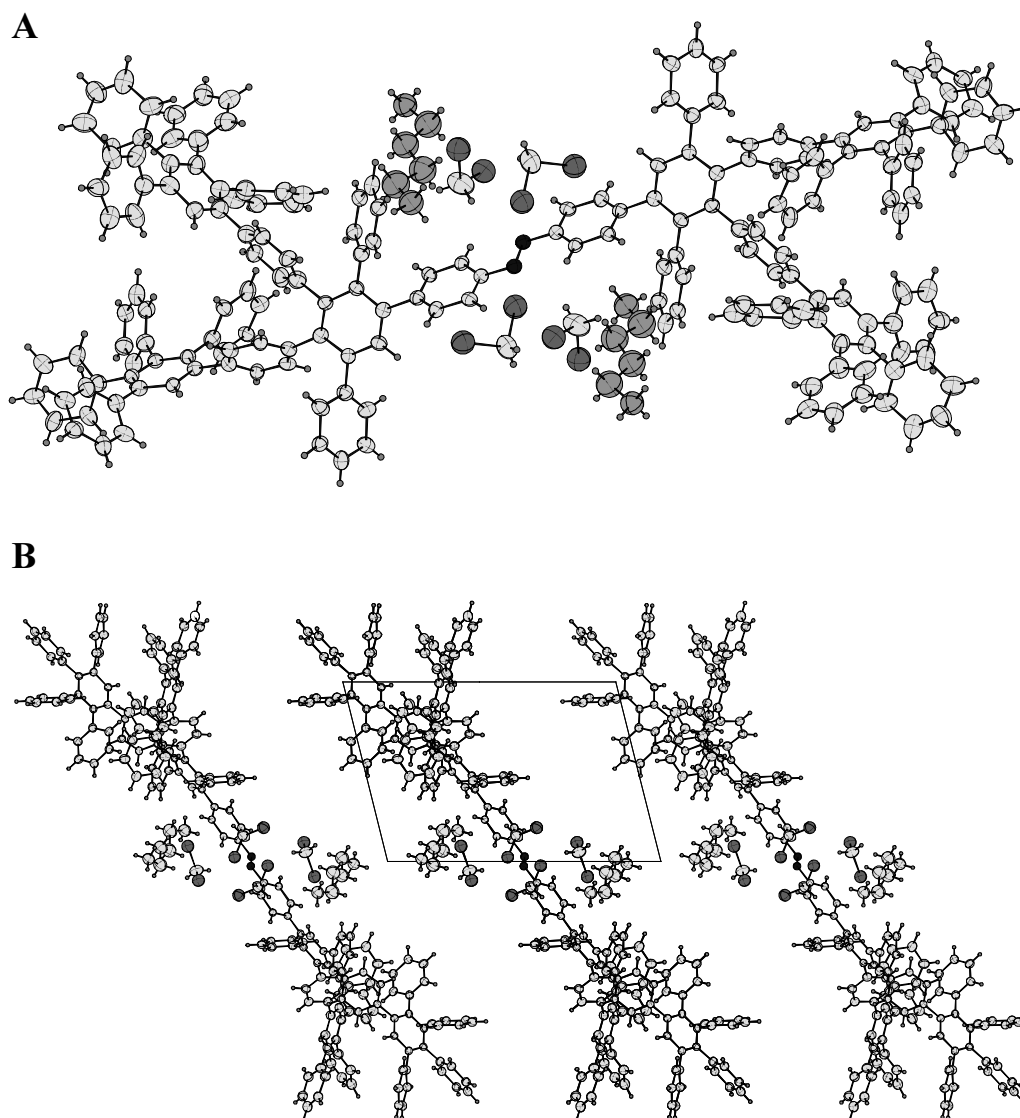


Abbildung 62 Kristallstruktur des Dendrimers der zweiten Generation (2-11); **A:** Einzelmolekül, **B:** Schichtstruktur im Kristall

Die asymmetrische Einheit mit 4 Molekülen hat die folgenden Dimensionen: $a = 13.06 \text{ \AA}$, $b = 18.50 \text{ \AA}$ und $c = 19.14 \text{ \AA}$ mit $\alpha = 92.9^\circ$, $\beta = 106.4^\circ$ und $\gamma = 102.6^\circ$. Dabei kommen auf jedes Dendrimermolekül sechs Lösungsmittelmoleküle, vier Dichlormethan- und zwei Hexanmoleküle. Die Dichlormethanmoleküle liegen dabei direkt ober- und unterhalb des Azobenzol-Chromophors, während die Hexanmoleküle in der gleichen Ebene wie der Chromophor liegen und senkrecht zu diesem angeordnet sind. Innerhalb eines Moleküls gibt es Bereiche geringerer und größerer Mobilität, die an den anisotropen Temperaturfaktoren

abgelesen werden können, d.h. je größer die Ellipse, um so mobiler ist ein Bereich. Die Phenylringe im Inneren des Dendrimers und entlang der Moleküllängsachse weisen eine größere Positionstreuung auf als die davon abzweigenden Pentaphenyleinheiten. Weiterhin sind die inkorporierten Lösungsmittelmoleküle deutlich beweglicher als die Dendrimerstruktur. Da ihre Position aber aufgelöst ist, handelt es sich nicht wie bei WIESLER um eine im Kristall eingelagerte Flüssigkeit, die sich frei im Hohlraum bewegt.^[37] Die Aufsicht auf die a/b-Ebene zeigt auch bei diesem Molekül eine Schichtstruktur. Der Versatz innerhalb einer Schicht entspricht der Länge von b, während die darunter- und darüberliegenden Schichten um die Länge von a verschoben sind. Dies führt zur Ausbildung von Taschen um den Azobenzol-Chromophor herum, sodass die Lösungsmittelmoleküle klathratartig in die Kristallstruktur eingebunden sind. In Analogie zu den kristallisierten ersten Generationen weisen beide Dendrone eine entgegengesetzte Ausrichtung auf, die an den Generationsprotonen der zweiten Generation zu erkennen ist. Das Additionsmuster der *Diels-Alder*-Reaktion zur zweiten Generation ist derart, dass beide Generationsprotonen eines Dendrons in die gleiche Richtung weisen.

Durch diesen Kristall ist es erstmals möglich, Aussagen über die Konformation größerer Polyphenylen-Dendronen zu treffen. Aus diesem Grund sollen nun zuerst die Winkel zwischen den Phenylringen dokumentiert und dann mit denen der vorher vorgestellten Monodendronen und Dendrimeren der ersten Generation verglichen werden. *Abbildung 63* verdeutlicht die Nummerierung der Phenylringe und *Tabelle 7* fasst die Winkel zusammen.

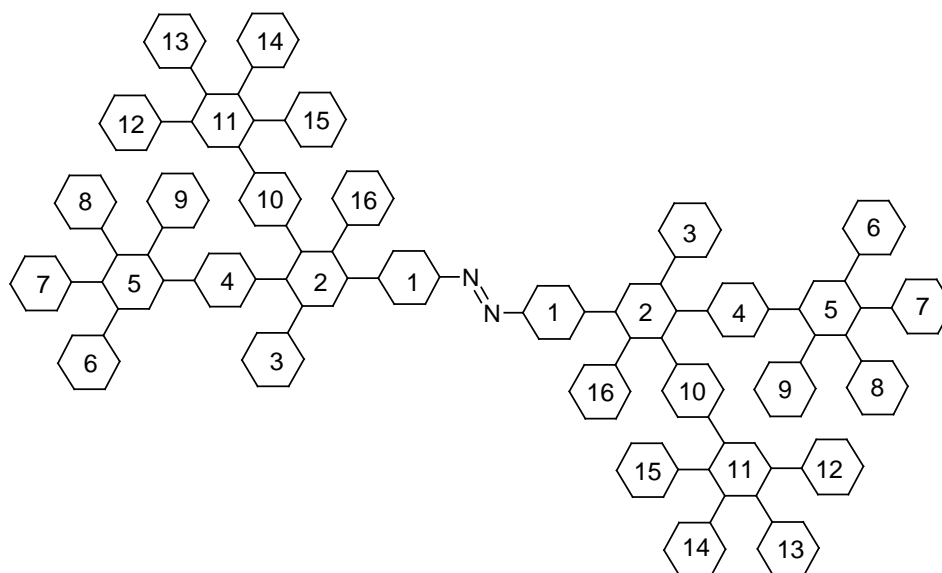


Abbildung 63 Zuordnung der Ebenen für die Interpretation der Öffnungswinkel zwischen den Ebenen der Phenylringe in **2-11**

Tabelle 7 Winkel zwischen den Ebenen der Phenylringe im Dendrimer **2-11**

| <i>Ebene</i> | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 10 | 11 | 13 | 16 |
|--------------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| 1 | 53.6 | --- | 115.0 | 166.1 | 50.4 | --- | --- | --- | --- |
| 2 | --- | 131.4 | 117.9 | 112.9 | 6.9 | 63.7 | 114.9 | 175.5 | 117.9 |
| 4 | --- | --- | --- | 51.1 | --- | 42.6 | --- | --- | --- |

| Ebene | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 |
|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 5 | 129.9 | 115.8 | 115.8 | 114.3 | 49.2 |

| Ebene | 12 | 12 | 14 | 15 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 11 | 135.4 | 119.4 | 122.0 | 121.0 |

Die Poly-*para*-Phenylkette, die aus der Ebene 1 des Azobenzols wächst, ist weder linear noch planar. Sie weist vom Azobenzol aus über die vier Phenylringe 2, 4, 5 und 7 einen Winkel von ungefähr 165° auf. Im Gegensatz dazu ist die Phenylkette, die von der Ebene 2 ausgeht, mit 177° als linear anzusehen. Innerhalb der Phenylketten liegt die Weiterdrehung einer Ebene zur vorhergehenden in einem Bereich zwischen 50° und 65° , wobei ein niedriger Drehwert immer mit einem höheren alterniert.

Die Pentaphenyl-Einheiten um Ebenen 2, 5 und 11 sind bei im Rahmen liegenden geringen Abweichungen von gleicher Geometrie. Ebenen, die zwei weitere Phenylringe als Nachbarn haben, weisen Werte zwischen 114° und 122° auf. Ist einer der Nachbarn das Generationsproton (Ebenen 3, 6 und 12), dann liegt die Drehung der Ebene mit 130° bis 134° geringfügig höher. Diese Konformationen stimmen überein mit denen, die für das Monodendron **2-66** sowie das Dendrimer **2-8**, **2-10** und **2-29** gefunden wurden. Der Öffnungswinkel zwischen den Pentaphenyl-Einheiten liegt bei 51° .

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

In diesem Teilkapitel wurden Einkristallstrukturen von Polyphenyl-Monodendronen und Polyphenyl-Dendrimeren mit Azobenzol-Kern vorgestellt. Dabei ist es gelungen, die Verbindungen aus verschiedenen Lösungsmitteln und mit unterschiedlichen Oberflächenfunktionalitäten zu kristallisieren.

Die Monodendrone (**2-64** und **2-66**) haben als Besonderheit im Kristall eine verdrehte Azobenzolgruppe, die auf einen Kristallisationseffekt zurückzuführen ist. Bestünde eine derartige Verdrillung auch in Lösung, so müsste sich das im UV-Vis-Spektrum durch eine veränderte Bandenlage, wie sie beispielsweise für **2-54** gefunden wird, ausdrücken (vergl. *Abb. 54*). Da dies, wie dem sich anschließenden spektroskopischen Teil zu entnehmen ist, nicht der Fall ist, kann der Schluss gezogen werden, dass die Verdrillung des Azobenzols aus der Packung im Kristall resultiert. Gestützt wird diese These durch Molekülsimulationen, die einen planaren Azobenzol-Chromophor liefern.

Von der ersten Polyphenyl-Dendrimer Generation mit Azobenzol-Kern (**2-8**) konnten nicht nur die unsubstituierte Verbindung, sondern auch ethinylsubstituierte Spezies (**2-10** und **2-29**) kristallisiert werden. Bei **2-8** ist erkennbar, dass das Lösungsmittel die Kristallisation beeinflusst. Erstens wird eine unterschiedliche asymmetrische Einheit gefunden, zweitens variiert die Anzahl der miteingeschlossenen Solvatmoleküle. Ein Einfluss der Oberflächensubstituenten kann nicht diskutiert werden, da **2-10** und **2-29** in unterschiedlichen Konformationen kristallisiert sind. Deutlich ist dagegen der Effekt, den die Konformation auf

die Ordnung im Kristall hat. **2-8** und **2-29** bilden Schichtstrukturen mit dazwischen gelagerten Lösungsmittelmolekülen. **2-10** zeigt dagegen Kanalstrukturen, wie sie für andere Polyphenylen-Dendrimere auch gefunden wurden.^[38] Die Kanalstruktur ist bei **2-10** auf die Unsymmetrie im Molekül zurückzuführen. **2-10** besitzt im Gegensatz zu allen andern Kristallen kein Inversionszentrum. Durch die im Vergleich zu **2-8** und **2-29** geänderte Konformation packt sich **2-10** nicht mehr aufeinanderfolgend, sondern es sind zwei Moleküle **2-10** gepaart, und dieses Paar ordnet sich in einer Schichtstruktur. Die mit Lösungsmittel gefüllten Kanäle werden räumlich durch die Ethinylsubstituenten begrenzt.

Bisher einmalig ist die Kristallstruktur der zweiten Generation (**2-11**). Die Bereitschaft dieses Moleküls zu kristallisieren ist zum einen zurückzuführen auf die Formstabilität der Polyphenylen-Dendronen, zum anderen aber auch auf die Molekülform. Alle Azobenzol-Dendrimere weisen eine geringe Ausdehnung in Z-Richtung zum Chromophor auf, sodass die bevorzugte Anordnung in Schichtstrukturen nicht verwundert.

Die Winkel zwischen den Ebenen der Pentaphenyleinheiten scheinen in allen vorgestellten Verbindungen kaum beeinflusst von Packungseffekten und Substituenten, denn sie bleiben im Rahmen von $\pm 4^\circ$ konstant. Dies stimmt mit der Literatur überein, die über die gefundenen Konformationen sehr ähnlich berichtet.^[38, 74, 75, 77-79] Diese Ergebnisse unterstreichen, dass Pentaphenyleinheiten eine feste Konformation besitzen. Besonders beeindruckend ist dies für die zweite Generation. Trotz der sterisch sehr anspruchsvollen Pentaphenyleinheiten, die in diesem Fall als Substituenten anzusehen sind, bleiben die Konformationen der inneren Pentaphenyleinheiten unbeeinflusst.

Die abschließende *Tabelle 8* gibt eine Übersicht über die Kristallsysteme der Monodendrone und Dendrone mit Azobenzol. Es ist erkennbar, dass es sich um trikline und monokline Raumgruppen handelt. Demnach liegen ausnahmslos Kristallsysteme mit geringer Symmetrie vor. Dies ist mit dem Bestreben der recht großen Moleküle, sich so dicht wie möglich zu packen, zu erklären, was in diesen Fällen nur in Raumgruppen niedriger Symmetrie möglich ist.

Tabelle 8 Übersicht über die Kristallsysteme, Punktgruppen, Schönflies-Symbole und Raumgruppen der Dendrimere und Monodendrone **2-8**, **2-10**, **2-29**, **2-11**, **2-63** und **2-65**

| Verbindung | Kristallsystem | Punktgruppe | Schönflies-Symbol | Raumgruppen |
|------------------|----------------|-------------|-------------------|--------------------|
| 2-8 (DCM) | triklin | -1 | C _i | P-1 |
| 2-8 (THF) | triklin | -1 | C _i | P-1 |
| 2-10 | monoklin | 2/m | C _{2h} | P2 ₁ /a |
| 2-29 | monoklin | 2/m | C _{2h} | P2 ₁ /n |
| 2-11 | triklin | -1 | C _i | P-1 |
| 2-64 | monoklin | m | C _s | Pa |
| 2-66 | triklin | -1 | C _i | P-1 |

2.2.6.2. Molekülsimulationen der Azobenzol-gekernten Dendrimere

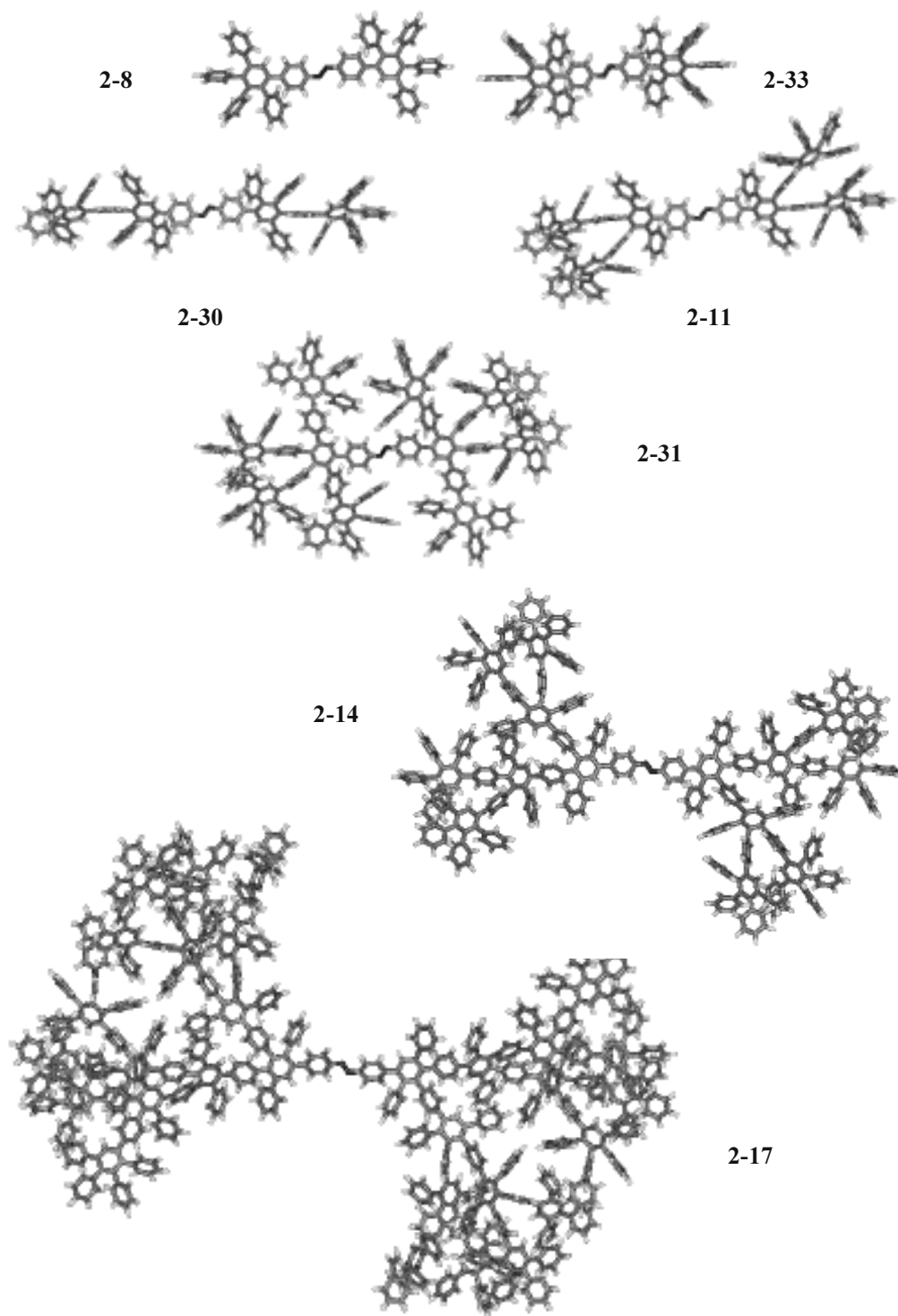
Im vorangegangenen Teilkapitel wurden die aus Einkristallen gewonnenen Strukturinformationen vorgestellt. Die Kristallisation konnte jedoch nur für die Monodendrone (**2-64** und **2-66**) und die erste und zweite Dendrimergeneration der *para*-Serie (**2-8**, **2-10**, **2-29** und **2-11**) durchgeführt werden. Um ein vollständiges Bild von den Dimensionen aller Dendrimere, nicht nur von der *trans*-, sondern auch von der *cis*-Konformation zu erhalten, wurden Molekülsimulationen der Moleküle durchgeführt. Dafür verwendet wurde das Programmpaket HyperChem Pro 6 mit dem MM+ Kraftfeld und dem Fletcher-Reeves-Algorithmus.

para-Serie

In der *Abbildung 64* ist die *para*-Serie jeweils in direkter Aufsicht auf den Chromophor in *trans*-Konformation dargestellt. Die Azogruppe nimmt in der *trans*-Konformation eine annähernd planare Anordnung ein. Die Dimensionen reichen von 2.5 x 1.2 x 0.2 nm (Länge x

Breite x Höhe) in der ersten Generation (**2-8**) und bis zu 7.5 x 4.5 x 4.3 nm in der vierten Generation (**2-17**). Länge und Breite steigen dabei konstant mit zunehmender Generation an, wobei der Höhenzuwachs in der dritten und vierten Generation besonders ausgeprägt ist. An den Simulationen ist zu erkennen, dass die Dendrimere um den zentralen Chromophor auch in den höheren Generationen eine offene Struktur haben. Eine Ausnahme in der Reihe stellt die zweite Generation mit A₄B-Baustein (**2-31**) dar. Hier ist das Dendrongerüst um die Azogruppe herum deutlich dichter als bei allen anderen.

Die Simulationen der *cis*-Konformationen ist in *Abbildung 65* dargestellt. In dieser Konformation erscheinen die Dendrimere deutlich kompakter. Der Torsionswinkel wird mit zunehmender Generation größer und reflektiert damit auch den zunehmenden sterischen Anspruch der Dendrone. Dennoch ist in allen Generationen eine *cis*-Konformation erreichbar. Auch in der *cis*-Reihe nimmt **2-31** eine Sonderstellung ein. In allen anderen *para*-Verbindungen haben die Dendrone keinen Kontakt zueinander, bei **2-31** ist dagegen eine gegenseitige Behinderung der Dendrone zu sehen. Die aus den Simulationen gewonnenen Informationen sind in *Tabelle 9* zusammengefasst.

**Abbildung 64**Molekülsimulationen der *trans*-Konformationen der *para*-Serie

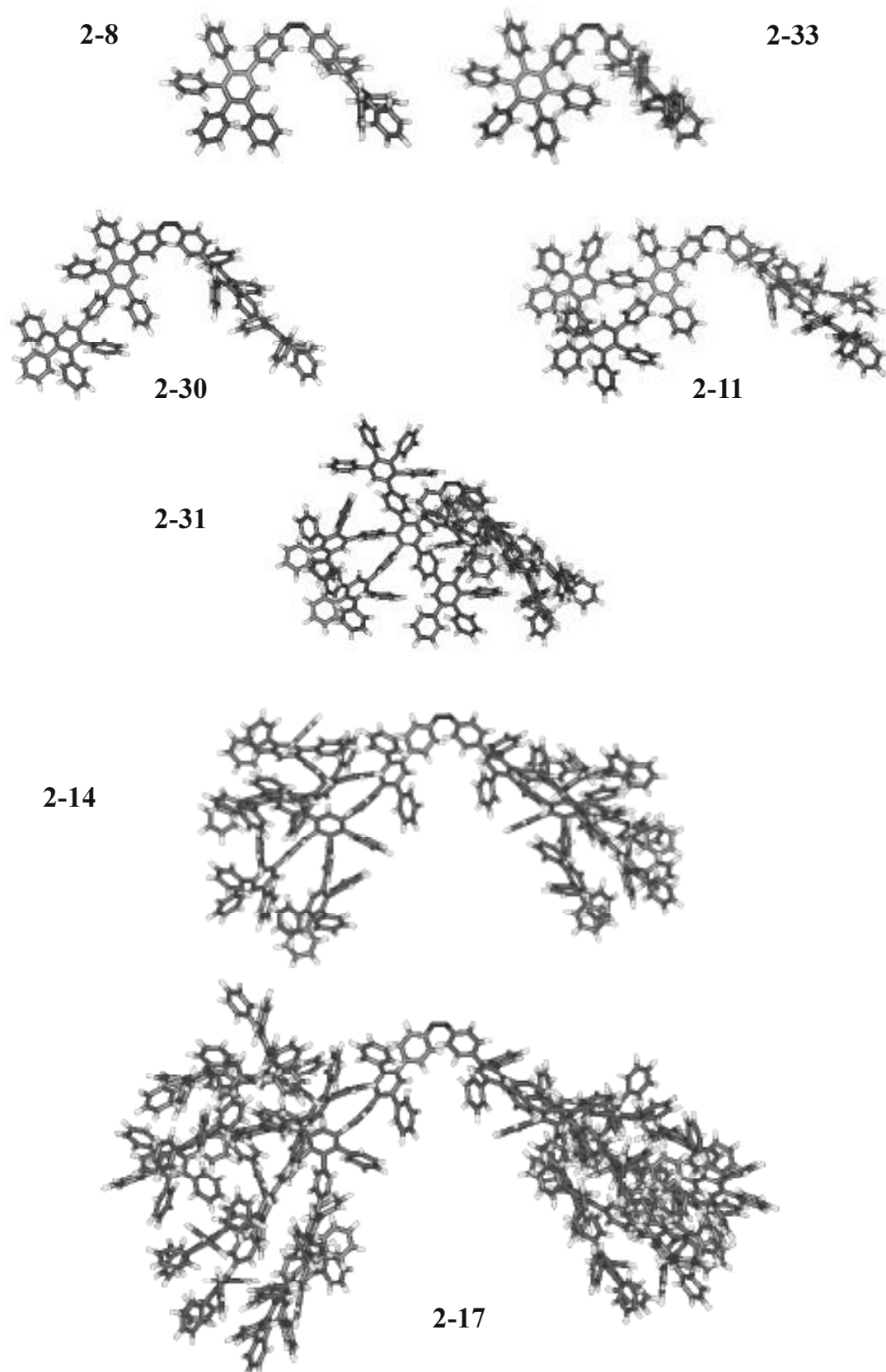
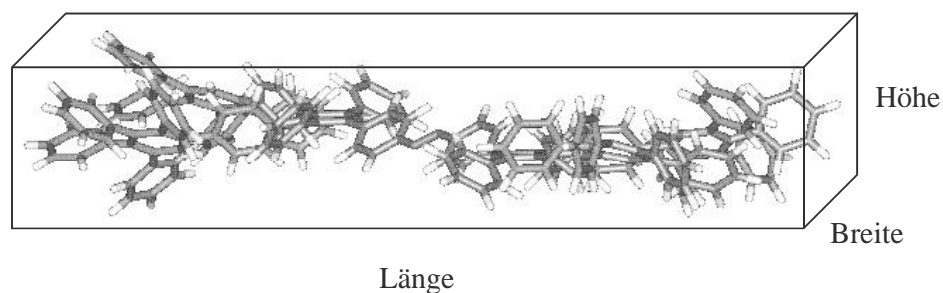


Abbildung 65

Molekülsimulationen der *cis*-Konformationen der *para*-Serie

Tabelle 9 Übersicht über die Dimensionen der Verbindungen der *para*-Serie

| <i>trans</i> - Verbindung | Länge [nm] | Breite [nm] | Höhe [nm] | Diagonale [nm] | Torsions- winkel [°] |
|------------------------------|------------|-------------|-----------|-------------------|-------------------------|
| 2-8 | 2.8 | 1.2 | 0.2 | 3.1 | 178 |
| 2-33 | 2.8 | 1.2 | 0.3 | 3.1 | 178 |
| 2-30 | 4.5 | 1.2 | 0.3 | 4.7 | 179 |
| 2-11 | 4.5 | 2.2 | 0.8 | 5.1 | 179 |
| 2-31 | 4.5 | 2.6 | 0.8 | 5.3 | 180 |
| 2-14 | 6.1 | 3.2 | 2.9 | 7.5 | 178 |
| 2-17 | 7.5 | 4.5 | 4.3 | 9.7 | 179 |

| <i>cis</i> - Verbindung | Länge [nm] | Breite [nm] | Höhe [nm] | Diagonale [nm] | Torsions- winkel [°] |
|----------------------------|------------|-------------|-----------|-------------------|-------------------------|
| 2-8 | 2.2 | 1.1 | 1.1 | 2.7 | 63 |
| 2-33 | 3.2 | 1.2 | 1.1 | 3.6 | 70 |
| 2-30 | 3.2 | 1.2 | 1.8 | 3.9 | 65 |
| 2-11 | 3.7 | 1.8 | 1.7 | 4.5 | 70 |
| 2-31 | 3.6 | 2.6 | 2.5 | 5.1 | 70 |
| 2-14 | 5.0 | 2.4 | 2.0 | 5.9 | 75 |
| 2-17 | 6.3 | 4.8 | 3.8 | 8.8 | 77 |

Ein Vergleich der Moleküldimensionen, die aus den Molekülsimulationen erhaltenen wurden und aus denen der Kristallstrukturen, zeigt nur geringe Abweichungen zwischen beiden. Während für **2-8** eine absolute Übereinstimmung in Länge, Breite und Höhe besteht, ist bei **2-11** nur die Länge des Dendrimers gleich. In Breite und Höhe kommt es dagegen zwischen Simulation und Kristallstruktur zu Abweichungen von je 0.4 nm. Diese Beobachtung ist nicht überraschend. Die Abflachung der Polyphenylen-Dendrone in Rechnungen, die zu einem energieminierten Konformer führen, wurde auch schon bei den Dendrimern von WIESLER beobachtet.^[37] Dies äußert sich in **2-11** in den geringeren Werten für Breite und Höhe, welche die Abflachung der Dendrone in der Simulation widerspiegeln. Die Ursache für die Abweichung ist die Berechnung der Molekülstrukturen im Vakuum, wo es zu einer Überbetonung der intramolekularen Wechselwirkungen kommt. Generell besteht aber eine gute Übereinstimmung zwischen Kristall und Simulation. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Simulationen die Strukturen der Dendrimere gut wiedergeben und somit auch die Simulationen der höheren Generationen und der *cis*-Konformere im Wesentlichen der Realität entsprechen.

Mit dem Übergang von der *trans*-Konformation zur *cis*-Konformation geht eine dramatische Änderung der Form und des Volumens der Dendrimere einher. Das ist nicht nur aus den dreidimensionalen Strukturen der Dendrimere in den *Abbildungen 64* und *65* ersichtlich, sondern auch mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) detektierbar. Diese wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. C. Samyn in Leuven / Belgien durchgeführt. Die GPC-Messungen wurden in Dunkelheit bei Raumtemperatur gemacht.

Abbildung 66 zeigt die GPC-Kurven der zweiten (**2-11**), dritten (**2-14**) und der vierten Generation (**2-17**) der *para*-Serie. Die *trans*-Konformere wurden nach einer Dunkelinkubation der Lösungen vermessen (durchgezogene Linien). Im Vergleich zu diesen zeigen die Proben nach einer Bestrahlung mit $\lambda = 364$ nm im photostationären Zustand einen Anstieg im Elutionsvolumen (gepunktete Linien). Aufgrund der langsamen thermischen *cis-trans*-Isomerisation kann der jeweilige Anteil an Isomeren in der Probe während der Messung als invariant betrachtet werden. Die hier vorweggenommenen photochemischen Eigenschaften der Dendrimere werden in dem folgenden *Teilkapitel 2.2.7.* wieder aufgegriffen.

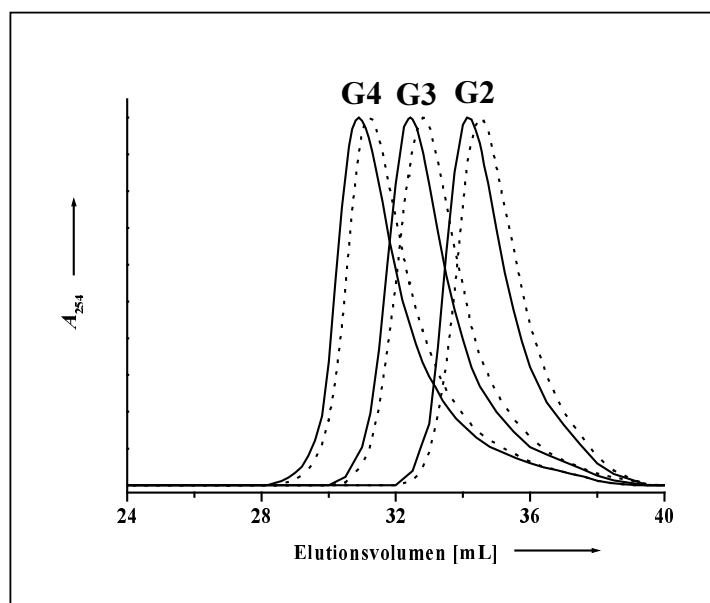


Abbildung 66 GPC Elugramme von Azo(p)-G2 (**2-11**), Azo(p)-G3 (**2-14**) und Azo(p)-G4 (**2-17**) vor (—) und nach (·····) Belichtung mit 364 nm bis zum Erreichen des photostationären Zustands

Die Erhöhung des Elutionsvolumens beim *cis*-Isomer im Vergleich zum *trans*-Isomer ist gleichbedeutend mit einer Verkleinerung der hydrodynamischen Volumina der *cis*-Konformere. *Tabelle 10* fasst die hydrodynamischen Volumina der vermessenen Spezies zusammen.

Die hydrodynamischen Volumina wurden nach Gleichung 1 umgerechnet:

$$V_h = 0.4 (KM^{a+1}) \quad \text{Gl. 1}$$

Als Referenz für die Messungen wurde anionisch polymerisiertes aktisches Polystyrol und als Eluent THF verwendet. Die *K* und *a*, die Mark-Houwink-Konstanten für Polystyrol in THF, betragen bei 25°C: *K* = 0.01363 und *a* = 0.714.^[80-82] Die Molekularmassen der co-eluierenden Polystyrole sind der *Tabelle 10* zu entnehmen.

Tabelle 10: Übersicht über die hydrodynamischen Volumina der *trans*- und der *cis*-Isomere von **2-11**, **2-14** und **2-17**

| Dendrimer | <i>trans</i> - Isomer | | <i>cis</i> - Isomer | |
|-------------------------|-----------------------|---|----------------------|---|
| | M Polystyrol [g/mol] | Hydrodynamisches Volumen [nm ³] | M Polystyrol [g/mol] | Hydrodynamisches Volumen [nm ³] |
| Azo(p)-G2 (2-11) | 2024 | 4.2 | 1534 | 2.6 |
| Azo(p)-G3 (2-14) | 5672 | 24.3 | 4307 | 15.3 |
| Azo(p)-G4 (2-17) | 12022 | 89.1 | 10229 | 67.5 |

Azo(p)-G2 (**2-11**) hat im *trans*-Zustand ein hydrodynamisches Volumen von 4.2 nm³, das *cis*-Isomer dagegen 2.6 nm³. Damit erfährt das Molekül durch die Änderung der Konformation am Azobenzol eine Verringerung des hydrodynamischen Volumens um 38 % ± 4%. Für die G3 (**2-14**) beläuft sich die Reduzierung auf 37 % ± 4% und für die G4 (**2-17**) auf 24 % ± 2%. Die gefundene Reduzierung des hydrodynamischen Volumens, besonders der zweiten und der dritten Generation, ist im Vergleich mit der Literatur einmalig. In der Literatur sind verschiedene Beispiele von Azobenzol-funktionalisierten Dendrimern zu finden, deren Größe photoinduziert geändert wurde. Die geringste Größenänderung erfährt ein Dendrimer, wenn die Oberfläche mit Azobenzol substituiert ist. Der Beitrag an der Kontraktion eines Dendrimers, den ein Azobenzolchromophor mit dem Übergang von der *trans*- zur *cis*-Konformation leistet, beträgt 0.35 nm.^[19, 20] Deutlich ausgeprägter fällt die Änderung des Volumens aus, wenn mehrere Azobenzole in die Äste eines Dendrimers eingebaut sind.^[11, 12, 16, 17] MCGRATH untersuchte dabei den Einfluss, den die Position des Chromophors auf die Größenreduzierung hat. Die Reduktion des hydrodynamischen Volumens fällt dabei umso größer aus, je näher sich die Azobenzole am Kern des Dendrimers befinden und je größer die Dendronhülle ist.^[11, 17] Die hierbei beobachtete Volumenverringerung beläuft sich auf einen Maximalwert von 29 % für ein Dendrimer der zweiten Generation mit Fréchet-Dendronen und einem trigonalen Kern und drei bzw. sechs Azobenzolen. Für ein Dendrimer mit einem zentralen Azobenzol existieren keine Vergleichsdaten, sodass die hier vorgestellte Studie die erste für ein Dendrimer mit Azobenzol-Kern darstellt. Die mit der lichtinduzierten Konformationsänderung einhergehenden Reduzierungen der hydrodynamischen Volumina

der G2 (**2-11**) und der G3 (**2-14**) mit 38 % bzw. 37 % sind die größten bisher beobachteten Reduktionen, die für ein photochromes Dendrimer beobachtet wurden. Sie sind in ihrem Ausmaß größer als MCGRATH sie in einem flexiblen Dendrimer mit drei bzw. sechs Azobenzolen beobachtet hat.^[11, 17]

Der gravierende Unterschied des Erscheinungsbildes eines Polyphenylen-Dendrimers in *trans*- und in *cis*-Konformation ist bereits bei der ersten Generation (**2-8**) zu sehen (*Abbildung 67*).

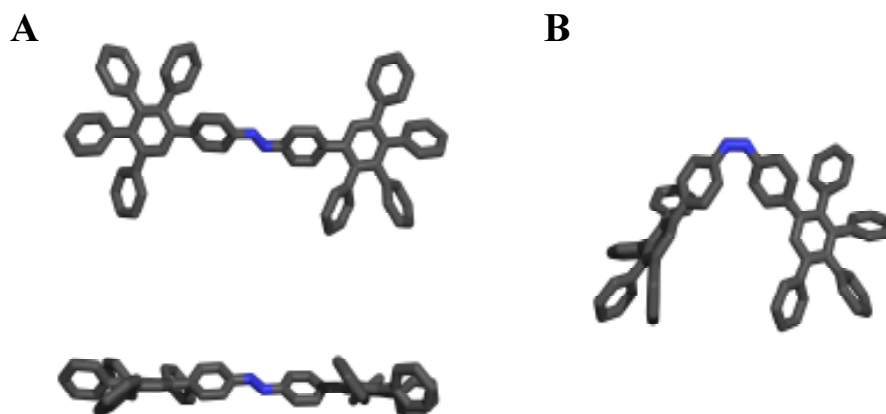


Abbildung 67 Gegenüberstellung des Erscheinungsbildes von **2-8** in der *trans*- (**A**) und in der *cis*-Konformation (**B**)

Aufgrund der Rigidität des Polyphenylen-Dendrimers kann davon ausgegangen werden, dass die Position des Azobenzol-Chromophors in der Simulation richtig dargestellt ist. In einem flexibleren Dendrimer, beispielsweise mit Fréchet- oder PAMAM-Dendronen, das keine so definierte räumliche Anordnung besitzt wie ein Polyphenylen-Dendrimer, ist diese Positionstreue nicht gewährleistet.^[83, 84] Somit kann nicht davon ausgegangen werden, dass bei flexiblen Dendrimeren, wie sie auch MCGRATH verwendet hat, die Konformationsänderung des Azobenzols in ihrem gesamten Ausmaß auf die Dendrone übertragen wurde. Dies unterstreicht die Notwendigkeit eines starren Dendrimergerüsts, welches keine eigenständige Strukturänderung ausführt, um die Konformationsänderung eines Azobenzols auf die gesamte Dendrimerstruktur zu übertragen. Durch die hier vorgestellten GPC-Messungen wird diese These unterstrichen. Das gesamte Polyphenylen-Dendrongerüst folgt der Konformationsänderung des Azobenzols, was sich in der Verminderung des hydrodynamischen Volumens ausdrückt.

In der Literatur stellte VÖGTLE einen dendritischen Käfig (dendritic Box) vor, der die *trans-cis*-Isomerisation vieler Azobenzole auf der Oberfläche eines Dendrimers verwendet, um ein Gastmolekül im Inneren des Dendrimers zurückzuhalten.^[20] Jedoch gibt es bisher keine Ansätze, sich die durch eine *trans-cis*-Isomerisation induzierte Größenänderung eines Dendrimers zu Nutze machen. Denkbar wäre, die Dendrimere beispielsweise für einen kontrollierten Durchtritt durch eine Membran zu verwenden. Das *trans*-Isomer würde zurückgehalten werden, während das *cis*-Isomer mit dem kleineren hydrodynamischen Radius die Membran passieren könnte. Dies könnte für einen aktiven Transport durch Membranen verwendet werden.

meta-Serie

Abbildung 68 zeigt die Simulationen der Dendrimere **2-42**, **2-47**, **2-48**, **2-51** und **2-52**. Die Aufsicht parallel zum Azobenzol-Chromophor verdeutlicht die zunehmende globuläre Form der Dendrimere, die sehr ähnlich der Form der Dendrimere mit Biphenylkern (**1-22**) ist.^[85] Aus den Dimensionsangaben in *Tabelle 11* ist abzulesen, dass die Dendrimere in ihrer Ausdehnung annähernd quaderförmig sind. Der Größenzuwachs ist in alle Raumrichtungen gleichmäßig und der Chromophor in allen *trans*-Verbindungen fast planar.

Tabelle 11 Übersicht über die Dimensionen der Verbindungen der *meta*-Serie

| Verbindung | Länge [nm] | Breite [nm] | Höhe [nm] | Diagonale [nm] | Torsionswinkel [°] |
|---------------------|------------|-------------|-----------|----------------|--------------------|
| <i>trans</i> -G1 | 1.9 | 1.2 | 1.9 | 2.9 | 178 |
| <i>trans</i> -G2 | 2.9 | 2.1 | 3.3 | 4.9 | 179 |
| <i>trans</i> -G2A4B | 2.9 | 2.5 | 3.4 | 5.1 | 173 |
| <i>trans</i> -G3 | 3.9 | 3.4 | 4.5 | 6.9 | 179 |
| <i>trans</i> -G4 | 5.1 | 5.3 | 5.6 | 9.2 | 180 |
| <i>cis</i> -G1 | 2.6 | 1.4 | 1.3 | 3.2 | ----* |
| <i>cis</i> -G2 | 4.2 | 3.3 | 1.8 | 5.6 | ----* |
| <i>cis</i> -G3 | 5.7 | 4.3 | 2.1 | 5.9 | ----* |

* nicht verlässlich aus den Simulationen zu entnehmen.

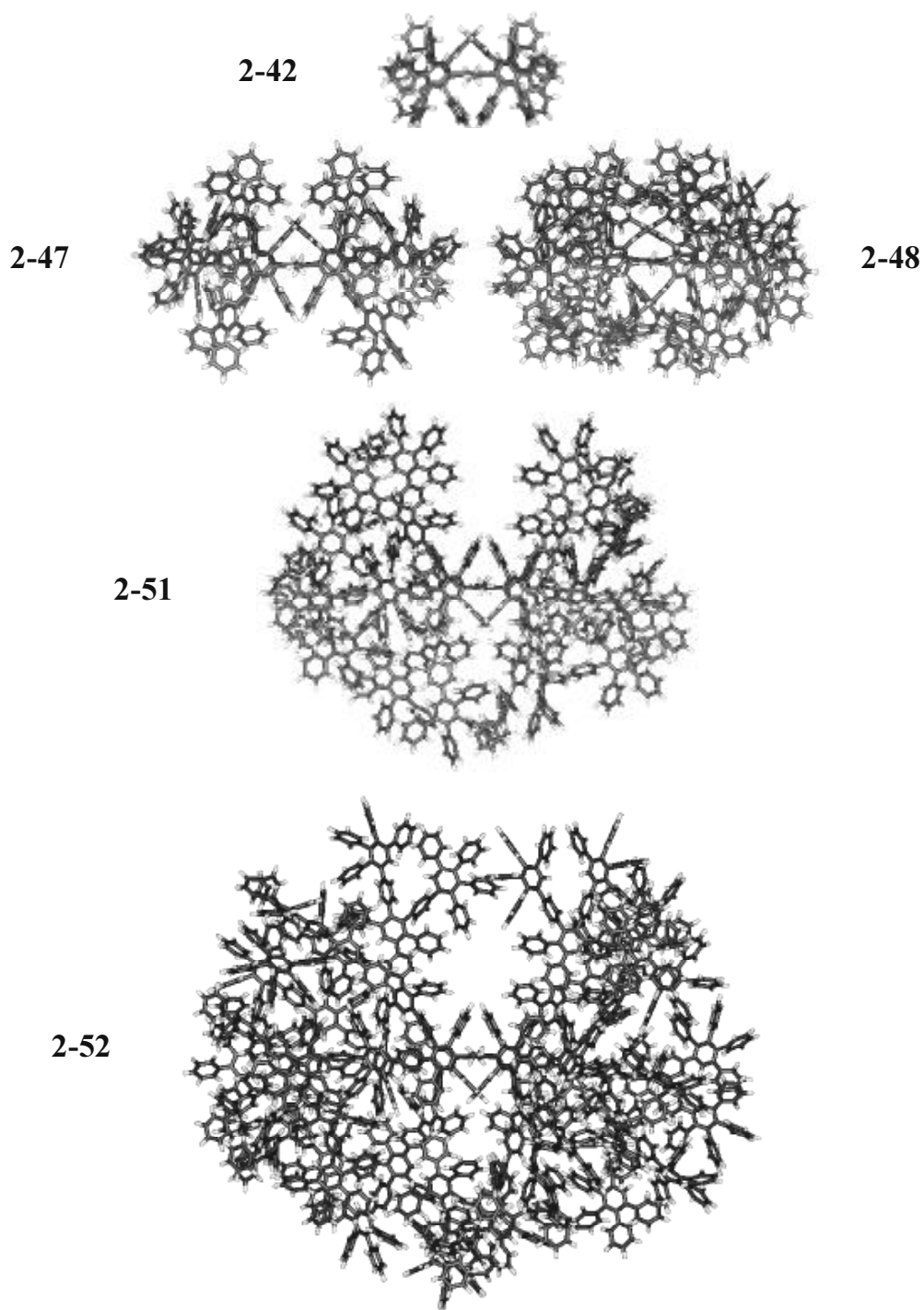


Abbildung 68 Molekülsimulationen der *trans*-Konformationen der *meta*-Serie, Aufsicht parallel zum Azobenzol-Chromophor

Die Simulationen der Dendrimere der *meta*-Serie in der *cis*-Konformation gestaltet sich aufgrund der Dichte der Phenylringe schwieriger als in der *para*-Serie. Deshalb ist in *Abbildung 69* nur der Vergleich der *trans*- und *cis*-Konformation von **2-42** und **2-47** dargestellt. Die gegenseitige Behinderung der Dendrone, die in der *para*-Serie nur für **2-31** gefunden wurde, existiert in der *meta*-Serie auch schon bei niederen Generationen, und der Chromophor muss dieser Behinderung in der Isomerisation ausweichen.

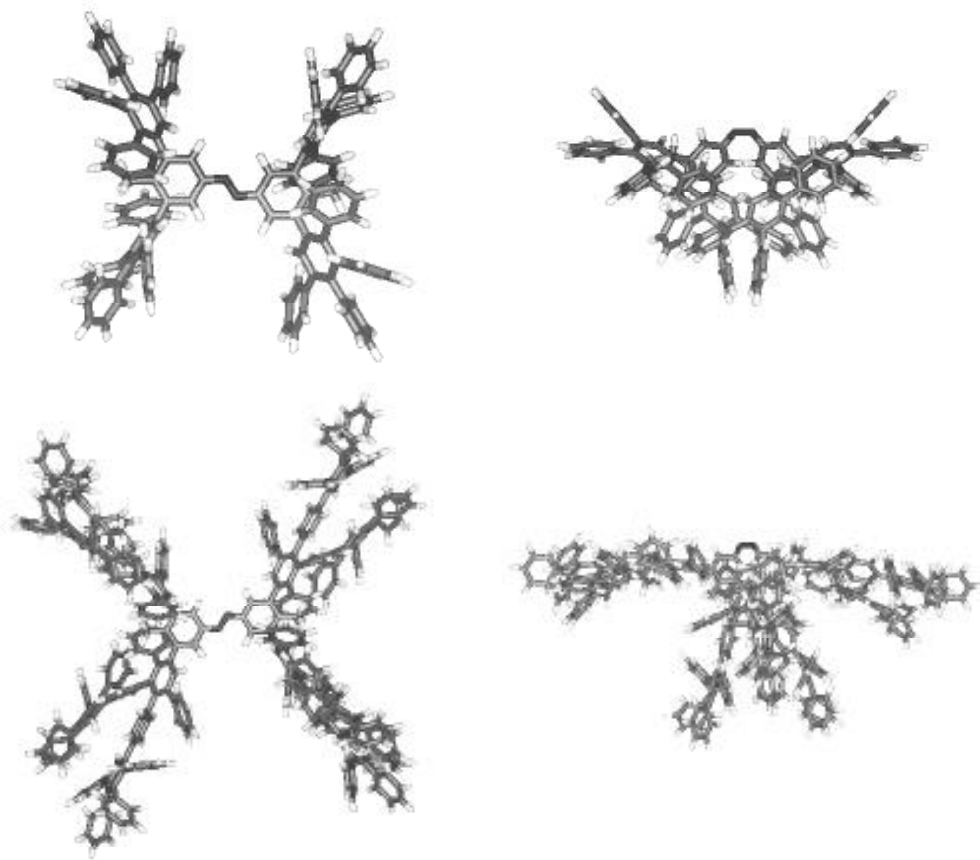


Abbildung 69 Molekülsimulationen der *trans*- und *cis*-Konformationen von **2-42** und **2-47**, Aufsicht auf den Azobenzol-Chromophor

Die hier gefundenen Strukturen fließen in die Diskussion der photochemischen Eigenschaften in *Kapitel 2.2.7.5.* ein.

2.2.7. Photoresponsive Eigenschaften der Azobenzol-Dendrimere

Auf den vorhergehenden Seiten wurde die Struktur der mit Azobenzol funktionalisierten Monodendrone und Dendrimere ausführlich vorgestellt und die mit der *trans-cis*-Isomerisation einhergehende dramatische Strukturänderung gezeigt. In diesem Teilkapitel sollen die *trans-cis* und *cis-trans*-Isomerisationseigenschaften der Polyphenylen-Dendrimere mit Azobenzol-Kern ausführlich diskutiert werden. Die photochemischen Eigenschaften der Monodendrone **2-64** und **2-67** wurden in Zusammenhang mit der Arbeitsgruppe von Prof. Y. Shirota in Osaka, Japan, untersucht. Die Untersuchung der photochemischen Eigenschaften der Polyphenylen-Dendrimere mit Azobenzol-Kern erfolgte in Kooperation mit Dr. D. Liu und Dr. S. De Feyter aus der Arbeitsgruppe von Prof. F.C. De Schryver in Leuven, Belgien. Zuerst werden die Messungen zu den jeweiligen Dendrimer-Serien vorgestellt, bevor eine vergleichende Diskussion der erhaltenen Daten unter Einbeziehung der neuerlich gefundenen Strukturen stattfindet.

2.2.7.1. Optische Eigenschaften der Kernmoleküle

Bevor auf die photoresponsiven Eigenschaften der Azobenzol-gekernten Polyphenylen-Dendrimere eingegangen wird, sollen vorher kurz die UV-Vis-Spektren der halogensubstituierten Kernverbindungen diskutiert werden, da sich die Bandenlage von der des in der Einleitung beschriebenen Azobenzols unterscheidet (*Abbildung 70*).

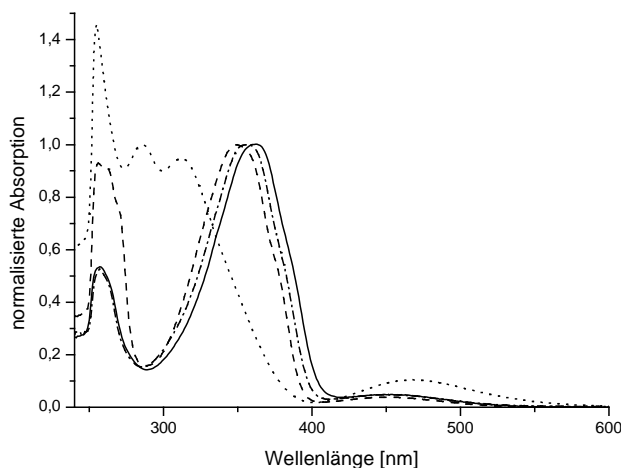


Abbildung 70 Normalisierte Absorptionsspektren der halogensubstituierten Kerne **2-4** (—), **2-39** (---), **2-54** (····) und **2-60** (-·-·-) in Chloroform

Im Vergleich zum unsubstituierten Azobenzol zeigen die in *para*- und *meta*-Position substituierten Kerne (**2-4**, **2-39** und **2-60**) ein ins Rote verschobene Absorptionsspektrum, das dennoch für Azobenzol-Chromophore typisch ist.^[2, 86, 87] Bei $\lambda = 257$ nm ist der $\pi\pi^*$ -Übergang der aromatischen Phenylringe zu sehen. Der $\pi\pi^*$ -Übergang der Azogruppe ist in den jeweiligen Verbindungen bei 364 nm (**2-4**), 349 nm (**2-39**) und 355 nm (**2-60**) erkennbar. Der $n\pi^*$ -Übergang erscheint für diese drei Kerne bei $\lambda = 455$ nm. Das Spektrum von **2-54** zeigt einen anderen Verlauf auf. Neben der charakteristischen Bande bei 257 nm sind drei weitere Banden erkennbar: zwei intensive bei $\lambda = 285$ nm und $\lambda = 311$ nm sowie eine schwache Bande bei 468 nm. Dies steht in Einklang mit den optischen Spektren anderer *ortho*-substituierter Azobenzol-Chromophore^[88, 89] und weist darauf hin, dass die Azogruppe, der farbgebende Teil dieser Verbindungen, im Kern **2-54** eine andere Konformation einnimmt als bei den in *para*- und *meta*-Position substituierten Kernen **2-4**, **2-39** und **2-60**.

Die Lage der Absorptionsbanden von **2-4**, **2-39** und **2-60** ist denen der Dendrimere gleich, wie die folgenden Abschnitte deutlich machen. Die Bande der Phenylabsorption wird mit zunehmender Größe des Dendrongerüsts ebenfalls deutlich größer und geht mit in die Absorptionsbande des Azobenzols über, was die Auswertung der Spektren besonders bei den höheren Generationen erschwert.

Für **2-4**, dem Kernmolekül der *para*-Serie, wurde die Konstante der thermisch induzierten *cis-trans*-Isomerisation mit $2.2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ und für **2-39**, dem Kernmolekül der *meta*-Serie, mit $4.2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ bestimmt (Messungen nicht abgebildet). Diese Werte liegen in einem Bereich, in dem sie auch für andere Azobenzol-Chromophore gefunden werden.^[3, 7, 9, 90-92]

2.2.7.2. Photoresponsive Eigenschaften der *para*-Serie

Allgemeines zu den Messungen

10^{-5} molare Lösungen der Dendrimere in Toluol wurden zur Maximierung der Absorption bei $\lambda = 365$ nm dunkel inkubiert ($\approx 100\%$ *trans*-Isomer). Zur Isomerisation wurde die entsprechende Lösung in einer 10 mm Quarzküvette mit einer 300 Watt Xenon-Bogenlampe durch Bandenfilter belichtet. Für die *trans-cis*-Isomerisation wurde ein Filter der Wellenlänge $\lambda = 364 (\pm 7)$ nm verwendet und für die *cis-trans*-Isomerisation ein Filter der Wellenlänge von $\lambda = 447 (\pm 14)$ nm. Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 40 gegen Toluol gemessen. Das Verhalten der jeweiligen Serien wird zuerst getrennt voneinander vorgestellt, bevor eine vergleichende Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse erfolgt.

Alle Spektren der vermessenen Dendrimere und Graphen für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante sind dem spektroskopischen Anhang zu entnehmen. Die charakteristischen Daten der *para*-Serie sind in *Tabelle 12* und die der *meta*-Serie in *Tabelle 13* zusammengefasst. Die Berechnung der photochemischen Daten wird in der Darstellung der Eigenschaften der *para*-Serie eingeführt.

trans-cis-Isomerisation

Die Bestrahlung der Dendrimer-Lösungen mit $\lambda = 364$ nm führt zur Photoisomerisation des *trans*-Isomers zum *cis*-Isomer. Das kann durch die Abnahme der Absorption bei 365 nm und den Anstieg der Absorption bei 450 nm verfolgt werden. Die Werte der Absorptionsmaxima korrelieren mit literaturbekannten Daten anderer dendronisierter Azobenzole.^[3-9] *Abbildung 71* zeigt den Verlauf des Isomerisationsprozesses exemplarisch für das kleinste Azo(p)-G1 (**2-8**) und das größte Dendrimer Azo(p)-G4 (**2-17**) der *para*-Serie.

Für beide Dendrimere ist eine rasche Abnahme der Absorption bei 365 nm zu verzeichnen. Unter den verwendeten experimentellen Bedingungen wurde der photostationäre Zustand I (PSS I – photostationärer Zustand nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 364$ nm) nach 10 Minuten erreicht. In den Absorptionsspektren sind die isosbestischen Punkte, die ein Indiz für die Reversibilität der Photoisomerisation sind, zu erkennen.

Der Gehalt an *cis*-Isomer im PSS I kann aus der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$(A_0 - A_{\text{PSS}(364)})/A_0 \quad \text{Gl. 2}$$

Mit A_0 = Absorption der unbestrahlten Lösung bei 365 nm
 $A_{\text{PSS}(364)}$ = Absorption der mit $\lambda = 364$ nm bestrahlten Lösung bei 365 nm

Die Berechnung stützt sich dabei auf die folgenden Annahmen: 1. Die dunkel inkubierte Dendrimer-Lösung mit der Absorption A_0 enthält nur *trans*-Isomer.^[7, 8, 93] 2. Im Vergleich zum *trans*-Isomer hat das *cis*-Isomer bei 365 nm eine vernachlässigbare Absorption. Dies wurde für andere azobenzolhaltige Substanzen schon gezeigt und kann deshalb auch für die Polyphenylen-Dendrimere angenommen werden.^[7, 8, 93, 94] 3. Polyphenylen-Dendrimere weisen keine Absorption bei 365 nm auf, sodass die Dendrimergröße keinen Einfluss auf die Absorption bei dieser Wellenlänge hat.^[95]

Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung erhält man aus der Steigung der Ausgleichsgeraden zwischen den Datenpunkten folgender Auftragung:

$$\ln(A_t - A_{\text{PSS}(364)}) \sim t \quad \text{Gl. 3}$$

Mit A_t = Absorption bei $\lambda = 365$ nm zum Zeitpunkt t
 $A_{\text{PSS}(364)}$ = Absorption der mit $\lambda = 364$ nm bestrahlten Lösung bei 365 nm im PSS I

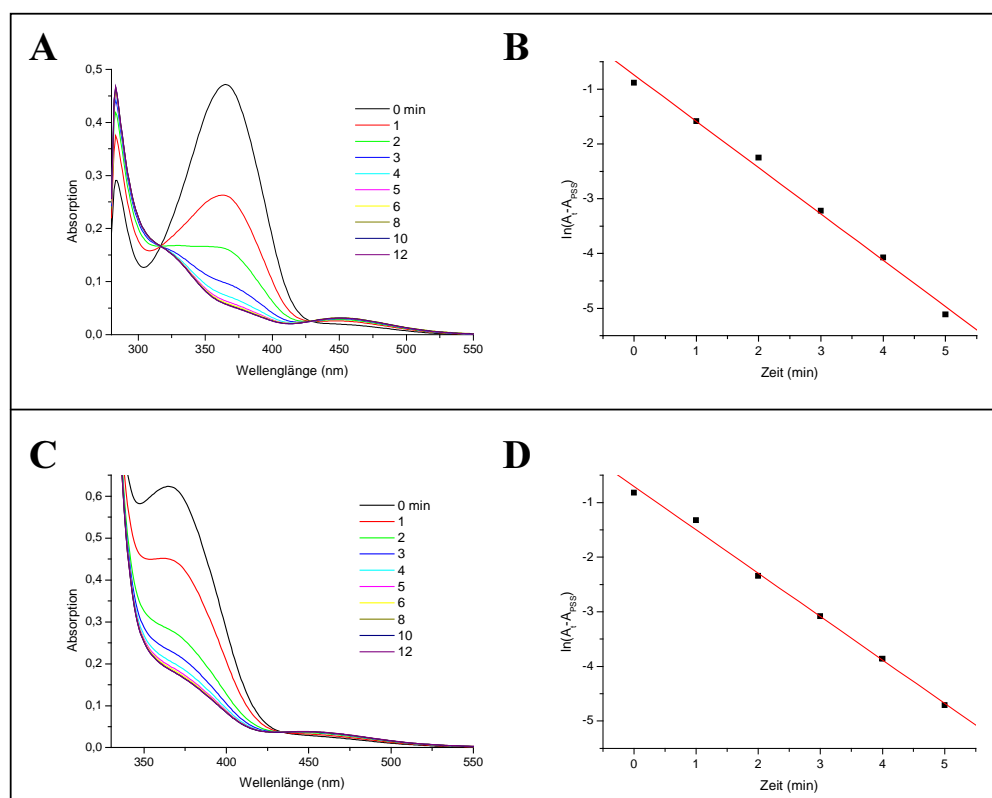


Abbildung 71 Absorptionsspektren der $\sim 10^{-5}$ molaren Dendrimer-Lösungen in Toluol. Belichtung mit 364 nm für 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 und 12 Minuten und die lineare Regression zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung; **A** und **B**: Azo(p)G1 (2-8), **C** und **D**: Azo(p)G4 (2-17)

cis-trans-Isomerisation

Die *cis-trans*-Isomerisation kann, wie in der Einleitung dieses Kapitels schon erwähnt, lichtinduziert mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 447$ nm oder thermisch vonstatten gehen. Beides wurde für die Dendrimere der *para*-Serie durchgeführt. *Abbildung 72* zeigt exemplarisch den Verlauf der lichtinduzierten und der thermischen *cis-trans*-Isomerisation für die dritte Generation Azo(p)-G3 (**2-16**).

Ausgehend von der dunkel inkubierten Dendrimerlösung, wird durch Bestrahlung mit $\lambda = 364$ nm der PSS I erreicht. Bei anschließender Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 447$ nm geht das Azobenzol-Chromophor die Rückisomerisation ein, wiederum bis zu einem photostationären Zustand (PSS II – photostationärer Zustand nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 447$ nm). *Abbildung 72 A* zeigt den Verlauf der Isomerisation. Die rote Kurve stellt den PSS I dar, während die gelbe, die olivfarbene und die blaue Kurve (90-180s Belichtungsdauer) die Annäherung der Absorption an den PSS II verdeutlichen, bei dem der Anteil des *trans*-Isomers gegenüber dem des *cis*-Isomers deutlich erhöht ist. Bei der sehr viel langsamer vonstatten gehenden thermischen Rückreaktion (*Abbildung 72 B*) erfolgt die vollständige Rückisomerisation unter Wiederherstellung des Ausgangszustandes vor der Bestrahlung. **2-16** hat nach 180 s Bestrahlung den PSS II erreicht und enthält nach knapp 400 Stunden thermischer Rückisomerisation nur noch *trans*-Isomere. Auch in diesen Spektren sind die isosbestischen Punkte als Indiz für die komplett reversible und reproduzierbare Photoisomerisation sichtbar.

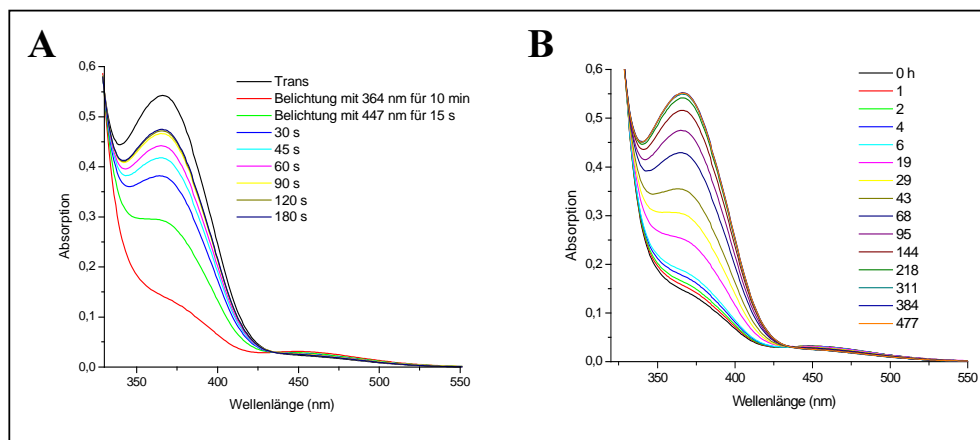


Abbildung 72 Absorptionsspektren der $\sim 10^{-5}$ molaren Lösung von Azo(p)G3 (**2-16**) in Toluol. Beide Proben wurden durch 10-minütige Bestrahlung mit 364 nm in den PSS I gebracht. **A:** *cis-trans*-Isomerisation mittels Bestrahlung mit 447 nm; **B:** thermische *cis-trans*-Isomerisation

Aus den beschriebenen Spektren lassen sich der *cis*-Isomergehalt und die Geschwindigkeitskonstante der photochemischen Reaktion gewinnen.

Der *cis*-Isomeranteil berechnet sich nach:

$$(A_0 - A_{\text{PSS}(447)})/A_0 \quad \text{Gl. 4}$$

Mit A_0 = Absorption der unbestrahlten Lösung bei 365 nm
 $A_{\text{PSS}(447)}$ = Absorption der mit $\lambda = 447$ nm bestrahlten Lösung bei 365 nm im PSS II

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Rückisomerisation erhält man aus der Steigung der Ausgleichsgeraden zwischen den Datenpunkten folgender Auftragung (ohne Abbildung):

Lichtinduziert:

$$\ln(A_{\text{PSS}(447)} - A_t) \sim t \quad \text{Gl. 5}$$

Mit A_t = Absorption bei $\lambda = 365$ nm zum Zeitpunkt t
 $A_{\text{PSS}(447)}$ = Absorption bei $\lambda = 365$ nm im PSS II

Thermisch:

$$\ln(A_0 - A_t) \sim t \quad \text{Gl. 6}$$

Mit A_0 = Absorption der unbestrahlten Lösung bei 365 nm
 A_t = Absorption bei $\lambda = 365$ nm zum Zeitpunkt t

In *Tabelle 12* sind die *cis*-Isomergehalte in den photostationären Zuständen PSS I und PSS II sowie die Geschwindigkeitskonstanten der *trans-cis*-Isomerisation und der *cis-trans*-Isomerisation (lichtinduziert und thermisch) zusammengefasst.

Tabelle 12 Zusammenfassung der photochemischen Daten der *para*-Serie
 C_{364} [%]: *cis*-Isomergehalt im photostationären Zustand bei Bestrahlung mit 364 nm; C_{447} [%]: *cis*-Isomergehalt im photostationären Zustand bei Bestrahlung mit 447 nm; $k_{364} / \text{min}^{-1}$: Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der *trans-cis*-Photoisomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm; $k_{447} / \text{min}^{-1}$: Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der *cis-trans*-Photoisomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm; $k_{\text{therm}} / \text{min}^{-1}$: Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der thermischen *cis-trans*-Isomerisation.

| Dendrimer | C_{364} [%] | C_{447} [%] | $k_{364} \text{ min}^{-1}$ | $k_{447} \text{ min}^{-1}$ | $k_{\text{therm}} \text{ min}^{-1}$ |
|--|---------------|---------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Azo(p)-G1 (2-8) | 88% | 14% | 0.85 | 1.8 | 2.6×10^{-4} |
| Azo(p)-G1-hex (2-33) | 89% | 11% | 0.51 | 1.4 | 1.8×10^{-4} |
| Azo(p)-G2-AB (2-30) | 81% | 13% | 0.88 | 1.9 | 2.6×10^{-4} |
| Azo(p)-G2 (2-11) | 79% | 13% | 0.84 | 1.8 | 2.7×10^{-4} |
| Azo(p)-G2-A₄B (2-31) | 53% | 12% | 0.70 | 2.0 | 7.7×10^{-4} |
| Azo(p)-G3 (2-16) | 77% | 12% | 0.84 | 2.1 | 2.9×10^{-4} |
| Azo(p)-G4 (2-17) | 75% | 11% | 0.79 | 2.5 | 3.3×10^{-4} |

Aus der *Tabelle 12* erkennt man, dass die photoresponsiven Eigenschaften der Polyphenylen-Dendrimere mit Azobenzol-Kern strukturabhängig sind. Der Anteil des *cis*-Isomers im PSS I nimmt von der ersten Dendrimergeneration zur vierten Dendrimergeneration hin ab. Azo(p)-G1 (**2-8**) und Azo(p)-G1-hex (**2-33**) enthalten 88 % bzw. 89 % *cis*-Isomere, während Azo(p)-G4 (**2-17**) nur noch 75 % *cis*-Anteil hat. Dabei ist der Unterschied im *cis*-Isomergehalt von der ersten zur zweiten Generation mit 9-10 % weitaus größer als bei den darauffolgenden Generationen, bei denen eine durchschnittliche Reduktion um 2 % *cis*-Anteil pro hinzukommender Generation auftritt. Die Konstante der thermischen Rückisomerisation zeigt eine Abhängigkeit von der Dendrimergeneration. Befinden sich die Konstanten für **2-8**, **2-33**, **2-30** und **2-11** noch in der Größenordnung, wie sie für den Kern gefunden wurde, so steigt die Geschwindigkeit der Relaxation in die *trans*-Konformation von **2-16** über **2-17** zu **2-31** an.

2.2.7.3. Photoresponsive Eigenschaften der *meta*-Serie

Die photoresponsiven Eigenschaften der *meta*-Serie wurden analog zu denen der *para*-Serie bestimmt, und die Berechnung der photochemischen Daten erfolgte mit den schon angeführten Formeln (*Gleichung 2* bis *Gleichung 6*). Alle Spektren der vermessenen Dendrimere und Graphen für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante in der *meta*-Serie sind dem spektroskopischen Anhang zu entnehmen. Die charakteristischen Daten der *meta*-Serie sind in *Tabelle 13* zusammengefasst. *Abbildung 73* zeigt als Beispiele für die *trans-cis*-Isomerisation und die thermische Rückisomerisation die Spektren der ersten und vierten Generation (**2-42** und **2-52**). Besonders bei letzterer wird deutlich, dass die Absorption des Polyphenylen-Dendrimergerüsts mit der des *trans*-Azobenzols überlappt und die Auswertung erschwert. Das Maximum von 365 nm ist nur noch als Schulter erkennbar.

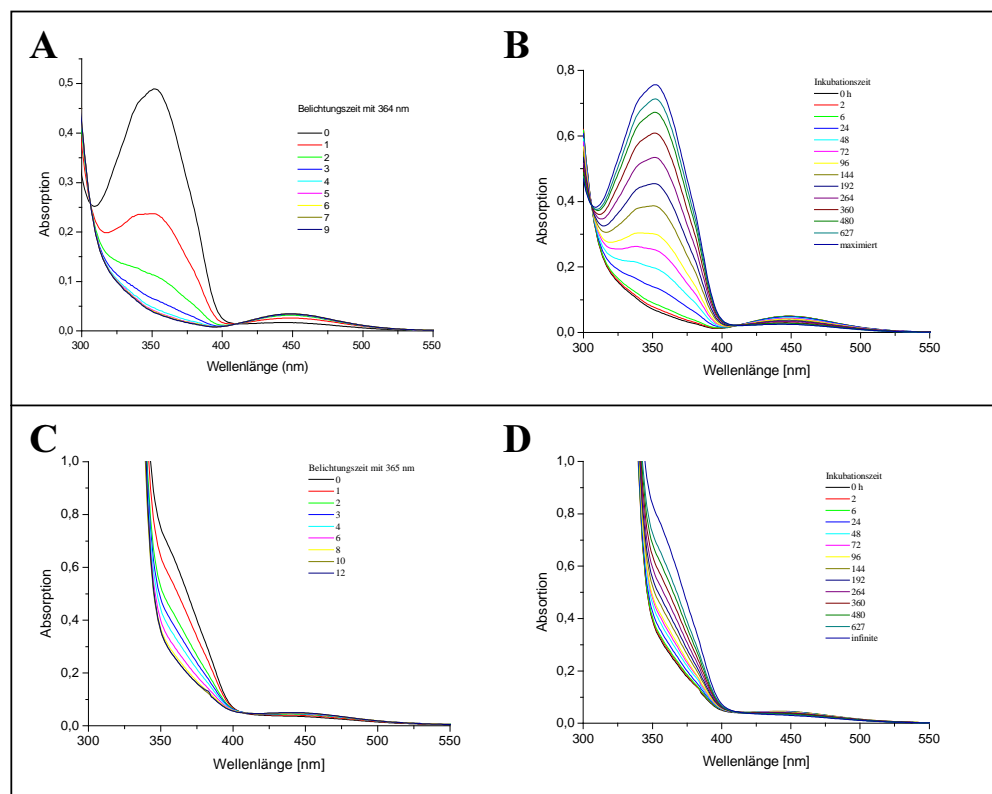


Abbildung 73 Absorptionsspektren der $\sim 10^{-5}$ molaren Dendrimer-Lösungen in Toluol. Belichtung mit 364 nm für unterschiedliche Zeiten und thermische Rückreaktion. **A** und **B**: Azo(m)G1 (**2-42**), **C** und **D**: Azo(m)G4 (**2-52**)

Tabelle 13 Zusammenfassung der photochemischen Daten der *meta*-Serie
 C_{364} [%]: *cis*-Isomergehalt im photostationären Zustand bei Bestrahlung mit 364 nm; C_{447} [%]: *cis*-Isomergehalt im photostationären Zustand bei Bestrahlung mit 447 nm; $k_{364} / \text{min}^{-1}$: Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der *trans-cis*-Photoisomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm; $k_{447} / \text{min}^{-1}$: Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der *cis-trans*-Photoisomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm; $k_{\text{therm}} / \text{min}^{-1}$: Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der thermischen *cis-trans*-Isomerisation.

| Dendrimer | C ₃₆₄ [%] | C ₄₄₇ [%] | k ₃₆₄ min ⁻¹ | k ₄₄₇ min ⁻¹ | k _{therm} min ⁻¹ |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Azo(m)-G1 (2-42) | 94 % | 9.6 % | 0.93 | 2.1 | 7.3 x 10 ⁻⁵ |
| Azo(m)-G2 (2-47) | 89 % | 2.2 % | 0.70 | 2.1 | 6.7 x 10 ⁻⁵ |
| Azo(m)-G2-A ₄ B (2-48) | 51 % | 1.8 % | 0.80 | 1.2 | 4.6 x 10 ⁻⁴ |
| Azo(m)-G3 (2-51) | 85 % | 2.1 % | 0.80 | 2.0 | 4.3 x 10 ⁻⁵ |
| Azo(m)-G4 (2-52) | 63 % | 4.8 % | 0.42 | 1.7 | 3.7 x 10 ⁻⁵ |

Auch bei den Dendrimern der *meta*-Serie kann der *trans-cis*-Isomerisationsvorgang durch die Abnahme der Absorption bei 365 nm und den Anstieg der Absorption bei 450 nm verfolgt werden. Die Belichtungszeit mit 364 nm gilt für alle Dendrimergenerationen bis zum Erreichen des PSS I. Sie liegt bei 9 bis 12 Minuten und ist ungefähr gleich den Zeiten, die für die Verbindungen der *para*-Serie benötigt werden. Der Anteil an *cis*- Isomer in der *meta*-Serie im PSS I liegt zwischen 94 % für die erste Generation (2-42) und 63 % für die vierte Generation (2-52). Die Probe des sterisch anspruchsvollsten Dendrimers 2-48 weist sogar nur einen Gehalt von 51 % auf. Alle Dendrimere mit *meta*-Substitution zeigen bei Belichtung der Proben mit 447 nm *cis*-Gehalte von unter 10 % bis minimal 2 %. Das spricht für einen großen sterischen Anspruch der Dendronisierung in dieser Serie, was zu dem geringen Anteil an *cis*-Isomeren im PSS II führt. Von den Geschwindigkeitskonstanten der *trans-cis*-Isomerisation ist in der *meta*-Serie kein Einfluss der Dendrone abzuleiten, da keine Tendenz innerhalb der Serie festzustellen ist. Anders gestaltet es sich bei der photoinduzierten und bei der thermischen *cis-trans*-Isomerisation. Die erste (2-42), zweite (2-47) und dritte Generation (2-51) haben in der lichtinduzierten Rückreaktion ähnliche Geschwindigkeitskonstanten. Bei 2-48 und 2-52 wurden dagegen kleinere Geschwindigkeitskonstanten festgestellt, die auf einen langsameren Isomerisationsprozess hinweisen. Die thermische Rückreaktion geht auch in dieser Serie wieder deutlich langsamer vonstatten als die lichtinduzierte. 2-48 hat eine Konstante, die mit 4.6 x 10⁻⁴ min⁻¹ ähnlich den Konstanten ist, wie sie für den Kern bestimmt wurden. Die Rückisomerisation aller anderen Dendrimere ist um den Faktor 10 langsamer. Innerhalb der Serie verlangsamt sich die Isomerisation von 7.3 x 10⁻⁵ min⁻¹ (Azo(m)-G1, 2-42) auf 3.7 x 10⁻⁵ min⁻¹ (Azo(m)-G4, 2-52).

2.2.7.4. Photoresponsive Eigenschaften der Monodendrone

10^{-4} molare Lösungen der Dendrimere in Toluol wurden zur Maximierung der Absorption bei $\lambda = 365$ nm dunkel inkubiert. Zur Isomerisation wurde die entsprechende Lösung in einer 1 mm Quarzküvette mit einer 500 Watt Hochdruck-Quecksilberlampe durch Bandenfilter belichtet. Für die *trans-cis*-Isomerisation wurden eine Filterkombination aus einem UV-35 und einem UV-D33S-Filter (Toshiba) verwendet. Die Spektren wurden mit einem Hitachi U-3200 gemessen. Zur Berechnung der photochemischen Daten wurden hier die *Gleichungen 2* und *6* aus *Kapitel 2.2.7.2.* herangezogen.

Die *trans-cis*-Isomerisation verlief unter den gewählten Bedingungen so schnell, dass der PSS I innerhalb einer Minute erreicht war. *Abbildung 74* zeigt die maximierte Absorption der Monodendrone sowie die Absorption im PSS I. Deutlich ist die Abnahme der Absorption des *trans*-Isomers bei 365 nm und der Anstieg der Absorption um 447 nm zu erkennen. Die hieraus berechneten *cis*-Gehalte im PSS I belaufen sich auf 89 % für das Monodendron der ersten Generation (**2-64**) und auf 86 % für das Monodendron der zweiten Generation.

Die Geschwindigkeitskonstante der thermisch induzierten *cis-trans*-Isomerisation wurde ebenfalls bestimmt. Sie ist für beide Verbindungen annähernd gleich groß mit $6.7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (**2-64**) bzw. $6.4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (**2-67**), gemessen bei 30°C und 365 nm (*Abb. 74*). *Tabelle 14* fasst die photochemischen Daten noch einmal zusammen.

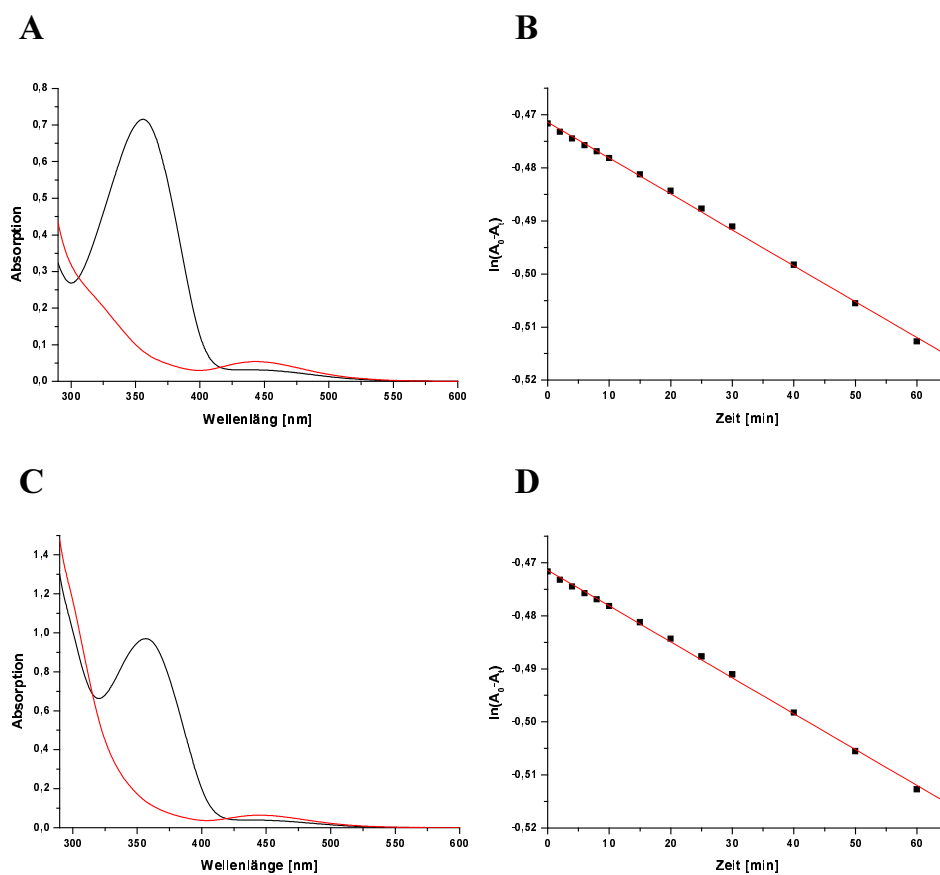


Abbildung 74 Absorptionsspektren der Monodendrone **2-64** und **2-67** in Toluol; **A** und **B**: **2-64**, $2.6 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$; **C** und **D**: **2-67**, $3.6 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$; in **A** und **C**: schwarz: maximierte Absorption, rot: PSS I; **B** und **D**: lineare Regression zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der thermisch induzierten Rückreaktion

Tabelle 14 Zusammenfassung der photochemischen Daten der Monodendrone C_{364} [%]: *cis*-Isomergehalt im photostationären Zustand bei Bestrahlung mit 364 nm; $k_{\text{therm}} / \text{min}^{-1}$: Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der thermischen *cis-trans*-Isomerisation.

| Dendron | C_{364} [%] | $k_{\text{therm}} \text{ min}^{-1}$ |
|---------------------------|---------------|-------------------------------------|
| Azo(p)Br-G1 (2-64) | 89 % | 6.7×10^{-4} |
| Azo(p)Br-G2 (2-67) | 86 % | 6.4×10^{-4} |

2.2.7.5. Zusammenfassung und Diskussion der photochemischen Eigenschaften der Azobenzol-gekernten Polyphenylen-Dendrimere

Die in den vorangegangenen drei Teilkapiteln vorgestellten Daten belegen, dass in den Polyphenylen-Monodendronen und Dendrimern mit Azobenzol andere Isomerisationseigenschaften vorliegen, als sie für flexible Dendrimere mit Azobenzol gefunden wurden. Zuerst werden die erhaltenen Ergebnisse kurz zusammengefasst und anschließend im Vergleich mit der Literatur gewertet.

In der *para*-Serie kommt es mit zunehmendem sterischen Anspruch zu einem geringeren Anteil an *cis*-Isomeren im PSS I, dieser sinkt von 89 % bei **2-33** bis auf 53 % bei **2-31**. Die *cis*-Anteile im PSS II liegen innerhalb der *para*-Serie zwischen 11 % und 14 %. Die *meta*-Serie weist ebenfalls mit zunehmendem sterischen Anspruch geringer werdende *cis*-Anteile im PSS I auf, die Werte liegen dabei im gleichen Rahmen wie bei der *para*-Serie. Entsprechend dem größeren sterischen Anspruch der Dendrone der *meta*-Serie sind die *cis*-Isomere im PSS II mit 2 % bis 10 % im Vergleich zur *para*-Serie deutlich reduziert. Die Monodendrone besitzen mit 89 % bzw. 86 % *cis*-Anteil im PSS I ähnliche Gehalte wie die analogen Verbindungen der *para*-Serie **2-8** und **2-11** auf. An diesen Daten ist zu sehen, dass nicht nur eine zunehmende Dendrongröße ($G1 \rightarrow G4$) zu einer Reduzierung des *cis*-Anteils führt, sondern dass auch ein zunehmender sterischer Anspruch der Dendrone ($AB < A_2B < A_4B$ - Baustein) den Anteil des *cis*-Isomers im PSS mindert. Im Gegensatz zur Abhängigkeit im PSS I kann aus den *cis*-Isomergehalten im PSS II mit *cis*-Anteilen zwischen 11 % und 14 % keine Abhängigkeit von der Dendrongröße abgeleitet werden. Ein Vergleich mit Literaturwerten kann nicht erfolgen, da für die bekannten Azobenzol-Dendrimere keine Angaben gemacht wurden.^[3, 4, 7-9]

Während bei den *cis*-Anteilen eine starke Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Dendrone gefunden wird, ist der Einfluss von Polyphenylen-Dendronen auf die Rate der *trans-cis*-Isomerisation sowie auf die lichtinduzierte Rückreaktion nur geringfügig. In der *para*-Serie nehmen die Geschwindigkeitskonstanten Werte von 0.51 min^{-1} bis 0.88 min^{-1} für k_{364} an. Es ist jedoch kein Trend zu verzeichnen. Für die photoinduzierte Rückreaktion ist ein geringfügiger Anstieg der Konstante von 1.4 min^{-1} auf 2.5 min^{-1} vorhanden. Dies lässt aber insgesamt die Schlussfolgerung zu, dass für die photoinduzierten Prozesse die dendritische Struktur kaum Einfluss ausübt. Die Geschwindigkeitskonstanten liegen für die *meta*-Serie im gleichen Rahmen wie für die *para*-Serie. Problematisch ist eine Diskussion der Isomerisationskonstante der lichtinduzierten Reaktionen, da diese Konstante von der Leistung

der verwendeten Lampe abhängig ist. Aufgrund dessen kann nur ein qualitativer Vergleich innerhalb der gleichen Dendrimer-Serie und kein Vergleich mit der Literatur erfolgen. Die *cis*-Anteile in den photostationären Zuständen und die thermisch induzierte Isomerisation sind davon unabhängig und können verglichen werden.

Anders sieht es dagegen bei der thermischen *cis-trans*-Isomerisation aus. Die thermische *cis-trans*-Isomerisation liegt in der *para*-Serie in einer Größenordnung von $1.8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ bis $7.7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Die Konstanten der kleineren Dendrimere sind damit ähnlich der des Kernmoleküls (**2-4**), während die größeren Dendrimere einen schnelleren Isomerisationsprozess aufweisen. Die Monodendrone haben Konstanten von 6.4 bzw. $6.7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ und befinden sich damit nicht in der Größenordnung des Kernmoleküls sondern in der des Dendrimers **2-31**, das das sterisch anspruchsvollste der *para*-Serie darstellt. Die *meta*-Serie weist nur beim sterisch anspruchsvollsten Dendrimer (**2-48**) eine Geschwindigkeitskonstante auf, die der des Kernmoleküls (**2-39**) sehr ähnlich ist und auch in der Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten der *para*-Serie liegt. Alle anderen Geschwindigkeitskonstanten liegen zwischen $3.7 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ und $7.3 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ und sind somit um den Faktor 10 geringer. Im Vergleich zu den Dendrimeren von MCGRATH, AIDA und GHOSH, die aufgrund der flexiblen Natur der Poly(arylether)- bzw. PAMAM-Dendrone nur einen vernachlässigbaren Einfluss der Dendronen auf die Isomerisationseigenschaften verzeichneten,^[4, 8, 9] ist bei der Ummantelung des Azobenzol-Chromophors mit Polyphenylen-Dendrone erstmals ein strukturabhängiges Verhalten von Dendrimeren mit Azobenzol-Kern festzustellen. Die thermischen Isomerisationskonstanten aller Polyphenylen-Monodendrone und -Dendrimere sind im Vergleich mit ihren flexiblen Analoga um Größenordnungen kleiner. Wegen ihres Substitutionsmusters müssen die Dendrimere der *para*-Serie mit denen von MCGRATH und GHOSH verglichen werden.^[7-9] Die Relaxation in den *trans*-Zustand ist bei den Polyphenylen-Dendrimeren um Faktoren von 23 bis 100 langsamer, als sie für die flexiblen Dendrimere beobachtet wurde. Für die *meta*-Serie ist ein Vergleich mit den Strukturen von AIDA naheliegend, hier ist eine Verlangsamung der thermischen Rückisomerisation der Polyphenylen-Dendrimere um einen Faktor 2 bis 20 festzustellen.^[3, 4] Im Vergleich zu den Strukturen von MCGRATH und GHOSH ist die *cis-trans*-Isomerisation sogar 40- bis 490 fach verlangsamt.^[7-9]

An dieser Stelle muss die Frage gestellt werden, wie diese Ergebnisse miteinander zu vereinbaren sind. Auf der einen Seite besteht die offensichtliche und logisch nachvollziehbare Abhängigkeit des Anteils an *cis*-Isomeren im PSS I und PSS II vom sterischen Anspruch der Dendrone unabhängig vom Substitutionsmuster am Kern. Auf der anderen Seite ist in der *para*-Serie ein mit zunehmendem sterischen Anspruch der Polyphenylen-Dendrone

beschleunigter, thermisch induzierter Übergang vom *cis*- in den *trans*-Zustand und in der *meta*-Serie die Verlangsamung desselben Prozesses mit größer werdenden Dendronen zu beobachten.

In der Einleitung wurde auf die zwei Möglichkeiten der Isomerisation des *trans*-Azobenzols zum einen über Inversion und zum anderen über Rotation hingewiesen. Neuere experimentelle^[96-98] und theoretische^[99-101] Untersuchungen besagen, dass unabhängig von der Anregungswellenlänge sowohl die lichtinduzierte *trans-cis*-Isomerisation als auch die thermisch induzierte *cis-trans*-Isomerisation nach dem Inversionsmechanismus verlaufen. Dieser Mechanismus beinhaltet eine Linearisierung einer N=N-C Bindung unter Hybridisierung eines Stickstoffs zum sp-Hybrid unter Beibehaltung der C-N=N-C Ebene.

Abbildung 75 zeigt die *trans*- und *cis*-Isomere von **2-8**, **2-31** und **2-51** sowie den die beiden Isomere verbindenden Übergangszustand nach IKEGAMI.^[101] Für **2-8** ist zu erkennen, dass die Dendrone viel Freiraum haben und sich nicht gegenseitig behindern. Beide Isomerisationswege können ungehindert ablaufen. Dies spiegelt sich auch in den Isomerisationskonstanten wider, wobei die der thermischen *cis-trans*-Isomerisation der Kernverbindung (**2-4**) gleichzusetzen ist. Folgt man in der *para*-Serie dem Anstieg der Isomerisationskonstanten, so ist nur eine geringfügige Beschleunigung der Reaktion mit der Dendrongröße zu verzeichnen, eine Tatsache, die konsistent ist mit dem Freiraum, der auch in der vierten Generation noch für die Dendrone besteht (*Abb. 64* und *Abb. 65*). Für **2-31** ist beschleunigte *cis-trans*-Isomerisation ebenfalls nachvollziehbar. Im Übergangszustand ist schon zu erahnen, was im *cis*-Isomer ganz offensichtlich wird. Die Dendrone scheinen sich gegenseitig zu berühren. Dadurch sollte es im *cis*-Isomer von **2-31** zu einer Abstoßung der Dendrone kommen, die die thermische *cis-trans*-Isomerisation beschleunigt.

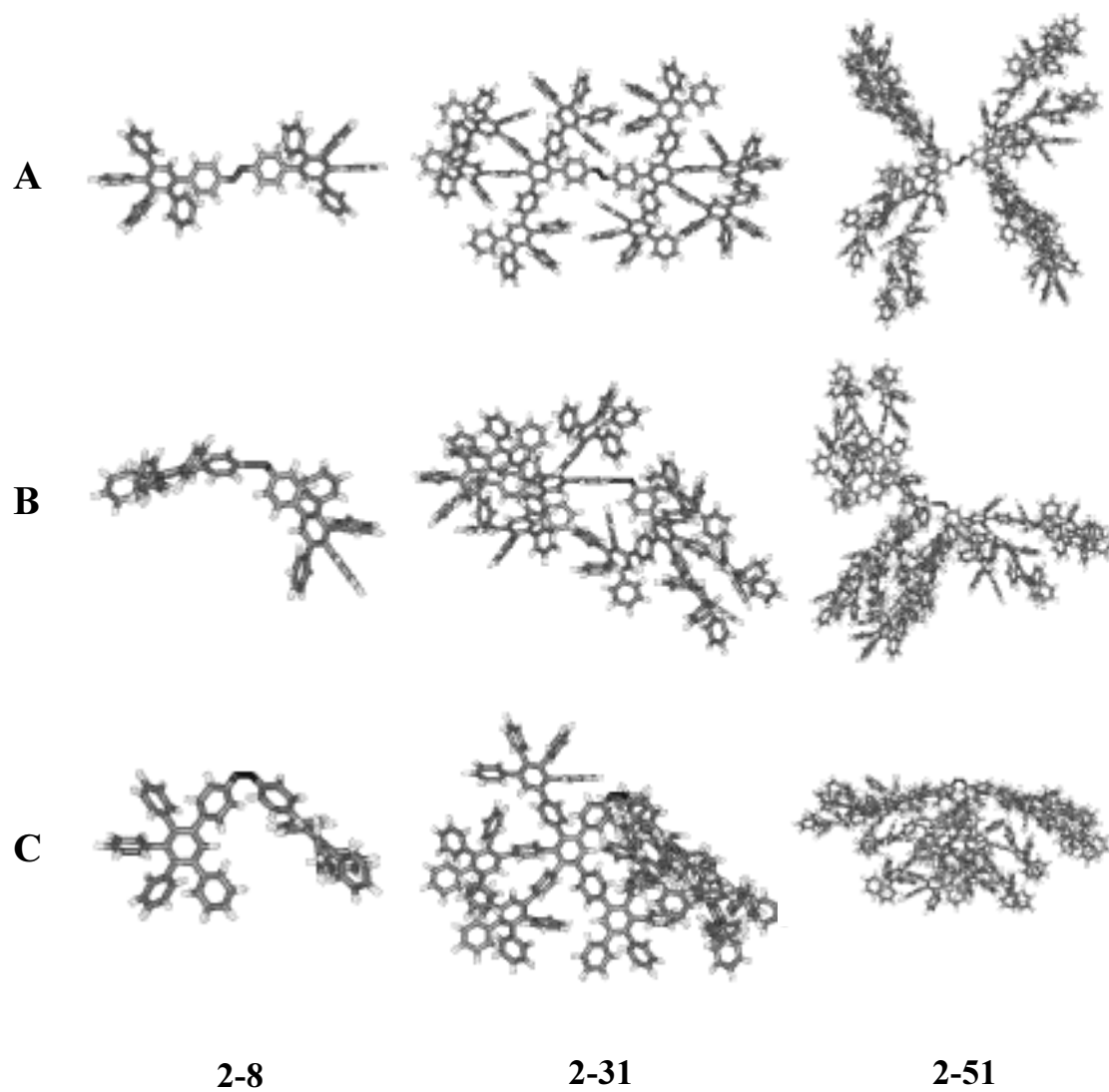


Abbildung 75 Darstellung der Molekülkonformationen von **2-8**, **2-31** und **2-51** als *trans*- (A) und *cis*-Isomer (C) sowie im Übergangszustand (B)

Folgt man der Argumentation, dass ein größerer sterischer Anspruch zu einer höheren Abstoßung zwischen den Dendronen führt, ist für die Dendrimere der *meta*-Serie im Vergleich zur *para*-Serie aufgrund des noch größeren sterischen Anspruchs mit einer weiteren Beschleunigung der thermischen *cis-trans*-Isomerisation zu rechnen. Die experimentellen Ergebnisse weisen jedoch einen entgegengesetzten Trend auf: Die Isomerisationskonstante sinkt. Die Molekülsimulation (Abb. 75) zeigt, dass **2-51** den Übergangszustand ohne gegenseitige Behinderung der Dendrone erreichen kann, und der Verlauf der Absorptionsspektren (siehe Anhang) bestätigt auch das Erreichen des PSS I. Das *cis*-Isomer, ebenso wie die übrigen *cis*-Isomere der *meta*-Serie (vergl. Abb. 69), hat keine offene Dendronstruktur, wie sie für die *para*-Serie gefunden wurde, sondern besitzt ineinander verschränkte Dendrone. Führt man hier gedanklich den *cis-trans*-Isomerisationsprozess aus, wird deutlich, dass die Inversion, die über eine Veränderung des N=N-C Winkels abläuft, behindert ist. In diesem Fall ist die Geschwindigkeit der *cis-trans*-Isomerisation nicht nur durch die Aktivierungsenergie bestimmt, vielmehr kommt auch eine zusätzliche mechanische Hinderung hinzu. Letztere muss der Grund für die Verlangsamung der thermisch induzierten *cis-trans*-Isomerisation sein. Weiterhin muss in Betracht gezogen werden, dass nicht nur die energetische Lage des Übergangszustandes geändert sein kann, vielmehr sollte auch der Grundzustand beeinflusst sein und einen Beitrag zu der Retention in der *cis*-Konformation leisten.

Natürlich stellt sich auch die Frage, wie das Azobenzol-Chromophor der *meta*-Serie überhaupt in eine derart verschränkte *cis*-Konformation gelangen kann. Es ist vorstellbar, dass durch die energetische Anregung das Dendrimere genügend Energie aufnimmt, um die Dendrone durch eine Bewegung der C-C-Bindung, die Dendron und Azobenzol-Chromophor verbindet, aneinander vorbeizuschieben. Eine weitere Isomerisationsart, die hier noch theoretisch vorgestellt werden soll, ist der sogenannte Hula-Twist. Der dabei ausgeführte konzertierte Prozess ist in *Abbildung 76* dargestellt.^[102]

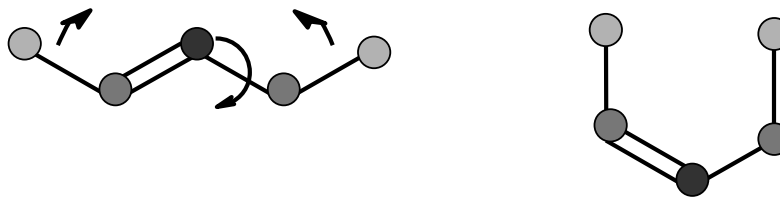


Abbildung 76 Schematische Darstellung des Hula-Twist Mechanismus^[102]

Dieser Isomerisationsmechanismus wurde bisher für synthetische Polyene und einige native Verbindungen wie Bacteriorhodopsin und Rhodopsin nachgewiesen.^[102] Erst kürzlich postulierte ARAI diesen Prozess auch für Dendrimere mit Stilben-Kern,^[103] mit Azobenzol-Verbindungen wurde er bisher noch nicht in Verbindung gebracht. Doch gerade diese Twistbewegung würde es den Dendronen in der *meta*-Serie erlauben - bildlich gesprochen – ineinanderzuschlüpfen. Eine Bestätigung über den ablaufenden Prozess könnten transiente Absorptionmessungen liefern.

Das oben diskutierte Phänomen der verlangsamten thermischen *cis-trans*-Isomerisation ist eine Folge der Formpersistenz des Polyphenylen-Dendrongerüsts. Flexible PAMAM- und Poly(arylether)-Dendrimere besitzen diese Eigenschaft nicht.^[83, 84, 104] Bei diesen Dendrimern können die Dendrone wegen ihrer inneren Bewegung ausweichen. Die Folge ist, dass das Isomerisationsverhalten des Azobenzols nicht in dem Maße von flexiblen Hüllen beeinflusst wird, wie starre Polyphenylen-Dendrone es vermögen.^[4, 8, 9]

2.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Polyphenylen-Dendrimere und Monodendrone mit Azobenzol im Fokus behandelt. Im ersten Teilabschnitt wurde die Synthese unterschiedlich substituierter Kernbausteine sowie die von diesen ausgehenden Synthesen von Azobenzol-gekernten Polyphenylen-Dendrimern vorgestellt. Für die Azobenzol-Kerne mit der Möglichkeit zur Dendronisierung in *para*- und *meta*-Position zur Azogruppe wurden Dendrimer-Serien von der ersten bis zur vierten Dendrimergeneration mit unterschiedlichen Dichten im Polyphenylengerüst realisiert. Eine analoge Funktionalisierung in *ortho*-Position gelang aufgrund der sterischen Hinderung am Kern nicht. Weiterhin wurden zur Untersuchung des Einflusses der Dendrone auf das Isomerisationsverhalten eines im Inneren eines starren Dendrimers isolierten Azobenzols auch Monodendrone mit einem Azobenzol im Fokus dargestellt. Im zweiten Teilabschnitt konnten von diversen Kernstrukturen, Monodendronen und Dendrimern eine Kristallstruktur vorgestellt werden. Besonders beachtenswert ist hierbei die einmalige Kristallstruktur eines Dendrimers der zweiten Generation. Diese Kristallstrukturen und Molekülsimulationen geben eine genaue Vorstellung von der Gestalt dieser neu synthetisierten Dendrimere und verdeutlichen die große konformative Änderung eines bis zu acht Nanometer im Durchmesser großen Moleküls, ausgelöst durch die *trans-cis-Isomerisation* der zentralen, einen Nanometer großen, Azobenzoleinheit. In GPC-Studien wurde die mit der Isomerisation einhergehende deutliche Reduzierung des hydrodynamischen Volumens demonstriert. 2-11 weist dabei mit einer Volumenreduktion um 38 % die größte

bisher gemessene Kontraktion eines Moleküls auf. Die Untersuchung der photochemischen Eigenschaften dieser Azobenzolverbindungen im letzten großen Unterkapitel verdeutlichte erstmalig eine Abhängigkeit der Azobenzolisomerisation von der das Chromophor umgebenden Struktur. Mit zunehmendem sterischen Anspruch der Dendrone nahm der Einfluss des Dendrimergerüsts auf das Isomerisationsverhalten zu. Das konnte daran abgelesen werden, dass der mit Licht induzierte Anteil an *cis*-Konformeren im PSS I und PSS II abnahm. Die thermischen Isomerisationskonstanten sind ebenfalls von der Struktur abhängig. Die *para*-Serie zeigt aufgrund von gegenseitiger Abstoßung der Dendrone eine Beschleunigung der *cis-trans*-Isomerisation auf. Dagegen führt die Verschränkung der Dendrone im *cis*-Isomer bei der *meta*-Serie zu einer Fixierung in der *cis*-Konformation und zu einer verlangsamten Rückisomerisation.

2.4. Bibliographie

- [1] S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1777.
- [2] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875.
- [3] D.-L. Jiang, T. Aida, *Nature* **1997**, *388*, 454.
- [4] T. Aida, D.-L. Jiang, E. Yahima, Y. Okamoto, *Thin solid films* **1998**, *331*, 254.
- [5] Y. Wakabayashi, M. Tokeshi, D.-L. Jiang, T. Aida, T. Kitamori, *J. Luminesc.* **1999**, *83-84*, 313.
- [6] Y. Wakabayashi, M. Tokeshi, A. Hibara, D.-L. Jiang, T. Aida, T. Kitamori, *Anal. Sci.* **2000**, *16*, 1323.
- [7] D. M. Junge, D. V. McGrath, *Chem. Commun.* **1997**, 857.
- [8] D. V. McGrath, D. M. Junge, *Macromolecular Symposium* **1999**, *137*, 57.
- [9] S. Ghosh, A. K. Banthia, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 501.
- [10] D. M. Junge, D. V. McGrath, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4912.
- [11] S. Li, D. V. McGrath, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6795.
- [12] T. Nagasaki, K. Atarashi, K. Makino, A. Noguchi, S. Tamagaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *345*, 227.
- [13] Y. Okuno, S. Yokoyama, S. Mashiko, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2163.
- [14] A. Bobrowsky, S. Ponomarenko, N. Boiko, V. Shibaev, E. Rebrov, A. Muzafarov, J. Stumpe, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1539.
- [15] R.-M. Sebastián, J.-C. Blais, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2172.

- [16] T. Nagasaki, A. Noguchi, T. Matsumoto, S. Tamagaki, K. Ogino, *Anales de Quimica International Edition* **1997**, *93*, 341.
- [17] L. Liao, D. M. Junge, D. V. Mc Grath, *Macromolecules* **2002**, *35*, 319.
- [18] H.-B. Meikelburger, K. Rissanen, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1161.
- [19] A. Archut, F. Vögtle, L. DeCola, G. C. Azzellini, V. Balzani, P. S. Ramanujam, R. H. Berg, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 699.
- [20] A. Archut, G. C. Azzellini, V. Balzani, L. DeCola, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12187.
- [21] A. P. H. J. Schenning, C. Elissen-Román, J.-W. Weener, M. W. P. L. Baars, S. J. van der Gaast, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8199.
- [22] K. Tsuda, T. Gensch, J. Hofkens, L. Latterini, J. W. Weener, E. W. Meijer, F. D. DeSchryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3445.
- [23] G. C. Azzellini, *An. acad. bras. cienc.* **2000**, *72*, 33.
- [24] J.-W. Weener, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 741.
- [25] A. Y. Bobrovsky, A. A. Pakhomov, X.-M. Zhu, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, J. Stumpe, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *106*, 540.
- [26] J. M. Kim, H. K. Shin, E. Park, C. K. Kim, Y.-S. Kwon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *377*, 197.
- [27] A. Dirksen, E. Zuidema, R. M. Williams, L. De Cola, C. Kauffmann, F. Vögtle, A. Roque, F. Pina, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2743.
- [28] F. Vögtle, M. Gorka, R. Hesse, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 45.
- [29] K.-S. Cheon, Y. S. Park, P. M. Kazmaier, E. Buncel, *Dyes Pigm.* **2002**, *53*, 3.
- [30] D. Patton, M.-K. Park, S. Wang, R. C. Advincula, *Langmuir* **2002**, *18*, 1688.
- [31] S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, *Monatshefte für Chemie* **2001**, *132*, 43.
- [32] N. A. Nouredin, J. W. Bellegrade, *Synthesis* **1999**, *6*, 939.
- [33] K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467.
- [34] U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Dendrimers III: Design, Dimension, Function, Vol. 212*, **2001**.
- [35] A. J. Berresheim, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [36] A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747.
- [37] U.-M. Wiesler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [38] R. Bauer, V. Enkelmann, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3858.
- [39] S. Loi, U. M. Wiesler, H. J. Butt, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3661.

- [40] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 8, 627.
- [41] S. Höger, K. Bonrad, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2243.
- [42] W. H. Nutting, R. A. Jewell, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 505.
- [43] D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, **1997**, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2201.
- [44] S. Trimpin, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [45] F. Morgenroth, Johannes-Gutengerg-Universität (Mainz), **1998**.
- [46] Y.-Z. Li, J. P. Kirby, M. W. George, M. Poliakoff, G. M. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8092.
- [47] F. Morgenroth, C. Kübel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1207.
- [48] M. Wind, U.-M. Wiesler, K. Saalwächter, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 752.
- [49] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *Langmuir* **2000**, 16, 9009.
- [50] in *Space group symmetry, International Tables for Crystallography, Vol. 4* (Ed.: T. Hahn), D. Riedel Publishing Co., Dordrecht, Boston, **1983**, p. 274.
- [51] C. J. Brown, *Acta Cryst.* **1966**, 21, 146.
- [52] J. J. De Lange, J. M. Robertson, I. Woodward, *Proc. Roy. Soc. A* **1939**, 171, 398.
- [53] M. Prasad, *Phil. Mag.* **1930**, 10, 306.
- [54] J. A. Brouwstra, A. Schouten, J. Kroon, *Acta Cryst. C* **1983**, 39, 1121.
- [55] A. G. Amit, H. Hope, *Acta Chem. Scand.* **1966**, 29, 835.
- [56] H. Hope, D. Victor, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1969**, 25, 1849.
- [57] J. A. K. Howard, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, A. Chesney, *Acta Crystallogr., Sect. C (Cryst. Struct. Commun.)* **1994**, 50, 1818.
- [58] E. J. Gabe, Y. Wang, *Acta Cryst. B* **1981**, 37, 978.
- [59] Y. Le Page, E. J. Gabe, L. R. C. Barclay, J. M. Dust, *Acta Cryst. B* **1981**, 37, 376.
- [60] Y. Le Page, E. J. Gabe, Y. Wang, L. R. C. Barclay, H. L. Holm, *Acta Cryst. B* **1980**, 36, 2846.
- [61] E. Maverick, K. Mirsky, C. B. Knobler, K. N. Trueblood, L. R. C. Barclay, *Acta Cryst. B* **1991**, 47, 272.
- [62] H. Zhang, P. C. M. Grim, T. Vosch, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *Langmuir* **2000**, 16, 9294.
- [63] T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 1900.
- [64] T. Weil, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.

- [65] P. Brocorens, E. Zojer, J. Cornil, Z. Shuai, G. Leising, K. Müllen, J. L. Brédas, *Synth. Met.* **1999**, *100*, 141.
- [66] S. B. Singh, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3142.
- [67] H. Hart, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *56*, 6905.
- [68] H. Hart, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 27.
- [69] S. I. Kozhushkov, T. Haumann, R. Boese, A. De Meijere, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 426.
- [70] A. W. Bosman, M. J. Bruining, H. Kooijman, A. L. Spek, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8547.
- [71] R. A. Pascal, W. D. McMillan, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5652.
- [72] R. A. Pascal, W. D. McMillan, D. Van Engen, R. G. Eason, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4660.
- [73] N. Smyth, D. Van Engen, R. A. Pascal, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1937.
- [74] L. Tong, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. E. Schutt, R. A. j. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7291.
- [75] L. Tong, H. Lau, D. M. Ho, R. A. j. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6000.
- [76] H.-J. Bautsch, J. Bohm, I. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH, Berlin, **1990**.
- [77] V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Eppsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2696.
- [78] S. Sankararaman, H. Hopf, I. Dix, P. G. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2711.
- [79] R. A. Pascal, N. Hayashi, D. M. Ho, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3549.
- [80] *Polymer Handbook*, 4th ed., Wiley VCH, New York, **1999**.
- [81] Meyerhoff, *Macromolecules* **1979**, *12*, 968.
- [82] Meyerhoff, *Macromolecules* **1980**, *13*, 657.
- [83] C. B. Gorman, J. Smith, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 60.
- [84] C. B. Gorman, J. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9342.
- [85] A. J. Berresheim, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [86] H. Rau, in *Photochemistry and Photophysics, Vol. 2* (Ed.: J. F. Rabek), CRC Press, Boca Raton, FL, **1989**, pp. 119.
- [87] H. Rau, in *Photochromism* (Eds.: H. Dürr, H. Bousa-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [88] C. L. Forber, E. C. Kelusky, N. J. Bunce, M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5884.
- [89] H. Bisle, H. Rau, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *31*, 264.

- [90] L. Liao, D. V. Mc Grath, *Polymer Preprints* **2000**, *41*, 870.
- [91] S. Shinkai, T. Nakaji, Y. Nishida, T. Ogawa, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5860.
- [92] S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 111.
- [93] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 481.
- [94] M. Shimomura, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 5175.
- [95] D. Grebel-Koehler, D. Liu, S. DeFeyter, V. Enkelmann, T. Weil, C. Engels, C. Samyn, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *Macromolecules* **2003**, *36*, 578.
- [96] J.-A. Andersson, R. Petterson, L. Tegnér, *J. Photochem.* **1982**, *20*, 17.
- [97] H. Rau, E. Lüddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1616.
- [98] T. Fujino, S. Y. Arzhantsev, T. Tahara, *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 8123.
- [99] P. Cattaneo, M. Persico, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4739.
- [100] Y. Ishikawa, T. Noro, T. Shoda, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7503.
- [101] T. Ikegami, N. Kurita, H. Sekino, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4555.
- [102] R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4536.
- [103] M. Uda, T. Mizutani, J. Hayakawa, A. Momotake, M. Ikegami, R. Nagahata, T. Arai, *Photochemistry and Photobiology* **2002**, *76*, 596.
- [104] S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 76.

3. BICHROMOPHORSYSTEME FÜR ENERGIETRANSFERSTUDIEN

Das Sammeln von Licht und die sich daran anschließende Umwandlung und Nutzung der in den Lichtquanten enthaltenen Energie ist die Grundlage allen Lebens auf der Erde.^[1-3] Die Forschung hat in den letzten Jahrzehnten danach gestrebt, ein stärkeres Verständnis für die in der photosynthetischen Energiegewinnung ablaufenden Prozesse zu gewinnen, um das große Potential, das in der Primärenergie Licht enthalten ist, für die Menschheit nutzbar zu machen. So wurden von unterschiedlichen Forschungsgruppen synthetische Energietransfersysteme und Lichtsammler vorgestellt, die alle das Ziel haben, die in der Photosynthese ablaufenden Prozesse besser zu verstehen.^[4-11]

3.1. Energietransfer zwischen zwei Chromophoren

Die strahlungslose Übertragung elektronischer Anregungsenergie von einem angeregten Donor auf einen sich im Grundzustand befindlichen Akzeptor wird allgemein als Energietransfer bezeichnet. Zwei Mechanismen werden dabei unterschieden, die in *Abbildung 77* schematisch dargestellt sind: der *Förster*-Energietransfer und der *Dexter*-Energietransfer. Ein Energietransfer nach dem *Dexter*-Mechanismus setzt eine Überlappung der Wellenfunktionen von Donor und Akzeptor voraus.^[12] Dies ist nur in unmittelbarer Umgebung der Moleküle gegeben, da der Abfall der Wellenfunktionen außerhalb eines Moleküls sehr schnell verläuft, sodass der Abstand maximal ein *van-der-Waals*-Abstand sein kann. Sind die Resonanzbedingungen für einen *Dexter*-Energietransfer erfüllt, werden Elektronen zwischen Donor und Akzeptor ausgetauscht. Die Geschwindigkeitskonstante für den Energietransfer ist dabei exponentiell abhängig vom Abstand r , der die Bedeutung dieses Transfermechanismus auf Distanzen unter 1 nm beschränkt. Im Folgenden soll der Energietransfer nach dem Förster-Mechanismus näher erläutert werden.

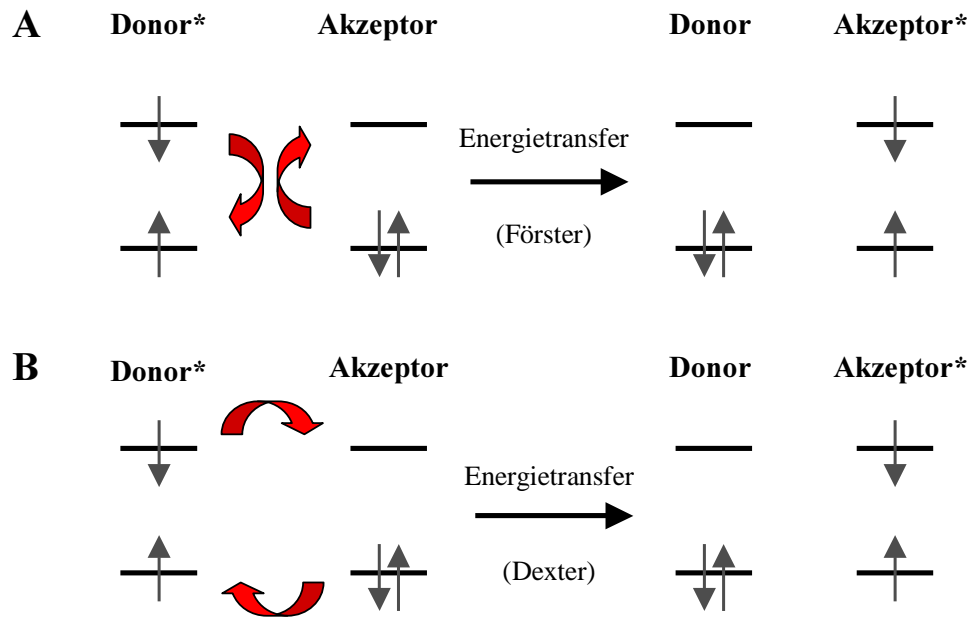


Abbildung 77 Schematische Darstellung der Mechanismen der Energietransferprozesse; **A:** Förster-Energietransfer, **B:** Dexter-Energietransfer

3.1.1. Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfer (FRET)

Der Fluoreszenzresonanz-Energietransfer (FRET) nach dem Förster-Mechanismus wurde 1948 erstmals von FÖRSTER formuliert.^[13, 14] Die Kopplung der Chromophore wird in diesem Fall durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ihrer Übergangsmomente bewirkt. Allgemein tritt FRET auf, wenn die Energie von einem fluoreszierenden Donormolekül durch den Raum strahlungslos auf ein Akzeptormolekül übertragen wird, das daraufhin fluoresziert (*Abbildung 78*).

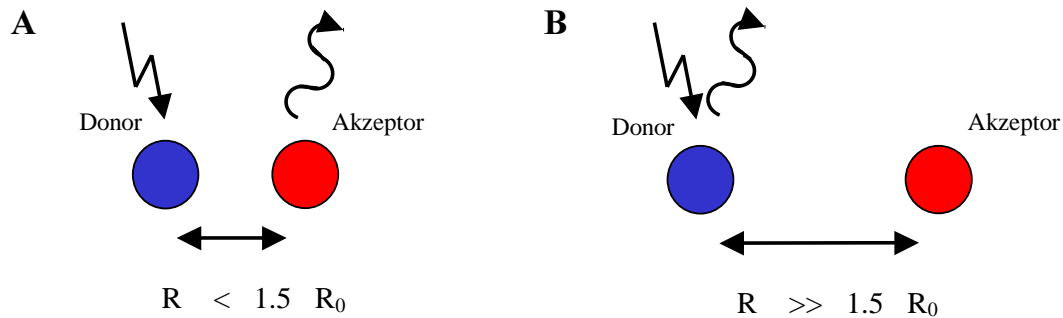


Abbildung 78 Schematische Darstellung der Bedingungen des Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfers (FRET); **A:** Der Donor wird angeregt und der Akzeptor fluoresziert – FRET; **B:** Der Donor wird angeregt und fluoresziert – kein FRET

FRET steht in direkter Konkurrenz mit der Eigenfluoreszenz des Donorchromophors und wird von mehreren Parametern beeinflusst.

Zunächst ist er, wie in der obigen *Abbildung 78* schon angedeutet, stark abhängig von der Distanz der Chromophore voneinander. Allgemein lässt sich ein FRET nur bei einer Entfernung der Chromophore bis maximal 10 nm beobachten. Befinden sich die Chromophore weniger als den 1.5-fachen Förster-Transferradius R_0 voneinander entfernt, werden 98 % der Energie übertragen. Beträgt die Entfernung dagegen mehr als $1.5 \times R_0$, fällt die Effizienz des Energietransfers auf $< 8\%$ ab. Der Förster-Transferradius R_0 ist dabei definiert als der Abstand, bei dem 50 % FRET-Aktivität auftritt (*Abbildung 79*).

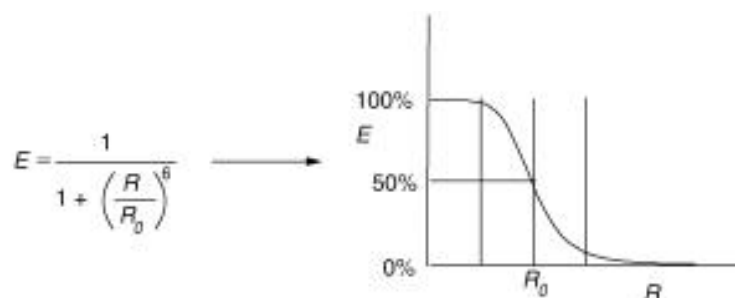


Abbildung 79 Darstellung der Distanzabhängigkeit der Effizienz in Abhängigkeit von R_0

R_0 kann experimentell aus der Geschwindigkeitskonstanten des Energietransfers bestimmt werden und bezieht die relative Orientierung der Chromophore zueinander und die Fluoreszenzquantenausbeute des Donors mit ein.

Die Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers lässt sich nach *Gleichung 7* beschreiben:

$$k_{ET} = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\phi_D J}{128\pi^5 n^4 N_A \tau_D r_{DA}^6} \quad \text{Gl. 7}$$

- Mit: k_{ET} : Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers
 κ^2 : relativer Orientierungsfaktor
 ϕ_D : Quantenausbeute des Donors in Abwesenheit des Akzeptors
 J : Überlappungsintegral
 n : Brechungsindex des Lösungsmittels
 N_A : Avogadro Konstante
 τ_D : Lebenszeit des Donors in Abwesenheit des Akzeptors
 R_{DA} : Abstand zwischen Donor und Akzeptor [cm] .

Die Konstanten in *Gleichung 6* fasste Förster zum schon vorgestellten *Förster*-Radius R_0 zusammen (*Gleichung 8*).

$$R_0 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\phi_D J}{128\pi^5 n^4 N_A} \quad \text{Gl. 8}$$

R_0 eingesetzt in *Gleichung 6* ergibt eine vereinfachte Form der Formel (*Gleichung 9*)

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad \text{Gl. 9}$$

R_0 ist spezifisch für jeden Chromophor und muss individuell bestimmt werden. In der Regel nimmt R_0 Werte zwischen 3 und 6 nm ein.

Nach der Distanz der Chromophore voneinander ist das Überlappungsintegral J die zweite Einflussgröße. Es stellt die Überlappung zwischen dem Emissionsspektrum des Donors und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors dar (*Abbildung 80*).

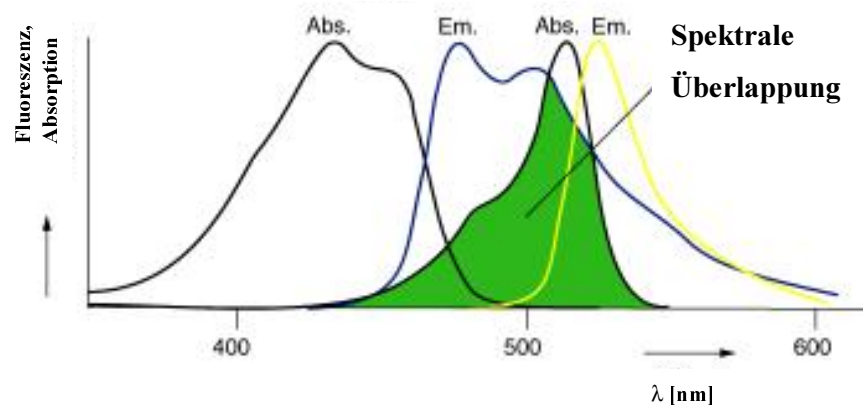


Abbildung 80 Darstellung der spektralen Überlappung des Fluoreszenzspektrums des Donors und des Absorptionsspektrums des Akzeptors

Je größer die spektrale Überlappung ist, umso effizienter ist der Energietransfer und über umso größere Distanzen kann er erfolgen. J lässt sich wie in *Gleichung 10* dargestellt beschreiben:

$$J = \int_0^{\infty} f_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu \quad \text{Gl. 10}$$

Mit $f_D(\nu)$: Fluoreszenzintensität des Donors

$\epsilon_A(\nu)$: molarer Extinktionskoeffizient des Akzeptors

Die dritte Einflussgröße ist die Orientierung der Chromophore. Da der *Förster*-Energietransfer auf den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Übergangsmomente von Donor und Akzeptor beruht, ist der Grad des Energietransfers von der Ausrichtung dieser Dipole zueinander abhängig. Diese wird mit dem relativen Orientierungsfaktor κ^2 ausgedrückt, der Werte zwischen 0 und 4 annehmen kann. 4 entspricht dabei einer optimalen linearen Anordnung der Chromophore. Im Allgemeinen wird ein κ^2 von $2/3$ als statistischer Mittelwert verwendet.

3.2 Energietransfersysteme mit Rylenchromophoren

In unserem Arbeitskreis wurden in den letzten Jahren unterschiedliche Systeme mit Rylenchromophoren für Energietransfer-Studien vorgestellt. *Abbildung 81* zeigt schematisch die verschiedenen Anordnungen der Chromophore. Dabei können Bichromophorsysteme mit einer linearen Anordnung der Chromophore (*Abb. 81, A und B*)^[15-17] und dendritische Systeme unterschieden werden (*Abb. 81, C - F*).^[10, 18-24] In beiden Ordnungen sind wiederum jene mit dem gleichen Chromophor (*Abb. 81, A und C*) und solche, die verschiedene Chromophore (*Abb. 81, B, D - F*) tragen, unterscheidbar.

In den molekularen Dimeren^[16] und den Multi-Chromophorsystemen^[10, 19-23] mit einer Chromophorspezies wurden interessante Beobachtungen gemacht (*Abb. 81, A und C*). Die Chromophore interagieren miteinander. Es treten Energiesprünge zwischen den Chromophoren auf, an denen in den Multichromophorsystemen bis zu 4 Chromophore beteiligt sein können.^[10, 20, 21] Die Fluoreszenzabklingzeit beträgt für Einzelchromophore 4.2 ns. Weiterhin sind in diesen Verbindungen kollektive an/aus-Sprünge beobachtbar. Diese wurden mit einem strahlungslosen Übergang von einem angeregten Singulettzustand in einen Triplettzustand erklärt.^[23] Die Dauer der Dunkelperiode ist dabei durch die Lebensdauer des Triplettzustandes bestimmt. In den Multichromophorsystemen besteht zusätzlich ein zweiter Übergang, der solchen Isomeren zugeordnet werden kann, die dimer- bzw. eximerähnliche Strukturen ausbilden. In diesen Fällen tritt eine Verlängerung der Fluoreszenzabklingzeit auf ungefähr 8.2 ns auf.^[10, 20, 21] Zudem ist hier noch eine erhöhte Häufigkeit der Dunkelzustände zu beobachten, die auf eine geringere Bandlücke zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand zurückgeführt wird. Dieser Übergang mit verlängerter Abklingkomponente wird nur beobachtet, wenn die räumliche Nähe der Chromophore eine Eximerbildung zulässt.^[10, 22, 23]

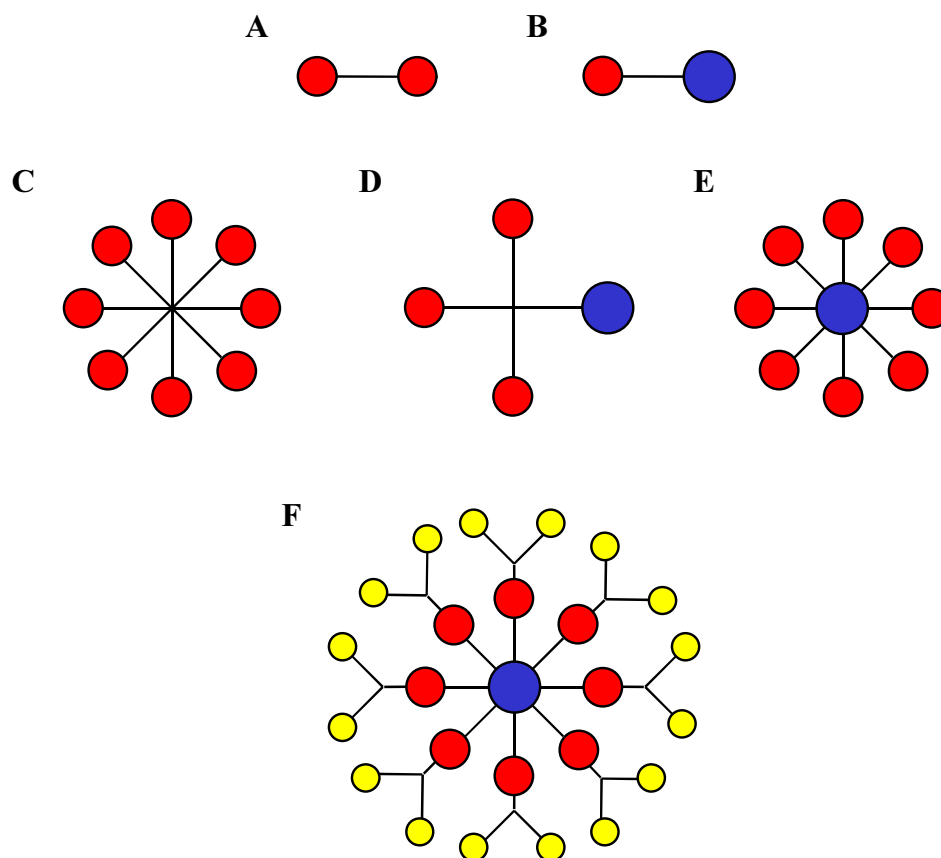


Abbildung 81 Schematische Darstellung von Energietranfer-Systemen aus unserem Arbeitskreis. Die Farben deuten dabei die Chromophortypen an; **A** und **B:** eins zu eins Kombination von gleichen^[16, 25] und unterschiedlichen Chromophoren;^[15, 17] **C:** dendritisches Multichromophor;^[10, 16, 19, 20] **D** und **E** dendritische Diade;^[10, 19] **F:** dendritische Triade^[10, 19, 24]

In den Enegietransfersystemen mit unterschiedlichen Chromophoren wurde ein Transfer der Fluoreszenz des Donochromphors bzw. der Donorchromophore auf den Akzeptorchromophor beobachtet (*Abb. 81, B* und *D-F*).^[10, 19, 24] Dabei ist mit steigender Anzahl der Donorchromophore eine größer werdende Fluoreszenzintensität des Akzeptors zu verzeichnen gewesen. Besonders beeindruckend ist die Triade mit der schalenförmigen Anordnung der Chromophore, deren Simulation in *Abbildung 82* wiedergegeben ist.^[10, 19, 24] Im Kern des Polyphenylen-Dendrimers befindet sich ein Terrylendiimid-Chromophor (TDI). In den Ästen sind vier Perylenmonoimide (PMI) verteilt, und auf der Oberfläche befinden sich acht Naphthalinmonodimide (NMI).

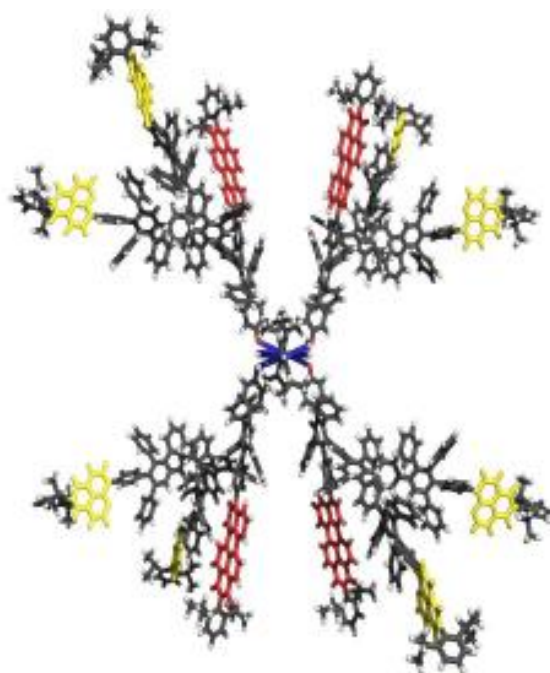


Abbildung 82 Optimierte 3D-Struktur der Triade von Weil^[10, 19]

Die Triade ist ein perfektioniertes Beispiel einer molekularen Antenne. Anregungslicht wird von den Donor-Chromophoren aufgenommen und an den zentralen TDI-Chromophor abgegeben. Dessen Fluoreszenz ist bei einer derartigen Anregung im Vergleich zur direkten Anregung des TDIs vervierfacht.^[10, 19, 24]

Alle oben vorgestellten Energietransfersysteme haben gemeinsam, dass die Anordnung der Chromophore in diesen Verbindungen invariabel fixiert ist und Studien auf diesen stationären Zustand beschränkt sind. In diesem Kapitel sollen Verbindungen vorgestellt werden, die mehrere definierte Anordnungen aufweisen, die reversibel ineinander umwandelbar sind.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei verschiedene Strategien verfolgt, um die Distanz und Orientierung zwischen zwei Chromophoren zu variieren (*Abbildung 83*). Einerseits wird das starre Azobenzol bzw. ein Azobenzol-gekerntes Dendrimer gewählt, um gezielt durch die *trans-cis*-Isomerisation eine definierte Änderung der räumlichen Anordnung der Chromophore hervorzurufen. Andererseits soll eine Oligopeptidkette am C- und am N-Terminus mit Chromophoren funktionalisiert werden. Diese eröffnet die Möglichkeit, von einer flexiblen Knäuelstruktur zu einer α -Helix zu gelangen. Im Knäuel läge eine statistische Verteilung der Chromophore ohne bevorzugte Orientierung vor, während es in einer starren α -Helix zu einer Vorzugsorientierung kommen sollte. Im Folgenden soll auf die Realisierung

der beiden oben angesprochenen Varianten eingegangen und die Eigenschaften der Verbindungen diskutiert werden.

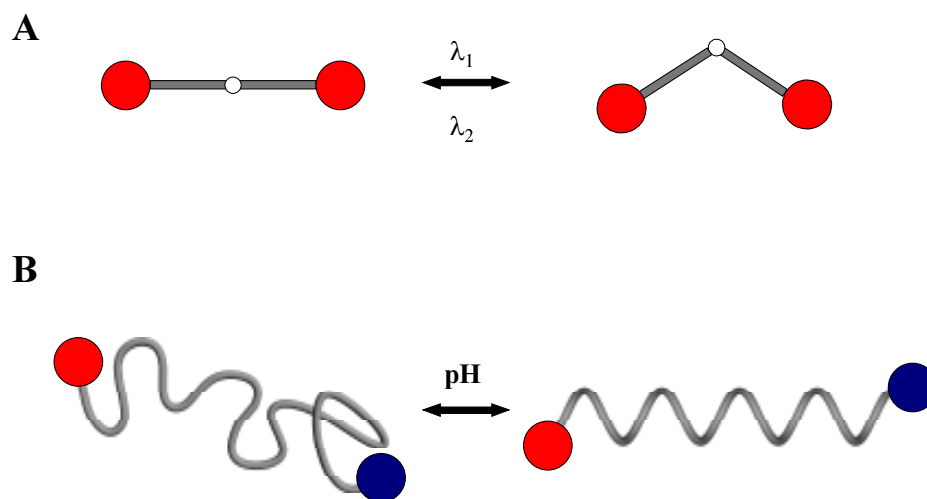


Abbildung 83 Schematische Darstellung der Konformationsänderung; A: Azobenzol-Linker, B: Peptid-Linker

3.3. Azobenzol-PMI-Konjugate

In diesem Teilkapitel werden die Synthese und die Eigenschaften von zwei Verbindungen diskutiert, die zwei PMI als Donor- und Akzeptormoleküle für einen distanzabhängigen unidirektionalen FRET tragen. Die Anregung zu diesen Verbindungen gaben andere in unserem Arbeitskreis vorgestellte PMI-Dimere (*Abbildung 84*).^[16, 25]

Das Biperylenmonoimid (**3-1**) stellt die direkte Kombination zweier PMI dar. In diesem Molekül besteht die einzige konformative Freiheit in der Rotation um die die Chromophore verbindende C-C-Bindung. Das über ein Benzil verbundene Bichromophor (**3-2**) enthält die Chromophore in einer größeren Distanz als in **3-1**. Weiterhin kann die Verbindung sowohl in der „syn“- als auch in der „anti“-Konformation vorliegen.^[25] In **3-3** sind die PMI über ein Terfluoren-Rückgrat verbunden. Dieses führt zu einer noch größeren Distanz zwischen den Chromophoren und außerdem besteht ein Winkel zwischen den PMI-Chromophoren von 114° .^[16]

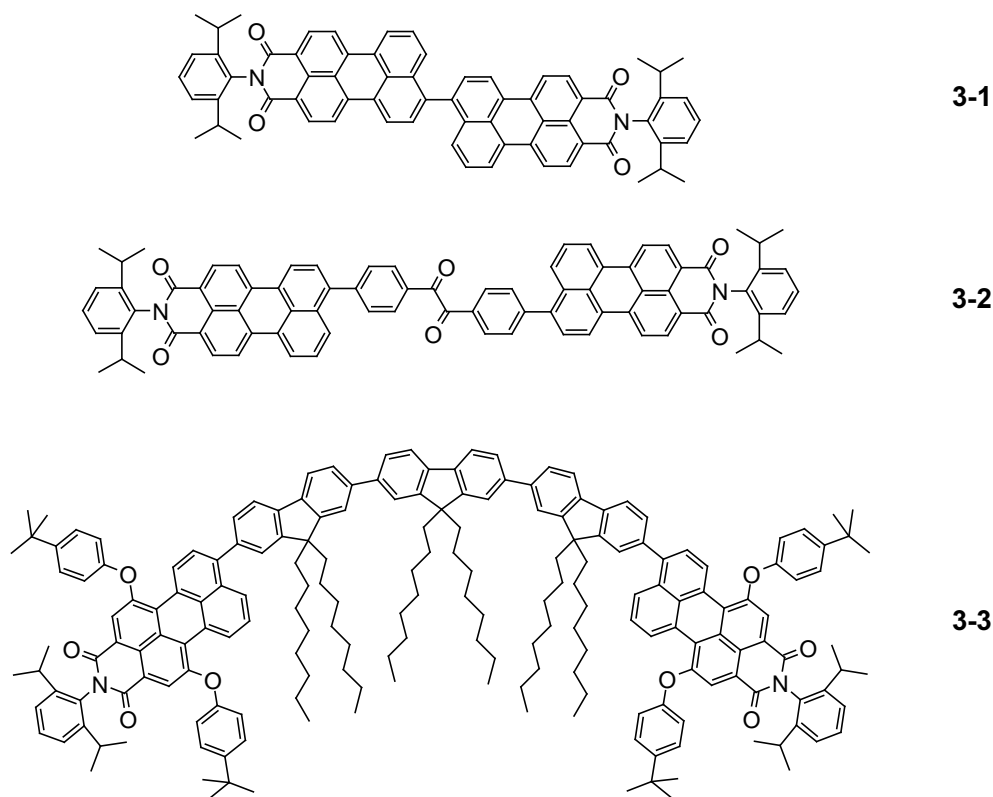


Abbildung 84 Struktur literaturbekannter PMI-Dimere^[16, 25]

Im vorangegangenen *Kapitel 2* wurden mit Azobenzol funktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere und ihre photochemischen Eigenschaften vorgestellt. Aus dieser Arbeit und den oben gezeigten PMI-Dimeren entstand die Idee, beides zu verbinden und die Wechselwirkung zweier PMI-Chromophore in Abhängigkeit von ihrer Distanz und ihrem Stellungswinkel zu untersuchen. Azobenzol ermöglicht es hierbei, die jeweiligen Zustände gezielt herzustellen. Inkubation einer Azobenzolverbindung in Dunkelheit führt zur Herstellung von 100 % *trans*-Isomer in der Probe, und Belichtung mit $\lambda = 365$ nm induziert das *cis*-Konformer. Details hierzu sind im *Kapitel 2.2.6.* dargelegt. Ziel ist es, die Rylensubstituenten in verschiedenen Entfernungen am Azobenzol einzuführen und die Eigenschaften der Verbindungen im Hinblick auf Distanz und Orientierung der Chromophore zu untersuchen.

Im Folgenden soll zuerst auf die Synthese und die Struktur der Azobenzol-PMI-Konjugate eingegangen werden, bevor deren Eigenschaften diskutiert werden.

3.3.1. Synthese

In *Abbildung 85* ist die Synthese der mit PMI-Chromophoren dekorierten Azobenzole dargestellt. Dabei werden zwei verschiedene Synthesestrategien verfolgt, um die Perylenmonoimide (PMI) in unterschiedlichen Abständen am Azobenzol einzuführen.

Für die direkte Anbindung der Rylene an das Azobenzol wird 4,4'-Diodoazobenzol (**2-4**) mit 1.5 Äquivalenten N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**3-4**, siehe auch *Abb. 106*)^[19, 24] pro auszutauschendem Iod in einer *Suzuki*-Kupplung umgesetzt. Die Reaktion verläuft in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Ethanol und wässriger K₂CO₃-Lösung unter Zugabe von 10 % [Pd(PPh₃)₄] in sorgfältig inertisierter Atmosphäre innerhalb von 20 Stunden bei 80°C. Das Produkt (**3-6**) wird nach der Aufarbeitung in 28 % Ausbeute als roter amorpher Feststoff isoliert. Der Grund für die niedrige Ausbeute liegt darin, dass die Abtrennung des in der Reaktion ebenfalls entstehenden Nebenproduktes (**3-1**) von **3-6** in der Säulenchromatographie aufgrund der fast identischen R_f-Werte langwierig ist.

Das Dendrimer der ersten Generation mit Azobenzol und zwei PMI-Chromophoren auf der Oberfläche (Azo-G1-PMI₂, **3-7**) wird in einer *Diels-Alder*-Reaktion von 4,4'-Diethynylazobenzol (**2-6**) und dem Cyclopentadienonbaustein mit einem PMI (**3-5**)^[18, 19] in *o*-Xylol bei 170 °C über 12 Stunden dargestellt. Die Isolation liefert **3-7** in 47 % Ausbeute als roten amorphen Feststoff.

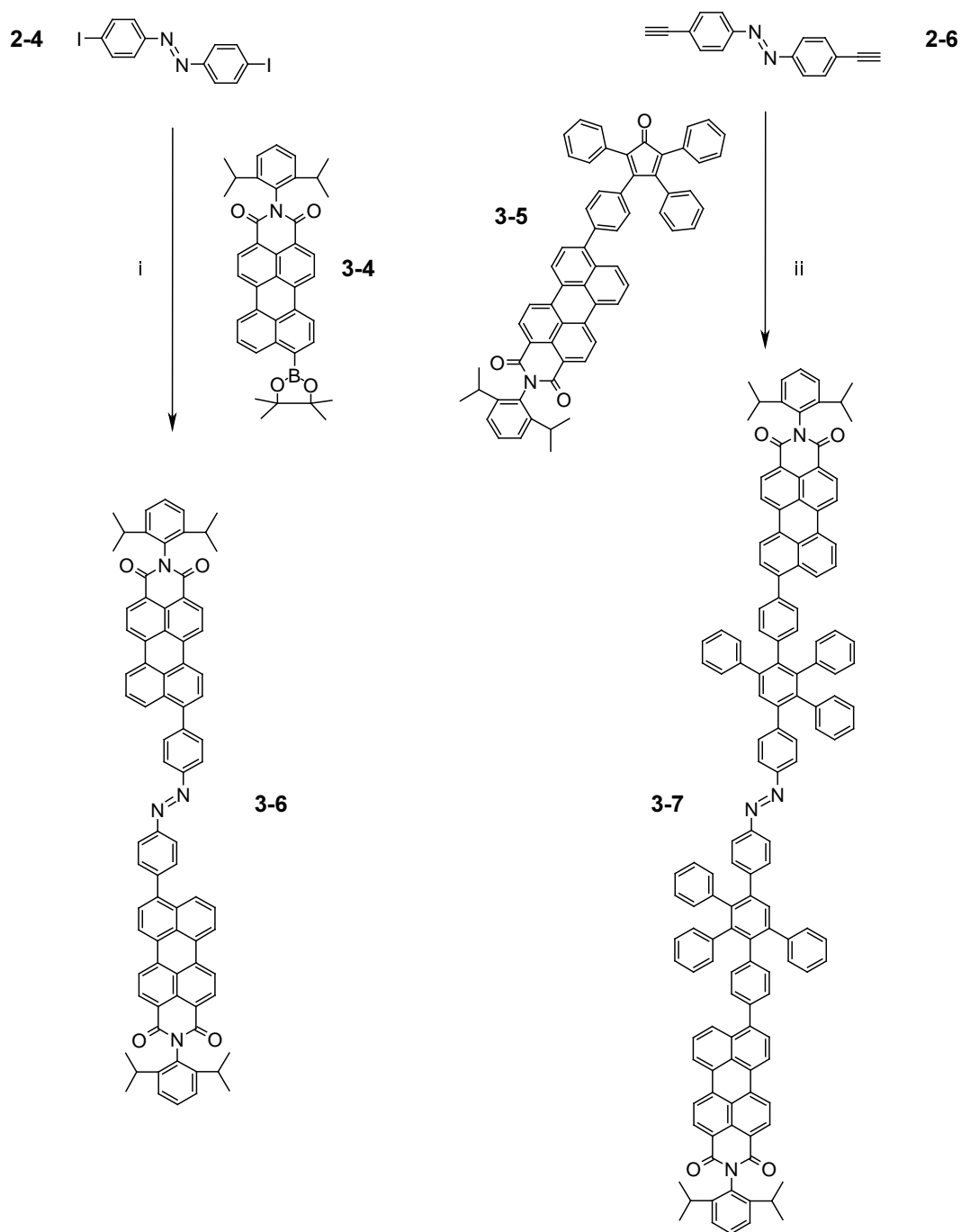


Abbildung 85 Darstellung der Azobenzol-PMI-Konjugate **3-6** und **3-7**; **i**: 3 eq. **3-4**, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$, Ethanol, Toluol, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 80 °C, 28%, **ii**: 3 eq. **3-5**, o-Xylol, 170°C, 47%

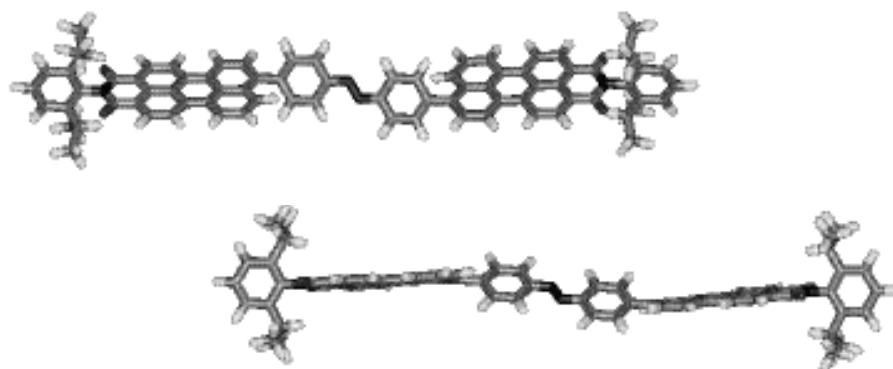
3.3.2. Struktur

Um einen Eindruck von der dreidimensionalen Struktur der Verbindungen zu bekommen, wurden Molekülsimulationen durchgeführt. Dafür verwendet wurde das Programmpaket HyperChem Pro 6 mit dem MM+ Kraftfeld und dem Fletcher-Reeves-Algorithmus. Die Abbildungen stellen ein mögliches Minimum der jeweiligen Struktur dar.

3.3.2.1. Struktur von **3-6**

Die Molekülsimulationen der *trans*- und der *cis*- Konformationen von **3-6** werden in *Abbildung 86* gezeigt.

A



B



Abbildung 86 Molekülsimulationen von **3-6**; **A**: *trans*-Konformation, **B**: *cis*-Konformation

Das Molekül in der *trans*-Konformation ist nicht planar (*Abb. 86, A*). Die Ebenen der Rylene sind zu den Phenylringen des Azobenzols um 37° verdreht. Durch diese Herausdrehung aus der Planarität wird die sterische Hinderung der H-10 der PMI mit den Wasserstoffen des Azobenzols minimiert. Die Chromophordistanz beträgt im Mittel 2 nm. In der *cis*-Konformation des Azobenzols stehen die Rylene in einem 90° -Winkel zueinander mit nahezu paralleler Ausrichtung der Ebenen (*Abb. 86, B*). Der Abstand der Chromophore beträgt gemittelt 1.5 nm. Dies bedeutet, dass die Rylene in **3-6** in beiden Konformationen des Azobenzols innerhalb des Försterradius R_0 liegen, der für andere PMI-Verbindungen mit Werten zwischen 2 und 5 nm bestimmt wurde.^[15, 19-21, 25]

3.3.2.2. Struktur von **3-7**

Da bei der Darstellung von **3-7** ein monofunktionalisiertes Cyclopentadienon (**3-5**) verwendet wird, kann es im Rahmen der *Diels-Alder*-Reaktion zur Bildung von Isomeren kommen. Das Cyclopentadienon hat zwei Möglichkeiten, um die Acetylengruppe anzugreifen (*Abbildung 87*).^[26]

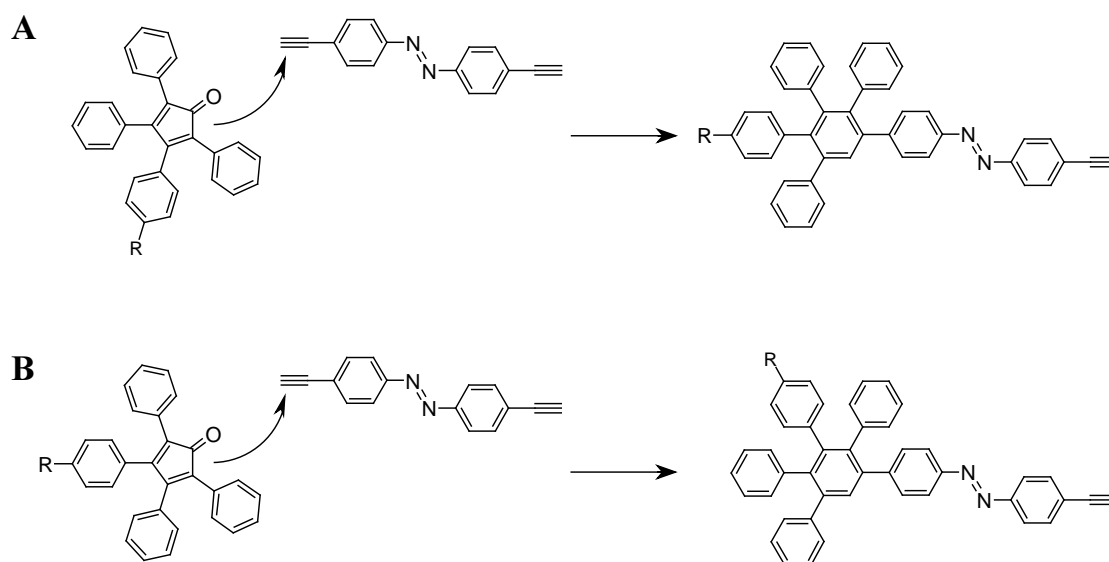


Abbildung 87 Darstellung der zwei Angriffsmöglichkeiten eines in para-Position substituierten Cyclopentadienons an **3-6** im Verlauf einer *Diels-Alder*-Reaktion

Diese Möglichkeiten führen zur Bildung der in *Abbildung 88* dargestellten drei Isomere. **3-7 A** ist das gewollte Isomer mit linearer Anordnung der Chromophore, das entsteht, wenn die [4+2]-Addition zweimal nach der Variante **A** (*Abb. 87*) erfolgt. **3-7 B** entsteht dagegen, wenn das Cyclopentadienon je einmal nach Variante **A** und **B** addiert wird (*Abb. 87*). In diesem Isomer stehen die PMI-Chromophore in einem Winkel von 85° zueinander, und die Ebenen der PMI sind um nahezu 90° gegeneinander verdreht. Das dritte Isomerpaar (**3-7 C** und **3-7 c**) entsteht, wenn zweimal nach der Variante **B** addiert wird (*Abb. 87*). Es handelt sich hierbei um Rotationsisomere, die durch Rotation um die Einfachbindung zwischen Azobenzol und Dendron ineinander übergeführt werden können (siehe Pfeil). In **3-7 C** sind die Rylene parallel und um ungefähr 2 nm versetzt angeordnet, während in **3-7 c** die Chromophore in die gleiche Richtung orientiert sind und die Ebenen der Chromophore einen Öffnungswinkel von 80° aufweisen. Für die im Folgenden beschriebenen optischen Untersuchungen wurde das Gemisch aller Isomere verwendet. Mittels HPLC gelang durch Fraktionierung eine Aufkonzentrierung einzelner Konformere. Jedoch waren die einzelnen Peaks im Elugramm nicht bis auf die Basislinie trennbar, sodass nicht von einer Isolierung der einzelnen Konformere gesprochen werden kann. Eine Zuordnung einzelner Konformere zu den jeweiligen Fraktionen war deshalb und aufgrund der geringen Menge nicht möglich. Die aufkonzentrierten Proben werden in einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen verwendet werden, die im Anschluss an die hier beschriebenen Ensemblemessungen folgen.

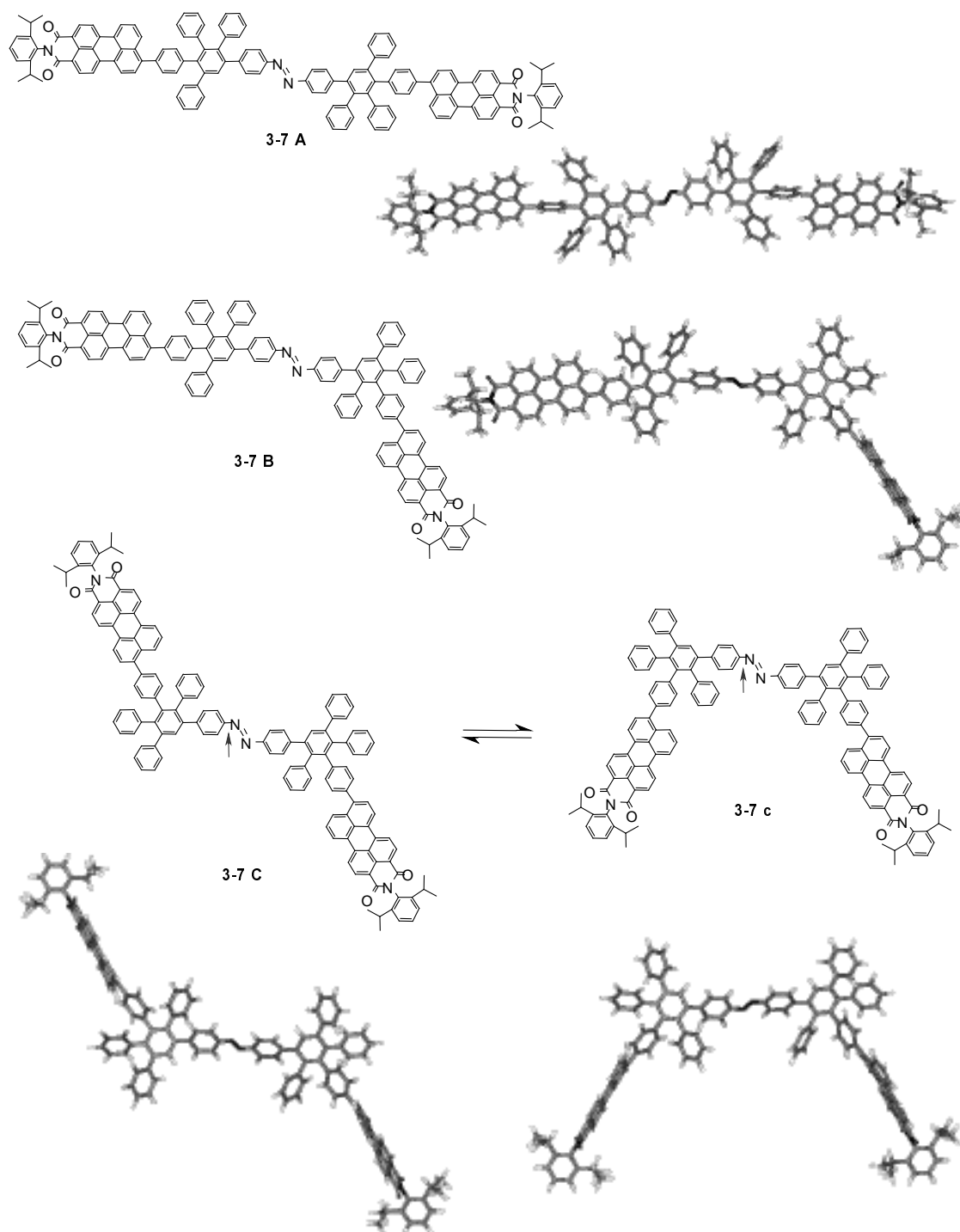


Abbildung 88

Strukturen und 3D-Darstellungen der möglichen Isomere von 3-7.

3.3.3. Charakterisierung

NMR-Spektroskopie

Abbildung 89 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **3-6** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$. Die Zuordnung der Signale erfolgt unter Einbeziehung des H,H-Cosy-Experimentes (Abbildung 90).

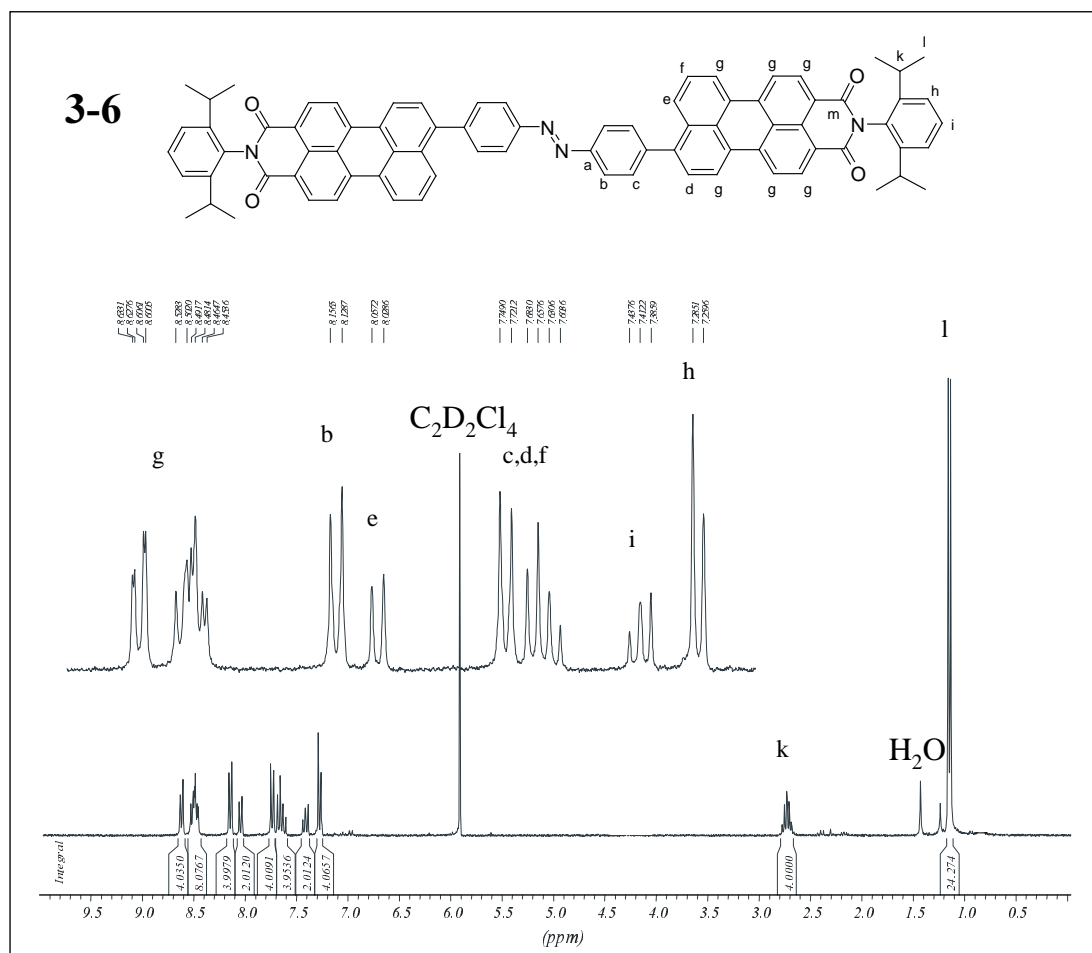


Abbildung 89 ^1H -NMR-Spektrum von **3-6**, 300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K

Die tieffeldverschobenen Resonanzen bei $\delta = 8.63$ - 8.45 ppm können den 12 Gerüstprotonen des PMI zugeordnet werden. Das Dublett bei 8.12 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 8.4$ Hz ist den vier Protonen des Azobenzols H_b zuzuordnen. Das anschließende Dublettsignal bei $\delta = 8.04$ ppm mit der Kopplungskonstante von $^3J = 8.77$ Hz resultiert von H_e . Alle drei angeführten Signale haben ihren Kopplungspartner in dem sich anschließenden Multiplett von 7.74 - 7.60 ppm, welches mit jeweils zunehmender Hochfeldverschiebung die

Resonanzen von H_c , H_d und H_f beinhaltet. H_i und H_h absorbieren in Form eines Triplets bei 7.41 ppm und eines Dubletts bei 7.27 ppm jeweils mit der Kopplungskonstante von ${}^3J = 8.01$ Hz. Im aliphatischen Bereich sind die Signale der Isopropylgruppe erkennbar. Die Methinprotonen H_k treten bei 2.66 ppm auf und die Methylprotonen H_l bei 1.09 ppm jeweils mit der gleichen Kopplungskonstante von ${}^3J = 6.87$ Hz.

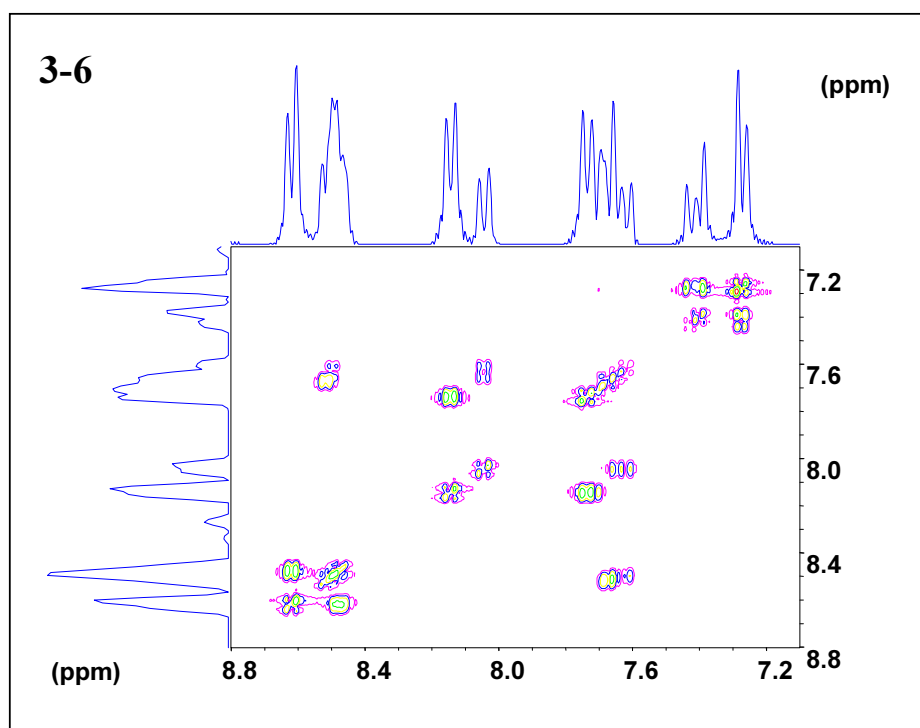


Abbildung 90 H,H-COSY-NMR von **3-6**, 300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 300 K

Abbildung 91 zeigt das 1H -NMR-Spektrum von **3-7** in $C_2D_2Cl_4$, das im direkten Vergleich mit dem oben diskutierten 1H -NMR-Spektrum von **3-6** aufgrund der großen Anzahl aromatischer Protonen deutlich weniger aufgelöste Signale aufweist.

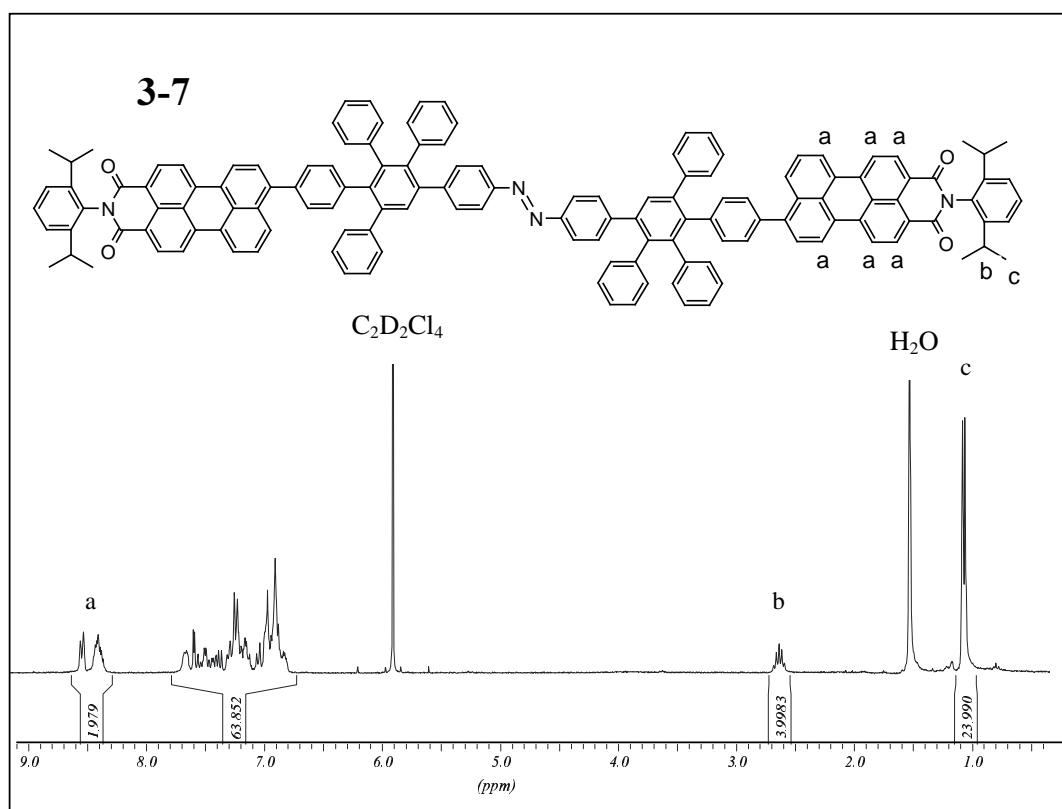


Abbildung 91 $^1\text{H-NMR}$ von **3-7**, 300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K

Massenspektrometrie

Neben dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erweist sich die Massenspektrometrie als hilfreich in der Charakterisierung und Reinheitsbestimmung der Verbindungen. Dies ist besonders bei **3-6** der Fall. Als Nebenreaktion bei der Darstellung von **3-6** tritt bei der *Suzuki*-Kupplung auch die Bildung des PMI - PMI Homokupplungsproduktes (**3-1**) auf. Dieses ist von dem gewünschten Produkt **3-6** nur durch eine sehr aufwendige und langsame Trennung an Kieselgel entferbar und der Grund für die niedrige Ausbeute an **3-6**. Für die Darstellung von **3-7** besteht dieses Problem aufgrund der *Diels-Alder*-Reaktion nicht.

Abbildung 92 zeigt das MALDI-TOF-Massenspektrum von **3-6**, das mit Dithranol als Matrix aufgenommen wurde. Es wird nur ein einziges Signal bei m/z 1141 detektiert. Würde die Probe noch ein Homokupplungsprodukt vom PMI-Chromophor enthalten, träte ein weiteres Signal bei m/z 961 auf. Die Signale im Bereich unterhalb m/z 800 sind auf die Matrix zurückzuführen.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum von **3-7** weist ebenfalls nur ein Signal bei m/z 1904 auf, das dem Radikal-Kation von **3-7** zugeordnet werden kann (*Abbildung 93*).

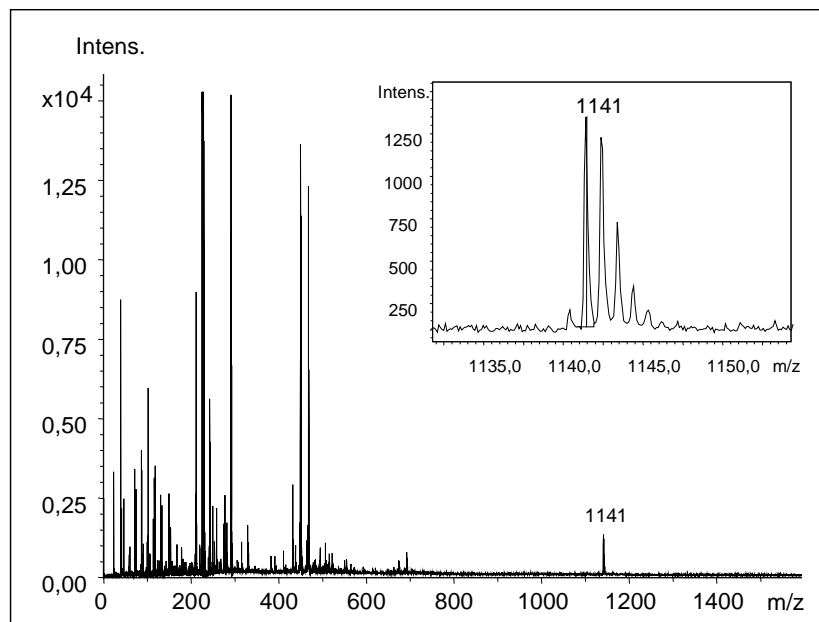


Abbildung 92 MALDI-TOF-Massenspektrum von **3-6** mit Dithranol als Matrix

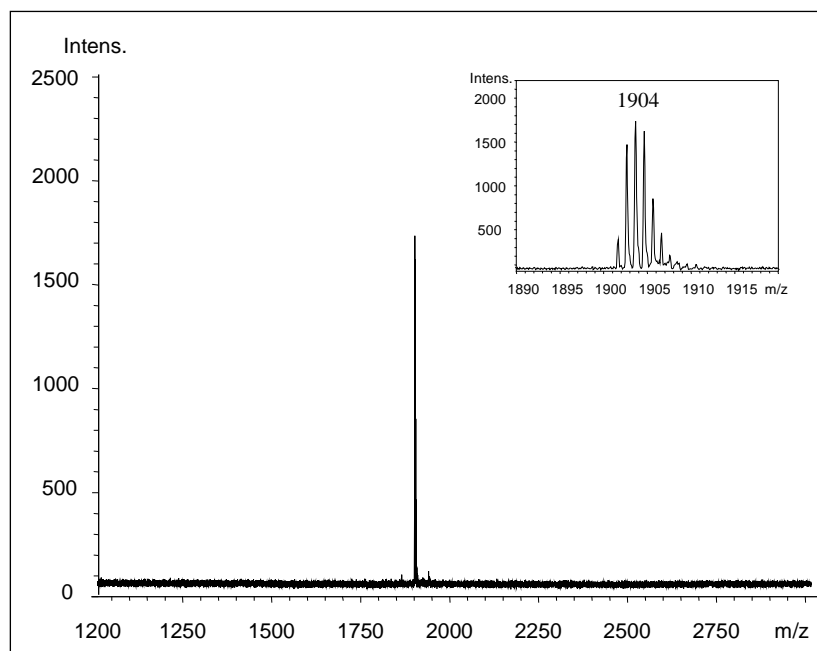


Abbildung 93 MALDI-TOF-Massenspektrum von **3-7** mit Dithranol als Matrix

3.3.4. Optische Eigenschaften der Azobenzol-PMI-Konjugate

In diesem Teilkapitel sollen die Wechselwirkungen zwischen den PMI-Chromophoren in Abhängigkeit von Abstand und Ausrichtung diskutiert werden. Dabei ermöglicht der Azobenzol-Chromophor eine lichtinduzierte Veränderung sowohl des Abstands als auch der Orientierung der Chromophore zueinander. Die Untersuchungen erfolgen in Kooperation mit M. Zdanowska und Dr. S. De Feyter aus der Arbeitsgruppe von Prof. F. C. De Schryver in Leuven / Belgien und sind zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen.

3.3.4.1. Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften

Die Absorptions- und Emissionsspektren wurden von 10^{-5} molaren Lösungen der jeweiligen Verbindung nach Dunkelinkubation zur Maximierung der Azobenzolabsorption gewonnen.

Absorptions- und Fluoreszenzspektren

Abbildung 94 zeigt die normalisierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Azobenzol-PMI-Konjugate **3-6** und **3-7** in Toluol. Weiterhin sind zum Vergleich die Spektren des Dendrimers der ersten Generation mit Azobenzolkern (**2-8**) sowie die eines Hexaphenylbenzols mit einem PMI auf der Oberfläche (**3-8**) abgebildet.^[20-23] Diese Verbindungen enthalten jeweils einen der beiden Chromophore mit einem Dendronanteil und können so als Referenz dienen. Die Spektren sind auf die PMI-Absorption normiert.

Die Kurven von **3-8** zeigen das typische Verhalten eines PMI-Chromophors mit den Absorptionsmaxima bei 495 und 523 nm sowie mit der Feinstruktur der Fluoreszenz mit zwei Maxima bei 556 nm und 596 nm und der Schulter um 650 nm. Das Absorptionsspektrum des Dendrimers **2-8** zeigt bei 365 nm das Maximum des $\pi\pi^*$ -Übergangs im *trans*-Azobenzol-Chromophor ebenso wie um 450 nm das schwächere Maximum des $n\pi^*$ -Übergangs.

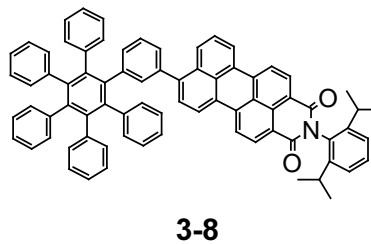
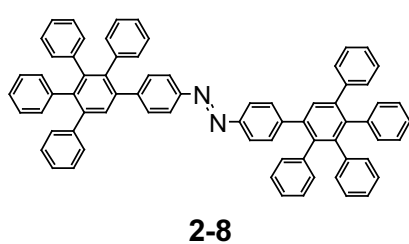
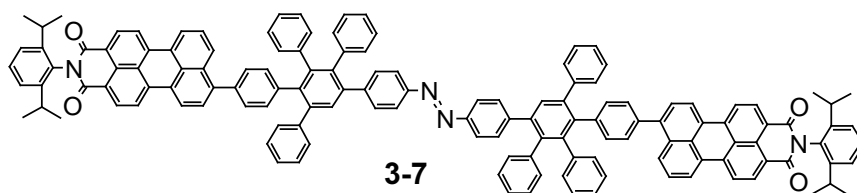
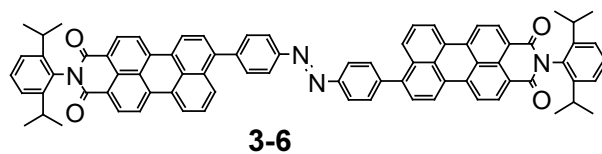
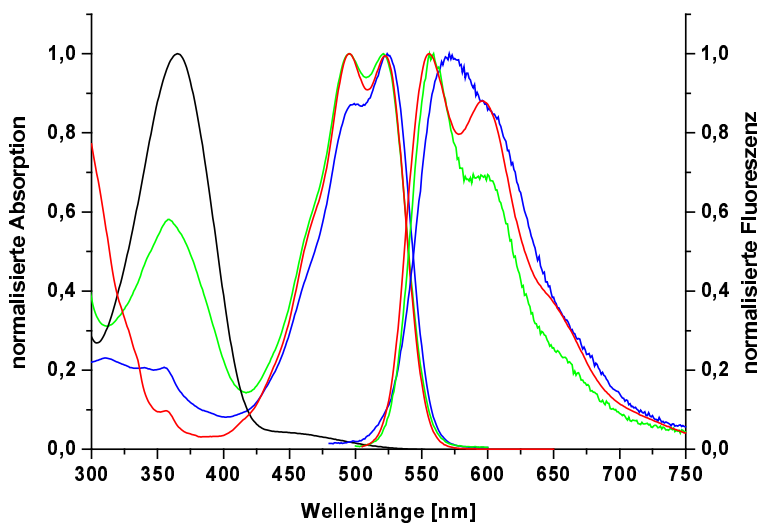


Abbildung 94 Normalisierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen **3-6** (blau), **3-7** (grün), **2-8** (schwarz) und **3-8** (rot);^[20-23] 10^{-5} molare Lösungen in Toluol

Die Absorptionsspektren von **3-6** und **3-7** stellen sich im Vergleich zu den Referenzverbindungen anders dar. Das Fehlen der typischen Azobenzolabsorption ist bei **3-6** besonders deutlich. Weiterhin ist die Rylensabsorption von **3-6** gegenüber der von **3-8** geringfügig bathochrom verschoben und zeigt mit der Schulter bei 495 nm verringerte Feinstruktur. Die Absorption des Azobenzol-Chromophors in **3-7** ist deutlich erkennbar. Sie ist im Vergleich zu **2-8** um 7 nm hypsochrom verschoben. Die charakteristische Absorption der PMI-Chromophore mit ihren zwei Schwingungsmaxima bei 495 und 521 nm ist bei **3-7** nicht ganz so ausgeprägt wie bei **3-8**. Die molaren Extinktionskoeffizienten von **3-6** ($\epsilon = 25000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\lambda = 531 \text{ nm}$) und **3-7** ($\epsilon = 26600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\lambda = 508 \text{ nm}$) in Chloroform sind im Vergleich zu **3-8** ($\epsilon = 38000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\lambda = 502 \text{ nm}$)^[20-23] deutlich reduziert. Dieses Verhalten ist mit der unterschiedlichen chemischen Umgebung von **3-6** und **3-7** zu erklären. Im Gegensatz zu **3-8** weisen **3-6** und **3-7** ein Azobenzol auf. Azobenzol und PMIs beeinflussen sich offenbar gegenseitig in ihren Eigenschaften. Im Fall von **3-6** sind Azobenzol und PMI direkt miteinander verbunden. Als Folge davon ist keine typische Azobenzolabsorption zu detektieren und die Struktur der PMI-Absorption ist deutlich verändert. Fungiert ein Dendron der ersten Generation als Abstandhalter (**3-8**), sind die Absorptionen beider Chromophore erkennbar. Dennoch muss in beiden Konjugaten der Azobenzolchromophor die PMIs beeinflussen, wie an den deutlich geringeren molaren Extinktionskoeffizienten des Rylens zu erkennen ist.

Das Emissionsspektrum von **3-8** zeigt die für PMI-Chromophore typische Feinstruktur mit zwei Maxima bei 556 und 598 nm sowie einer Schulter bei 650 nm. Die Fluoreszenzspektren von **3-6**, **3-7** zeigen im Vergleich zur Referenz **3-8** eine verminderte Feinstruktur auf, die sich in der Lage der Maxima und in einem veränderten Intensitätsverhältnis zwischen den Maxima ausdrückt. Die PMI in **3-6** erfahren eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um 14 nm auf 571 nm. Weiter ist hier ein dramatischer Verlust an Feinstruktur zu beobachten. Das deutet auf eine elektronische Kopplung des Azobenzol-Chromophors mit den Rylenen hin, die im Rückschluss dann auch der Grund für die Abwesenheit der charakteristischen Azobenzolabsorption sein könnte. **3-7** besitzt im Wesentlichen noch die gleichen Charakteristika wie **3-8**. Die Emissionsmaxima liegen bei 557 und 600 nm, und auch die Schulter bei 650 nm ist erkennbar, jedoch ist hier ebenso wie bei **3-6** die Fluoreszenzintensität deutlich herabgesetzt (*siehe auch Tab. 15, 16 und 17*)

Ferner ändert sich die Fluoreszenzintensität von **3-7** deutlich in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge (*Abbildung 95*). Gezeigt sind die Spektren einer dunkel inkubierten Probe in Toluol. Wird im Bereich der PMI-Absorption angeregt ($\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$, 495 nm und 520 nm), so ist die Intensität der Fluoreszenz konstant. Die Wahl einer Anregungswellenlänge

in der Azobenzolabsorption bei 320 und 350 nm führt wie erwartet zu einer deutlichen Abnahme der Fluoreszenzintensität, da außerhalb des Absorptionsmaximums der PMI angeregt wird. Die Lage des Maximums bleibt unabhängig von der Anregungswellenlänge unverändert. Dies ist einerseits erklärbar mit der geringen Anregung des Rylens in diesem Wellenlängenbereich. Andererseits wird bei diesen Wellenlängen die *trans-cis*-Isomerisation des Azobenzols induziert. Es wird jedoch deutlich, dass bei einer solchen Bestrahlung nicht die gesamte Energie für den Isomerisationsprozess verwendet wird, sondern auch zur Anregung der PMIs.

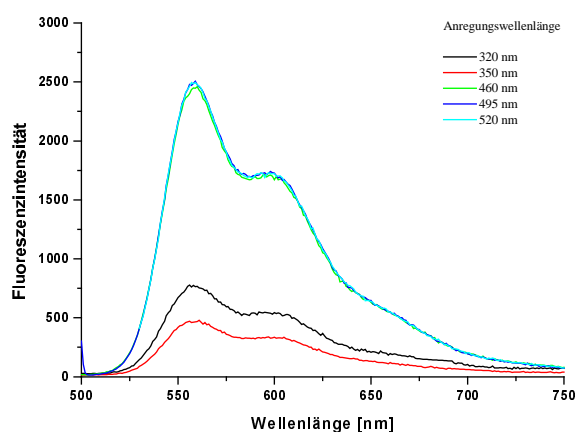


Abbildung 95 Fluoreszenzintensität der dunkel inkubierten Probe von **3-7** in Toluol in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge

3.3.4.2. Photoisomerisationseigenschaften

Die Bestimmung der Photoisomerisationseigenschaften der Verbindungen **3-6** und **3-7** wurden analog den Messungen der Azobenzoldendrimere in *Kapitel 2.2.7.* durchgeführt. Die Kenntnis über die Isomerisationsfähigkeit der Verbindungen ist wichtig, um Aussagen über eine Konformationsänderung und die damit verbundenen Auswirkungen auf den Energietransfer treffen zu können. Die Durchführung erfolgte wie in *Kapitel 2.2.7.1.* für die Azobenzol-gekernten Dendrimere beschrieben.

3.3.4.2.1. Verbindung 3-6

trans-cis-Isomeriation

Abbildung 96 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **3-6** in Toluol nach unterschiedlich langen Belichtungszeiten bei einer Wellenlänge von $\lambda = 364$ nm. Es war nicht möglich, eine *trans-cis*-Isomerisation zu induzieren, was an der Abwesenheit der isosbestischen Punkte, die Indikatoren für die reversible Isomerisation wären, zu erkennen ist (vergl. Kap. 2.2.7.). Einzig die Gesamtintensität der Absorption sinkt mit zunehmender Beleuchtungsdauer. Spektren in Methylcyclohexan und THF zeigen das gleiche Verhalten (hier nicht abgebildet).

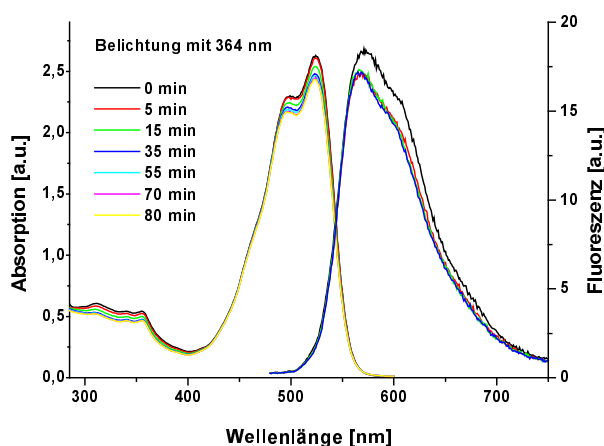


Abbildung 96 Absorptions- und Emissionsspektren von **3-6** nach unterschiedlichen Belichtungszeiten mit 364 nm in Toluol

Die nach den jeweiligen Belichtungszeiten mit $\lambda = 364$ nm aufgenommenen Fluoreszenzspektren zeigen in Toluol und Methylcyclohexan hingegen einen unterschiedlichen Kurvenverlauf. **3-6** weist in Toluol die schon in *Abbildung 94* vorgestellte Fluoreszenz mit einem Maximum bei 573 nm auf. Weiterhin tritt in Toluol mit zunehmender Belichtungsdauer eine geringfügige hypsochrome Verschiebung von 4 nm und ein geringfügiger Abfall der Fluoreszenzintensität auf (*Abb. 94*). In Methylcyclohexan weist **3-6** ein Maximum bei 560 nm auf. Das Fluoreszenzspektrum zeigt nicht die typische Feinstruktur einer PMI-Fluoreszenz. Innerhalb der Belichtungsserie ist auch hier mit zunehmender Belichtungszeit ein Abfall in der Emissionsintensität bei identisch bleibendem Spektralverlauf zu verzeichnen.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **3-6** weisen mit den veränderten vibronischen Strukturen der Azobenzol-Absorption sowie der PMI-Absorption und -Fluoreszenz auf eine Wechselwirkung zwischen den Chromophoren hin (siehe auch *Kap. 3.3.4.1.*). Eine Erklärung für dieses veränderte Verhalten der Chromophore kann in der Orientierung von Azobenzol und PMIs zueinander gesucht werden. In einer mehr oder weniger coplanaren Konformation der Chromophore kann es zu einer Durchkonjugation kommen, die zu einer Veränderung der Energiestufen und somit zu einem Verlust der jeweiligen Eigenschaften der einzelnen Komponenten führt. Die Simulation in Gasphase aus *Abbildung 92* zeigt eine Verdrillung der Chromophore um 37° . Diese Verdrillung scheint eine derartige Kupplung der Chromophore noch zu erlauben. Die These wird auch dadurch gestützt, dass im Biperylenmonoimid (**3-1**) die Ebenen der Chromophore um 66° verdreht sind und die Chromophore im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eine deutlich aufgelöstere Feinstruktur besitzen.^[25]

cis-trans-Isomeriation

Im Anschluss an die Bestrahlung mit $\lambda = 364$ nm wurde die Toluollösung unterschiedlich lange mit $\lambda = 447$ nm belichtet, um die Fähigkeit zur *cis-trans*-Isomerisation zu untersuchen. In den UV-Vis-Spektren ist nur eine geringfügige und in den Fluoreszenzspektren gar keine Änderung in der Intensität der PMI-Banden zu verzeichnen (*Abbildung 97*). Durch diese Bestrahlung ist keine Maximierung einer Azobenzolabsorption eingetreten, und es sind auch hier keine isosbestischen Punkte zu erkennen.

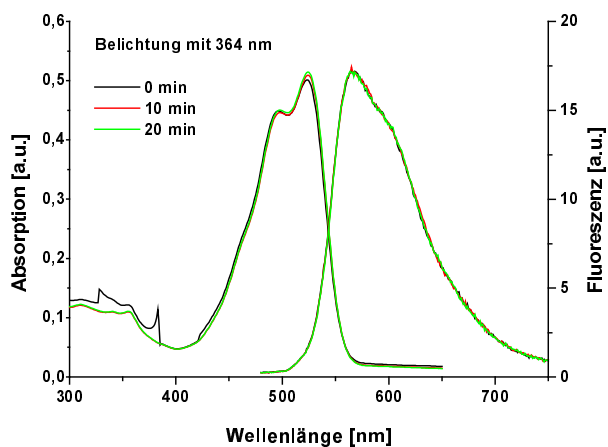


Abbildung 97 Absorptions- (A) und Fluoreszenzspektren (B, $\lambda_{\text{ex}} = 480$ nm) von **3-6** nach unterschiedlichen Belichtungszeiten mit 447 nm in Toluol

Fluoreszenzquantenausbeuten

Von **3-6** wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt. Als Referenzen dienten Rhodamin 6G ($\lambda_{\text{ex}} = 480$ nm) und ein Dendrimer der ersten Generation mit Tetraederkern und einem PMI auf der Oberfläche ($\lambda_{\text{ex}} = 495$ nm) von WEIL.^[19] Die ermittelten Quantenausbeuten sind in *Tabelle 15* zusammengefasst. Quantenausbeuten von PMI-Chromophoren in dendritischen Polyphenylenen ergeben normalerweise einen Wert von 95 %.^[19, 27] Es wird deutlich, dass die Ausbeuten der Verbindungen **3-6** extrem niedrig liegen.

Tabelle 15 Fluoreszenzquantenausbeuten von **3-6** in Methylcyclohexan und Toluol; Referenzen: Rhodamin G6 ($\lambda_{\text{ex}} = 480$ nm) und TdG1PMI ($\lambda_{\text{ex}} = 495$ nm)^[19]

| | Methylcyclohexan | Toluol |
|--------------------|-------------------------|---------------|
| Rhodamin 6G | 0.003 | --- |
| Dendrimer | 0.011 | 0.01 |

Zusammenfassung

Aus den oben vorgestellten Ergebnissen muss die Schlussfolgerung gezogen werden, dass das in der Einleitung vorgestellte Konzept, die Rylenwechselwirkung distanz- und orientierungsabhängig zu untersuchen, bei der Verbindung **3-6** nicht möglich ist, da die dafür notwendige *trans-cis*-Isomerisation nicht induzierbar ist (siehe auch *Abb. 83*). Die Bestrahlung von **3-6** mit 365 nm führt nur zu einem Ausbleichen der Chromophore. Bestrahlung mit 447 nm ergibt keine Veränderung der Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften. Folglich können Untersuchungen der Rylen-Wechselwirkungen nur in der *trans*-Konformation erfolgen. Ein Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren mit denen von **3-1**, **3-2** und **3-8** macht deutlich, dass der Verlust der vibronischen Feinstruktur eine Besonderheit von **3-6** ist.^[25] Die für Rylen-Chromophore niedrigen Fluoreszenzquantenausbeuten von **3-6** weisen darauf hin, dass Azobenzol und Rylene in unerwarteter Weise verbunden sind, was eine Veränderung der individuellen Eigenschaften zur Folge hat. Dies kann an einer Durchkonjugation der Chromophore liegen.

3.3.4.2.2. Verbindung 3-7

Die gleichen Untersuchungen, wie oben für **3-6** beschrieben, wurden auch für **3-7** durchgeführt.

trans-cis-Isomerisation

Im Gegenteil zu **3-6** ist **3-7** in der Lage, durch Belichtung mit einer Wellenlänge von 364 nm eine *trans-cis*-Isomerisation einzugehen (Abbildung 98). Das ist an der Abnahme der Absorption bei 365 nm und den isosbestischen Punkten bei 323 nm und 415 nm erkennbar. Der Bereich zwischen den isosbestischen Punkten ist im Vergleich zur unsubstituierten ersten Generation **2-8**, die isosbestische Punkte bei 316 nm und 428 nm zeigt, verkleinert. Der PSS I wird nach einer Belichtungszeit von 20 Minuten erreicht. Aus den Spektren lässt sich ein *cis*-Isomer-Anteil von 51 % im PSS I berechnen. Der *cis*-Isomer-Anteil von **3-7** fällt im Vergleich zum unsubstituierten Dendrimer **2-8** um 37 % geringer aus. Die Absorption der Rylene bleibt im Verlauf der gesamten Belichtungsdauer sowohl in der Intensität als auch in der Feinstruktur unverändert. Die Emissionsspektren weisen mit zunehmender Belichtungszeit eine Abnahme in der Fluoreszenzintensität auf. Die Lage und das Intensitätsverhältnis der Maxima bleiben dabei unverändert. Die Messungen in Methylcyclohexan zeigen im Wesentlichen ein gleiches Bild.

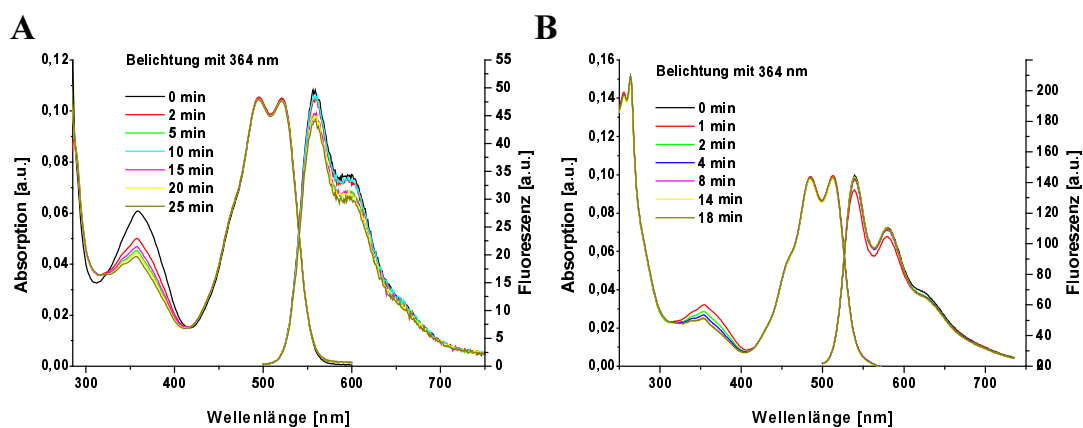
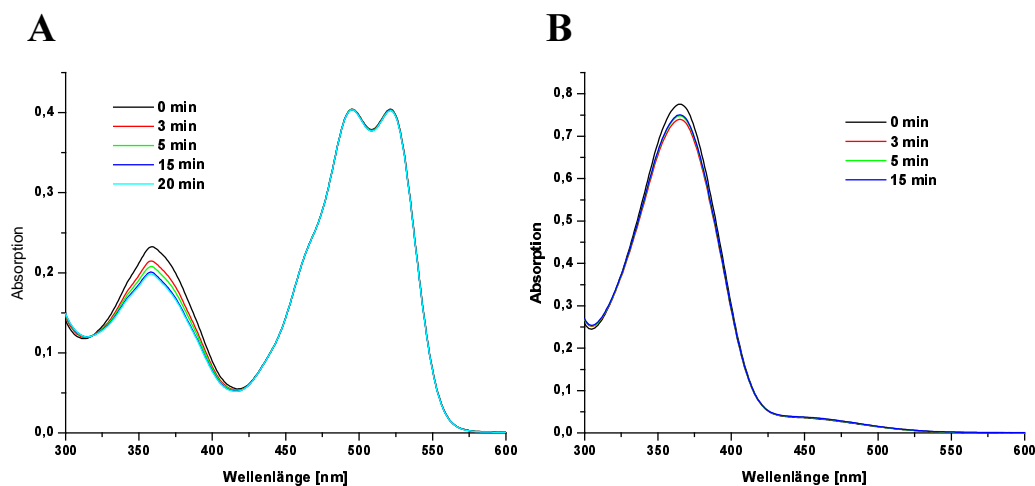


Abbildung 98 Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **3-7** nach unterschiedlichen Belichtungszeiten mit $\lambda = 364$ nm in Toluol (**A**) und Methylcyclohexan (**B**); Fluoreszenz: $\lambda_{\text{ex}} = 480$ nm nach Belichtung mit $\lambda = 364$ nm

Nicht nur die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm, die bei Azobenzolverbindungen typischerweise die *trans-cis*-Isomerisation induziert, führt bei **3-7** zu diesem Isomerisationsprozess (*Abbildung 99*). Auch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 495 nm, die wie in *Abb. 95* bereits gezeigt, eine PMI-Fluoreszenz normaler Intensität zur Folge hat, induziert eine *trans-cis*-Isomerisation (*Abbildung 99 A*). Gleiches gilt auch für eine Bestrahlung mit 525 nm und 550 nm. Es wird deutlich, dass nach maximal 15 Minuten Belichtungsdauer ein photostationärer Zustand (PSS III – photostationärer Zustand nach Belichtung mit $\lambda = 495, 525$ oder 550 nm) erreicht wird. Die Absorption der PMI bleibt von der Isomerisation des Azobenzols unbeeinflusst. Der Anteil an *cis*-Isomer im PSS III ist dabei von der eingestrahlten Wellenlänge abhängig. Während bei 525 nm ein *cis*-Gehalt von 9 % erreicht wird, der gleich dem des PSS I ist, liegen bei 495 nm 13% und bei 550 nm sogar 19 % *cis*-Isomere vor. Das Dendrimer **2-8**, das keine PMI-Funktionalitäten auf der Oberfläche trägt, schlägt bei analoger Bestrahlung diesen Isomerisationsweg nur zu einem ganz geringen Teil ein. Es wird unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge ein Anteil von 3% *cis*-Isomer in der Probe erzeugt (*Abbildung 99 B*). In der Verbindung **3-7** besteht also ein einzigartiger zweiter *trans-cis*-Isomerisationsweg. Nach Anregung des PMI-Substituenten in den S_1 - bzw. S_2 -Zustand^[28] erfolgt eine Abgabe der Energie an den Azobenzol-Chromophor, der die Isomerisation eingeleitet. Dies sollte Konsequenzen für die Fluoreszenzquantenausbeute haben (siehe *Tab. 16* und *17*).

**Abbildung 99**

Absorptionsspektren von **3-7** (A) und **2-8** (B) nach unterschiedlichen Belichtungszeiten mit $\lambda = 550$ nm in Toluol

cis-trans-Isomerisation

Abbildung 100 zeigt die photoinduzierte *cis-trans*-Isomerisation durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 447$ nm in Toluol und Methylcyclohexan. Aus den Absorptionsspektren ist zu sehen, dass nach zwei Minuten Belichtungszeit bereits der PSS II erreicht ist. Die Lage der isosbestischen Punkte ist identisch mit denen, die für die *trans-cis*-Isomerisation festgestellt wurden. Der *cis*-Anteil im PSS II beträgt 10 %.

Die Fluoreszenzintensität ändert sich ebenfalls bei der Belichtung mit 447 nm in Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Nach zwei Minuten Belichtungszeit ist der PSS II erreicht. Die Fluoreszenzintensität im PSS II ist gegenüber dem Ausgangspunkt (PSS I) gestiegen und hat ungefähr den gleichen Wert wieder erreicht, den die dunkelinkubierte Probe (Abb 98) aufwies.

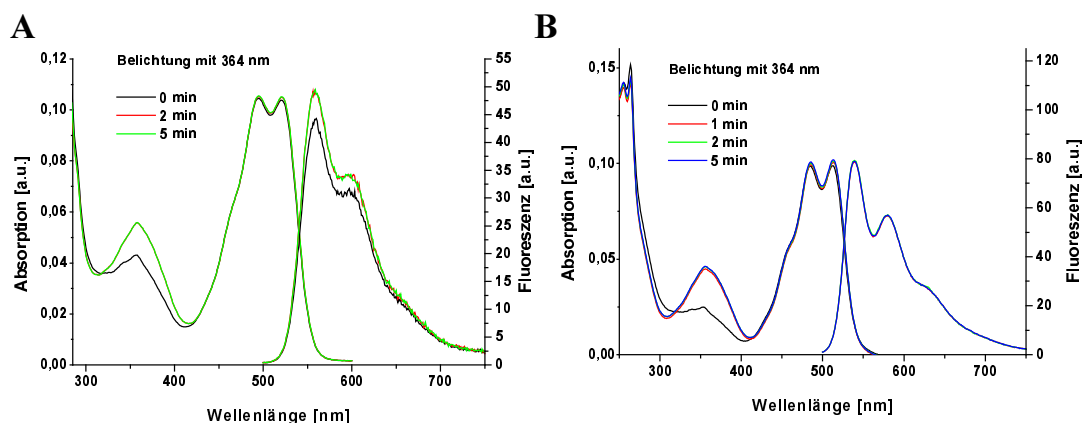


Abbildung 100 Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **3-7** nach unterschiedlichen Belichtungszeiten mit $\lambda = 447$ nm in Toluol (**A**) und Methylcyclohexan (**B**). Absorption und Fluoreszenz ($\lambda_{\text{ex}} = 480$ nm) nach Belichtung mit $\lambda = 354$ nm

Die Geschwindigkeitskonstante der thermisch induzierten Rückreaktion wurde für **3-7** mit Hilfe der in Kapitel 2 vorgestellten Gleichung 6 bestimmt. Abbildung 101 zeigt die Absorptionsspektren in Toluol und die lineare Regression zur Bestimmung der Konstanten. k_{therm} beträgt für **3-7** $2.4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ und liegt damit in der gleichen Größenordnung, wie sie im vorangegangenen Kapitel 2 für die Dendrimere der para-Serie gefunden wurden. Somit kann festgestellt werden, dass die PMI-Chromophore im Dendrimer **3-7**, im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **2-8**, keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der *cis-trans*-Isomerisationseigenschaften haben.

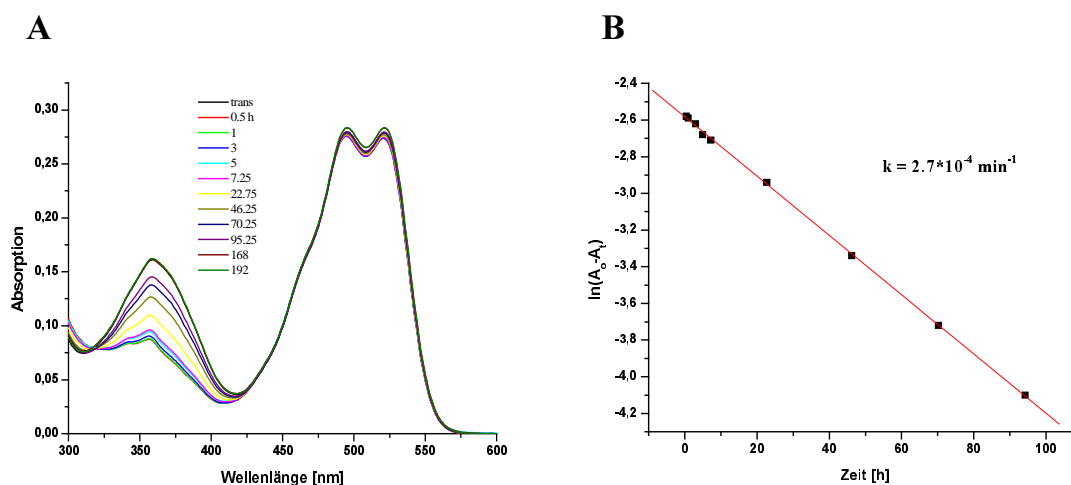


Abbildung 101 Absorptionsspektren einer 10^{-5} molaren Lösung von **3-7** in Toluol. Die Probe wurde durch Bestrahlung mit $\lambda = 364 \text{ nm}$ in den PSS I gebracht; **A**: thermische *cis-trans* Isomerisation; **B**: lineare Regression zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen *cis-trans* Isomerisation

Zusammenfassung und Diskussion der Isomerisationseigenschaften

Die vorgestellten Untersuchungen zu den Isomerisationseigenschaften von **3-7** zeigen im Vergleich zu **2-8**, dem Dendrimer ohne PMI-Substituenten, Unterschiede auf. Da für die Bestrahlung der Probe der gleiche Versuchsaufbau wie in *Kapitel 2* verwendet wurde, fällt zuerst auf, dass der Zeitraum der *trans-cis*-Isomerisation bis zum Erreichen des PSS I verlängert ist. **3-7** braucht offensichtlich länger als die unsubstituierte Verbindung, bis der PSS I erreicht ist. Dies kann mit der wenn auch geringen PMI-Absorption im Bereich um 365 nm erklärt werden. Für die *cis-trans*-Isomerisation sind keine Unterschiede feststellbar. Weiterhin ist der Anteil von *cis*-Isomeren von **3-7** im PSS I im Vergleich zu **2-8** mit 51 % deutlich reduziert. Eine Belichtung im Bereich der PMI-Absorption eröffnet eine bislang bei Azobenzol nicht vorhandene Isomerisationsmöglichkeit zum *cis*-Isomer. Die spektroskopischen Eigenschaften der PMI werden ebenfalls beeinflusst. Die Absorption der PMI zeigt keine Abhängigkeit von den Konformeren des Azobenzols. Dagegen ist bei der Fluoreszenzintensität der PMI eine Abhängigkeit von den Konformeren des Azobenzols feststellbar. In einem reversiblen Prozess sinkt die Fluoreszenzintensität mit größer werdendem Anteil des *cis*-Isomers und steigt mit der Wiederherstellung des *trans*-Zustandes

wieder an. Im Vergleich zu **3-6** ist bei **3-7** eine Konformationsänderung induzierbar; diese ist aber nicht so effektiv wie im unsubstituierten Dendrimer **2-8**.

Hier muss darauf hingewiesen werden, dass die nur zu 50 % ablaufende Isomerisation vom *trans*- zum *cis*-Isomer zur Folge hat, dass keine umfassende Änderung von Distanz und Orientierung in einer Probe gegeben ist. Vielmehr stellen die gefundenen Eigenschaften der PMI eine Mittelung aus allen möglichen Konformeren dar. Dennoch kann das Verhalten der PMI auf die Veränderung der Abstände und Orientierungen der Chromophore im PSS I zurückgeführt werden. Es muss aber in weiteren Experimenten noch überprüft werden, ob ein Beitrag einzelner Konformere isoliert und ein photophysikalisches Modell wie für die Multi-Chromophorsysteme aufgestellt werden kann.^[19, 20]

Die Beobachtungen für den Azobenzol-Chromophor weichen von den Erwartungen ab, was darauf hindeutet, dass, obwohl die Absorptionsspektren auf keine Veränderung der Eigenschaften dieses Chromophors hinweisen, dieser sich in den Isomerisationseigenschaften nicht wie erwartet verhält. Im Folgenden sollen Anregungsspektren Informationen über die Wechselwirkung von Azobenzol und PMI liefern.

Anregungsspektren

Aus den Absorptionsspektren (*Abb. 94*) war bereits die excitonische Kupplung zwischen Azobenzol und PMI in **3-6** und **3-7** erkennbar. *Abbildung 102* zeigt die Anregungsspektren von **3-7** im Vergleich zum Absorptionsspektrum. Der im Vergleich zum Absorptionsspektrum flachere Kurvenverlauf um $\lambda = 350$ nm deutet darauf hin, dass eine Anregung des Azobenzol-Chromophors nicht signifikant zu einer Population der angeregten PMI-Zustände beiträgt. Das ist nicht überraschend, da dieser Prozess der Übertragung von Anregungsenergie vom Azobenzol auf die PMIs mit der *trans-cis*-Isomerisation des Azobenzols konkurriert. Dennoch kann der kleine Beitrag, den die Anregung in der Azobenzolabsorption zur PMI-Fluoreszenz leistet, wie auch schon in *Abb. 95* demonstriert, die Erklärung für das verlangsamte Isomerisationsverhalten und den reduzierten *cis*-Isomer-Anteil liefern.

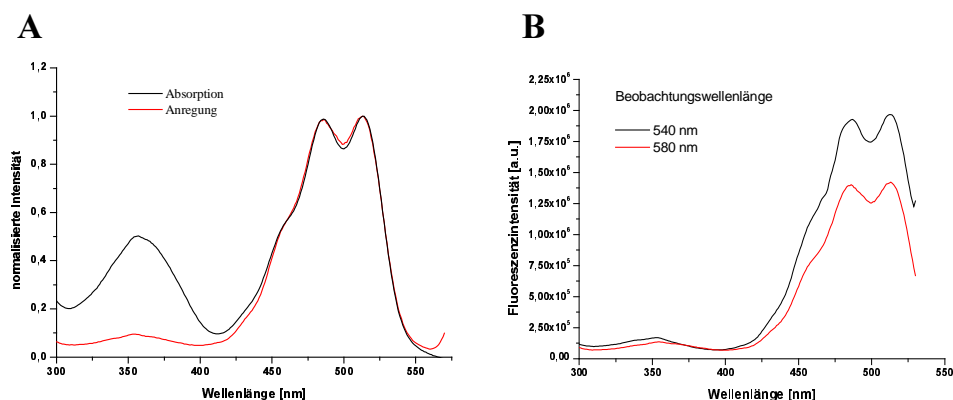


Abbildung 102 Anregungsspektren von **3-7** in Methylcyclohexan; **A**: Anregungs- und Absorptionsspektrum von **3-7** ($\lambda_{em} = 580$ nm) und **B**: Anregungsspektren von **3-7** bei $\lambda_{em} = 540$ nm und 580 nm

Fluoreszenzquantenausbeuten

Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **3-7** wurden, wie vorher für **3-6** beschrieben, bestimmt. Die ermittelten Quantenausbeuten sind in *Tabelle 16* zusammengefasst. Die Quantenausbeuten von **3-7** liegen mit Werten zwischen 3,5 % bis 8,5 % zwar höher als die von **3-6**, dennoch sind sie im Vergleich zum normalen Verhalten von PMI-Chromophoren (95 % Fluoreszenzquantenausbeute) extrem niedrig.^[19, 27]

Tabelle 16 Fluoreszenzquantenausbeuten von **3-7** in Methylcyclohexan und Toluol; Referenzen: Rhodamin G6 ($\lambda_{ex} = 480$ nm) und TdG1PMI ($\lambda_{ex} = 495$ nm)^[19]

| | Methylcyclohexan | Toluol |
|-------------|------------------|--------|
| Rhodamin 6G | 0.045 | --- |
| Dendrimer | 0.035 | 0.085 |

Da die Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen sehr niedrig sind, wurden Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **3-7** in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln aufgenommen (*Abbildung 103*). Die Daten dieser Spektren und die in diesen Lösungsmitteln ermittelten Fluoreszenzquantenausbeuten sind in *Tabelle 17* zusammengefasst.

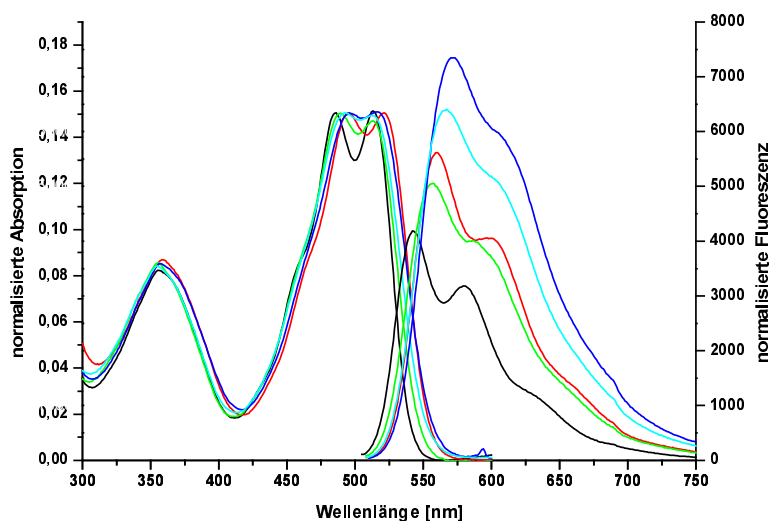


Abbildung 103 Normalisierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von *trans*-**3-7** in unterschiedlichen Lösungsmitteln; Methylcyclohexan (schwarz), Diethylether (grün), Toluol (rot), Ethylacetat (cyan) und THF (blau)

Aus den Spektren ist ersichtlich, dass mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels die Schwingungsfinestruktur der PMI-Chomophore sowohl in der Absorption als auch in der Fluoreszenz abnimmt. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels tritt eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und insbesondere der Fluoreszenzmaxima auf. Beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln kommt es zu einer wachsenden Stokes-Verschiebung. Mit der gleichen Tendenz nimmt die Fläche unter dem Fluoreszenzspektrum und nehmen die Fluoreszenzquantenausbeuten zu. Diese wurden relativ zu der von **3-7** in Toluol bestimmt. *Tabelle 17* fasst die spektroskopischen Charakteristika von **3-7** zusammen. Es ist zu sehen, dass mit Ausnahme von Toluol, mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels auch die Quantenausbeute von **3-7** steigt.

Tabelle 17 Übersicht über die spektroskopischen Charakteristika von **3-7** in unterschiedlichen Lösungsmitteln

| Lösungsmittel | ϵ | λ_{\max} (abs) [nm] | λ_{\max} (em) [nm] | Stokes shift [cm ⁻¹] | ϕ_F [%] |
|------------------|------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| Methylcyclohexan | 2.02 | 513 | 542 | 1043 | 4.5 |
| Toluol | 2.38 | 521 | 560 | 1337 | 7.3 |
| Diethylether | 4.33 | 513 | 557 | 1540 | 5.7 |
| THF | 6.02 | 512 | 567 | 1895 | 8.0 |
| Ethylacetat | 7.58 | 517 | 572 | 1860 | 9.7 |

Die erhaltenen Daten legen den Schluss nahe, dass **3-7** einen polaren angeregten Zustand besitzt, der folglich von polaren Lösungsmitteln stabilisiert wird. Weiterhin kann gefolgert werden, dass kein Elektronentransfer zwischen den PMIs und dem Azobenzol stattfindet. Würde ein Elektronentransfer vom PMI zum Azobenzol beobachtet werden, so hätte die Fluoreszenzquantenausbeute in polaren Lösungsmitteln, die den Elektronentransfer beschleunigen, sinken müssen. Also handelt es sich bei dem Phänomen um einen anderen Prozess, als er bei den Triphenylamin-Dendrimerern mit PMIs und PDI-Dendrimeren mit Triphenylamin Substituenten beobachtet wurden.^[29-31]

Die bathochrome Verschiebung, der Verlust der Feinstruktur und die geringe Fluoreszenzquantenausbeute deuten auf eine Wechselwirkung der PMI-Chromophore mit dem Azobenzol oder einem benachbarten Farbstoffmolekül hin. Diese Möglichkeit soll im Folgenden untersucht werden.

3.3.4.3. Zeitaufgelöste Fluoreszenzexperimente

Um das Verhalten der Fluoreszenzintensität in den photostationären Zuständen zu erklären und um Informationen über den Grund der niedrigen Fluoreszenzquantenausbeuten zu gewinnen, sollen zeitaufgelöste Fluoreszenzexperimente Aufschluss über die Fluoreszenzabklingzeiten geben. Der extreme Abfall der Fluoreszenzquantenausbeute von **3-7** deutet auf eine Änderung der Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstante hin. Diese kann durch Anwendung des *single-photon-timing* ermittelt werden. Hierzu wird die gelöste Probe einem kurzen Laserimpuls ausgesetzt, der die Moleküle anregt. Zeitgleich wird eine Spannung linear bis zur Aussendung des ersten Photons gesteigert. Anhand der erreichten Spannung kann die

Zeit, die von der Anregung bis zur Detektion des ersten Photons vergangen ist, berechnet werden. Diese Zeitspanne kann für jeden Vorgang unterschiedlich sein. Die Anregung wird hunderttausendfach wiederholt, und aus den gesammelten Ankunftszeiten der Photonen wird ein Histogramm erstellt. Dieses reflektiert die Zeitabhängigkeit der Depopulation des angeregten Zustandes. Im Fall von **3-8**, der Polyphenylenmodellverbindung mit einem PMI, wurde eine Fluoreszenzabklingzeit von 4 ns gefunden.^[19-23] Die Multi-Chromophorsysteme von WEIL und HERRMANN weisen ein davon abweichendes Verhalten auf, das in *Kapitel 3.2.* schon beschrieben wurde.

Die Untersuchung des zeitabhängigen Fluoreszenzabfalls von **3-7** wurde in Toluol bei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt. *Abbildung 104* zeigt die Wellenlängen des Fluoreszenzspektrums, die jeweils untersucht wurden, und eine zeitaufgelöste Abklingfunktion als Beispiel.

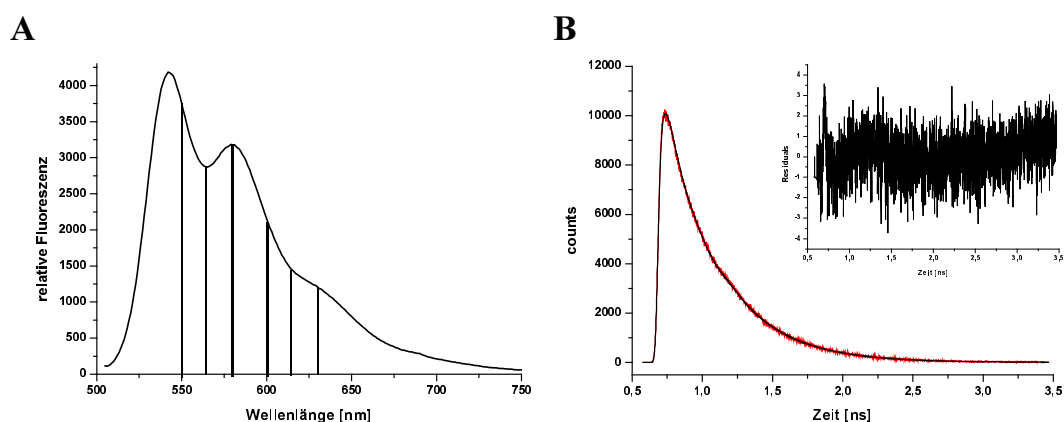


Abbildung 104 A: Fluoreszenzspektrum von **3-7** in Toluol mit den untersuchten Wellenlängen des Fluoreszenzabfalls; B: Zeitaufgelöste Abklingfunktion der Fluoreszenz von **3-7** (—) und Korrelationsfunktion der dreifach exponentiellen Funktion (—), $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$, oberer Ausschnitt: Verteilung der gewichteten Reste

Die bisher erhaltenen Ergebnisse sind noch vorläufig und stellen keinesfalls das Endergebnis der Auswertung dar. Da aber davon ausgegangen werden kann, dass die Fluoreszenzabklingzeit τ für alle Wellenlängen gleich sein sollte, wurden die erhaltenen Daten einer globalen Analyse unterzogen, d.h. es wurde für alle Wellenlängen ein τ - Wert

erhalten. Die sich daraus ergebenden Daten sind in *Tabelle 18* für *trans-3-7* und in *Tabelle 19* für *cis-3-7* zusammengefasst.

Der beobachtete Fluoreszenzabfall ist nicht mit einer monoexponentiellen Funktion beschreibbar, vielmehr ist sowohl für die *trans*- als auch die *cis*-Probe eine triexponentielle Näherungskurve notwendig, um den experimentell gefundenen Kurvenverlauf zu beschreiben. In diesem werden drei verschiedene Abklingkomponenten festgestellt. Für die *all-trans* Probe betragen diese 0.55, 0.34 und 0.1 ns und für die Probe mit *cis*-Isomeren 0.48, 0.32 und 0.08 ns. Obwohl es sich hierbei noch nicht um eine endgültige Beschreibung des Systems handelt, ist bereits erkennbar, dass die Fluoreszenzabklingzeiten der längsten Komponente um den Faktor 8 und die der kürzesten Komponente um den Faktor 50 kürzer ist als die typische Abklingzeit der PMI-Fluoreszenz von $4,25 \pm 0,05$ ns.^[19, 20, 22, 32, 33] Andererseits stehen diese kurzen Abklingzeiten mit den beobachteten ebenfalls sehr geringen Fluoreszenzquantenausbeuten in Einklang.

Tabelle 18 Zusammenfassung der Detektionswellenlängen und der Werte für p_i und τ_i der triexponentiellen Näherung der *all-trans* Probe von **3-7**

| Wellenlänge | 565 nm | 580 nm | 600 nm | 615 nm | 630 nm |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| p1 | 21,82 | 20,26 | 19,74 | 19,69 | 20,17 |
| τ_1 | 0,34 | 0,34 | 0,34 | 0,34 | 0,34 |
| p2 | 2,56 | 3,25 | 2,8 | 1,95 | 2,03 |
| τ_2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| p3 | 2,1 | 2,32 | 2,14 | 2,05 | 2,08 |
| τ_3 | 0,545 | 0,545 | 0,545 | 0,545 | 0,545 |
| χ^2 | 1,028 | 1,052 | 1,01 | 1,171 | 1,11 |

Tabelle 19 Zusammenfassung der Detektionswellenlängen und der Werte für p_i und τ_i der triexponentiellen Näherung für die Probe mit *cis*-Isomeren von **3-7**

| Wellenlänge | 550 nm | 565 nm | 580 nm | 600 nm | 615 nm | 630 nm |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| p1 | 17,9 | 18,53 | 17,63 | 17,68 | 18,12 | 18,2 |
| τ_1 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 |
| p2 | 4,67 | 5,21 | 5,14 | 5,02 | 5,22 | 5,21 |
| τ_2 | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 0,48 |
| p3 | 3,53 | 1,22 | 2,13 | 1,84 | 1,05 | 0,96 |
| τ_3 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 |
| χ^2 | 1,029 | 1,052 | 1,065 | 1,132 | 1,125 | 1,137 |

Aus den Werten für p und den Fluoreszenzabklingzeiten wurden die jeweiligen Amplituden α mit Gleichung 10 berechnet. Tabelle 20 fasst die einzelnen Beiträge zusammen.

$$\alpha_{x(y,z)} = \frac{p_{x(y,z)} * \tau_{x(y,z)}}{p_x * \tau_x + p_y * \tau_y + p_z * \tau_z} \quad \text{Gl. 10}$$

Tabelle 20 Fluoreszenzabklingzeiten (τ_i) und die zugehörigen relativen Amplituden (α_i) in % von **3-7** in Toluol und bei RT, $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$

| <i>trans</i> | | 565 nm | 580 nm | 600 nm | 615 nm | 630 nm | τ [ns] |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|
| α_1 | | 84.1 | 81.3 | 82.3 | 83.6 | 83.7 | 0.34 |
| α_2 | | 2.9 | 3.8 | 3.4 | 2.4 | 2.5 | 0.1 |
| α_3 | | 13.0 | 14.9 | 14.3 | 14.0 | 13.8 | 0.55 |
| <i>cis</i> | 550 nm | 565 nm | 580 nm | 600 nm | 615 nm | 630 nm | τ [ns] |
| α_1 | 69.4 | 69.5 | 68.1 | 68.9 | 69.1 | 69.3 | 0.32 |
| α_2 | 27.2 | 29.3 | 29.8 | 29.3 | 29.9 | 29.8 | 0.48 |
| α_3 | 3.4 | 1.2 | 2.1 | 1.8 | 1.0 | 0.9 | 0.08 |

Normalerweise liegt die Lebensdauer des Singlett-Zustandes eines PMI bei 4 ns,^[19-23] die Abklingzeit, die über das *single-photon-counting* für **3-7** ermittelt wurde, liegt dagegen nur bei 400 ps. Weiterhin ist eine Wellenlängenabhängigkeit von α , wie WEIL sie für die Multichromophorsysteme gefunden hat, aus diesen Messungen nicht ableitbar.^[19]

Beim derzeitigen Stand der Untersuchungen ist es zu früh, um über den Grund für die geringe Fluoreszenzabklingzeit Vermutungen anzustellen. Zuerst muss geklärt werden, aus welchem Grund diese und die Fluoreszenzquantenausbeuten so gering sind. Als Arbeitshypothese dient die These, dass eine kurzlebige Ladungsübertragung (charge-transfer) stattfindet. Um dies zu untersuchen werden die Fluoreszenzquantenausbeuten des PMI bei einer langwelligeren Anregungswellenlänge, bei der das Azobenzol-Dendrimer nicht absorbiert, bestimmt werden. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzexperimente werden unter dem gleichen Ansatz auch wiederholt werden. Da mit Hilfe von transierender Absorptionsspektroskopie im Nanosekundenbereich keine Informationen über die Beschaffenheit des Übergangszustandes (d.h. Triplett-Zustand, Radikalkation oder -anion) aufgrund der Kurzlebigkeit desselben gewonnen werden konnten, sollen diese Experimenten im Femtosekunden-Bereich wiederholt werden.

3.3.4.4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Synthese von Azobenzolen vorgestellt, die in unterschiedlichen Abständen PMI-Chromophore tragen. Ziel ist es, bei diesen Verbindungen die Wechselwirkung der PMI in Abhängigkeit von einer durch den zentralen Azobenzolchromophor induzierten Änderung der Ausrichtung und des Abstands der Chromophore zueinander zu untersuchen.

Dieses Konzept kann für **3-6** nicht umgesetzt werden. Im Vergleich zu einer PMI-typischen Absorption und Fluoreszenz sind die Intensitäten von Absorption und Fluoreszenz herabgesetzt und die Fluoreszenzquantenausbeute ist extrem niedrig. Die für Azobenzol-Chromophore charakteristische Bande um 365 nm ist für **3-6** ebenfalls nicht erkennbar. Weiterhin sind weder eine *trans-cis* Isomerisation noch eine *cis-trans* Isomerisation induzierbar. Dauerhafte Belichtung mit 364 nm führt nur zu einer irreversiblen Verminderung der Gesamtintensität von Absorption und Fluoreszenz, was auf ein „Photobleaching“ hindeutet. Alle gewonnenen Erkenntnisse aus den oben diskutierten Spektren lassen es denkbar erscheinen, dass die drei Chromophore in **3-6** sich nicht wie eigenständige Chromophore verhalten, sondern konjugiert sind und als ein Chromophor wirken.

Untersuchungen des Fluoreszenzverhaltens, soweit sie bei der geringen Fluoreszenzintensität möglich sind, müssen noch durchgeführt werden.

3-7 zeigt neben einer typischen PMI-Absorption und einer Fluoreszenz mit nur geringfügig veränderter Feinstruktur auch eine Azobenzolabsorption und ein mit Azobenzol-Chromophoren verbundenes reversibles photochemisches Verhalten, das an den isosbestischen Punkten abgelesen werden kann. Der maximale *cis*-Isomeranteil im PSS I beträgt jedoch nur 51 % und ist damit unerwartet gering. Im PSS II sind 10 % und im PSS III 9 % und 19 % *cis*-Isomere vorhanden. Hieraus folgt, dass alle Untersuchungen im Volumen für eine dunkel inkubierte Probe ein Mittel über die in *Abb. 88* vorgestellten Strukturisomere und ihrer *cis*-Konformere darstellt. Die Fluoreszenzintensität der PMI-Chromophore ist abhängig vom *cis*-Anteil in der Probe. Je größer dieser wird, desto geringer wird die Emission. Aus diesen Messungen lassen sich aber aufgrund des *trans* / *cis*-Gemisches keine konkreten Aussagen über eine von der Azobenzolkonformation abhängige Ryleninteraktion treffen. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten hat sehr geringe Werte zwischen 4.5 % und 9.7 % ergeben, von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln hingehend, ergeben. Polare Lösungsmittel führen demnach zu einer Stabilisierung des Übergangszustandes. Weiterhin wurden in *single-photon-timing*-Experimenten nur sehr geringe Fluoreszenzabklingzeiten von ungefähr 400 ps erhalten. Transiente Absorptionmessungen im Femtosekundenbereich sollen Informationen über die Natur des Übergangszustandes und den Grund für die sehr schnelle Deaktivierung liefern.

Aufgrund der oben geschilderten Problematik der Konformere und der Isomerisation wären einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen sehr informativ, da sie das Verhalten eines einzelnen Moleküls beschreiben und die Methode so von der Vielzahl der Isomere unabhängig macht. Die Zugänglichkeit hängt aber davon ab, ob die Fluoreszenzintensität der Konjugate in der Matrix, in die die Moleküle eingebettet werden, hoch genug ist, um eine Messung zu ermöglichen. Mit Hilfe dieser Methode könnten Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzabklingzeiten einzelner Moleküle gewonnen werden. Außerdem könnte am Einzelmolekül die Anisotropie und die Änderung der Fluoreszenzintensität zeitabhängig bestimmt werden.

Es wurde ebenfalls die Synthese von Azobenzolen mit einem PMI in Angriff genommen (*Abbildung 105*). **3-9** und **3-10**, die Analoga zu **3-6** und **3-7** mit je nur einem PMI, werden derzeit auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Sie sollen Aufschluss darüber geben, ob die bei **3-6** und **3-7** beobachteten Eigenschaften, besonders bei **3-6**, ein Resultat der beidseitigen Substitution ist. Die Einführung einer positiven Ladung (**3-13** und **3-14**) ermöglicht die

Immobilisierung auf der Oberfläche und die wiederholte Untersuchung der Isomerisations- und der optischen Eigenschaften eines Moleküls.

Die Eigenschaften der Azobenzol-PMI-Konjugate erscheinen allen in *Kapitel 3.2.* angeführten Bi- und Multichromophorsystemen entgegengesetzt.^[16, 19-23, 25] Ein detaillierter Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften von **3-6** und **3-7** kann zu diesem Zeitpunkt aufgrund der noch ausstehenden Ergebnisse nicht erfolgen. Im Folgenden werden deshalb die bisherigen Ergebnisse in einem tabellarischen Vergleich mit der Literatur zusammengefasst:

Azobenzol und PMIs verhalten sich nicht als Summe der Einzelmoleküle, sondern beeinflussen sich gegenseitig:

- Die Isomerisationseigenschaften des Azobenzols sind durch die PMI verändert (siehe *Kap. 2*),^[34] was zur Folge hat, dass keine Ensemble-Untersuchungen des *cis*-Konformers möglich sind
- Die PMI eröffnen einen neuen Isomerisationsweg für das Azobenzol
- Die PMI-Fluoreszenz hat eine deutlich reduzierte Feinstruktur^[19-21]
- Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind vom Lösungsmittel abhängig und mit Werten bis maximal 10 % im Vergleich zur Literatur deutlich verringert^[19-23]
- Die Fluoreszenzabklingzeit ist um den Faktor 10 beschleunigt^[19-23]
- Die Natur des Übergangszustandes ist noch ungeklärt

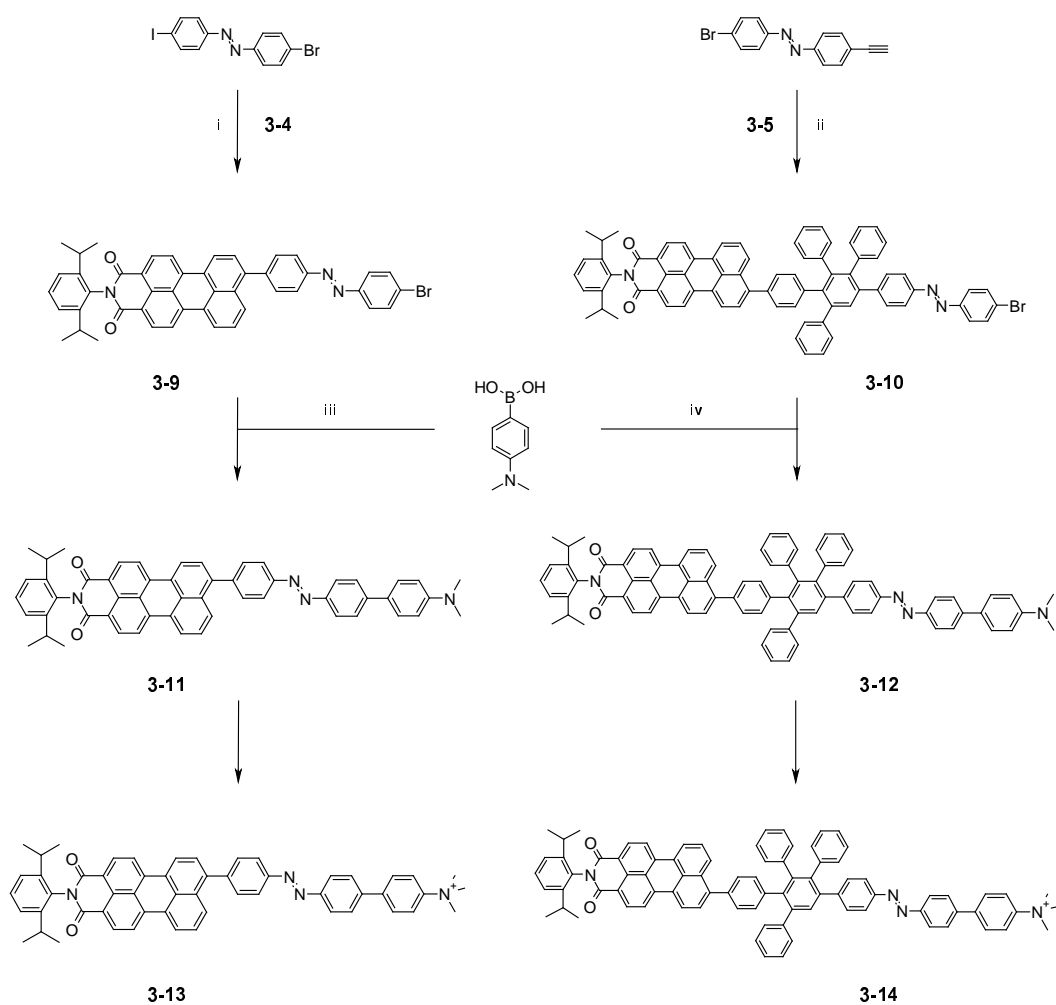


Abbildung 105 Syntheschema für Azobenzole mit einem PMI und einer Ankerfunktion; **i:** 1.5 eq. **3-4**, K_2CO_3/H_2O , Ethanol, Toluol, $Pd(PPh_3)_4$, 40 °C, 63%, **ii:** 1.5 eq. **3-5**, o-Xylol, 170°C, 67%, **iii:** 3 eq. 4-(Dimethylamino)-benzolboronsäure, K_2CO_3/H_2O , Ethanol, Toluol, $Pd(PPh_3)_4$, 75 °C, 94%, **iv:** 3 eq. 4-(Dimethylamino)-benzolboronsäure, K_2CO_3/H_2O , Ethanol, Toluol, $Pd(PPh_3)_4$, 75 °C, 91%

3.4. Distanzvariable Rylendiaden

Im vorangegangenen Teilkapitel wurden Verbindungen vorgestellt, in denen sich die Distanz und Orientierung von Chromophoren durch einen Lichtimpuls ändern lässt. Dabei wurde Azobenzol gewählt, um eine Änderung zu induzieren. Die beiden Konformationen des Azobenzols, das *trans*- und *cis*-Isomer, bestimmten die Chromophoranordnung. In diesem Teilkapitel sollen Moleküle vorgestellt werden, die einen fließenden Übergang zwischen zwei Konformationen aufweisen. Die Konformationsänderung soll schrittweise verfolgt und parallel dazu die von der Konformation abhängige Wechselwirkung von Chromophoren untersucht werden.

Peptide sind bekannt dafür, in Abhängigkeit vom pH-Wert des sie umgebenden Mediums unterschiedliche Konformationen einzunehmen, die reversibel ineinander umwandelbar sind. Ist ein Peptid nun mit Chromophoren funktionalisiert, die einen Energietransfer eingehen, so sollte die Effizienz dieses Transfers von der Platzierung der Chromophore in der Peptidkette und ihrer Orientierung zueinander, die sich mit der Konformation des Peptids ändert, abhängig sein. In der Literatur sind einige Beispiele für derartige Systeme bekannt. In diesen werden Poly(γ -benzyl-L-glutamat) (PBLG), Oligo-L-prolin oder Poly-(2-hydroxyethyl)-L-glutaminsäure als Peptid verwendet.^[43-51] Diese Studien dienten einerseits dazu, Werte für R_0 von den verwendeten Chromophoren zu gewinnen und andererseits um die Konformation des jeweiligen Peptids zu bestimmen. Heute wird FRET üblicherweise dazu verwendet, um Dimensionen in Proteinen^[52] zu bestimmen, dynamische Prozesse in Membranen zu verfolgen^[53], Protein-Wechselwirkungen^[54] oder Antikörperbindungen zu studieren,^[55] um nur einige Beispiele zu nennen.

Im Rahmen dieser Arbeit fiel die Wahl auf eine Poly-(L-Lysin)-Kette. Diese soll am C- und am N-Terminus mit Chromophoren funktionalisiert werden. Als Chromophorpaar wurde die Kombination aus NMI und PMI gewählt, die bereits in einer dendritischen Triade zum Einsatz kamen.^[10] Im Knäuel läge eine statistische Verteilung der Chromophore ohne bevorzugte Orientierung vor, während es in einer starren α -Helix zu einer Vorzugsorientierung kommen sollte. Die Neuerung in diesem System liegt darin, dass mit dem NMI und dem PMI Chromophore gewählt wurden, die einzelmolekülspektroskopische Studien an den Systemen zulassen.

Im Folgenden soll zuerst auf die Synthese der Chromophore eingegangen werden, bevor ihre optischen Eigenschaften diskutiert werden.

3.4.1. Darstellung und Charakterisierung des Chromophorpaars

Oben wurde bereits angeführt, dass die Wahl auf Naphthalinmonoimid (NMI) und Perylenmonoimid (PMI), die beiden niedrigsten Homologen der Rylen-Reihe, gefallen ist. Zum einen hat WEIL mit der Verwendung dieser Chromophore in der dendritischen Triade bereits demonstriert, dass sie als FRET-Paar fungieren können.^[10, 19] Zum anderen ist es ein Ziel, den Energietransfer in den Diaden einzelmolekülspektroskopisch zu studieren. Hierfür sind Rylen-Chromophore wegen hoher Fluoreszenzintensität und Photostabilität besonders geeignet.^[10, 18-20, 56, 57] Die Darstellung des Peptids soll unter anderem über eine ringöffnende Polymerisation von α -Aminosäure-*N*-Carboxyl-Anhydriden (NCA) erfolgen, diese kann mit einem primären Amin gestartet werden (siehe *Kap. 3.4.2.*). Das bei einer NCA-Polymerisation entstehende Peptid trägt am C-Terminus den Initiator und am N-Terminus eine freie Amin-Gruppe. Die Funktionalisierung der Chromophore muss also derart erfolgen, dass ein Chromophor eine primäre Amin-Funktion trägt und als Initiator für die Polymerisation dienen kann. Der andere Chromophor muss zur Funktionalisierung am N-Terminus des Peptids eine Carboxyl-Gruppe tragen. Um bei der Funktionalisierung am N-Terminus einen vollständigen Umsatz zu erzielen, muss ein Überschuss des carboxyl-funktionalisierten Chromophors eingesetzt werden, der im Anschluss an die Reaktion wieder abgetrennt wird. Hier ist es von Vorteil, den kleineren Chromophor im Überschuss einzusetzen, da dieser wegen des Größenunterschiedes später leichter abtrennbar ist. Aus diesen Überlegungen heraus wird PMI als größerer Chromophor als Initiator für die Polymerisation dienen und muss deshalb mit einer primären Amin-Gruppe funktionalisiert werden. Der komplementäre Chromophor ist ein carboxyl-funktionalisiertes NMI.

3.4.1.1. Amin-funktionalisiertes PMI

Synthese

Die Funktionalisierung des PMI mit einer primären Aminogruppe erfolgt in drei Stufen, ausgehend vom N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-Brom-perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**3-15**) (*Abbildung 106*). Zuerst wird **3-15** mit Bispinacolatodiboron (**3-16**), Kaliumacetat und [Pd(dppf)] in Dioxan unter Inertgasatmosphäre und Lichtausschluss umgesetzt, wie von REUTHER beschrieben.^[24] Der erhaltene Boronester **3-4** wird im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Der Reaktionspartner von **3-4** (**3-19**) muss vor der Reaktion noch mit einer Schutzgruppe versehen werden, die zum einen die Aminfunktion in der Reaktion schützt, zum anderen eine anschließende säulenchromatographische Aufreinigung erleichtert. Hierzu wird 4-Bromphenylethylamin (**3-17**) in einem Zweiphasengemisch aus THF und KOH wegen der entstehenden Reaktionswärme bei 0°C mit einer äquivalenten Menge Di-*tert.*-butyldicarbonat (**3-18**) reagieren gelassen. 4-(*N*-Boc-ethylamin)-brombenzol (**3-19**) wird als weißer Feststoff in 83 % Ausbeute aus der organischen Phase isoliert. **3-4** wird anschließend in einer *Suzuki*-Kupplung mit **3-19** in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Ethanol mit wässriger Kaliumcarbonatlösung als Base umgesetzt. Diese Reaktion verläuft ebenfalls unter Inertgasatmosphäre und Lichtausschluss bei 75°C und ist nach 16 Stunden beendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (DCM / Aceton, 100:1) aufgereinigt und **3-20** fällt als dunkelroter Feststoff in 62 % Ausbeute an. Abschließend erfolgt die Entschützung der Aminogruppe nach Literaturvorschrift in 50 %iger Trifluoressigsäure (TFA) in DCM. Das Lösungsmittelgemisch wird nach 2 Stunden Reaktionszeit im Vakuum abgezogen und der resultierende Feststoff in Dioxan suspendiert. Durch Zugabe von 25 %iger Ammoniaklösung wird das freie Amin erhalten. Der rote Feststoff wird filtriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagiert. **3-21** fällt in 95% Ausbeute an.

3-21 stellt ein PMI mit einer primären Aminfunktion dar, das für die Initiierung der Polymerisation von α -Aminosäure-*N*-Carboxy-Anhydriden (NCA) verwendet werden kann.

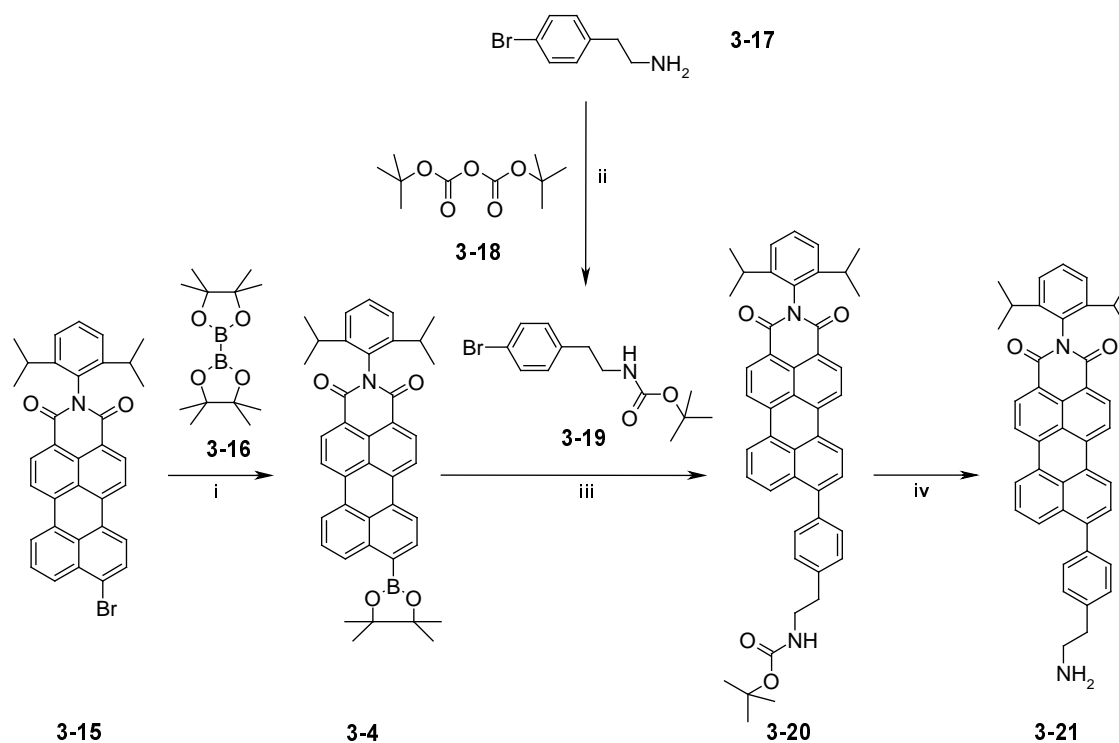


Abbildung 106 Syntheseweg des Fluoreszenzacceptors **3-21**; **i**: 2.5 eq. **3-16**, KOAc, [Pd(dddpf)], Dioxan, 15 h, **ii**: 1 eq. **3-18**, THF, KOH/H₂O, 0°C, 83%, **iii**: 1.5 eq. **3-19**, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃/H₂O, Toluol, Ethanol, 75°C, 62%, **iv**: TFA, DCM, 0°C, 95%

Charakterisierung

In *Abbildung 107* ist das ¹H-NMR-Spektrum des aminfunktionalisierten PMI (**3-21**) dargestellt. Die Zuordnung der Resonanzen erfolgt unter Einbeziehung des H,H-COSY-Spektrums in *Abbildung 108*. Die Gerüstprotonen des Rylens (H_a und H_b) treten als Multipllett zwischen 8.66 und 8.57 ppm auf, wobei der am meisten tieffeldverschobene Signalanteil der Intensität und der Kopplung im H,H-COSY zufolge, H_b zuzuordnen ist. Das auf das Multipllett folgende Dublett bei 8.01 ppm mit einer relativen Intensität von einem Proton kann H_c zugeordnet werden. Das sich anschließende Multipllett ($\delta = 7.60 - 7.57$ ppm) setzt sich zusammen aus dem Tripllett von H_d und dem Dublett von H_e. Das Dublett bei 7.47 ppm resultiert von H_f und hat eine Kopplungskonstante von $^3J = 6.84$ Hz. Der Partner liegt in dem darauffolgenden Multipllett von 7.41 – 7.37 ppm, bestehend aus dem Dublett von H_g und dem Tripllett von H_h. Das am meisten hochfeldverschobene Signal im Aromatenbereich stellt das Dublett von H_i bei 7.28 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 7.7$ Hz dar. Im

aliphatischen Bereich ist bei $\delta = 2.99$ ppm ($^3J = 5.99$ Hz) das Triplet von H_k zu erkennen. Das Multipllett von 2.82 ppm bis 2.79 ppm resultiert von H_l und H_m . Die breite Resonanz bei 2.06 ppm ist der NH_2 -Gruppe zuzuordnen und die Methylprotonen der Isopropylgruppe (H_n) treten bei 1.14 ppm mit der Kopplungskonstante $^3J = 5.98$ Hz in Erscheinung.

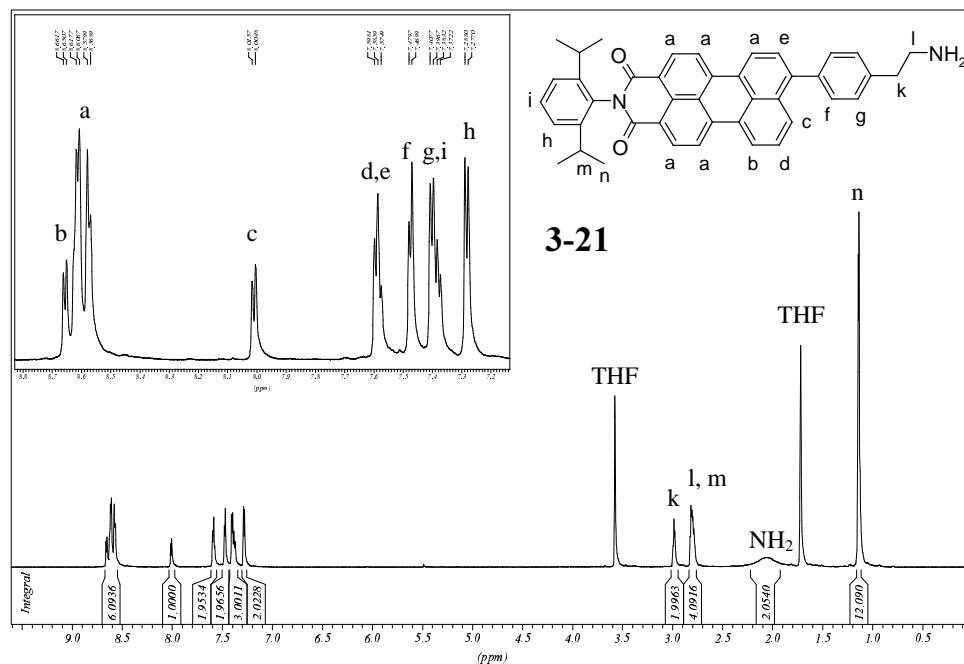


Abbildung 107 1H -NMR-Spektrum von **3-21**, 700 MHz, d^8 -THF, 311 K

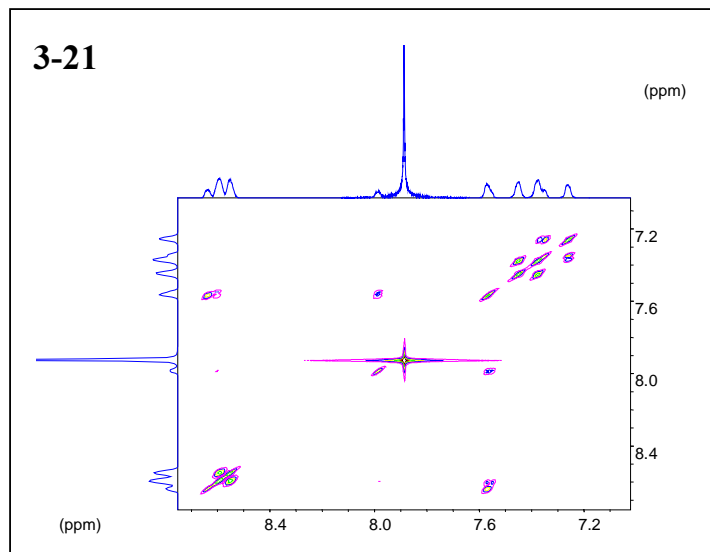


Abbildung 108 H,H-COSY-NMR von **3-21**, 700 MHz, d^8 -THF, 311 K

Das FD-Massenspektrum von **3-21** zeigt drei Signale (*Abbildung 109*). Neben dem einfach geladenen Moleküllion bei m/z 600.3 sind noch Signale bei m/z 1202.3 und m/z 1802.5 zu erkennen. Diese entsprechen dem einfach geladenen Dimer bzw. Trimer.

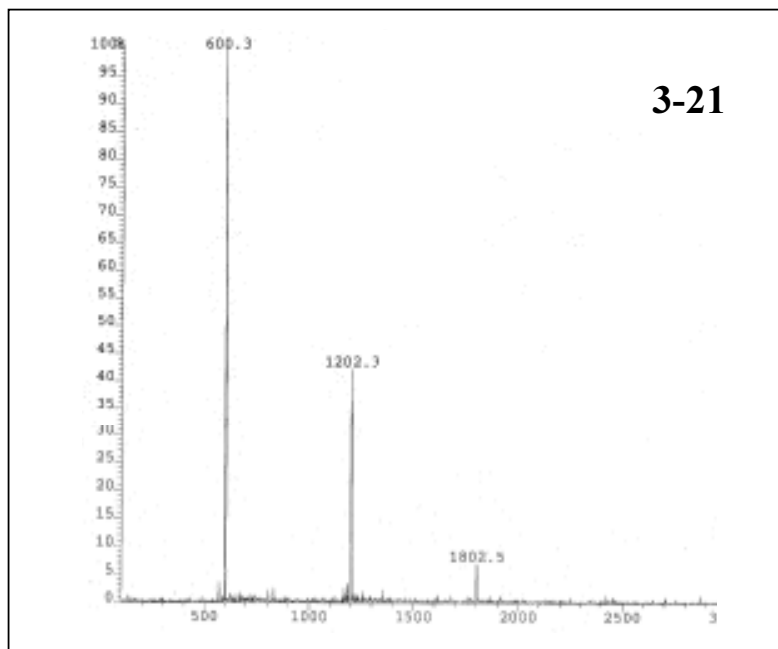


Abbildung 109 FD-Massenspektrum von **3-21**.

3.4.1.2. Carboxyl-funktionalisierte Naphthalinmonoimide

Nachfolgend werden zwei Synthesestrategien zu säurefunktionalisierten NMIs vorgestellt.

Synthese des NMI 3-33

Die Synthese des NMI mit einer Carboxyl-Gruppe (**3-33**) erfolgt über fünf Stufen (*Abbildung 110*). Zuerst wird 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (**3-24**) mit 4-Brom-2,6-diisopropylanilin (**3-23**), das nach einer Vorschrift von BECKER gewonnen wird,^[58] in Propionsäure bei 115°C umgesetzt. **3-25** wird als farbloser Feststoff in 57 % Ausbeute isoliert. Im nächsten Reaktionsschritt wird **3-25** mit Piperidin (**3-26**) in DMF unter Inertgasatmosphäre bei 80°C für 17 Stunden reagieren gelassen, um den Bromsubstituenten in der Position 4 durch einen Piperidylsubstituenten auszutauschen. Die Einführung des

Piperidylsubstituenten dient der Verschiebung des Absorptionsmaximums in den langwelligeren Bereich (siehe auch *Kap. 3.4.1.3.*). **3-27** wird in 94 % Ausbeute isoliert.

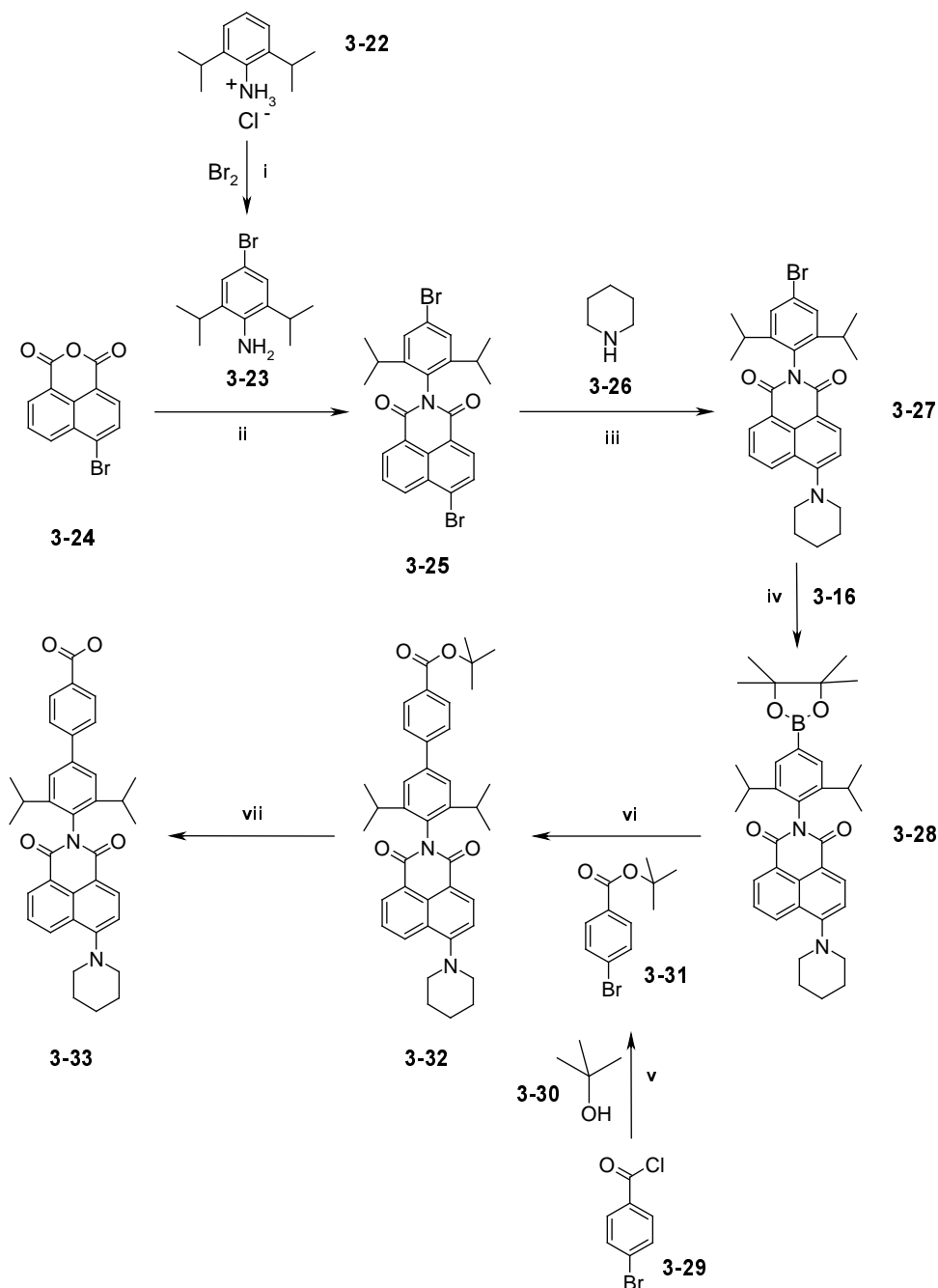


Abbildung 110

Syntheseweg des Fluoreszenzdonors **3-33**; **i**: Eisessig, RT, 60%, **ii**: 2 eq. **3-24**, Propionsäure, 115°C, 57%, **iii**: 5 eq **3-26**, DMF, 80°C, 94%, **iv**: 1.75 eq. **3-7**, KOAc, Pd(ddpf), Dioxan, 15 h, 99%, **v**: Pyridin, DCM, RT, 75%, **vi**: 1.5 eq. **3-31**, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃/H₂O, Toluol, Ethanol, 75°C, 97%, **vii**: TFA, DCM, 0°C, 97%

Anschließend wird die Bromfunktion in der Imidstruktur in ein Boronsäurederivat umgewandelt. Die Reaktion verläuft wie in *Kapitel 3.3.1.1.* für **3-16** beschrieben. Die Aufreinigung an Kieselgel mit Dichlormethan liefert **3-28** in 99 % Ausbeute. Der Reaktionspartner der sich anschließenden *Suzuki*-Kupplung, 4-Brom-*tert.*-butylbenzoat (**3-31**), muss zuerst hergestellt werden. Hierzu wird 4-Brombenzoesäurechlorid (**3-29**) in einem Lösungsmittelgemisch aus trockenem Pyridin und Dichlormethan mit trockenem *tert.*-Butanol (**3-30**) nach Literaturvorschrift umgesetzt.^[59] Die *Suzuki*-Kupplung zum geschützten säurefunktionalisierten NMI erfolgt analog der zur Darstellung von **3-21** und liefert **3-32** in 97 % Ausbeute als hellgelben Feststoff. Die Entfernung der *tert.*-Butylgruppe wird in einer 50 %igen Lösung von TFA in Dichlormethan bei 0°C durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt eineinhalb Stunden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das rein anfallende Produkt im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute an **3-33** beträgt 97 %.

Von den Verbindungen **3-25** und **3-27** gelang die Züchtung von Einkristallen, sodass Kristallstrukturen Informationen über die Konformation im Molekül, besonders der Imidgruppe und des Piperidylsubstituenten, liefern konnten (*Abbildung 111*). Die Struktur wurde auch bei diesen Molekülen von Dr. V. Enkelmann an unserem Institut gelöst. Details zur Vorgehensweise sind dem kristallographischen Anhang zu entnehmen. Beide Moleküle kristallisierten aus Dichlormethan über den Zeitraum einer Woche als Solvatkristalle in der triklinen Raumgruppe P-1. Deutlich erkennbar ist die Verdrehung des Imidstruktursubstituenten zur Ebene des Chromophors. In **3-25** beträgt sie 88.9° und in **3-27** 76.9°. Der Piperidylsubstituent in **3-27** weist eine Drehung seiner Ebene um 42.7° zur Chromophorebene auf. Diese Verdrillung von NMI-Grundkörper und Substituenten ist der Grund für die gute Löslichkeit des Chromophors in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die Einführung des Piperidylsubstituenten trägt zu einer verbesserten Löslichkeit von **3-27** im Vergleich zu **3-25** bei.

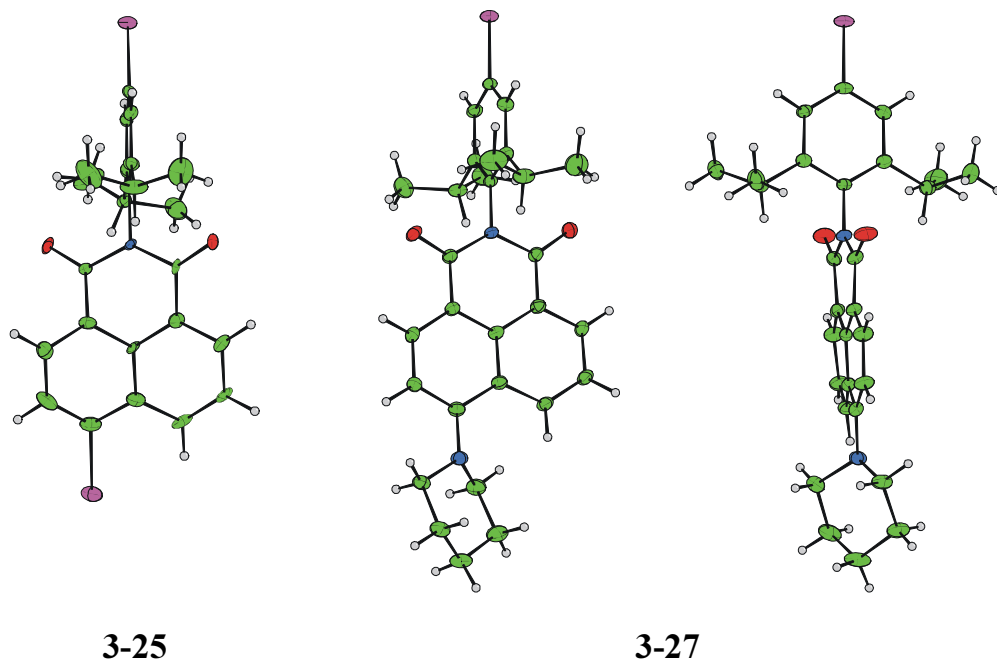


Abbildung 111 Darstellung eines Einzelmoleküls aus den Kristallstrukturen von **3-25** und **3-27**

Charakterisierung von **3-33**

In *Abbildung 112* ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des carboxyl-funktionalisierten NMI (**3-33**) dargestellt. Die Zuordnung der Resonanzen erfolgt unter Einbeziehung des H,H-COSY-Spektrums von **3-32** (siehe *Kap. 7*, Experimenteller Teil).

Das Dublett bei 8.62 ppm ($^3J = 7.27$ Hz) ist dem Proton H_b zuzuordnen. Das darauffolgende Multipllett von 8.56–8.50 ppm resultiert von H_a . Die Protonen der substituierten Benzoesäure sind bei 8.23 ppm ($^3J = 8.53$ Hz) als Dublett (H_g) und in dem Multipllett von 7.84–7.73 ppm (H_f) zu sehen. In dem Multipllett befindet sich weiterhin die Resonanz von H_c . Das anschließende Singulett bei $\delta = 7.59$ ppm kann dem Proton H_e aus der Imidstruktur zugeordnet werden. Die letzte Resonanz im Aromatischen bei 7.27 ppm kommt von H_d und ist ein Dublett mit der Kopplungskonstante $^3J = 8.21$ Hz. Im Aliphatischen sind die Protonen des Piperidylsubstituenten und der Isopropylgruppen zu erkennen. Die Piperidylsubstituenten treten bei 3.30 ppm als Tripllett (H_h), 1.96–1.88 ppm als Multipllett (H_i) und 1.74 ppm als Pentett (H_k) auf. Die Methinprotonen (H_l) der Isopropylgruppe sind bei 2.82 ppm ($^3J = 6.83$) als Septett und die Methylprotonen (H_m) bei 1.19 ppm ($^3J = 6.63$) als Dublett vertreten.

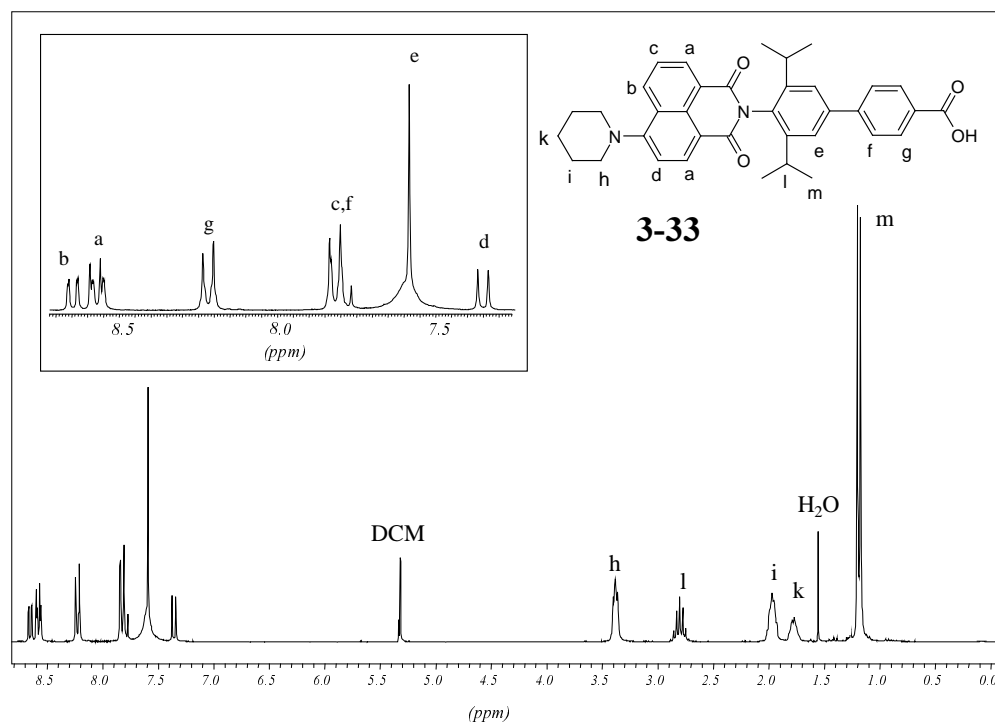


Abbildung 112 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3-33**, 250 MHz, d^8 -THF, 300 K

Das FD-Massenspektrum von **3-33** (*Abbildung 113*) zeigt ein Signal mit m/z 561.4, das eindeutig dem säurefunktionalisierten NMI zuzuordnen ist.

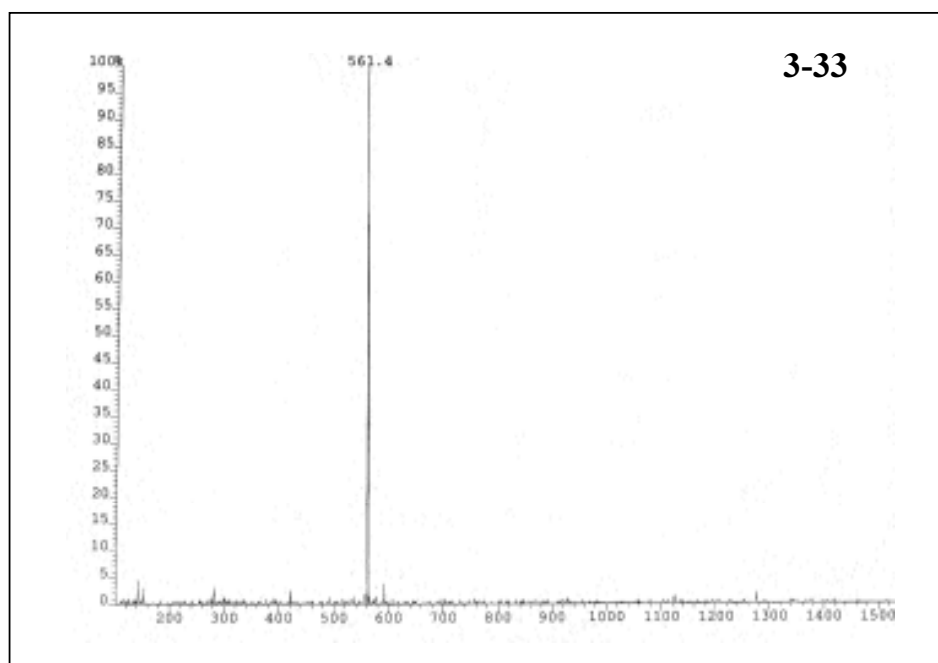


Abbildung 113 FD-Massenspektrum von **3-33**

Synthese des NMI 3-37

Im Verlauf der Darstellung von **3-37** werden, wie schon bei der Darstellung von **3-33**, alle Reaktionsmischungen mit Wasser extrahiert und säulenchromatographisch aufgereinigt. Die Bedingungen dafür können dem experimentellen Teil entnommen werden. Der Syntheseweg ist *Abbildung 114* zu entnehmen.

Im ersten Reaktionsschritt wird **3-24** mit **3-34** in einem Lösungsmittelgemisch aus Propionsäure und *t*-Butanol für 2.5 Stunden bei 110°C umgesetzt. Der Alkohol dient dabei zur Reduzierung von hydrolysiertem Produkt in der Reaktionsmischung. **3-35** wird als beiger Feststoff in 61% Ausbeute erhalten. Zur Einführung des Piperidylsubstituenten wird **3-35** mit Piperidin für 15 Stunden bei 80°C in DMF umgesetzt. **3-36** fällt beim Erkalten teilweise als reines Produkt aus der Reaktionsmischung aus und wird abfiltriert, bevor das Filtrat extrahiert wird. Man erhält **3-36** als hellgelbes Produkt in 92% Ausbeute. Abschließend erfolgt die Entfernung der *t*-Butylgruppe mit einer 50 %igen TFA-Lösung in Dichlormethan und **3-37** wird quantitativ als gelber Feststoff gewonnen.

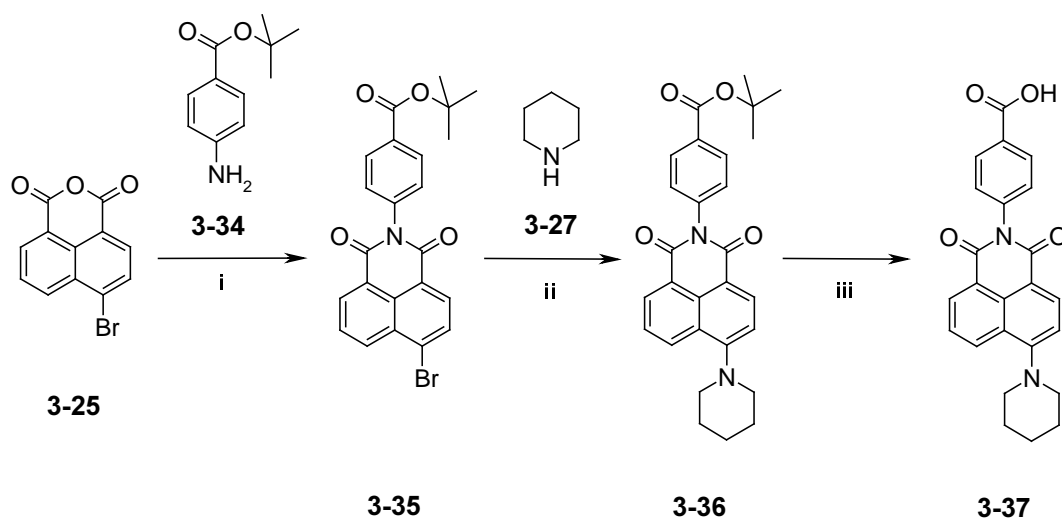


Abbildung 114 Syntheseweg zu einem weiteren carboxyl-funktionalisierten NMI (**3-37**); **i**: 5 eq **3-34**, Propionsäure, *t*-Butanol, 110°C, 61%, **ii**: 5 eq **3-27**, 80°C, DMF, 92%, **iii**: TFA, DCM, 0°C, 100%

Charakterisierung von **3-37**

In *Abbildung 115* ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3-37** dargestellt. Die Zuordnung der Resonanzen erfolgt unter Einbeziehung des H,H-COSY-Spektrums von **3-36** (siehe Experimenteller Teil). Das Tripletts bei 7.83 ppm ($^3J = 7.90$ Hz) ist H_d zuzuordnen. H_c und H_e , die Kopplungspartner von H_d , befinden sich in dem Multipllett von 8.52-8.42 ppm. H_b und H_a zeigen eine Resonanz bei 8.37 ppm und 7.33 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 8.22$ Hz. Die Protonen der Imidstruktur sind als zwei Dubletts bei 8.06 ppm (H_f) und 7.49 ppm (H_g) mit einer identischen Kopplungskonstante von $^3J = 8.53$ Hz zu erkennen. Im Aliphatischen sind die Protonen des Piperidylsubstituenten und der Isopropylgruppen sichtbar. Die Piperidylprotonen treten bei 3.29 ppm (H_k), 1.90 ppm (H_i) und 1.74 ppm (H_m) auf.

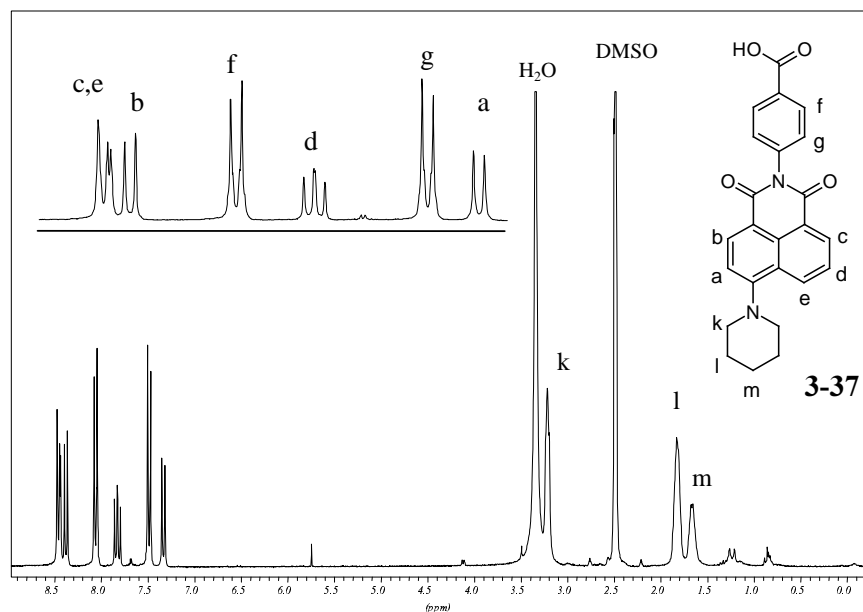


Abbildung 115 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3-37**, 250 MHz, d^6 -DMSO, 300 K

Die Darstellung von **3-33** ist mit sieben Stufen der synthetisch aufwendigere Syntheseweg. **3-33** stellt aber das stabilere Produkt in Hinblick auf thermische Stabilität und Basenstabilität dar. Dies ist auf die Isopropylsubstituenten in der Imidgruppe zurückzuführen. Die zweite Synthesevariante führt in nur drei Stufen zum gewünschten Chromophor (**3-37**), der allerdings wegen der fehlenden Isopropylgruppen basenlabiler ist und sich bei einer niedrigeren Temperatur als **3-33** zersetzt. Weiterhin weist **3-37** im Vergleich zu **3-33** eine herabgesetzte Löslichkeit auf, die ebenfalls auf das Fehlen der Isopropylgruppen

zurückzuführen ist. Für die Verwendung unter sauren Bedingungen ist diesem Chromophor aufgrund der zeitsparenderen Synthese jedoch der Vorzug zu geben.

3.4.1.3. Optische Eigenschaften der Chromophore

Um einen Energietransfer von möglichst hoher Effizienz zu erhalten, ist ein großes Überlappungsintegral Voraussetzung. *Abbildung 116* zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der NMI-Chromophore **3-25** und **3-33** sowie des PMIs **3-21**. **3-25** zeigt in Chloroform Absorptionsmaxima bei 357 und 372 nm und das Fluoreszenzmaximum liegt bei 394 nm. Das PMI-Chromophor **3-21** weist in Chloroform jedoch Absorptionsmaxima bei 507 und 526 nm auf. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit, die Absorption und Fluoreszenz des NMI bathochrom zu verschieben, um ein besseres Überlappungsintegral zu erzielen. Mit der Einführung eines Aminsubstituenten in der 4-Position des NMI ist eine derartige Verschiebung erreichbar. Hier wurde Piperidin gewählt, da sekundäre Amine stabilere Substituenten darstellen als primäre.^[19] Die Substitution des Broms durch einen Piperidylrest führt zu einer deutlichen Rotverschiebung der Absorption des NMI auf 422 nm und der Fluoreszenz auf 510 nm, was zu einer 100 %igen Überlappung der Fluoreszenz von **3-33** mit der Absorption von **3-21** führt. **3-37**, dessen Spektren hier nicht abgebildet sind, ist mit einem Absorptionsmaximum von 423 nm und einem Fluoreszenzmaximum bei 515 nm gleichfalls geeignet für einen effizienten Energietransfer.

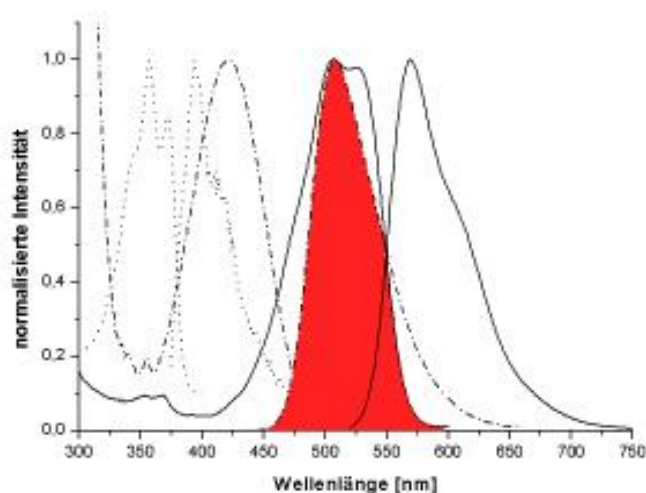


Abbildung 116 Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **3-25** (·····), **3-33** (— · — ·) und **3-21** (—)

3.4.2. Synthese der Diaden

In den vorhergehenden *Kapiteln* 3.4.1.1. und 3.4.1.2. wurde die Synthese von Chromophoren vorgestellt, die von den Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften her gesehen ein geeignetes FRET-Paar darstellen (*Kap.* 3.4.1.3.). Im nächsten Schritt soll nun ein mit beiden Chromophoren funktionalisiertes Oligopeptid dargestellt werden. Das kann auf zweierlei Weise geschehen: Einerseits durch Polymerisation von α -Aminosäure-*N*-Carboxyl-Anhydriden mit einem primären Amin als Initiator, wobei das Produkt dann ein polydisperses Peptid ist. Andererseits kann ein mit Festphasensynthese hergestelltes Peptid verwendet werden, das monodispers ist. Als Peptid wird Oligolysin gewählt, das in geladener Form als Zufallsknäuel und in ungeladener Form als α -Helix vorliegt.

3.4.2.1. Synthese und Polymerisation von α -Aminosäure-*N*-Carboxyl-Anhydriden

Darstellung

α -Aminosäure-*N*-Carboxyl-Anhydride (NCA), nach ihrem Entdecker LEUCHS auch Leuchs'sche Anhydride genannt,^[60] sind intramolekulare Zyklierte von Aminosäurechloriden. Da die Zersetzungstendenz verschiedener NCAs sehr groß ist, musste in den Jahren seit der Entdeckung die Leuchs'sche Methode immer weiter verändert werden. Dabei wurde sowohl der Reaktand variiert als auch die Reaktionstemperatur gesenkt.^[61-64] Die heute gebräuchlichste Methode ist die Fuchs-Farthing-Methode,^[65, 66] in der Triphosgen, das *in situ* Phosgen bildet, als Reaktand verwendet wird und ein niedrig siedendes Lösungsmittel wie THF, 1,4-Dioxan oder Ethylacetat (*Abbildung 117*).

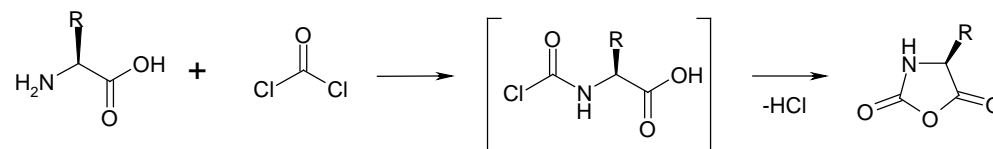


Abbildung 117 Darstellung von NCAs nach der Fuchs-Farthing-Methode^[65, 66]

Die Konzentration an während der Reaktion gebildetem HCl in der Reaktionsmischung ist ein zu beachtender Sachverhalt, da HCl die NCA unter Bildung von Isocyanatsäurechloriden auch wieder zerstören kann (*Abbildung 118*).

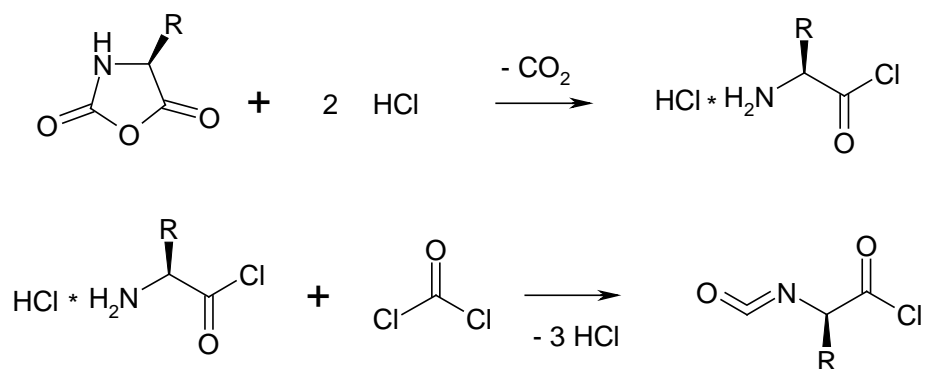


Abbildung 118 Zerstörung von NCA durch erhöhte HCl-Konzentrationen unter Bildung von Isocyanatsäurechlorid

Polymerisation

NCA sind aufgrund ihrer elektrophilen (Carbamoyl und Carbonylgruppe) und nucleophilen (NH und α -CH-Gruppe) Zentren Moleküle mit multipler Reaktivität. Aufgrund dessen kann eine Polymerisation der NCA auf verschiedenen Wegen erfolgen. Unterschieden werden der Amin-Mechanismus,^[67, 68] der Carbamat-Mechanismus^[69, 70] und der Mechanismus des aktiven Monomers.^[71] Im Rahmen dieser Arbeit soll die Initiierung mit einem Amin erfolgen, sodass im Folgenden nur die mit dieser Initiierungsart verbundenen Mechanismen, der *Amin-* und der *Carbamat-Mechanismus*, kurz erklärt werden. Details zu allen Mechanismen sind der angeführten Literatur zu entnehmen.

Beim *Amin-Mechanismus* erfolgt die Initiation durch einen nucleophilen Angriff des Initiators am Carbonyl-Kohlenstoff des Anhydrids, gefolgt von der Ringöffnung (*Abbildung 119, A*). Die so gebildete Carbamat-Endgruppe kann nun decarboxylieren, wodurch eine primäre Amin-Endgruppe entsteht. Diese kann das Kettenwachstum nach dem geschilderten Mechanismus weiterführen (*Abbildung 119, B*).

Ist die Decarboxylierung sehr langsam oder unterbleibt komplett, kann die Kette auch über den *Carbamat-Mechanismus* weitergeführt werden. In diesem Falle greift die Carbamatgruppe den Carbonyl-Kohlenstoff des Anhydrids nucleophil an, ebenfalls gefolgt von einer Ringöffnung. Die entstandene Zwischenstufe wird unter Abgabe von Kohlendioxid

zum gleichen Intermediat, wie sie durch den Angriff des Amins als Nucleophil entstanden wäre (*Abbildung 119, C*). Das Kettenwachstum kann nun wieder entweder über den „Amin-Mechanismus“ oder über den „Carbamat-Mechanismus“ weitergeführt werden. Beide Mechanismen führen zum gleichen Polymer, mit einem freien Amin am N-Terminus und dem Initiator am C-Terminus.

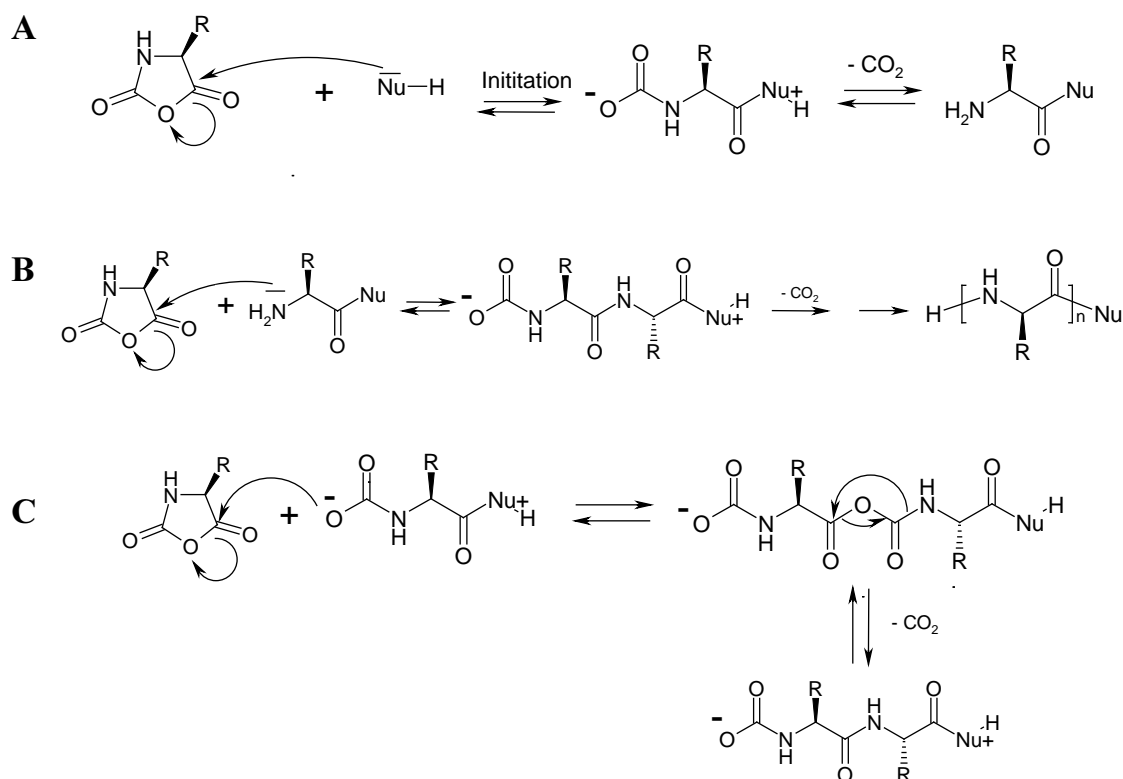


Abbildung 119 Mechanismus der NCA-Polymerisation; **A**: Initiation, **B**: Amin-Mechanismus und **C**: Carbamat-Mechanismus

3.4.2.2. Darstellung der Diaden

Die Darstellung der Diaden erfolgt in vier Schritten: 1) Darstellung der NCA, 2) Polymerisation der NCA, 3) Endfunktionalisierung und 4) Entschützung.

1) Darstellung und Charakterisierung von ϵ -Z-L-Lysin NCA

Die Synthese von ϵ -Z-L-Lysin NCA (**3-40**) wird nach einer Vorschrift von POCHÉ et al. durchgeführt.^[72] Dazu wird Z-L-Lysin (**3-39**) mit Triphosgen (**3-38**) in trockenem Ethylacetat fünf Stunden bei 110 °C unter Argonatmosphäre umgesetzt (Abbildung 120).

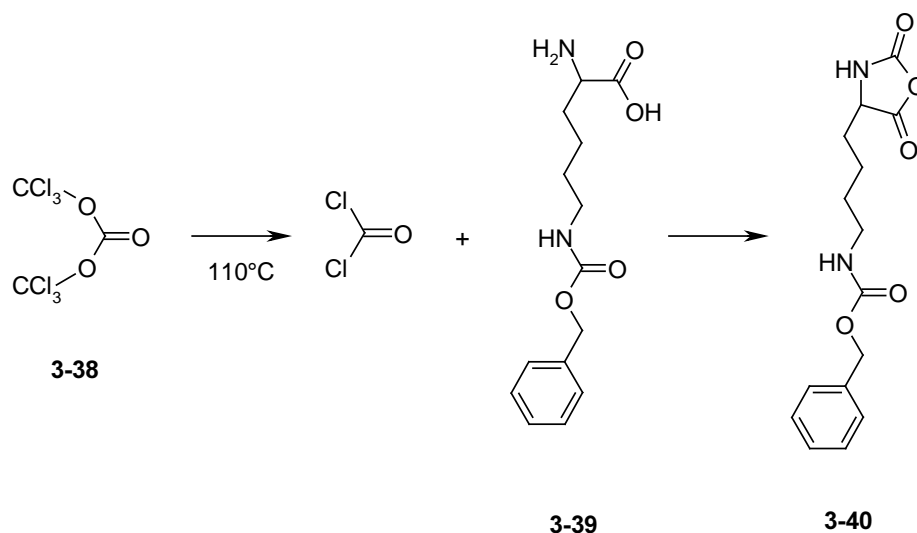


Abbildung 120 Darstellung von ϵ -Z-L-Lysin NCA (**3-40**)

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit Wasser gewaschen, um eventuelle Reste von Triphosgen (**3-38**) zu entfernen. Anschließendes Waschen mit wässriger NaHCO₃ dient der Neutralisierung entstandener HCl. Durch Verringern des Volumens im Vakuum und Zugabe von Hexan wird **3-40** ausgefällt. Analysenreine NCA wird durch erneutes Lösen in Ethylacetat und Ausfällen aus Hexan als weißes Pulver in 64% Ausbeute erhalten. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von NCAs gegen Luftfeuchtigkeit und Wärme wird **3-40** bei -20 °C gelagert und möglichst schnell für die Polymerisation eingesetzt. Eine zu lange Lagerung führt zu einer Zersetzung der NCA. Deshalb sollte sie, sofern die NCA nicht sofort nach Darstellung für eine Polymerisation eingesetzt wird, vor der Verwendung erneut aus Hexan umkristallisiert werden.

Abbildung 121 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **3-40**. Bei 9.08 ppm ist die Resonanz einer NH-Gruppe zu sehen. Das Multiplett von 7.39 - 7.24 ppm beinhaltet die Signale des Aromaten (H_a) und der zweiten NH-Gruppe. Die Methylengruppe der Z-Schutzgruppe (H_b) ist bei $\delta = 4.99$ ppm zu finden. Das CH-Proton des NCA-Rings ist bei 4.41 ppm als Triplet

erkennbar. Die restlichen Signale im Aliphatischen resultieren von den Protonen H_d (2.97 ppm) und H_e (1.67), H_f (1.42-1.24 ppm).

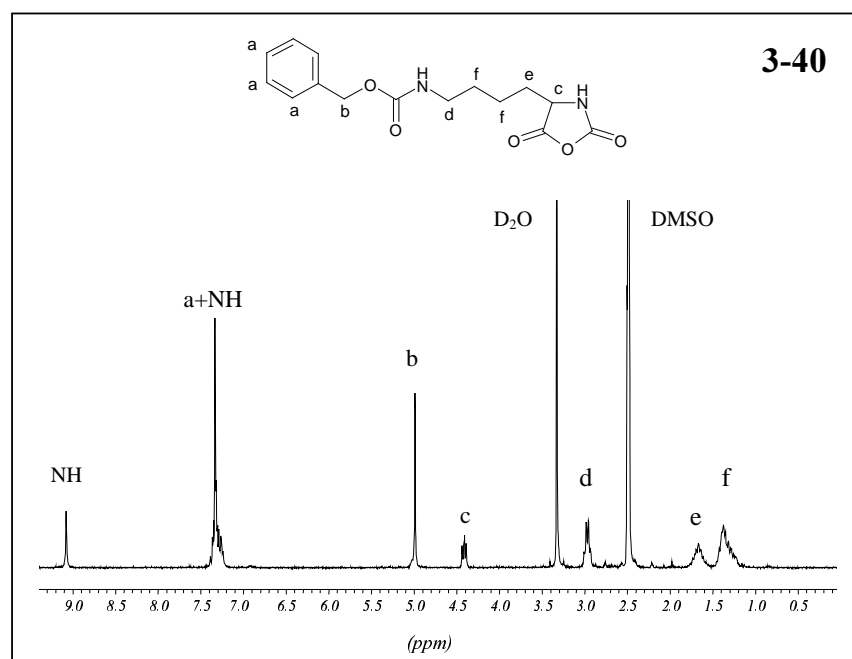


Abbildung 121 ^1H -NMR-Spektrum von **3-40**, 250 MHz, d^6 -DMSO, 300 K

2) Polymerisation von ϵ -Z-L-Lysin NCA

Ziel ist die Darstellung von Diaden unterschiedlicher Kettenlänge. Es sollen Kettenlängen mit 10, 20, 40 und 60 Wiederholungseinheiten realisiert werden. Diese sind über das molare Verhältnis von Initiator zu NCA einstellbar (1:10, 1:20, 1:40 bzw. 1:60). Hierzu wird die entsprechende Menge an NCA in trockenem DMF gelöst und in einem Kolben vorgelegt. Zu dieser Lösung wird der Initiator **3-21**, ebenfalls gelöst in trockenem DMF, durch einen Spritzenfilter hinzugefügt, um zu verhindern, dass ungelöstes PMI-amin (**3-21**) in die Reaktionsmischung gelangt. Die Mischung reagiert lichtgeschützt vier Tage bei Raumtemperatur. Das Polymer wird anschließend durch Ausfällen in Wasser erhalten. Die Ausbeute beträgt bei allen Polymeren (**3-41a-d**) ungefähr 82%. *Abbildung 122* zeigt die allgemeine Struktur der Polymere und ein ^1H -NMR-Spektrum von **3-41a**, aus dem die tatsächliche Kettenlänge bestimmt werden kann.

Im aromatischen Bereich des ^1H -NMR ist ein Multiplättbereich zu erkennen, der sich aus den Resonanzen des Chromophors und der Z-Schutzgruppe zusammensetzt. Bei 4.95 ppm ist die

Methylengruppe H_f zu erkennen. Der Bereich von 4.19-3.81 ppm enthält die Signale der α -CH-Gruppen des Polylysins (H_e). Bei 2.93 ppm liegt die Resonanz von H_c , und H_b ist bei 2.65 ppm zu finden. Das große Multipllett von 2.0-1.2 ppm umfasst die Protonen H_a . Das breite Singulett bei 1.08 ppm ist den CH_3 -Gruppen der Isopropylreste des PMIs zuzuordnen. Die durchschnittliche Kettenlänge der Polymerisation kann durch das Verhältnis der relativen Signalintensitäten eines Signals des PMIs zu einer Resonanz der Lysinkette bestimmt werden. Hierzu eignen sich die Resonanzen der Protonen H_a (PMI) und H_f (Polylysins).

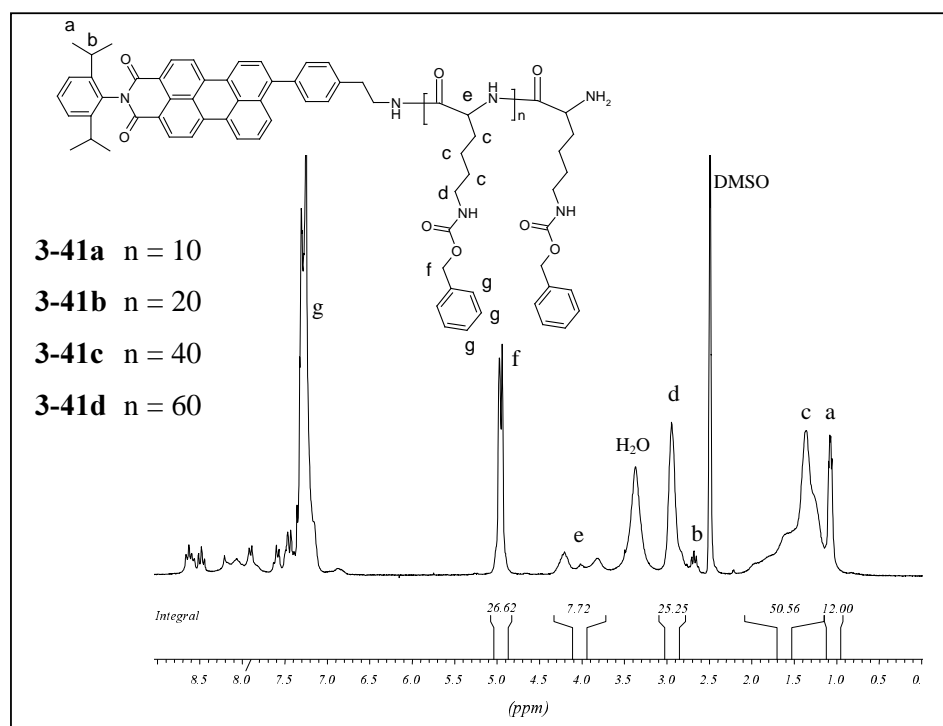


Abbildung 122 Allgemeine Struktur der Polymere **3-41a-d** und das 1H -NMR des Polymeres **3-41a** mit einer theoretischen Kettenlänge von $n = 10$, 500 MHz, d^6 -DMSO, 306 K

Die durchschnittlichen Kettenlängen, die aus den 1H -NMR-Spektren bestimmt werden können, sind im Anschluss an die Synthese zusammen mit den Ergebnissen der GPC-Analyse aufgeführt. Der Übersicht halber werden die Diaden im Folgenden weiter mit ihrer theoretischen Kettenlänge genannt. Die erreichten Molekularmassen, die Polydispersität und der Polymerisationsgrad werden im Anschluss an die Synthesen vorgestellt und vergleichend diskutiert.

3) Endfunktionalisierung der Polymere **3-42a-d**

Im vorletzten Schritt der Synthesefolge erfolgt die Kupplung der freien Amingruppe der Polymere **3-41a-d** mit dem säurefunktionalisierten NMI **3-33**. Hier werden 1-Hydroxybenzotriazol-Hydrat (HOBT), O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium-Hexafluorophosphat (HBTU) und N,N-diisopropylethylamin (DIPEA) als Aktivierungsagentien der Kupplung verwendet. Der Mechanismus der Reaktion ist literaturbekannt und dieser zu entnehmen.^[73]

Zur Reaktion wird das Polymer **3-41a-d**, das säurefunktionalisierte NMI (**3-33**), HOBT und HBTU unter inerter Atmosphäre in trockenem DMF gelöst und mit DIPEA versetzt. Das Gemisch wird vier Tage bei Raumtemperatur gerührt und das Polymer aus Wasser gefällt. Eine Dialyse gegen DMF dient der Entfernung des eingesetzten Überschusses an **3-33** sowie an HOBT und HBTU. Die erfolgreiche Kupplung von **3-33** an das Polymer ist im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 123) an der verdoppelten Intensität des Signals für die Isopropylgruppen zu erkennen (H_a). Lage und Intensität der übrigen Signale sind unverändert und werden deshalb nicht noch einmal einzeln diskutiert.

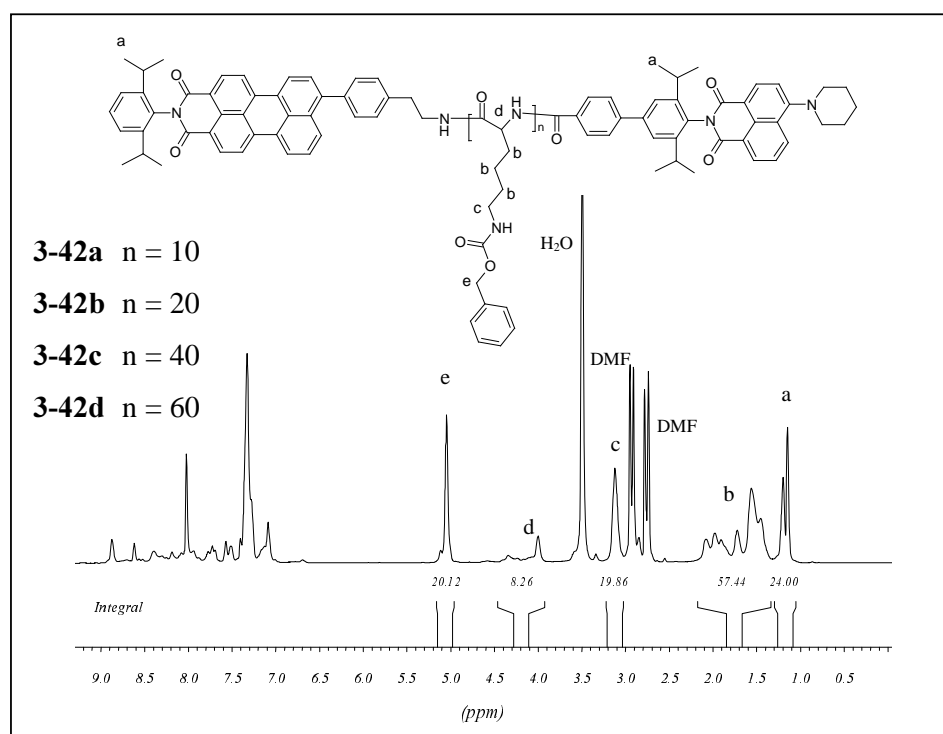


Abbildung 123 Allgemeine Struktur der Polymere **3-42a-d** und das ¹H-NMR-Spektrum des Polymeren **3-37a** mit einer theoretischen Kettenlänge von n=10, 500 MHz, d⁶-DMF, 306 K

4) Entschützung der Diaden **3-43a-d**

Der letzte Schritt ist die Entfernung der Z-Gruppen von der Lysinkette. Dafür wird **3-42a-d** jeweils in TFA gelöst, mit 4 Äquivalenten HBr pro Lysin-Einheit versetzt und 50 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.^[74] Das vollständig entschützte Polymer **3-43a-d** wird durch Zugabe von Ether zur Reaktionsmischung ausgefällt. Dialyse gegen Wasser entfernt überschüssiges HBr und TFA. *Abbildung 124* zeigt das ¹H-NMR von **3-43a**. Die vollständige Entfernung der Z-Gruppen ist an der Abwesenheit der aromatischen Protonen der Z-Gruppe sowie des signifikanten Singulets bei ungefähr 5 ppm zu erkennen (vergleiche, **3-42**, *Abb. 123*).

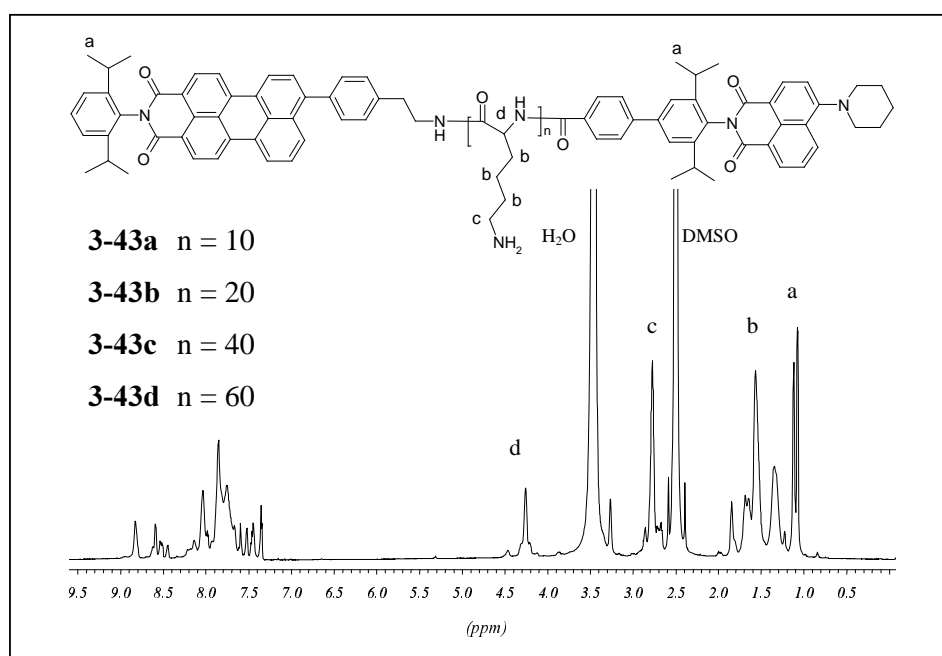


Abbildung 124 Allgemeine Struktur der Polymere **3-43a-d** und das ¹H-NMR-Spektrum des Polymeren **3-43a** mit einer theoretischen Kettenlänge von n = 10, 700 MHz, *d*⁶-DMSO, 306 K

Weiterhin wurde auch die Verbindung **3-41b** nach dem gleichen Protokoll entschützt und dient unter der Nummer **3-44** als Referenzsubstanz, die nur ein PMI-Chromophor trägt und in der kein Energietransfer stattfinden kann.

Diskussion von M_n , PD und M_w/M_n

Um die tatsächlichen Kettenlängen und damit auch die Distanzen zwischen den Chromophoren zu bestimmen, wurden von den Z-geschützten Polymeren GPC-Analysen durchgeführt und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen.

Tabelle 21 zeigt die Daten der Polymere **3-41a-d**, die nur den PMI-Chromophor tragen, *Tabelle 22* die Daten der Polymere **3-42a-d**, die sowohl PMI als auch NMI tragen.

Tabelle 21 Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren berechnete Kettenlängen und Daten der GPC-Analysen der Polymere **3-41a-d** (Detektor: UV 560 nm, Standard: PEO)

| | n_{th} | GPC | | | $^1\text{H-NMR}$ |
|--------------|-----------------|---------------|----|-----------|------------------|
| | | M_n [g/mol] | n | M_w/M_n | n |
| 3-41a | 10 | 1100 | 2 | 1.56 | 10.5 |
| 3-41b | 20 | 1500 | 4 | 1.77 | 18.3 |
| 3-41c | 40 | 2800 | 9 | 1.69 | 33.2 |
| 3-41d | 60 | 3900 | 13 | 1.81 | 50.7 |

Tabelle 22 Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren berechnete Kettenlängen und Daten der GPC-Analysen der Polymere **3-42a-d** (Detektor: UV 515 nm, Standard: PEO)

| | n_{th} | GPC | | | $^1\text{H-NMR}$ |
|--------------|-----------------|---------------|------------------|-----------|------------------|
| | | M_n [g/mol] | n_{GPC} | M_w/M_n | n_{NMR} |
| 3-42a | 10 | 1000 | 0 | 1.48 | 10 |
| 3-42b | 20 | 1500 | 2 | 1.72 | 20 |
| 3-42c | 40 | 4400 | 13 | 1.29 | 42 |
| 3-42d | 60 | 6200 | 19 | 1.35 | 63 |

Abbildung 125 zeigt den Zusammenhang zwischen den angestrebten Kettenlängen $[(M/I)]$ und den aus den Zahlenmitteln M_n und den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelten Kettenlängen (DP).

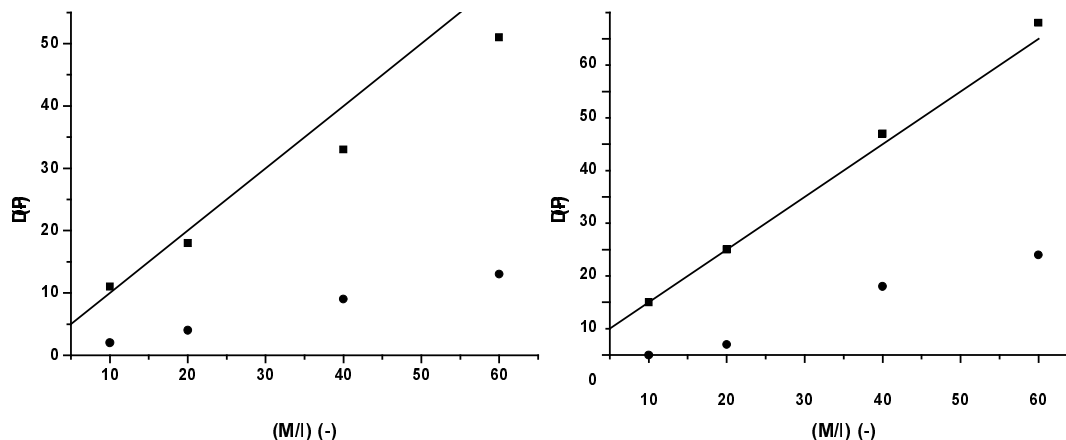


Abbildung 125 Vergleich des Zahlenmittels der Polymerisation als Funktion des eingesetzten Monomer / Initiator-Verhältnisses: erwartete Länge (—), Länge nach der GPC-Messung (●) und Länge nach dem ¹H-NMR (■)

Die Auftragungen machen deutlich, dass die mittels GPC ermittelten Kettenlängen stark von den theoretischen Kettenlängen abweichen und ausnahmslos zu niedrig liegen. Die Werte der mit der ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmten Kettenlängen entsprechen den erwarteten Werten dagegen ziemlich gut. Dies ist ein charakteristisches Merkmal für Peptide aus NCA-Polymerisationen, die mit einem primären Amin initiiert wurden. Bis zu einer Länge von 100 Wiederholungseinheiten ist eine gute Kontrolle der Kettenlänge und des Molekulargewichtes gegeben. Bei höheren Molekulargewichten kann es aufgrund von Kettenbruch, -transfer oder Terminierungsreaktionen zu größeren Abweichungen kommen.^[75-77]

Während das NMR-Experiment eine gute Übereinstimmung liefert, kann die GPC-Analyse wegen der Abweichung im Molekulargewicht nur eine qualitative Aussage über die Molgewichtsverteilung liefern. Das GPC-Experiment wurde in DMF durchgeführt. Es ist bekannt, dass DMF ein Helix-induzierendes Lösungsmittel ist und Poly-(ϵ -benzyloxycarbonyl-L-Lysin) darin eine α -Helix bildet.^[78] Normalerweise liefert die GPC-Analytik für helikale Peptide aufgrund des größeren hydrodynamischen Volumens, das diese im Vergleich zu flexiblen Polymeren einnehmen, ein zu hohes Molekulargewicht.^[79] Die Polymere **3-41a-d** und **3-42a-d** zeigen jedoch zu geringe Molgewichte. Dies kann nur auf die Anwesenheit der Rylenchromophore an den Enden der Peptide zurückgeführt werden. Dennoch kann wegen der monomodalen Kurvenform der Elugramme und der Übereinstimmung der Signale von UV- und RI-Detektor davon ausgegangen werden, dass

alle Peptide mit Chromophoren funktionalisiert sind. Die Polydispersität (M_w/M_n) kann in der NCA-Polymerisation, wie auch schon für den Polymerisationsgrad beschrieben, relativ niedrig gehalten werden.^[41, 77, 80-82] Hier weisen die Polymere **3-41a-d** und **3-42a-d** typische Polydispersitäten auf. Die Verringerung von M_w/M_n ebenso wie der leichte Anstieg von DP bei **3-42 a-d** im Vergleich zum Vorläufer **3-41a-d** sind darauf zurückzuführen, dass bei der Entfernung von überschüssigem NMI mittels Dialyse auch niedermolekulare Diaden mitentfernt wurden. Dies führt zu einer engeren Molekulargewichtsverteilung.

Ein MALDI-TOF-Massenspektrum von **3-42a** gibt ebenfalls Aufschluss über den Erfolg der Kupplung (*Abbildung 126*). Die im Spektrum gefundenen Massen stimmen mit denen für die Diade **3-42a** zuzüglich eines Natriumions überein. Die beiden Chromophore haben eine Masse von 1143.45 Da. Die Addition von n Lysineinheiten plus einem Natriumion ergibt die Massen, die im Massenspektrum zu sehen sind: $1143.45 + n \cdot (262.31) + 23$. Die analogen Verteilungen für eine Funktionalisierung mit nur einem der Chromophore fehlen gänzlich. Von der Polymerverteilung, die sich im MALDI-TOF-Massenspektrum darstellt, kann kein Rückschluss auf die Verteilung in der Probe gezogen werden, da höhere Massen gegenüber den niedrigeren diskriminiert werden. So war die Auflösung des Spektrums von **3-42b** von deutlich schlechterer Qualität als die von **3-42a**, und von **3-42c** war gar kein Massenspektrum mehr erhältlich.

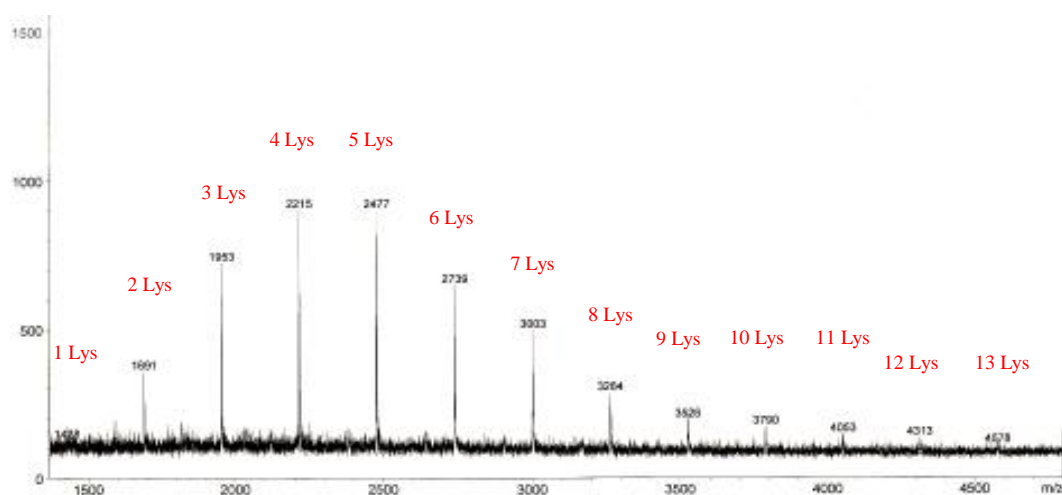


Abbildung 126 MALDI-TOF-Massenspektrum von **3-42a**; Festkörperpräparation, Dithranol, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$

Aufgrund der Diskriminierung höherer Massen und da nicht von allen Polymeren Massenspektren gewonnen werden konnten, wurden die Kettenlängen nur anhand von GPC- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten diskutiert.

Als Fazit der Molekulargewichtsdiskussion muss festgehalten werden, dass bei der Analyse des Energietransfers wegen der Molekulargewichtsverteilung nur ein über alle Distanzen gemittelter Wert erhalten werden kann. Die mittleren Kettenlängen tragen 10 (**3-42a**), 20 (**3-42b**), 42 (**3-42c**) und 63 (**3-42d**) Lysin-Wiederholungseinheiten. Die Distanzen ergeben sich dabei aus der jeweiligen Peptidkonformation, die später diskutiert wird (siehe *Kap. 3.4.3.1.*). Aufgrund dessen soll noch eine Diade mit definierter Kettenlänge synthetisiert werden.

3.4.2.3. Darstellung einer Diade mit definierter Kettenlänge

Für eine Diade mit definierter Kettenlänge wird mittels Festphasensynthese ein Oligolysin mit 20 Wiederholungseinheiten dargestellt, das anschließend mit den Chromophoren funktionalisiert wird. Die Poly-Z-L-Lysinkette wurde von G.W.M. Vandermeulen an einem Synthesizer (Applied Biosystems, 433 A, Peptidsynthesizer) auf einem HMPB-Harz mit einem Fmoc-Protokoll synthetisiert. Die Synthesefolge zur Diade ist in *Abbildung 127* wiedergegeben.

Die Polymerkette ist dabei mit dem C-Terminus an das Harz gebunden, während die Amin-Gruppe frei vorliegt (**3-45**). Die Kupplung des harzgebundenen Polymers mit dem Fluoreszenzdonor **3-37** wird durch Umsetzung mit den Kupplungsreagenzien HOBT, HBTU und DIPEA durchgeführt (**3-46**). Die Reaktionsdauer beträgt 5 Tage bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Harz durch Filtration und Waschen mit Wasser, Diethylether und Dichlormethan von überschüssigem **3-37** und den Reaktionsagentien befreit und im Hochvakuum getrocknet. Das Oligolysin mit dem NMI wird durch Suspendierung des Harzes in einer 10 %igen TFA/Dichlormethan-Lösung durch Rühren für 15 Minuten bei Raumtemperatur vom Harz gespalten (**3-47**). **3-47** wird durch Filtration vom Harz getrennt und das Harz gründlich mit DCM nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt in wenig DMF aufgenommen, aus Ether ausgefällt und im Hochvakuum getrocknet. Die Kupplung von **3-47** mit dem PMI-Chromophor **3-21** erfolgt analog zu der vorherigen Kupplung mit HBTU, HOBT und DIPEA bei Raumtemperatur. Die resultierende Diade **3-48** wird aus Wasser gefällt und großzügig mit Wasser und Ether nachgewaschen. Die Abtrennung des unreaktierten Chromophors (**3-21**), der im Überschuss eingesetzt wurde, erfolgt durch eine Dialyse in DMF. Die Z-Schutzgruppen

werden, wie für **3-42a-d** beschrieben, entfernt und man erhält die Diade mit 20 Lysinseinheiten (**3-49**). Im Gegensatz zu **3-43a-d** ist **3-49** nicht mit dem NMI **3-33**, sondern mit dem NMI **3-37** funktionalisiert. Der Chromophor wurde in diesem Fall wegen der schon angeführten schnelleren Synthese gewählt. Aufgrund der sehr ähnlichen optischen Eigenschaften sollten sich jedoch keine Konsequenzen für den Energietransfer in der Diade ergeben (vergl. Kap. 3.4.1.3.).

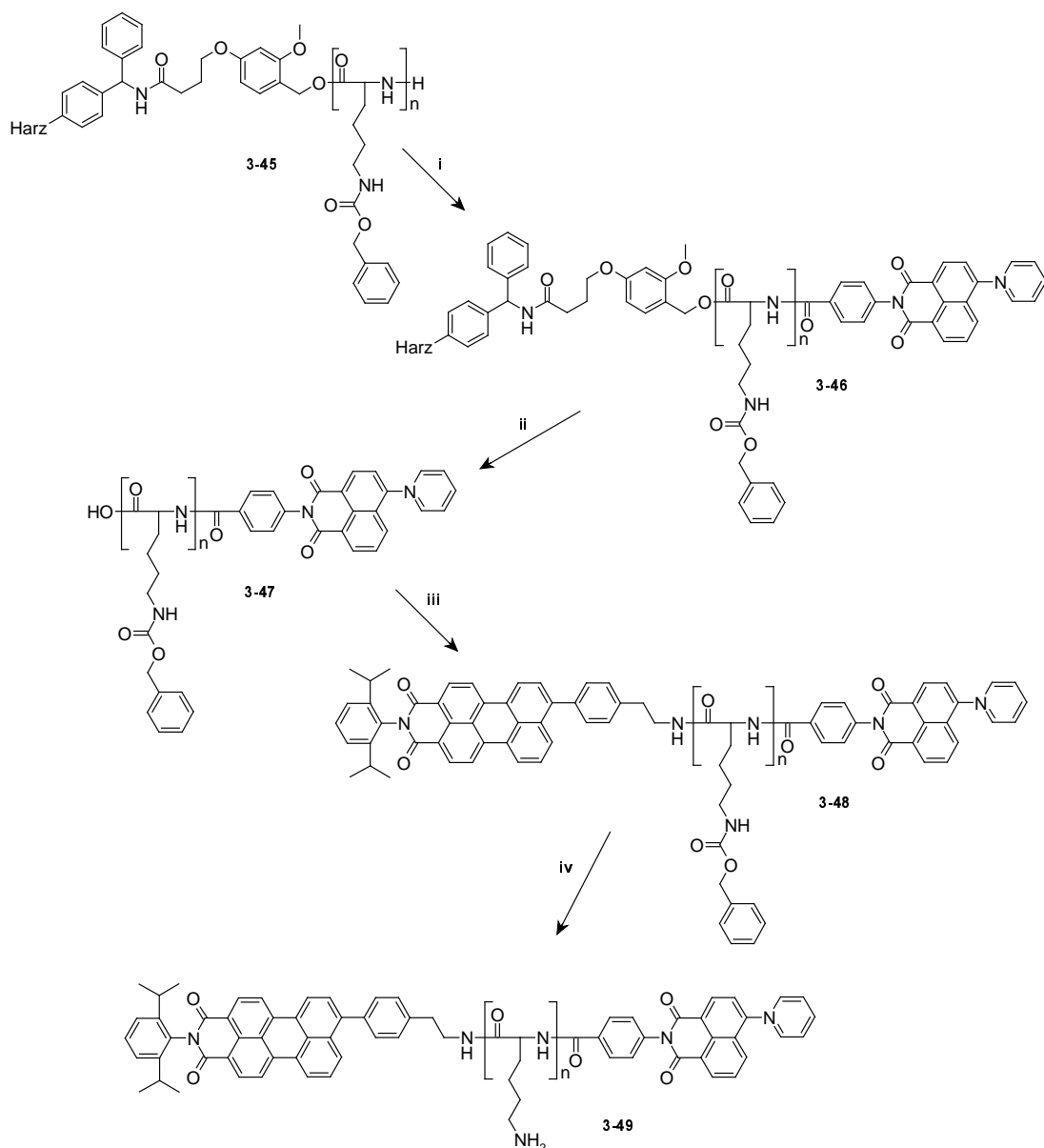


Abbildung 127 Darstellung der monodispersen Diade **3-44**, $n=20$; **i**: 10 eq. **3-32**, 40 eq. HOBT, 40 eq. HBTU, 100 eq. DIPEA, RT; **ii**: 1 mL TFA in 10 mL DCM, RT; **iii**: 13 eq. **3-16**, 40 eq. HOBT, 40 eq. HBTU, 100 eq. DIPEA, RT; **iv**: 80 eq HBr in Eisessig, TFA, RT

Zur Überprüfung der Strukturperfektion dieser Diade wurde ein MALDI-TOF-Massenspektrum von **3-48** mit Festphasenpräparation und Dithranol als Matrix aufgenommen (*Abbildung 128*). Das intensivste Signal mit der Masse von 6254 Da ist dem Pseudomolekularion von **3-48** mit einem Natriumion zuzuordnen, und bei 6270 Da tritt das Pseudomolekularion mit einem Kaliumion in Erscheinung. Die übrigen Signale im Massenbereich unterhalb des Produktsignals weisen jeweils einen Massenunterschied von 92 Da voneinander auf und resultieren von der Abspaltung des Benzylrestes der Z-Schutzgruppe im MALDI-TOF-Spektrometer. Keines ist auf das Edukt **3-47** zurückzuführen.

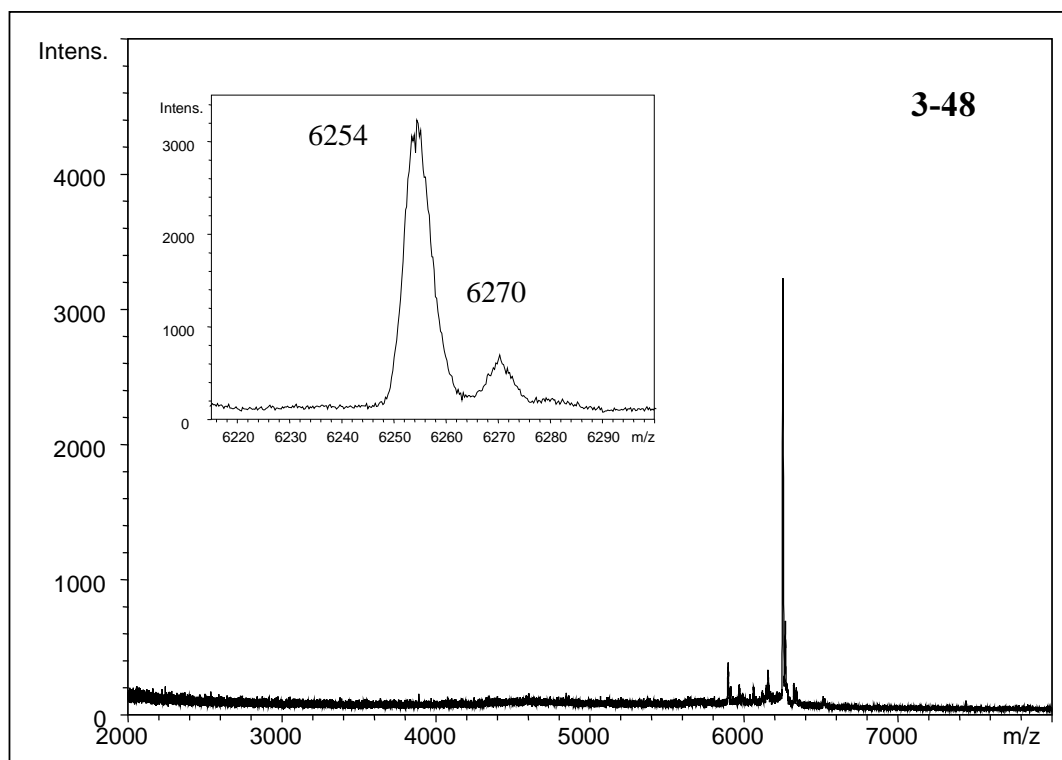


Abbildung 128 MALDI-TOF-Massenspektrum der Z-geschützten Diade **3-48**; Festphasenpräparation, Dithranol, F_3CCO_2Na

3.4.3. Untersuchung des FRET in den Diaden

Um den distanz- und orientierungsabhängigen Energietransfer in den Diaden **3-43a-d** und **3-49** zu untersuchen, müssen zuerst Informationen über die Konformation der Polylysinkette gewonnen werden. Dies geschieht mit Hilfe von Zirkulardichroismus-Messungen (CD-Messungen). Nachfolgend soll zunächst auf das Prinzip der Messung eingegangen werden,

bevor die Zirkulardichroismus-Messungen der Diaden diskutiert werden. Anschließend werden die UV-Vis und die Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit von der Lysinkonformation vorgestellt.

3.4.3.1. Zirkulardichroismus-Messungen

Hintergrund

Zirkulardichroismus ist, ebenso wie die optische Rotationsdispersion, eine chiroptische Methode, die zur Untersuchung optisch aktiver Substanzen im ultravioletten bis sichtbaren Bereich des Spektrums herangezogen werden kann.^[83] Linear polarisiertes Licht lässt sich nach FRESNEL aus zwei zirkular polarisierten Strahlen des gleichen Betrages darstellen, die sich gegenläufig zirkular zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes bewegen.^[84] Chirale und somit optisch aktive Moleküle interagieren unterschiedlich mit links und rechts zirkular polarisiertem Licht. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit beider in einem chiralen Medium ist unterschiedlich, und sie weisen somit unterschiedliche Brechungsindices auf ($n_L \neq n_R$). Im Bereich von Absorptionsbanden kommt außerdem noch hinzu, dass die molaren Absorptionskoeffizienten ebenfalls verschieden sind ($\epsilon_L \neq \epsilon_R$). Dieser Effekt wird als Zirkulardichroismus bezeichnet. Die Differenz $\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$ ist ein Maß für die Stärke des Zirkulardichroismus.^[83] Der Zirkulardichroismus hat zur Folge, dass sowohl die Orientierung des Lichtvektors als auch der Betrag des Vektors sich ändert. Es resultiert nach Durchgang eines optisch aktiven Mediums ein elliptisch polarisiertes Licht, dessen Hauptschwingungsachse gegenüber dem einfallenden Strahl um den Winkel α gedreht ist. Das Verhältnis der beiden Vektoren definiert dabei die Elliptizität.^[83] Die Zusammenhänge sind in *Abbildung 129* noch einmal dargestellt.

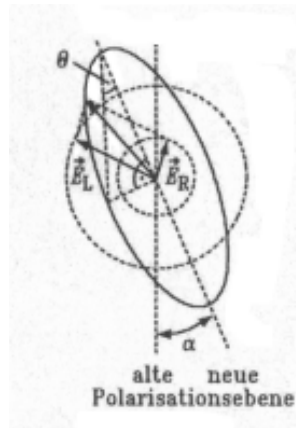


Abbildung 129 Vektordarstellung der Entstehung elliptisch polarisierten Lichts

Die Messung des Zirkulardichroismus von Peptiden kann Auskunft über die Sekundärstruktur der Peptidkette geben. Proteinstrukturen ergeben charakteristische Banden in der ultravioletten Region für die jeweiligen Sekundärstrukturen. Die typischen Kurvenverläufe sind in *Abbildung 130* dargestellt.^[85]

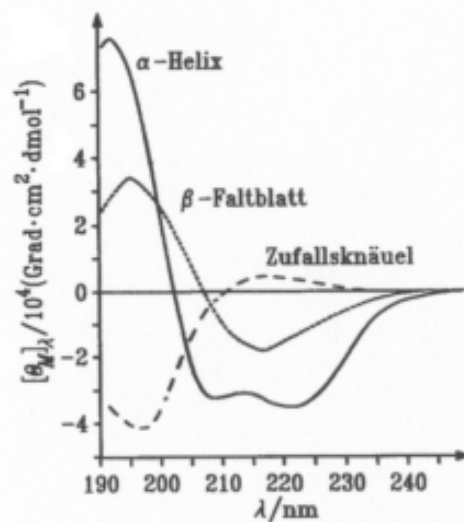


Abbildung 130 CD-Spektren von Poly(l-Lysin) in den drei Sekundärstrukturen^[85]

Die beobachteten Banden lassen sich den $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Übergängen der Amidgruppe zuordnen. Ein Zufallsknäuel („random coil“) zeigt eine negative Bande bei 197 nm ($\pi\pi^*$ -Übergang) und eine schwache positive Bande bei 210 nm, die dem $n\pi^*$ -Übergang zuzuordnen

ist. Die α -Helix zeigt bei 190 nm und bei 208 nm zwei $\pi\pi^*$ -Übergänge mit negativem $\Delta\epsilon$ und bei 222 nm einen $n\pi^*$ -Übergang mit ebenfalls negativem $\Delta\epsilon$. β -Faltblattstrukturen besitzen einen positiven Übergang bei 198 nm ($\pi\pi^*$) und eine negative Bande bei 215 nm ($n\pi^*$). Oftmals liegen mehrere Sekundärstrukturen in einem Protein vor, sodass das erhaltene CD-Spektrum eine additive Überlagerung der einzelnen Strukturen zeigt.^[86]

Die Diaden liegen nach der Entschützung mit HBr als Hydrobromide in einer Knäuelform vor. Die Induzierung der Konformationsänderung im Polylysin kann sowohl durch eine Änderung des pH-Wertes geschehen als auch durch zunehmende Konzentration eines Agens, das durch Reduzierung der intramolekularen Abstoßungen eine Helixausbildung induziert. Ein solches Mittel ist beispielsweise Trifluorethanol (TFE).^[87-89]

Für die Diaden wurde TFE als Helix-induzierendes Agens gewählt. Eine Einstellung der α -Helix über eine Änderung des pH-Wertes resultiert in einer Änderung der Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der Rylenchromophore. Diese Problematik wird im optischen Teil anhand von Spektren verdeutlicht (*Kap. 3.3.3.2.*).

Messungen der Diaden

Von jeder NCA-Diade (**3-43b-d**) und der definierten Diade **3-49** wurde eine Stammlösung mit einer Konzentration von ungefähr 10^{-5} mol/L Lysin in 10 mL TRIS-Puffer (pH 7.1) hergestellt. Je 1 mL dieser Lösung wurde so verdünnt, dass jeweils 10 mL Lösung mit 0 %, 60 %, 70 %, 80 % sowie 90 % TFE-Gehalt erhalten wurde. Diese Lösung wurde über einen Spritzenfilter (4.5 μm) gegeben, um größere Aggregate, die die Messung stören würden, zu entfernen. In *Abbildung 131* sind die CD-Spektren der Verbindungen **3-43b-d** und **3-49** sowie der Modellverbindung **3-44**, die nur den PMI-Chromophor trägt, aufgeführt.

Aus den CD-Spektren kann abgelesen werden, dass in allen Proben mit zunehmender Volumenkonzentration an TFE der Anteil an α -Helix steigt. Liegt bei 0 % bis 70 % TFE noch hauptsächlich eine Knäuelstruktur vor, so ist bei 80 % und 90 % TFE die Ausbildung der für eine α -Helix typischen Maxima erkennbar. In *Tabelle 23* sind die aus den CD-Spektren berechneten Anteile an α -Helix in den Diaden zusammengefasst. Die Berechnung der Helixanteile erfolgte dabei nach GREENFIELD nach folgender Formel^[86]:

$$\% \alpha\text{-Helix} = \frac{[\Theta]_{208} - 4000}{30000 - 4000} \quad \text{Gl. 12}$$

Eine Berechnung kann auch nach CHEN erfolgen, dessen Methode für native Proteine sehr genau ist.^[90-92] Da es sich im Fall der Diaden jedoch um Oligolysine handelt, die auch von GREENFIELD behandelt wurden, wird dieser Methode der Vorzug gegeben.

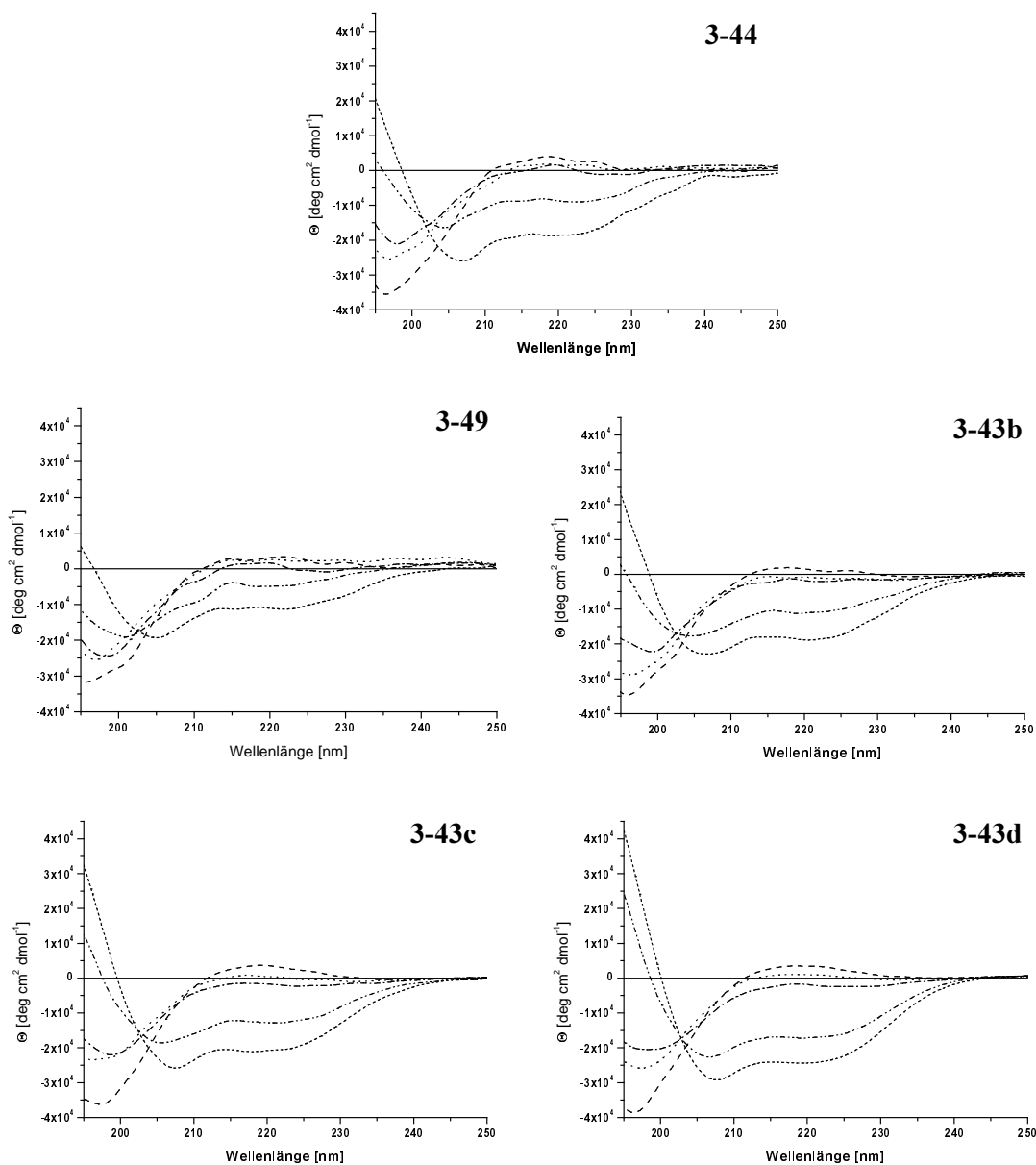


Abbildung 131

CD-Spektren der Diaden **3-44**, **3-49**, **3-43b**, **3-43c**, **3-43d**;

Null-Linie (—), 0 % TFE (---), 60 % TFE (.....), 70 % TFE (-·-·-),
80 % TFE (- - - - -), 90 % TFE (- - -)

Tabelle 23 Zusammenfassung der molaren Elliptizitäten und der Anteile an α -Helix aus den Graphen der *Abbildung 131*

| Verbindung | % TFE | Θ [deg cm ² dmol ⁻¹] bei 208 nm | Anteil an α -Helix ^[86] |
|--------------|-------|--|---|
| 3-44 | 0 | -5260 | 4 |
| | 60 | -6900 | 10 |
| | 70 | -7390 | 12 |
| | 80 | -12700 | 30 |
| | 90 | -25300 | 73 |
| 3-49 | 0 | -4660 | 2 |
| | 60 | -4820 | 3 |
| | 70 | -5500 | 5 |
| | 80 | -10800 | 23 |
| | 90 | -16300 | 42 |
| 3-43b | 0 | -6950 | 10 |
| | 60 | -7410 | 11 |
| | 70 | -6090 | 7 |
| | 80 | -16100 | 41 |
| | 90 | -22600 | 64 |
| 3-43c | 0 | -6910 | 10 |
| | 60 | -5800 | 6 |
| | 70 | -6870 | 10 |
| | 80 | -17400 | 46 |
| | 90 | -25700 | 75 |
| 3-43d | 0 | -5970 | 6 |
| | 60 | -5930 | 6 |
| | 70 | -8350 | 15 |
| | 80 | -22100 | 62 |
| | 90 | -29200 | 87 |

Die Übersicht zeigt, dass in allen Diaden bei 0 %, 60 % und 70 % TFE-Anteil hauptsächlich eine Knäuelstruktur vorliegt. Erst bei 80 % und 90 % TFE-Anteil kommt es zur Ausbildung einer α -Helix. Die definierte Diade **3-49** zeigt dabei den niedrigsten Gehalt an α -Helix mit maximal 42 %. Alle über NCA-Polymerisation erhaltenen Oligomere zeigen eine größere Ausbildung der Helixstruktur. **3-44**, welches nur einen Chromophor trägt, bildet mit 73 % einen höheren Helixanteil aus als das Analogon mit zwei Chromophoren **3-43b**. Mit zunehmender Kettenlänge ist ebenfalls eine Steigerung in der Helixausbildung festzustellen. **3-43c** weist 75 % und **3-43d** 87 % α -Helix auf.

Der Literatur ist zu entnehmen, dass ein Gehalt von 90 % TFE bei nativen Peptiden zur Denaturierung und Ausbildung einer zunehmend helikalen Struktur bis hin zu 100% Helixanteil führt.^[87, 88] Deshalb war mit einem ähnlichen Ergebnis für die Diaden gerechnet worden. Die Ursache, warum ein Helix-Anteil von 100 % nicht erreicht wird, kann einmal daran liegen, dass noch Wechselwirkungen der geladenen Reste vorliegen und die Abstoßung der positiven Ladungen bei 90 % TFE-Anteil noch nicht ganz aufgehoben ist. In nativen Peptiden ist die Zahl an zusammenhängenden Oberflächenladungen nicht so dicht wie in den Diaden, sodass die Konformationsänderung leichter zu induzieren ist. Andererseits ist es auch denkbar, dass die Chromophore am C- und N-Terminus des Lysins die Ausbildung einer 100 %igen Helix behindern. Diese Vermutung wird auch dadurch bestärkt, dass das Polylysins₂₀ mit nur einem PMI (**3-44**) einen höheren α -Helix-Anteil erreicht als **3-43b** und **3-49**, die beide Chromophore tragen. Die Tendenz zur Ausbildung einer Helix ist weiterhin auch von der Länge und der Art des Peptides abhängig.^[86] Besonders die Länge hat hier einen Einfluss. So beobachtet SU erst bei Oligopeptiden mit 20 oder mehr Aminosäuren eine deutliche Veränderung der Sekundärstruktur.^[92] Dies vermag zu erklären, warum besonders **3-43b** und **3-44** geringe Helixanteile aufweisen.

Führt man sich das Konzept der Diade noch einmal vor Augen, so sollte unabhängig davon, ob eine α -Helix oder ein statistisches Knäuel vorliegt, mit zunehmender Anzahl der Lysin-Wiederholungseinheiten die Distanz zwischen N- und C-Terminus größer werden.

In der helikalen Struktur ist die repetitive Einheit die Windung der Helix. Entlang der Längsachse beträgt die Distanz hierfür 0.54 nm und es sind 3.6 Reste enthalten.^[3, 93] Hiermit lassen sich die Distanzen der Endgruppen der Diaden bei 100 % Helixanteil berechnen (*Tabelle 24*).

Die Endgruppendifferenzen in einem statistischen Knäuel sind schwieriger zu bestimmen. Neben wenigen experimentellen Daten, die Aufschluss über die Distanzen einiger Knäuelstrukturen geben,^[44, 51, 52, 94] helfen hier theoretische Untersuchungen und

Molekülsimulationen weiter.^[95-98] Für ein statistisches Knäuel kann das Quadrat der Distanz mit folgender *Gleichung 12* beschrieben werden:

$$\langle r^2 \rangle = C_n n l^2 \quad \text{Gl. 13}$$

C_n stellt die Flory-Konstante dar. Diese beträgt die statistische Länge des Peptids zu der Länge einer Peptidbindung und ist von der Sequenz des Peptides abhängig.^[99-101] TANFORD et al. haben für diverse Proteine mit Längen von 26 bis 1790 Aminosäuren einen Bereich von ~ 5.4 bis ~ 7.6 für C_n bestimmt.^[102] n ist die Anzahl der Aminosäuren und l die Distanz zwischen zwei aufeinander folgenden C^α -Atomen. Der Wert beträgt hier 0.38 nm.^[94, 98] Für C_n wurde in den Berechnungen ein mittlerer Wert von 6.6 verwendet. Dieser liefert für ein Peptid mit 24 Aminosäuren eine Distanz von 4.8 nm, was dem Mittelwert der statistischen Endgruppen-Verteilung einer Simulation von VOROBYEV entspricht.^[98] *Tabelle 24* fasst die ermittelten Distanzen der Endgruppen zusammen.

Tabelle 24: Distanzen der Endgruppen in den Diaden bei 100 % α -Helixanteil und mittlere Distanz im statistischen Knäuel

| Lysineinheiten | Helix [nm] | Knäuel [nm] |
|-----------------------|------------|---------------|
| 3-43b , n = 20 | 3.0 | 4.3 \pm 1 |
| 3-43c , n = 42 | 6.3 | 6.3 \pm 1.5 |
| 3-43d , n = 63 | 9.5 | 7.7 \pm 2 |

Bei 100 % α -Helixanteil beträgt die Distanz zwischen C- und N-Terminus in **3-43b** 3 nm und liegt somit innerhalb des Försterradiuses R_0 für einen Energietransfer, der für PMI in der Literatur mit Werten zwischen 2 nm und 5 nm angegeben wird.^[15, 19-21, 25] In einem statistischen Knäuel ist die mittlere Distanz mit 4.3 nm größer. Nach FÖRSTER müsste deshalb im Knäuel weniger Anregungsenergie übertragen werden als in der Helix. Die Ketten mit 42 bzw. 63 Lysineinheiten weisen in der Helix eine Distanz von 6.3 nm bzw. 9.5 nm auf. Im Knäuel sind die mittleren Abstände gleich bzw. geringer. Dies bedeutet, dass hier mit zunehmender Helixausbildung mit einem sinkenden Energietransfer zu rechnen ist.

Abbildung 132 verdeutlicht abschließend noch die helikale Form **3-43b** mit Hilfe einer Molekülsimulation. In dieser Anordnung sollte der größte Energietransfer festzustellen sein.

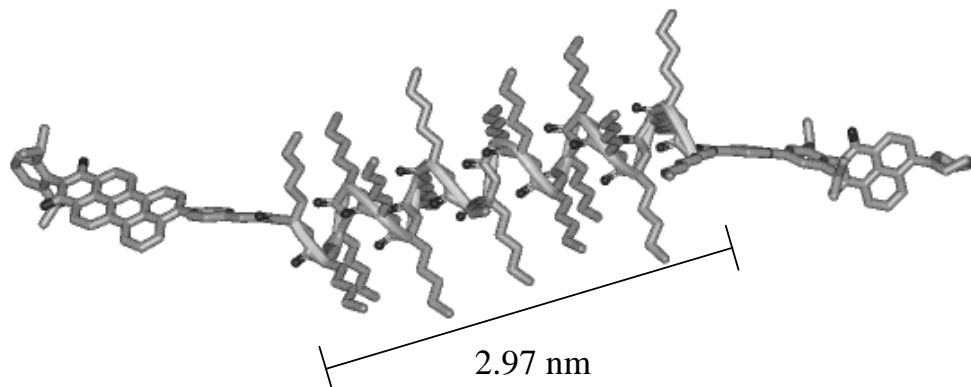


Abbildung 132 Molekülsimulation der Diade **3-43b**, $n = 20$ mit dem PMI am C-Terminus und dem NMI am N-Terminus des Polylysins (HyperChem 6.0, MM+ Kraftfeld). Das Rückgrat der α -Helix ist zur Verdeutlichung gelb unterlegt.

3.4.3.2. Optische Spektroskopie in Abhängigkeit von der Konformation des Oligolysins

Absorptionsspektroskopie

Rylenchromophore zeigen ein vom pH-Wert des Lösungsmittels abhängiges Absorptionsverhalten. Dies ist in *Abbildung 133* am Beispiel der Diaden **3-43b** und **3-43d** dargestellt. Mit zunehmender Basizität des Mediums sinkt die Absorptionseffizienz der Chromophore. Wird jedoch TFE als Helix-induzierendes Medium verwendet, so ändern sich die Absorptionseigenschaften der Chromophore im untersuchten Konzentrationsrahmen von 60 % bis 90 % TFE nicht. Deutlich ist dagegen die geringere Absorption bei 0 % TFE. Aus diesem Grund können in der nachfolgenden Diskussion der in TFE durchgeführten Messungen (60 % bis 90 % TFE) die optischen Eigenschaften der Chromophore als invariant angesehen werden.

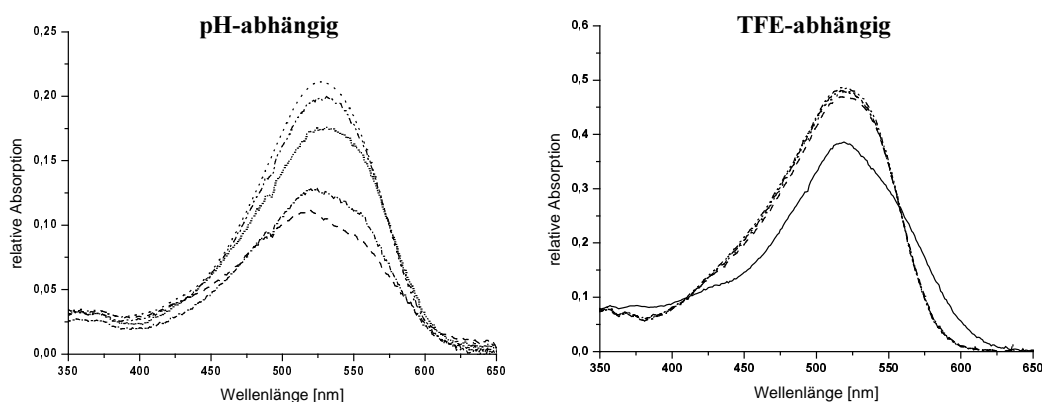


Abbildung 133 Links: Absorptionsspektren von äquimolaren Lösungen von **3-43b** in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten (pH-Werte: 5.10, 7.06, 7.98, 9.02, 9.80, 11.00. Mit zunehmendem pH-Wert sinkt die Absorptionsintensität); Rechts: Absorptionsspektren von äquimolaren Lösungen von **3-43d** bei unterschiedlichen TFE-Konzentrationen (rechts, 0 % TFE (—), 60 % TFE (---), 70 % TFE (.....), 80 % TFE (----), 90 % TFE (-----))

Fluoreszenzspektroskopie

Um einen direkten Vergleich zwischen den Diaden herstellen zu können, muss zuerst geklärt werden, ob in den TFE-Lösungen eine Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von Rylenen von der Konzentration an TFE besteht. Hierzu wurden die Lösungen von **3-44**, dem PMI mit einer 20er Lysinkette und mit gleicher Konzentration an PMI bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 390$ nm vermessen (*Abbildung 134*). Die Anregung mit 390 nm erfolgt 30 nm unterhalb des Absorptionsmaximums des NMI-Chromophors, denn bei dieser Anregungswellenlänge ist die Eigenfluoreszenz des PMI am geringsten. Aus der *Abbildung 134* kann entnommen werden, dass in reinem TRIS-Puffer eine deutlich geringere Fluoreszenz festzustellen ist als bei den Puffer/TFE-Messungen. In einem Konzentrationsbereich von 60 % TFE- bis 90 % TFE-Anteil, dem Konzentrationsbereich, in dem in den CD-Spektren die Konformationsänderung beobachtet wurde, kann die Fluoreszenzintensität als invariant betrachtet werden. Somit sollten Änderungen in der Fluoreszenzintensität gleich konzentrierter Proben in diesem Konzentrationsbereich direkt auf

Konformation der Lysinkette und somit auf unterschiedliche Chromophorabstände und -orientierungen zurückgeführt werden können.

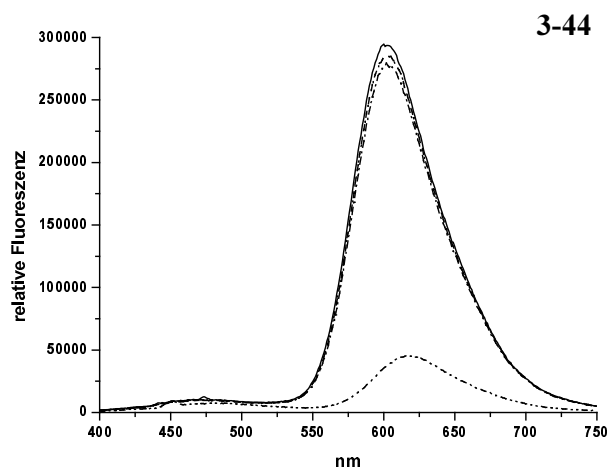


Abbildung 134 Fluoreszenz-Spektren der Referenz **3-44**; 0% TFE (---), 60% TFE (- - -), 70% TFE (.....), 80% TFE (---), 90% TFE (—)

Beachtenswert ist der steile Anstieg der PMI-Fluoreszenz, beginnend bei ungefähr 550 nm. Dieser ermöglicht es, eine Restfluoreszenz des Donormoleküls NMI im Bereich von 450 nm bis 550 nm zu detektieren, die auftreten sollte, falls ein unvollständiger Energietransfer stattfindet. Nachdem nun die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften des NMI- und PMI-Chromophors dargelegt wurden, sollen nachfolgend die Fluoreszenzspektren der Diaden diskutiert werden. Die Fluoreszenzspektren der Diaden **3-43b-d** und **3-49** (*Abbildung 135*) wurden von Lösungen aufgenommen, deren Absorption im Absorptionsmaximum bei 516 nm auf eine Absorption von 0.1 ± 0.05 eingestellt wurde.

Als Anregungswellenlänge wurde auch hier eine Wellenlänge von $\lambda = 390$ nm verwendet, um die Eigenfluoreszenz des PMI möglichst gering zu halten. Die niedrige Absorption wurde gewählt, um die intermolekularen Wechselwirkungen zu minimieren. Alle Spektren sind im gleichen Maßstab abgebildet, um den direkten Vergleich zu erleichtern. Die Eigenfluoreszenz des PMI in **3-44** ist in alle Spektren von *Abb. 135* eingelegt, um die Steigerung der PMI-Fluoreszenzintensität und die Restfluoreszenz des NMI zu verdeutlichen.

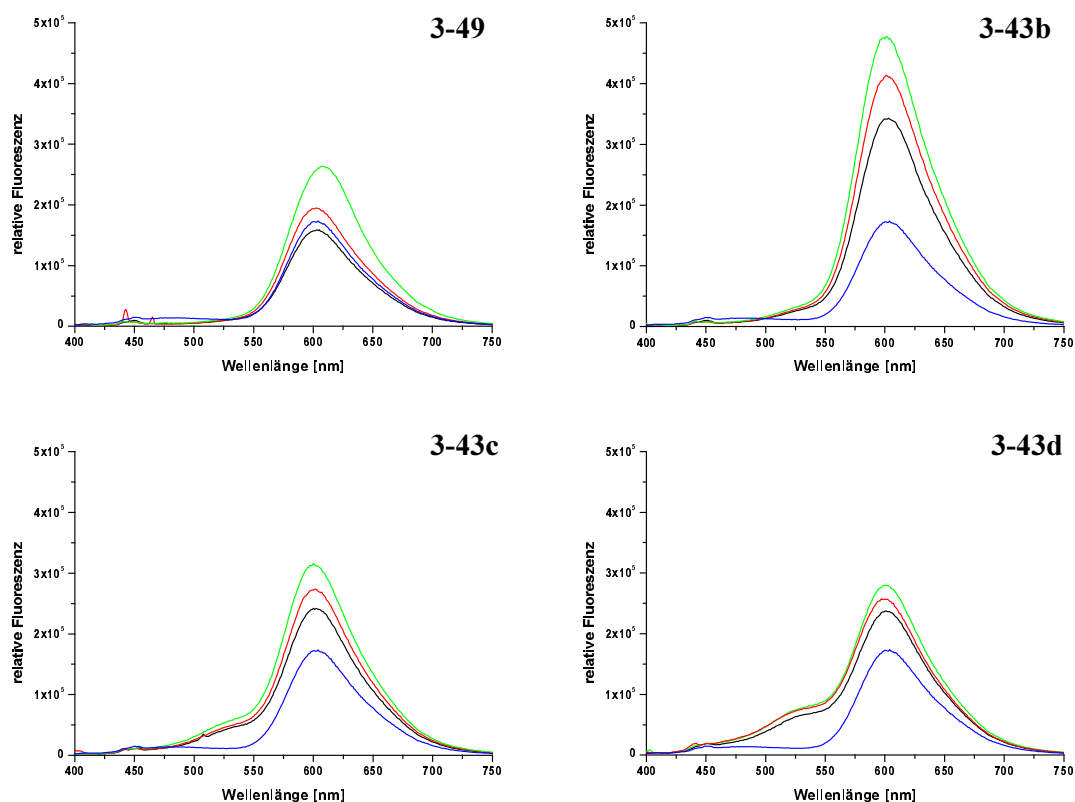


Abbildung 135 Fluoreszenz-Spektren der Diaden **3-43b-d** und **3-49** und Eigenfluoreszenz des PMI von **3-44**. λ_{ex} : 390 nm; 60% TFE (schwarz), 80% TFE (rot), 90% TFE (grün); Eigenfluoreszenz (blau)

Es ist erkennbar, dass die Fluoreszenzintensitäten des PMI mit einem Maximum um 600 nm in allen Diaden gleich oder größer der Eigenfluoreszenz sind. Diade **3-43b** mit einer Kettenlänge von 20 Wiederholungseinheiten ($D=1.72$) weist die höchste Fluoreszenzintensität vom PMI auf. Dies ist mit der Polydispersität der Lysinkette zu erklären. Aus dem MALDI-TOF-Massenspektrum von **3-42b**, dem Z-geschützten Vorläufer von **3-43b** (nicht abgebildet), ist ersichtlich, dass auch Oligolysine ab vier Wiederholungseinheiten in der Probe enthalten sind. Diese niedermolekularen Oligolysine bieten kaum konformelle Freiheit und halten die Chromophore nahe beieinander. Sie sind der Grund für den größeren Energietransfer in der Probe. Die minimale Schulter bei 525 nm ist auf eine geringe Restfluoreszenz des NMI zurückzuführen. Mit zunehmendem helikalen Anteil der Probe (siehe *Tab. 23*) ist ein Anstieg der PMI-Fluoreszenzintensität festzustellen, aber die Distanzen gerade auch der niedermolekularen Anteile der Probe, sowohl im Knäuel

als auch in der Helixstruktur, liegen innerhalb des Försterradiuses für PMI,^[15, 19-21, 25] sodass anhand dieser Probe keine relevanten Aussagen gemacht werden können.

Ein etwas anderes Bild zeigt sich in den länger-kettigen Diaden **3-43c** ($D = 1.29$) und **3-43d** ($D = 1.35$). Die Fluoreszenzintensität in beiden Proben ist bei den jeweiligen TFE-Konzentrationen ungefähr gleich, insgesamt sind die Intensitäten höher als die Eigenfluoreszenz des PMI in **3-44** und deutlich geringer als die Fluoreszenzintensitäten von **3-43b**. Dies ist eine weitere Bestätigung dafür, dass in **3-42b** niedermolekulare Anteile einen Einfluss haben. In **3-43c** und **3-43d** können niedermolekulare Anteile aufgrund der guten Übereinstimmung (M/I) und DP und der geringen Polydispersität der Proben ausgeschlossen werden. Weiterhin ist bei beiden Proben eine deutliche Restfluoreszenz des NMI zu erkennen, die in **3-43d** am intensivsten ist. Dieses Ergebnis lässt sich mit den Distanzen der Endgruppen in Knäuel und Helix erklären. **3-43c** weist in beiden Konformationen eine gleiche mittlere Distanz von ungefähr 6.3 nm auf. Diese Distanz ist jedoch außerhalb des Försterradiuses vom PMI, was die Restfluoreszenz des NMI erklärt. Das Chromophor kann nicht mehr die gesamte Anregungsenergie strahlungslos auf das PMI übertragen.^[15, 19-21, 25] Die gleiche Schlussfolgerung muss auch für **3-43d** gezogen werden, wo die mittlere Distanz im Knäuel sogar geringer ist als in einer vollständig helikalen Konformation. Die im Vergleich zu **3-43c** stärkere Intensität der NMI-Restfluoreszenz ist aufgrund der noch größeren Distanzen verständlich. Somit ist in **3-43c** und **3-43d** die mit steigender Kettenlänge größer werdende Restfluoreszenz des NMI logisch nachvollziehbar. Die Distanzen zwischen den Endgruppen werden immer größer und liegen sowohl in Knäuel als auch Helix über dem Wert von R_0 für PMI. Die Intensitätszunahme in der PMI-Fluoreszenz ist in allen Diaden unabhängig von der Länge auf die zunehmende Orientierung der Chromophore zurückzuführen.^[48, 95] *Abbildung 136* zeigt ausschnittsweise die Umwandlung von einem statistischen Knäuel zu einer α -Helix.^[95] Erkennbar ist der Verlauf von einer willkürlichen Anordnung über die zunehmende Ausrichtung entlang einer Vorzugsachse bis hin zur endgültigen Orientierung von C- und N-Terminus. Sind in der Knäuel-Konformation hunderte von möglichen Orientierungen denkbar, so treten mit zunehmendem Helixanteil immer mehr Paare mit der gleichen Ausrichtung auf, bis in der Helix nur noch eine Orientierung vorliegt. Dies spiegelt sich in den ansteigenden Fluoreszenzen wider. In der kurzen Kette ist der Fluoreszenzanstieg wegen der geringeren Anzahl möglicher Konformationen größer als bei den längeren.



Abbildung 136 Strukturen eines optimierten Knäuel-Helix-Übergangsweges.^[95]

Als Fazit für die über NCA dargestellten Diaden kann Folgendes festgehalten werden. **3-43b** wäre aufgrund der Distanzen im Knäuel und in der Helix geeignet für die Untersuchung des distanzabhängigen Energietransfers in Peptid-Diaden. Das Konzept wird hier aber durch die Polydispersität zunichte gemacht. **3-43c** und **3-43d** sind aufgrund ihrer Kettenlängen ungeeignet, da sie im Knäuel und in der Helix-Konformation außerhalb des Försterradiuses liegen. Das Konzept des distanzabhängigen Energietransfers war deshalb mit den über NCA-Polymerisation hergestellten Diaden nicht verfolgbar.

Die Diade **3-49** mit definierter Kettenlänge stellt sich anders dar als die oben diskutierten NCA-Diaden. Die Fluoreszenzintensität von **3-49** ist deutlich geringer als die des polymeren Analogons **3-43b**, was auf die Abwesenheit der kürzeren Ketten zurückzuführen ist, die bei **3-43b** zu der gesteigerten Fluoreszenz geführt haben. Weiterhin ist zu sehen, dass bei 60 % und 80% TFE-Anteil die Fluoreszenzintensität im Bereich der Eigenfluoreszenz des PMI liegt. Bei 90% TFE-Anteil ist aber ein deutlicher Anstieg der Fluoreszenzintensität des PMI und eine bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums um 5 nm zu verzeichnen. In keiner der Proben von **3-49** ist eine Restfluoreszenz des NMI zu erkennen. **3-49** ist außerdem die einzige Probe, die mit zunehmendem helikalen Anteil eine deutliche Steigerung der PMI-Fluoreszenz zeigt und das, obwohl nur 42 % Helixanteil in der Probe detektiert wurden. Es kann allerdings nur vermutet werden, dass die Fluoreszenz mit weiter steigendem Helixanteil auch weiter ansteigt.

3.4.3.3. Beurteilung der Ergebnisse und Ausblick

Aus den oben vorgestellten Messergebnissen lässt sich zwar qualitativ ein Energietransfer in den Diaden ableiten, jedoch ist es anhand der hier angewendeten Messungen nicht möglich, die Effizienz des Energietransfers zu bestimmen, d.h. den Energietransfer zu quantifizieren. Ein Problem stellt die Ausbildung der α -Helix dar. Diese war besonders bei den kleineren Ketten unter den gewählten Bedingungen nicht sehr effizient. Hier ist zu überlegen, ob der Helixanteil durch eine vom pH-Wert abhängige Einstellung gesteigert werden kann oder eine Knäuel-Helix-Umwandlung im Z-geschützten Peptid mit DMF erfolgen kann.^[103] Als problematisch muss auch die zu große spektrale Überlappung zwischen NMI- und PMI-Absorption angesehen werden. Das Absorptionsmaximum des Fluoreszenzdonors (**3-33** bzw. **3-37**) ist durch den Piperidylsubstituenten zu weit ins Rote verschoben worden. Dies führt zwar zu einer optimalen Überlappung der Fluoreszenz von **3-33** oder **3-37** mit der Absorption von **3-21**, jedoch auch zu einer ungünstigen Anregungswellenlänge des NMI. Die Anregung des NMI (**3-33** bzw. **3-37**) direkt unterhalb des Absorptionsmaximums mit einer Wellenlänge von 420 nm führt zu einer nicht unerheblichen Eigenfluoreszenz des PMI (**3-21**). Um diese Eigenfluoreszenz zu minimieren, wurde mit $\lambda = 390$ nm eine Anregungswellenlänge weit außerhalb des Optimums des NMIs gewählt. Die Fluoreszenzintensität von **3-25** der dibromsubstituierten Vorstufe von **3-33** wäre zwar in Bezug auf die Anregungswellenlänge im Vergleich zu den piperidylsubstituierten Verbindungen günstiger, doch ist deren Fluoreszenzintensität deutlich geringer. In der Triade von WEIL war die Verwendung eines NMI ohne Amins substituenten nicht so problematisch, da es sich um einen Lichtsammeleffekt und den gerichteten Transfer innerhalb des Dendrimers von NMI und PMI auf einen Terryliidimid-Kern (TDI) handelte.^[10] Die relative Fluoreszenzquantenausbeute des NMI-Chromophors in der Triade wurde auf 17 % beziffert. In Anbetracht der qualitativen Ergebnisse der Absorptions- und Fluoreszenzmessungen sollte es prinzipiell möglich sein, einzelmolekülspektroskopische Experimente an den Diaden durchzuführen. Problematisch gestaltet sich jedoch auch hier die Lage des Emissionsmaximums des NMI-Chromophors. Dieses liegt in dem Bereich, in dem die Matrix, die zur Einbettung der Moleküle verwendet wird, absorbiert. Daher kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass nur eine Wechselwirkung von NMI und PMI stattfindet. Die Wechselwirkung des NMI mit der Matrix führt dazu, dass nicht alle emittierten Quanten auf den PMI-Chomophor übertragen werden oder als Restfluoreszenz sichtbar sind.

Dennoch konnte gezeigt werden, dass das System prinzipiell funktioniert. Allerdings ist es notwendig, die kritischen Parameter, Länge der Peptidkette und Wahl des FRET-Paares zu überdenken. Sinnvoll wäre eine definierte Diade mit 20 Wiederholungseinheiten und einem PMI – TDI Chromophorpaar, wie in *Abbildung 137* gezeigt.

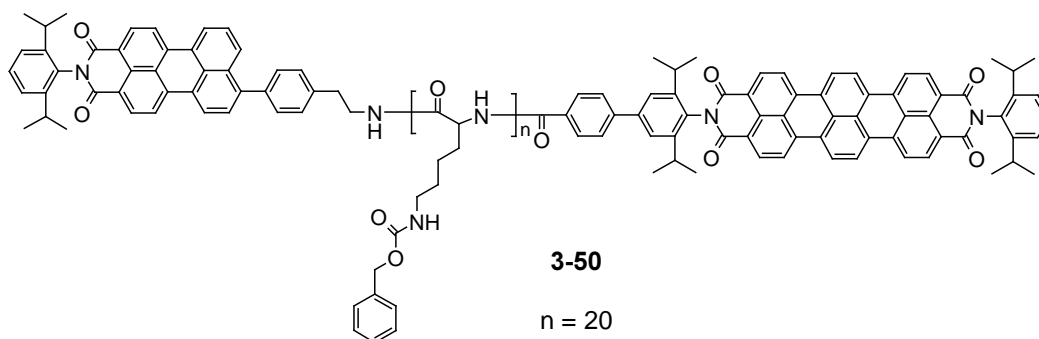


Abbildung 137 Postulierte PMI-TDI Diade **3-50**

Abbildung 138 verdeutlicht anhand der UV-Vis- und Fluoreszenzspektren die optischen Eigenschaften dieses FRET-Paares.

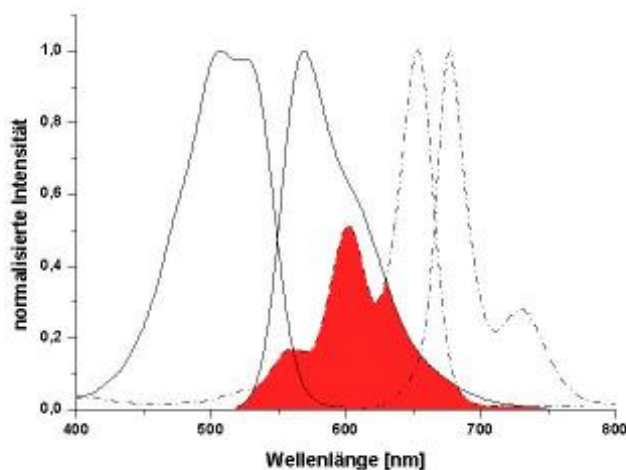


Abbildung 138 Spektraler Überlapp des PMI-Amin (**3-21**) und einer TDI-Säure

3-50 sollte sowohl von der Distanz der Chromophore als auch von der Wahl des FRET-Paares für die Untersuchung eines distanzabhängigen FRETs geeigneter sein und einzelmolekülspektroskopische Messungen erlauben. WEIL hat gezeigt, dass eine selektive

Anregung eines PMI in Anwesenheit eines TDI möglich ist.^[10, 19] Auch SCHLICHTING et al.^[15] und NOLDE et al.^[17] wählten ein ähnliches, auf PMI und TDI basierendes FRET-Paar und konnten einen Energietransfer nachweisen.

3.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die erfolgreiche Synthese von Bichromophorsystemen mit Rylenen vorgestellt, bei denen sich gezielt die Distanz und die Orientierung der Chromophore und damit die Chromophor-Wechselwirkungen abstands- und winkelabhängig variieren lässt. Die vorgestellten Verbindungen stellen eine Weiterführung der Arbeiten von WEIL dar, in der Chromophor-Wechselwirkungen an weitgehend statischen Systemen untersucht wurden.

Die erste Variante macht sich die *trans-cis*-Isomerisation von Azobenzol zu Nutze. Hierbei hat sich herausgestellt, dass eine direkte Anbindung von PMI in die para-Position des Azobenzols (**3-6**) dazu führt, dass die Chromophore durch Konjugation ihre individuellen Eigenschaften verlieren. Das Azobenzol kann keine Isomerisation mehr eingehen, und die Fluoreszenzquantenausbeute von **3-6** weist in verschiedenen Lösungsmitteln Werte unter 1 % auf. PMI-Wechselwirkungen können hier, sofern die Fluoreszenzintensität dies überhaupt zulässt, nur in der *trans*-Konformation des Azobenzols studiert werden. Werden die PMI-Chromophore auf der Oberfläche eines Dendrimers der ersten Generation mit Azobenzol-Kern eingeführt (**3-7**), so behalten die Chromophore nur bedingt ihre Eigenschaften. Als wichtigste sind die folgenden Veränderungen zu nennen: 1. Das Azobenzol erreicht in Lösung nur noch 50 % *cis*-Isomere, und die Anregung der PMI-Substituenten eröffnet einen bisher noch nicht bekannten Isomerisationsweg im Azobenzol. 2. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der PMI-Chromophore sind mit einem Maximalwert von 10 % sehr niedrig. Die Fluoreszenzabklingzeit beträgt ungefähr 400 ps und ist im Vergleich zu anderen PMI um den Faktor 10 beschleunigt. Über die Beschaffenheit des Übergangszustandes und den Grund der schnellen Deaktivierung können noch keine Angaben gemacht werden.

Die zweite Variante bedient sich einer Oligo-L-Lysinkette, deren Enden mit NMI und PMI, die ein FRET-Paar darstellen, funktionalisiert sind. In den über NCA dargestellten polydispersen Diaden ist zwar qualitativ ein Energietransfer festzustellen, jedoch sind in der kürzesten Kette die Polydispersität und der Anteil niedermolekularer Diaden zu groß, um aussagekräftige Ergebnisse über die Distanzabhängigkeit zu erhalten. Die längeren Ketten liegen mit der Distanz von über 5 nm ausserhalb des Försterradiuses für PMI und sind deshalb ungeeignet. Die definierte Diade **3-49** weist eine geeignete Kettenlänge, aber keine vollständig ausgebildete Helix auf. Dennoch ist der Fluoreszenzanstieg des PMI auf den

zunehmenden Helixanteil zurückzuführen. Dieses System bedarf einer Optimierung, um quantitative Aussagen machen zu können. Einerseits muss der Helixanteil gesteigert werden, andererseits ist die Wahl des Chromophorpaars wegen der ungünstigen Anregungswellenlänge, bei der sowohl NMI und PMI absorbieren, zu überdenken. Dies führt zu dem Vorschlag, ein Peptid mit 20 Aminosäuren an den Enden mit PMI und TDI zu funktionalisieren und den Energietransfer an diesem System zu studieren.

3.6. Bibliographie

- [1] D.-P. Häder, *Photosynthese*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [2] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [3] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, VCH Verlag, Weinheim, **1994**.
- [4] A. Adronov, S. L. Gilat, J. M. J. Fréchet, K. Ohta, F. V. R. Neuwahl, G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1175.
- [5] R. Kopelman, M. R. Shortreed, Z.-Y. Shi, H. Tan, Z. Xu, J. S. Moore, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1239.
- [6] M. Beggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, Z. Bao, *Nature* **1997**, *389*, 466.
- [7] T. Akasaka, H. Inoue, M. Kuwabara, T. Mutai, J. Otsuki, K. Arai, *Dalton Trans.* **2003**, 815.
- [8] A. Nakano, I. Osuka, T. Yamazaki, Y. Nishimura, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3023.
- [9] M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 365.
- [10] T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1900.
- [11] A. Adronov, P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1463.
- [12] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- [13] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *2*, 55.
- [14] T. Förster, *Z. Naturforsch.* **1949**, *4*, 321.
- [15] P. Schlichting, B. Duchscherer, G. Seisenberger, T. Basché, C. Bräuchle, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388.
- [16] F. Jäckel, S. De Feyter, J. Hofkens, F. Köhn, F. C. De Schryver, C. Ego, A. Grimsdale, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 534.
- [17] F. Nolde, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.
- [18] T. Weil, U.-M. Wiesler, A. Herrmann, R. Bauer, J. Hofkens, F. C. DeSchryver, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8101.
- [19] T. Weil, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.

- [20] A. Herrmann, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [21] J. Hofkens, L. Latterini, G. De Belder, T. Gensch, M. Maus, T. Vosch, Y. Karni, G. Schweitzer, F. C. De Schryver, A. Herrmann, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 1.
- [22] J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Köhn, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9278.
- [23] J. Hofkens, W. Schroeyers, D. Loos, M. Cotlet, F. Köhn, T. Vosch, M. Maus, A. Herrmann, K. Müllen, T. Gensch, F. C. DeSchryver, *Spectrochimica acta A* **2001**, *57*, 2093.
- [24] E. Reuther, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [25] T. Christ, F. Petzke, P. Bordat, A. Herrmann, E. Reuther, K. Müllen, T. Basché, *J. Luminesc.* **2002**, *98*, 23.
- [26] T. Gensch, J. Hofkens, A. Herrmann, K. Tsuda, W. Veheijen, T. Vosch, T. Christ, T. Basché, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3752.
- [27] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U.-M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. DeSchryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4844.
- [28] R. Gvishi, R. Reisfeld, Z. Burshtein, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 338.
- [29] C. Hampel, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.
- [30] M. Lor, J. Thielemans, L. Viaene, M. Cotlet, J. Hofkens, T. Weil, C. Hampel, K. Müllen, J. W. Verhoeven, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9918.
- [31] J. Qu, K. Müllen, *submitted* **2003**.
- [32] Y. Karni, S. Jordens, G. De Belder, J. Hofkens, G. Schweitzer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9378.
- [33] Y. Karni, S. Jordens, G. De Belder, G. Schweitzer, J. Hofkens, T. Gensch, M. Maus, F. C. De Schryver, A. Herrmann, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 73.
- [34] D. Grebel-Koehler, D. Liu, S. DeFeyter, V. Enkelmann, T. Weil, C. Engels, C. Samyn, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *Macromolecules* **2003**, *36*, 578.
- [35] B. H. Zimm, J. K. Bragg, *J. Chem. Phys.* **1956**, *31*, 526.
- [36] P. Doty, A. M. Holtzer, J. H. Bradbury, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4493.
- [37] P. Doty, J. H. Bradbury, A. M. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 947.
- [38] P. Doty, J. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 498.
- [39] N. Nishioka, A. Teramoto, *Polym. J.* **1979**, *11*, 71.
- [40] Y. P. Myer, *Macromolecules* **1969**, *2*, 624.

- [41] H.-A. Klok, J. Rodríguez Hernández, S. Becker, K. Müllen, *J. Polym. Sci. A - Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1572.
- [42] B. H. Zimm, P. Doty, K. Iso, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1959**, *45*, 1601.
- [43] L. Stryer, R. P. Haugland, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1967**, *58*, 719.
- [44] E. Haas, M. Wilchek, E. Katchalski-Katzir, I. Z. Steinberg, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1975**, *72*, 1807.
- [45] G. Gabor, *Biopolymers* **1968**, *6*, 809.
- [46] E. Haas, E. Katchalski-Katzir, I. Z. Steinberg, *Biopolymers* **1978**, *17*, 11.
- [47] M. Kuragaki, M. Sisido, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16019.
- [48] A. Kishimoto, T. Mutai, K. Araki, *Chem. Commun.* **2003**, 742.
- [49] R. P. Haugland, J. Yguerabide, L. Stryer, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1969**, *63*, 23.
- [50] H. C. Chiu, R. Bersohn, *Biopolymers* **1977**, *16*, 177.
- [51] R. Guillard, M. Leclerc, A. Loffet, J. Leonis, B. Wilmet, A. Englert, *Macromolecules* **1975**, *8*, 134.
- [52] E. S. de Souza, I. Y. Hirata, L. Juliano, A. S. Ito, *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subjects* **2000**, *1474*, 251.
- [53] L. M. S. Loura, R. F. M. de Almeida, M. Prieto, *J. Fluoresc.* **2001**, *11*, 197.
- [54] L. Mátyus, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol* **1992**, *12*, 323.
- [55] P. J. Tadrous, *J. Pathol.* **2000**, *191*, 229.
- [56] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927.
- [57] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529.
- [58] S. Becker, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [59] E. C. Taylor, P. S. Ray, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 35.
- [60] H. Leuchs, *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 857.
- [61] M. Bergmann, L. Zervas, W. F. Ross, *J. Biol. Chem.* **1935**, *111*, 245.
- [62] K. Poduska, H. Gross, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 527.
- [63] J. F. Biernat, *Rocz. Chem.* **1973**, *47*, 2263.
- [64] M. Miyashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1489.
- [65] F. Fuchs, *Chem. Ber.* **1922**, *55*, 2943.
- [66] A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3213.
- [67] F. Wessley, *Z. Physiol. Chem.* **1925**, *146*, 72.
- [68] S. G. Waley, J. Watson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1949**, *199*, 499.
- [69] E. R. Blout, R. H. Karlson, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *78*, 941.
- [70] M. Idelson, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2387.
- [71] D. G. H. Ballard, C. H. Bramford, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1956**, *236*, 384.
-

- [72] D. S. Poché, M. J. Moorem, J. L. Bowles, *Synth. Commun.* **1999**, 29, 843.
- [73] F. Albericio, L. A. Carpino, in *Methods in Enzymology, Vol. 289* (Ed.: G. B. Fields), **1997**, p. 104.
- [74] *Protective groups in organic synthesis*, Ed.: T. Greene, P. G. M. Wuts, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [75] H. R. Kricheldorf, in *α -Aminoacids-N-Carboxyanhydrides and Related Heterocycles*, Springer-Verlag, Berlin, **1987**.
- [76] J. T. Deming, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 299.
- [77] J. T. Deming, *J Polym. Sci. A - Polym. Chem.* **2000**, 38, 3011.
- [78] G. D. Fasman, M. Idelson, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 709.
- [79] S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.* **1979**, 30, 89.
- [80] C. H. Bramford, in *Poly(Amino Acid)s, Polypeptides and Proteins* (Ed.: M. A. Stahmann), University of Wisconsin Press, Madison, **1962**.
- [81] H. R. Kricheldorf, in *Models of Biopolymers by Ring-Opening Polymerisation* (Ed.: S. Penczek), CRC Press Inc., Boca Raton, **1990**.
- [82] J. Rodríguez Hernández, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2003**.
- [83] K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody, *Circular Dichroism: Principles and Applications*, VCH, New York, **1994**.
- [84] C. Gerthsen, H. Vogel, *Physik*, Springer-Verlag, Berlin, **1993**.
- [85] R. Winter, F. Noll, *Methoden der Biophysikalischen Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1998**.
- [86] N. Greenfield, G. D. Fasman, *Biochemistry* **1969**, 8, 4108.
- [87] S. Thennarasu, R. Nagaraj, *Biopoly.* **1997**, 41.
- [88] K. Huang, Y.-D. Park, Z.-F. Cao, H.-M. Zhou, *Biochim. Biophys. Acta* **2001**, 1545, 305.
- [89] Y. Maeda, T. Nakagawa, Y. Kuroda, *J. Peptide Sci.* **2003**, 9, 106.
- [90] Y.-H. Chen, J. T. Yang, H. M. Martinez, *Biochemistry* **1972**, 11, 4120.
- [91] Y.-H. Chen, J. T. Yang, K. H. Chau, *Biochemistry* **1974**, 13, 3350.
- [92] J. Y. Su, R. S. Hodges, C. M. Kay, *Biochemistry* **1994**, 33, 15501.
- [93] A. L. Lehninger, *Prinzipien der Biochemie*, De Gruyter, Berlin, New York, **1987**.
- [94] S. V. Kuznetsov, J. Hilario, T. A. Keiderling, A. Ansari, *Biochemistry* **2003**, 42, 4321.
- [95] S. Huo, J. E. Straub, *Proteins* **1999**, 36, 249.
- [96] Y. N. Vorobjev, H. A. Scheraga, B. Hitz, B. Honig, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10940.
- [97] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience Publishers, New York, **1969**.

- [98] Y. N. Vorobjev, H. A. Scheraga, B. Honig, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7180.
- [99] W. G. Miller, D. A. Brant, P. J. Flory, *J. Mol. Biol.* **1967**, *23*, 67.
- [100] O. Bieri, J. Wirz, B. Hellrung, M. Schutkowski, M. Drewello, T. Kieferhaber, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1999**, *96*, 9597.
- [101] L. J. Lapidus, W. A. Eaton, J. Hofrichter, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, *97*, 7220.
- [102] C. Tanford, K. Kawahara, S. Lapanje, *J. Biol. Chem.* **1966**, *241*, 1921.
- [103] H. A. Klok, J. F. Langenwalter, S. Lecommandoux, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7819.

4. PERYLENDIIMID-DENDRIMERE

Im *Kapitel 2* wurden bereits mit Azobenzol-Chromophoren funktionalisierte Dendrimere vorgestellt sowie die Synthese und Eigenschaften von Polyphenylen-Dendrimeren mit Azobenzol als Kernfunktion präsentiert.^[1-3] Weitere realisierte Kernfunktionalitäten für Polyphenylen-Dendrimere sind Triphenylamin,^[4, 5] Naphthalin,^[5] Pyren,^[6] Perylendiimid (PDI)^[7, 8] und Terrylendiimid (TDI).^[9, 10] In den angeführten Verbindungen wurden die Auswirkungen, die Kern-Verbindungen durch die Umhüllung mit inhärent steifen Dendronen unterschiedlicher Größe erfahren, intensiv untersucht.

PDI ist ein Chromophor von herausragender chemischer, thermischer und photochemischer Stabilität^[11-13] und spielt, wie in der Einleitung schon erwähnt, nicht nur für Farben und Lacke sondern auch in Solarkollektoren und -zellen eine wichtige Rolle. In den letzten Jahren wurde Perylen auch als Komponente in LEDs untersucht, seine besonderen Eigenschaften mit Einzelmolekülspektroskopie studiert und seine Fähigkeit,^[7] gezielt hydrophobe Zellkompartimente zu färben,^[9] dokumentiert. Die Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren mit PDI-Kern wurde erstmals von HERRMANN durchgeführt, und es konnte ein deutlicher Einfluß der Dendrimerhülle auf die spektralen Eigenschaften des zentralen Chromophors nachgewiesen werden. Jedoch wurde keine erschöpfende Untersuchung der Abschirmung des Chromophors – insbesondere in Abhängigkeit von der Größe und vor allem der Dichte des Polyphenylen-Gerüsts - unter Verwendung verschiedener Techniken wie z.B. Cyclovoltammetrie durchgeführt.^[7, 8] Gleichfalls wurde keine weiterführende Funktionalisierung der Dendrimeroberfläche verfolgt, was erforderlich ist, wenn mit Dendronen isolierte Chromophore als Fluoreszenzsonden verwendet werden sollen. Molekülsimulationen dieser PDI-Dendrimere zeigen, dass sich die Dendrone außerhalb des Chromophorgerüsts befinden und der Chromophor selbst nur durch die Tetramethylbutylphenoxy-Substituenten geschützt ist. Dieses ist Motivation und Anreiz, einen neuen Syntheseweg zur Darstellung eines in anderer Weise substituierten PDI-Kerns zu suchen, der eine noch größere Abschirmung des Chromophors ermöglicht. Die Einführung von Funktionalitäten in der *bay*-Position eines PDI-Chromophors wurde erstmals von BECKER

realisiert.^[14-16] Aufbauend auf diesem Syntheseprinzip soll in dieser Arbeit die Dendronisierung in den *bay*-Positionen des Chromophors verfolgt werden, die zu einem anderen Erscheinungsbild der Dendrimere im Vergleich zu den literaturbekannten in Imidstruktur dendronisierten PDIs führt (*Abbildung 139*).

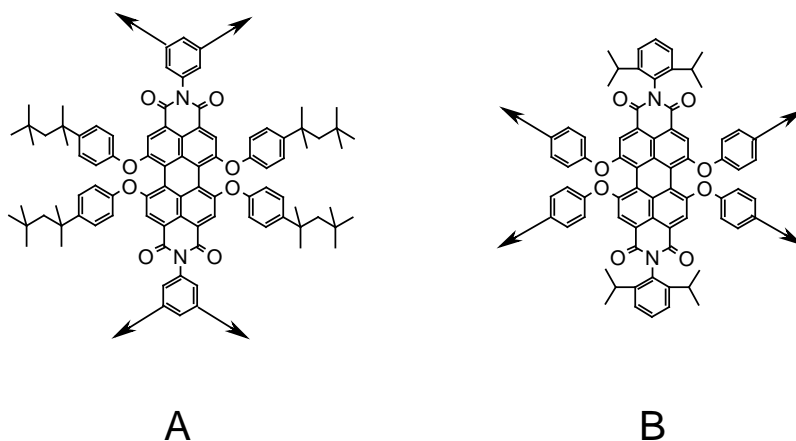


Abbildung 139 Schematische Darstellung der Dendronisierung von PDI; **A**: in der Imidstruktur nach Herrmann,^[7, 8] **B**: in der *bay*-Position

Zuerst wird auf die Synthese und Charakterisierung der neuen Dendrimere-Reihe eingegangen werden, bevor die Abschirmung des Chromophors untersucht und ein Vergleich zwischen den neu synthetisierten und den literaturbekannten Systemen gezogen wird. Anschließend wird die Funktionalisierung von PDI-gekernten Polyphenylen-Dendrimeren mit neuartigen Aminosäure-funktionalisierten Bausteinen und nachfolgender Peptidfunktionalisierung über eine polymeranaloge Reaktion bzw. NCA-Polymerisation vorgestellt und ihre Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften untersucht werden.

4.1. Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren mit Perylentetracarbonsäurediimid-Kern

4.1.1. Synthese des Perylentetracarbonsäurediimid-Kerns

Die Synthese des Kernbausteines N,N'-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra-[4-(acetylen)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**4-5**) erfolgt in einer dreistufigen Synthese mit guten bis sehr guten Ausbeuten (*Abbildung 140*). Edukt ist das von der BASF zur Verfügung gestellte N,N'-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlor-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**4-1**), welches im ersten Reaktionsschritt mit einem Überschuss an 4-Bromphenol (**4-2**) in *N*-Methylpyrrolidon (NMP) unter Zusatz von K₂CO₃ für 16 Stunden unter Argonatmosphäre bei 100°C umgesetzt wird. Die Reaktionsmischung wird danach auf 2N HCL gegeben, wobei **4-3** als roter Feststoff ausfällt. Eine Isolation des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (PE / DCM, 1:1) wonach **4-3** in 87 % Ausbeute gewonnen wird. Im nächsten Reaktionsschritt erfolgt die Einführung der TiPS-geschützten Ethinylfunktionen. Dies geschieht in einer vierfachen *Hagihara*- Reaktion in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Triethylamin innerhalb von 15 Stunden bei 80°C. Die anschließende säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (PE / DCM, 2:1) liefert **4-4** in 56 % Ausbeute. Abschließend erfolgt die Entfernung der TiPS-Schutzgruppen in frisch destilliertem THF mit einer äquimolaren Menge *n*-Bu₄NF. Die Reaktion ist nach 5 Minuten beendet und **4-5** kann säulenchromatographisch (PE / DCM, 1:2) in 88 % Ausbeute isoliert werden. **4-5** besitzt freie Ethinfunktionen in der *bay*-Position, die für eine *Diels-Alder*-Reaktion zugänglich sind.

Als Modellsubstanz wurde außerdem das N,N'-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxy-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**4-7**) dargestellt.^[17] Sie soll als Referenz für die Interpretation der physikalischen Eigenschaften der Dendrimere mit PDI-Kern dienen, deren Synthese nachfolgend kurz präsentiert wird.

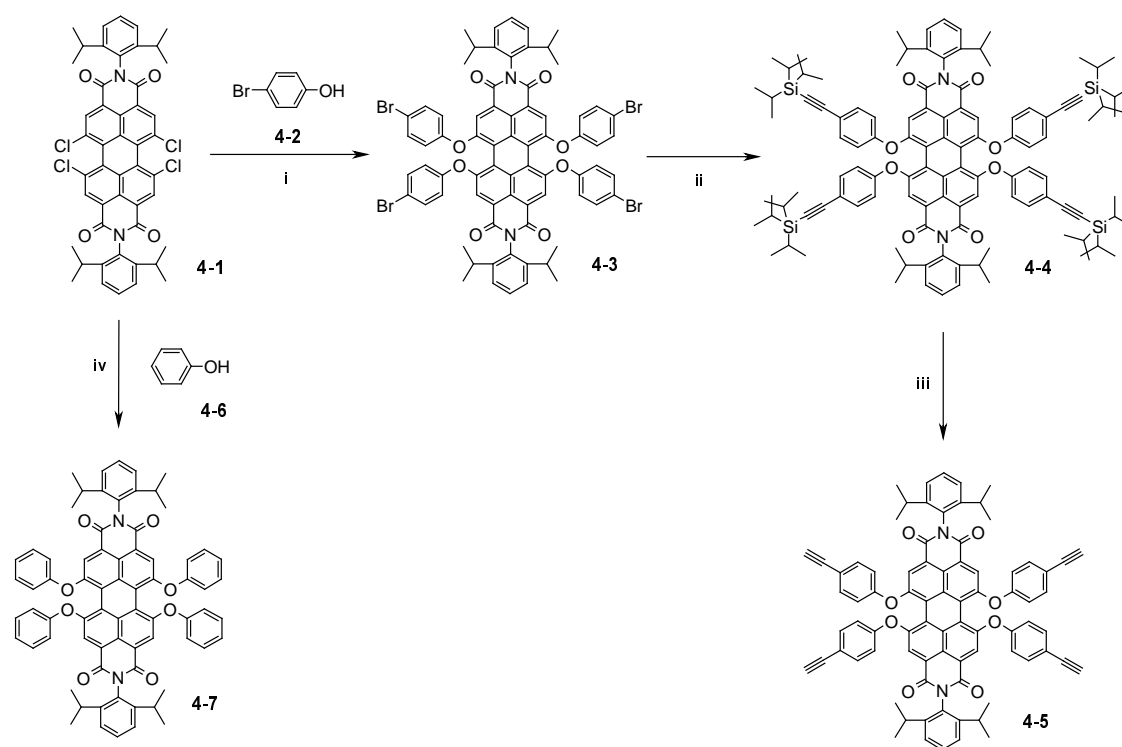


Abbildung 140 Synthese des Kernbausteins **4-5**. **i**: 8 eq. **4-2**, 4 eq. K_2CO_3 , NMP 100°C, 87 %; **ii**: 6 eq. TiPS-Acetylen, $[Pd(PPh_3)_2]Cl_2$, PPh_3 , CuI, Toluol/Triethylamin, 80°C, 56 %; **iii**: 1eq. $n-Bu_4NF$, THF, RT, 88 %; **iv**: 8 eq. **4-6**, 4 eq. K_2CO_3 , NMP 100°C, 88 %

Die Darstellung von **4-5** wurde ebenfalls von WEIL und QU verfolgt.^[9, 18] Jedoch wählten sie abweichende Reaktionsbedingungen. Die von WEIL verwendete Syntheseroute ist analog der oben vorgestellten, doch wurde in Phenoxylierungsreaktion aufgrund einer niedrigeren Temperatur und einer kürzeren Reaktionszeit in dieser Arbeit nur eine geringere Ausbeute erzielt.^[9] In der *Hagihara*-Reaktion hat die Wahl des Lösungsmittels (THF bzw. Toluol) keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute. QU wählte die Umsetzung von **4-1** mit 4-Iodphenyl, dem Tetraiodderivat von **4-3**.^[18] Diese Reaktion muss sehr genau in der Temperatur überwacht werden, da die Tendenz der Abspaltung eines Iodsubstituenten besonders bei Reaktionstemperaturen um 100°C größer ist als die Abspaltung eines Bromsubstituenten bei der gleichen Temperatur.^[9] Im weiteren Reaktionsverlauf ist die schonende Umsetzung der Tetraiodverbindung in einer *Hagihara*-Reaktion bei Raumtemperatur vorteilhaft. Bei der Verwendung von TiPS-Schutzgruppen ist auch die

Möglichkeit gegeben, aufgrund von Diiodierungsprozessen unvollständig substituierte Species abzutrennen. Eine Verwendung von Trimethylsilyl-Gruppen (TMS) würde eine säulenchromatographische Abtrennung von niedrigsubstituierten Nebenprodukten nicht gewährleisten. Die optischen Eigenschaften von **4-3** und **4-4** sind denen der Tetraiod- und der TMS-Verbindung sowohl in der Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima sowie deren Intensitäten sehr ähnlich.

4.1.2. Synthese der PDI-gekernten Dendrimere

Die Synthese der Dendrimere der ersten bis dritten Generation PDI-G1 (**4-8**), PDI-G2 (**4-9**) und PDI-G3 (**4-12**) ist in *Abbildung 141* schematisch dargestellt. Die erste Generation **4-8** wird durch Umsetzung des Kernbausteines **4-5** mit Tetraphenylcyclopentadienon (**1-9**) in refluxierendem *o*-Xylol über Nacht in 97 % Ausbeute gewonnen. Analog geschieht die Darstellung der zweiten Dendrimergeneration (**4-9**). Hierzu wird **4-5** mit dem Dendron **2-7** in refluxierendem *o*-Xylol umgesetzt. Die Reaktionszeit ist aufgrund der sterisch anspruchsvolleren Dienkomponente im Vergleich zu **4-8** deutlich länger und liegt bei drei Tagen. **4-9** lässt sich mit 95 % Ausbeute isolieren.

Für den Aufbau der dritten Dendrimergeneration wird zuerst **4-5** mit dem A₂B-Baustein (**1-10**) analog der oben beschriebenen Darstellung von **4-8** umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit erhält man 94 % des mit acht TiPS-Gruppen versehenen Dendrimers (**4-10**), das einen PDI-Kern besitzt. Die TiPS-Gruppen werden, wie schon für den Kern **4-5** gezeigt, mittels *n*-Bu₄NF in THF quantitativ entfernt. Dabei wird jeweils ein Äquivalent *n*-Bu₄NF pro Schutzgruppe eingesetzt. Das ethinylsubstituierte Dendrimer **4-11** fällt in 96 % Ausbeute an. Abschließend wird **4-11** mit dem Dendron **2-7** umgesetzt. Die Reaktionsdauer in *o*-Xylol bei 170°C liegt bei fünf Tagen. Das Dendrimer der dritten Generation **4-12** fällt in 86 % Ausbeute an.

Alle Dendrimere werden säulenchromatographisch aufgereinigt und anschließend aus Methanol gefällt. Sie fallen als tiefrote amorphe Feststoffe an, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Dichlormethan, THF und Toluol sehr gut löslich sind.

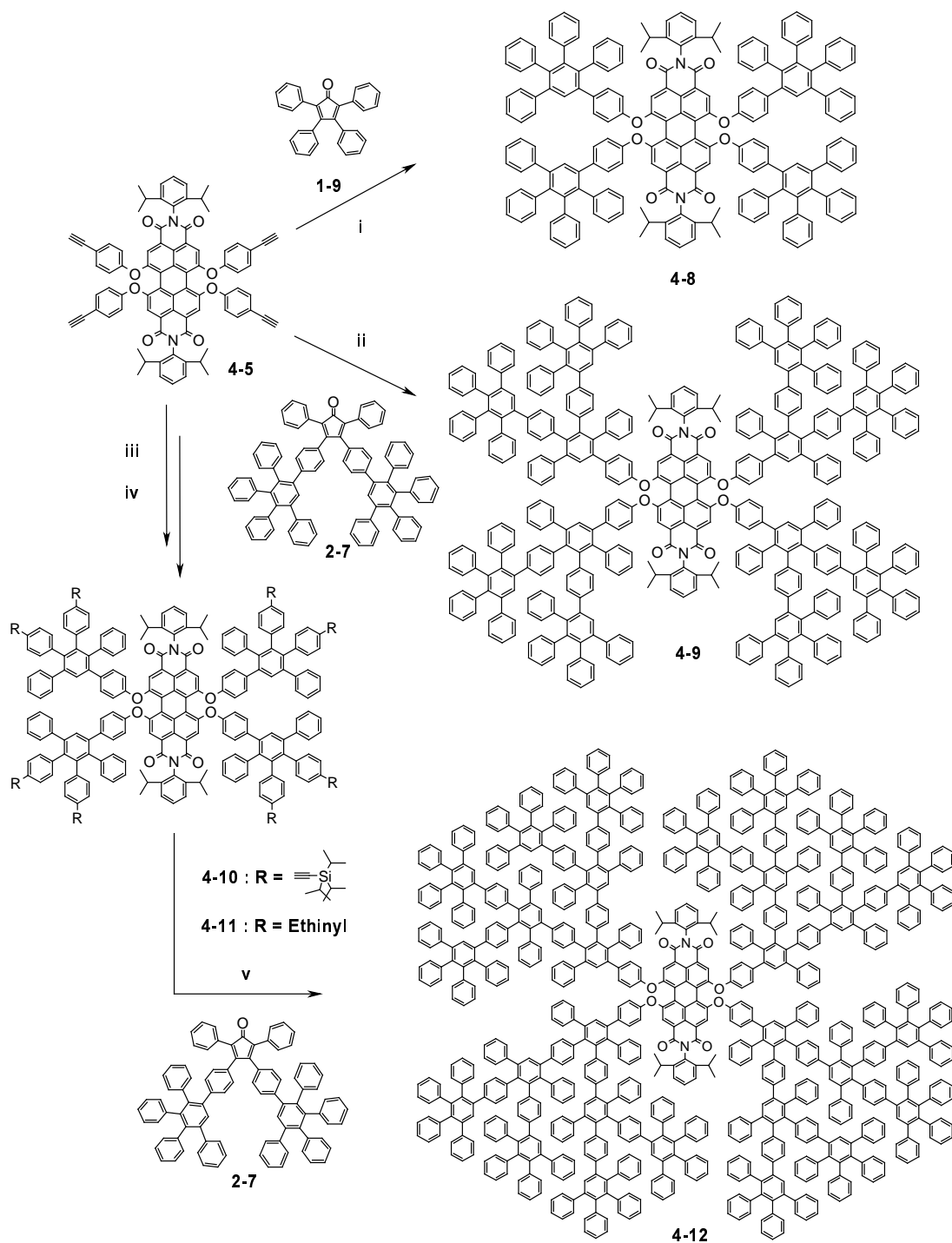


Abbildung 141 Synthese der ersten drei Dendrimer-Generationen mit Perylendiimid-Kern **i**: 5 eq. **1-9**, *o*-Xylol, 170 °C, 97 %; **ii**: 8 eq. **2-7**, *o*-Xylol, 170 °C, 95 %; **iii**: 5 eq. **1-10**, *o*-Xylol, 170 °C, 94 %; **iv**: 8 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 96 %; **v**: 12 eq. **2-7**, *o*-Xylol, 170 °C, 86 %

4.1.3. Charakterisierung der Polyphenylen-Dendrimere mit PDI-Kern

Die Charakterisierung der Perylendiimidverbindungen erfolgt, analog den im *Kapitel 2* vorgestellten Azobenzolverbindungen, unter Verwendung von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Da in *Kapitel 2.2.5.* schon ausführlich auf die Charakterisierung von Polyphenylen-Dendrimern eingegangen wurde, sollen hier insbesondere die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des mit vier Ethinylgruppen funktionalisierten Kernbausteins **4-5** und das Dendrimer der ersten Generation **4-8** diskutiert werden. Auch sollen eine Kristallstruktur und Molekülsimulationen dazu dienen, ein Verständnis für die dreidimensionale Struktur der Dendrimere zu entwickeln.

4.1.3.1. Charakterisierung des Kernbausteins

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4-5** (*Abbildung 142*) zeigt bei $\delta = 8.21$ ppm die vier Protonen H_a des Rylengrundkörpers. Danach folgen im aromatischen Bereich vier Signale. Die Dublettsignale bei $\delta = 7.47$ ppm und $\delta = 6.98$ ppm können den Protonen H_b bzw. H_e der Phenoxysubstituenten in der *bay*-Position eindeutig zugeordnet werden.

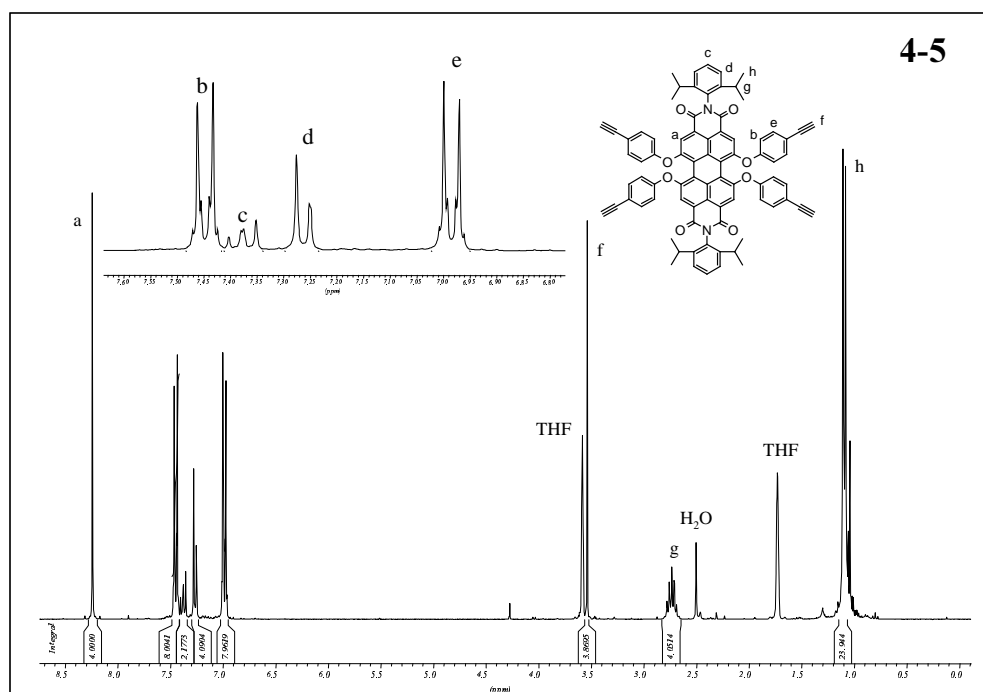


Abbildung 142 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4-5**, 300 MHz, $d^8\text{-THF}$, 300K

Weiterhin ist bei $\delta = 7.37$ ppm ein Triplett und bei $\delta = 7.26$ ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von jeweils ${}^3J = 7.69$ Hz zu erkennen. Diese resultieren von den Protonen H_c und H_d in der Imidstruktur. Im aliphatischen Bereich gehen die CH-Protonen (H_g) der Isopropylgruppen bei 2.73 ppm in Resonanz, während die Protonen H_h bei 1.14 als Dublett auftreten.

4.1.3.2. Charakterisierung der Dendrimere

Stellvertretend für die PDI-gekernten Dendrimere ist in *Abbildung 143* das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4-8** abgebildet. Das am stärksten tieffeldverschobene Signal resultiert auch in diesem Spektrum von den Protonen H_a des Chromophors. Das darauffolgende Singulett bei $\delta = 7.59$ ppm ist den Generationsprotonen des Polyphenylen-Gerüsts zuzuordnen. Die Übereinstimmung der relativen Intensitäten dieser Integrale weist auf eine vollständige Umsetzung aller Ethinyl-Funktionen während der *Diels-Alder*-Reaktion hin. Die Protonen H_c und H_d treten bei 7.51 und 7.34 ppm wieder als Triplett bzw. Dublett in Resonanz. Hierauf folgt ein ausgedehnter aromatischer Bereich mit den Resonanzen der Dendronprotonen. Unter diesen befindet sich auch das Signal für H_e bei $\delta = 7.09$ ppm, während H_f bei 6.71 ppm in Resonanz tritt. Beide Dublettsignale weisen analoge Kopplungskonstanten von ${}^3J = 8.77$ Hz auf. Im aliphatischen Bereich treten die Signale der Isopropylgruppen bei $\delta = 2.72$ ppm und $\delta = 1.13$ ppm mit Kopplungskonstanten von ${}^3J = 6.87$ Hz in Resonanz.

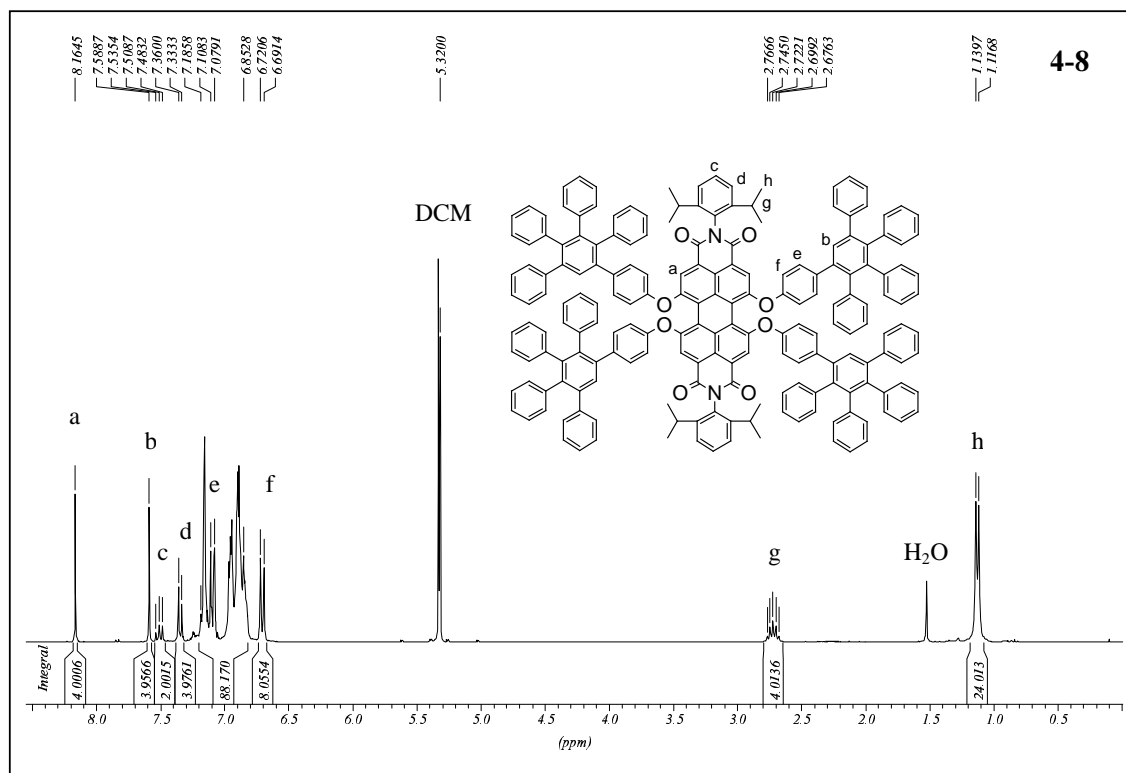


Abbildung 143 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4-8**, 300 MHz, CD_2Cl_2 , 300K

Die MALDI-TOF-Massenspektren der Dendrimere weisen als einzige Signale die der einfach geladenen Molekülonen sowie die der einfach geladenen Pseudomolekülonen mit Silber als Ionisierungsgens auf. Die perfekte Übereinstimmung zwischen dem berechneten Molekulargewicht und dem experimentell bestimmten sind eine weitere Bestätigung für die Monodispersität der Dendrimere.

4.1.3.3. Struktur

Im Verlauf der Synthese gelang die Züchtung eines Einkristalls des PDI-Kerns **4-5**, der mittels Kristallstrukturanalyse untersucht wurde. Diese wurde ebenfalls von Dr. V. Enkelmann an unserem Institut durchgeführt. **4-5** wurde aus einer gesättigten Dichlormethan-Petrolether-Lösung als Solvatkristall erhalten (*Abbildung 144*). Die Packung der Moleküle im Kristall entspricht einer triklinen Zelle der Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Einheitszelle. Die genauen Daten sind dem kristallographischen Anhang zu entnehmen.

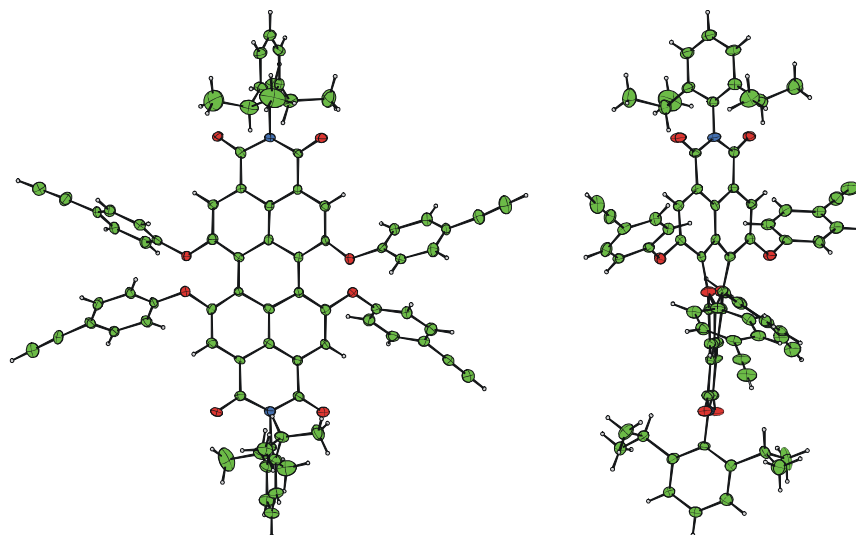


Abbildung 144 Einkristallstruktur von **4-5**

Gut sind die beiden nahezu in einem 90° -Winkel zur Chromophorebene herausgedrehten Diisopropylbenzolsubstituenten in der Imidstruktur zu erkennen. Dieser Wert steht in Einklang mit anderen literaturbekannten Verbindungen.^[19] Auch der Torsionswinkel, um den die beiden Naphthalineinheiten gegeneinander verdreht sind, kann der Struktur entnommen werden. Dieser liegt mit 29.5° ein wenig höher als bei anderen literaturbekannten PDI-Chromophoren.^[19-21]

Im Anschluss daran sollen Molekülsimulationen einen Eindruck von der dreidimensionalen Erscheinungsform der Dendrimere vermitteln (*Abbildung 145*). Die Berechnung der Strukturen erfolgte mit dem Programmpaket Hyperchem 6.0, verwendet wurden das MM+-Kraftfeld und der „Conjugate-Gradient“-Algorithmus. Da die Kristallisation des PDI-Kerns erfolgreich war, kann ein direkter Vergleich der Kristallgeometrie mit der Modellverbindung **4-7** erfolgen und darauf aufbauend können die Strukturen der Dendrimere beurteilt werden. Die aus den Simulationen und der Kristallstruktur gewonnenen Dimensionen und die Torsionswinkel sind in *Tabelle 25* zusammengefasst.

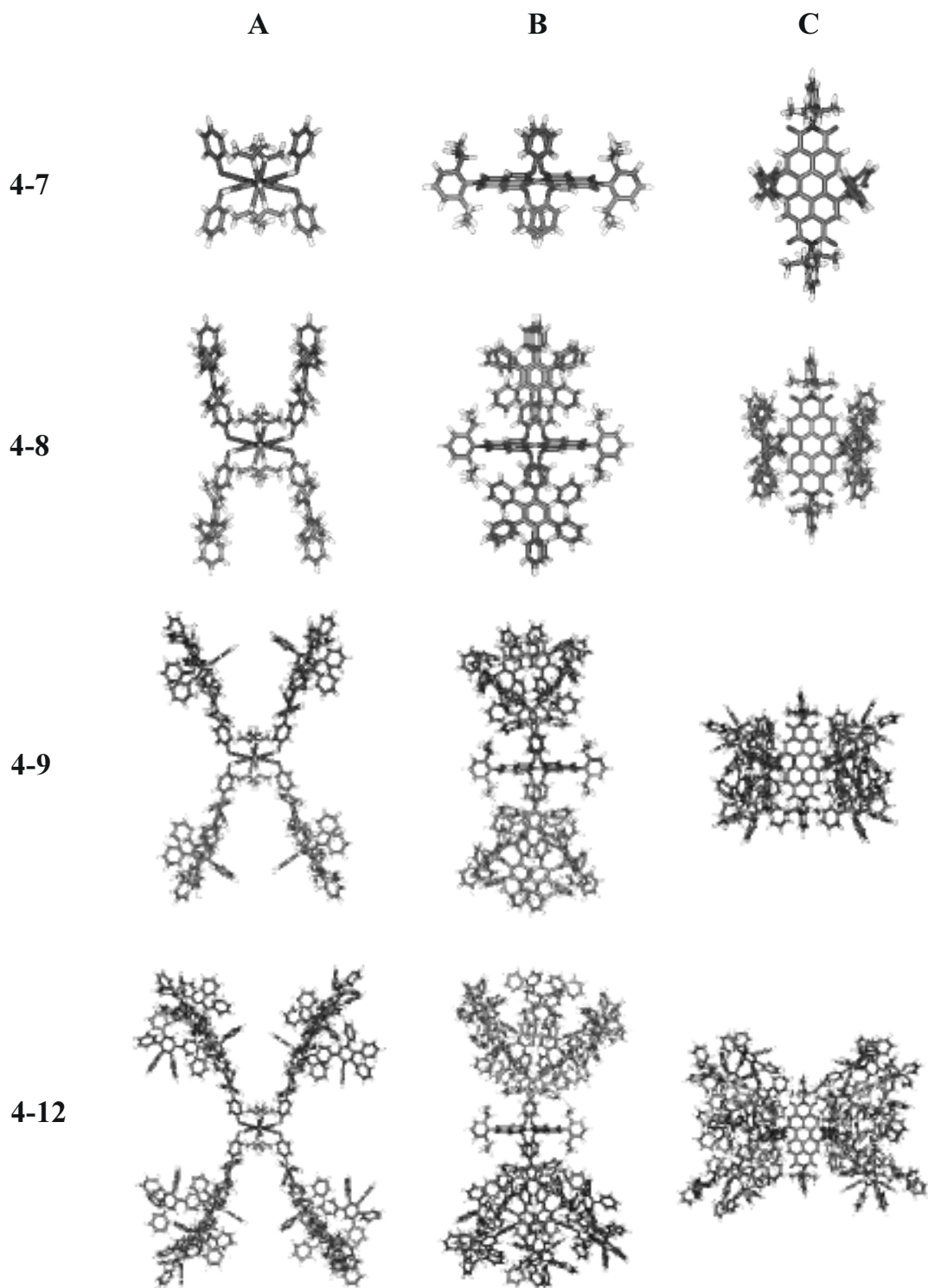
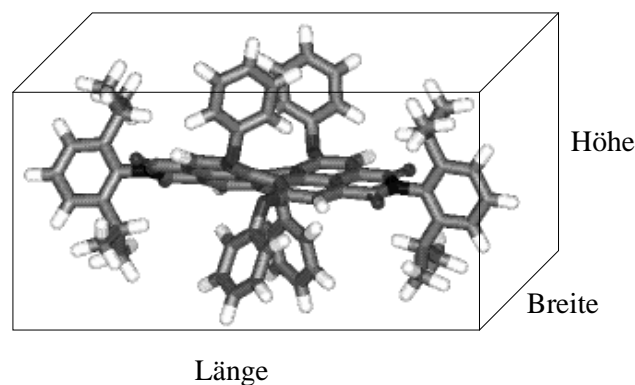


Abbildung 145 Dreidimensionale Darstellung der Verbindungen 4-7, 4-8, 4-9, 4-12.
A: Blick auf die Imidstruktur, B: Blick auf die *bay*-Region, C: Aufsicht auf das Chromophor-Gerüst

Die Einkristallstruktur von **4-5** und die Molekülsimulation von **4-7** weisen Unterschiede in der Konformation der Phenoxysubstituenten auf. In der Kristallstruktur sind diese äquatorial angeordnet, während sie in der Simulation axial stehen. Die axiale Anordnung ist in der Simulation von **4-7** energetisch günstiger als eine äquatoriale und wurde auch von WEIL für die TDI-Chromophore gefunden.^[9] Der Unterschied zwischen Kristallstruktur und Simulation kann einerseits auf die Berechnung im Vakuum und auf die Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen in der Simulation, andererseits auf die im Kristall bestehenden Interaktionen zurückgeführt werden. Ein Übergang von einer axialen zu einer äquatorialen Anordnung der Phenoxysubstituenten ist gleichbedeutend mit einer Abflachung und Verbreiterung des Moleküls, dies wiederum begünstigt eine möglichst dichte Packung, wie sie in einem Kristall angestrebt wird. Wahrscheinlich sind beide Konformationen für die Moleküle **4-5** und **4-7** möglich, da die Phenoxysubstituenten klein sind und sich nicht gegenseitig behindern. Bei größeren Substituenten ist eine äquatoriale Anordnung nicht denkbar, da die Sterik dies verhindert.

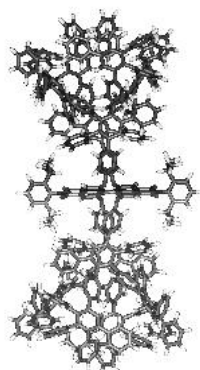
Die Perylendiimid-gekernten Dendrimere haben einen Durchmesser von etwa 2.5 bis 7 nm und eine annähernd quaderförmigen Aufbau. Die Dendronen der Dendrimere stehen axial zur Ebene des Chromophorgerüsts, was zu einer deutlichen Zunahme der Höhe des Dendrimers im Vergleich zur Dendrimerebreite führt. Es ist weiterhin erkennbar, dass die Dendronisierung in der *bay*-Position des Chromophors intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei PDI-Chromophoren unterbindet. Die einzelnen Dendrone sind räumlich getrennt und scheinen keine Interaktion miteinander zu haben. Das erklärt auch den konstanten Torsionswinkel des PDIs innerhalb der Dendrimerserie. Der größere Torsionswinkel in der Kristallstruktur kann auf die dort vorhandene äquatoriale Anordnung der Phenoxysubstituenten zurückgeführt werden.

Tabelle 25 Übersicht über die Dimensionen der Verbindungen **4-7**, **4-8**, **4-9** und **4-12**.

| Verbindung | Länge [nm] | Breite [nm] | Höhe [nm] | Torsionswinkel [°] |
|-------------|------------|-------------|-----------|--------------------|
| 4-5 | 2.2 | 2.1 | 0.9 | 29.5 |
| 4-7 | 2.2 | 0.9 | 1.2 | 28 |
| 4-8 | 2.2 | 1.4 | 2.8 | 27 |
| 4-9 | 2.2 | 2.4 | 4.2 | 27 |
| 4-12 | 3.0 | 3.6 | 5.5 | 28 |

Abbildung 146 zeigt einen direkten Strukturvergleich der zweiten Generationen der literaturbekannten Dendrimere von HERRMANN (= Imid-Serie) und der neu synthetisierten Dendrimere (= bay-Serie). Durch die Dendronisierung in der bay-Position und in der Imidstruktur entstehen Strukturen, die den zentralen Chromophor unterschiedlich abschirmen. Während im Fall der bay-Substitution (**4-9**) sich die Dendrone ober- und unterhalb der Chromophorebene befinden und ihn so von der Umgebung abschirmen, sind bei der Imidstruktur dendronisierung (**4-13**) zusätzlich Alkylaryloxygruppen nötig, um den gleichen Effekt zu erhalten.

4-9



4-13



Abbildung 146 Direkter Vergleich der Molekülsimulationen der PDI-Dendrimere der zweiten Generation **4-9** und **4-13**. Eine zweidimensionale Zeichnung von **4-13** ist in *Abb. 148* zu sehen

Das folgende Teilkapitel befasst sich mit den optischen Eigenschaften der neuen Dendrimerserie. Zuerst werden die Ergebnisse der *bay*-Serie vorgestellt, bevor ein Vergleich mit der Imid-Serie erfolgt.

4.1.4. Räumliche Isolation des PMI-Chromophors

4.1.4.1. Optische Charakterisierung

Aufgrund ihrer exzellenten Löslichkeit konnten von der Modellverbindung **4-7** und den Dendrimeren **4-8**, **4-9** und **4-12** Absorptions- und Emissionsspektren in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln aufgenommen werden. Ein für diese Verbindungen charakteristisches Spektrum besteht aus zwei Komponenten. Im kurzwelligen Bereich (>200 bis 320 nm) ist die Absorption der aromatischen Polyphenylen-Dendrone lokalisiert. Mit zunehmender Größe des Dendrongerüsts steigt die Absorption dort erwartungsgemäß an. Im sichtbaren Bereich ist die Absorption des PDI-Chromophors mit den für PDI-Chromophore charakteristischen drei Maxima erkennbar. *Abbildung 147* zeigt die normalisierten Absorptions- und Emissionsspektren der genannten Verbindungen im Bereich der Chromophorabsorption in Toluol und Chloroform. Die Messungen in THF sind hier nicht abgebildet. Außerdem ist der Bereich unter 400 nm wegen der besseren Übersicht nicht dargestellt. Des Weiteren wurde die Fluoreszenzquantenausbeute in THF bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 530$ nm mit

einer Lösung von Kresylviolett in Methanol als Referenz ermittelt.^[22] *Tabelle 26* fasst die Absorptions- und Emissionsmaxima und Fluoreszenzquantenausbeuten der Referenzverbindung (**4-7**) und der Dendrimere (**4-8**, **4-9**, **4-12**) zusammen.

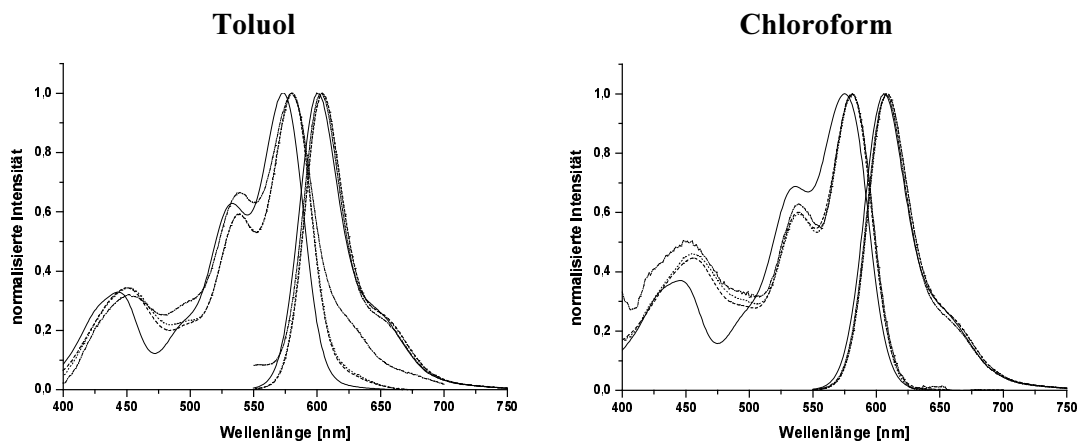


Abbildung 147 Normalisierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen **4-7** (—), **4-8** (-----), **4-9** (.....) und **4-12** (-·-·-·). 10^{-5} molare Lösungen in Toluol und Chloroform

Tabelle 26 Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindungen **4-7**, **4-8**, **4-9** und **4-12** in THF und Chloroform (Absorptionsspektren: 10^{-5} M, Emissionsspektren: 10^{-6} M); Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen in THF. $\lambda_{\text{ex}} = 530$ nm Referenz: Kresylviolett in Methanol^[22]

| Verbindung | Toluol [nm] | | Chloroform [nm] | | THF [nm] | | ϕ_F THF |
|-------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------|
| | $\lambda_{\text{max, abs.}}$ | $\lambda_{\text{max, EM}}$ | $\lambda_{\text{max, abs.}}$ | $\lambda_{\text{max, EM}}$ | $\lambda_{\text{max, abs.}}$ | $\lambda_{\text{max, EM}}$ | |
| 4-7 | 573 (43602) | 600 | 575 (42487) | 606 | 567 (41735) | 601 | 0.96 ± 0.1 |
| 4-8 | 580 (45336) | 604 | 581 (44561) | 608 | 574 (44163) | 604 | 0.71 ± 0.1 |
| 4-9 | 580 (46388) | 604 | 581 (45873) | 609 | 574 (45303) | 604 | 0.63 ± 0.2 |
| 4-12 | 580 (46973) | 604 | 581 (46113) | 607 | 575 (46404) | 604 | 0.57 ± 0.2 |

Im folgenden Text wird zuerst auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften eingegangen, bevor die Quantenausbeuten diskutiert werden.

Die Modellverbindung **4-7** weist in Toluol und Chloroform identische Absorptionsspektren auf, da die Phenoxy substituenten in verdünnter Lösung bereits einer Aggregation entgegenwirken. Bei den Emissionsspektren fällt eine bathochrome Verschiebung von 6 nm auf, die auf die höhere Neigung des PDI-Chromophors, in polaren Lösungsmitteln Aggregate zu bilden, zurückgeführt werden kann. Ein analoges solvatochromes Verhalten wurde bereits für den PDI-Chromophor von HERRMANN^[7, 8] und den TDI-Chromophor von WEIL^[9] beobachtet.

Vergleicht man das optische Verhalten der Modellverbindung **4-7** mit den dendronisierten Verbindungen **4-8**, **4-9** und **4-12**, so fällt eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima auf. In dem unpolaren Lösungsmittel Toluol sind die Absorptionsspektren der Dendrimere gegenüber der Modellverbindung um 7 nm bathochrom verschoben. Die Fluoreszenz dagegen weist nur eine bathochrome Verschiebung um 4 nm auf. Der Stokes shift ist in der Modellverbindung mit 27 nm geringfügig größer als bei den dendritischen Verbindungen mit 24 nm. Im polaren Lösungsmittel Chloroform ist im Rahmen der Messgenauigkeit ein identisches Bild für die Absorption zu erkennen. Die Fluoreszenz dagegen ist mit 27 bis 31 nm stärker bathochrom verschoben, als es in Toluol der Fall ist.

Diese Beobachtung unterscheidet sich von dem Verhalten, das bei den PDI-Dendrimern von HERRMANN gefunden wurde.^[7, 8] In Toluol zeigen die Modellverbindung und die Dendrimere nahezu identische Kurvenverläufe. In Chloroform weisen die Dendrimere im Vergleich zur Modellverbindung eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 6 nm und des Emissionsmaximums um 4 nm auf. Die Größe der Stokes-Verschiebung ist mit Werten zwischen 27 und 34 nm ähnlich. Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass die nicht dendronisierte Modellverbindung zu einer ausgeprägteren Aggregation neigt.

Der Vergleich mit dem Kernmolekül und den dendronisierten TDI-Chromophoren von WEIL zeigt den gleichen Trend, der für die neuen PDI-Dendrimere gefunden wurde: Alle Polyphenylen-Dendrimere sind im Vergleich zum TDI-Kern deutlich bathochrom verschoben.^[9]

WEIL stellte die Hypothese auf, dass der Ort der Dendronisierung (Imidstruktur vs. *bay*-Positionen) einen Einfluss auf das Absorptions- und Emissionsverhalten der Verbindungen hat.^[9] Das soll durch den direkten Vergleich der PDI-gekernten Polyphenylen-Dendrimere überprüft werden. *Abbildung 148* gibt am Beispiel der zweiten Dendrimergenerationen einen

vergleichenden Überblick über die PDI- und TDI-gekernten Polyphenylen-Dendrimere zur Verdeutlichung des Substitutionsmusters.

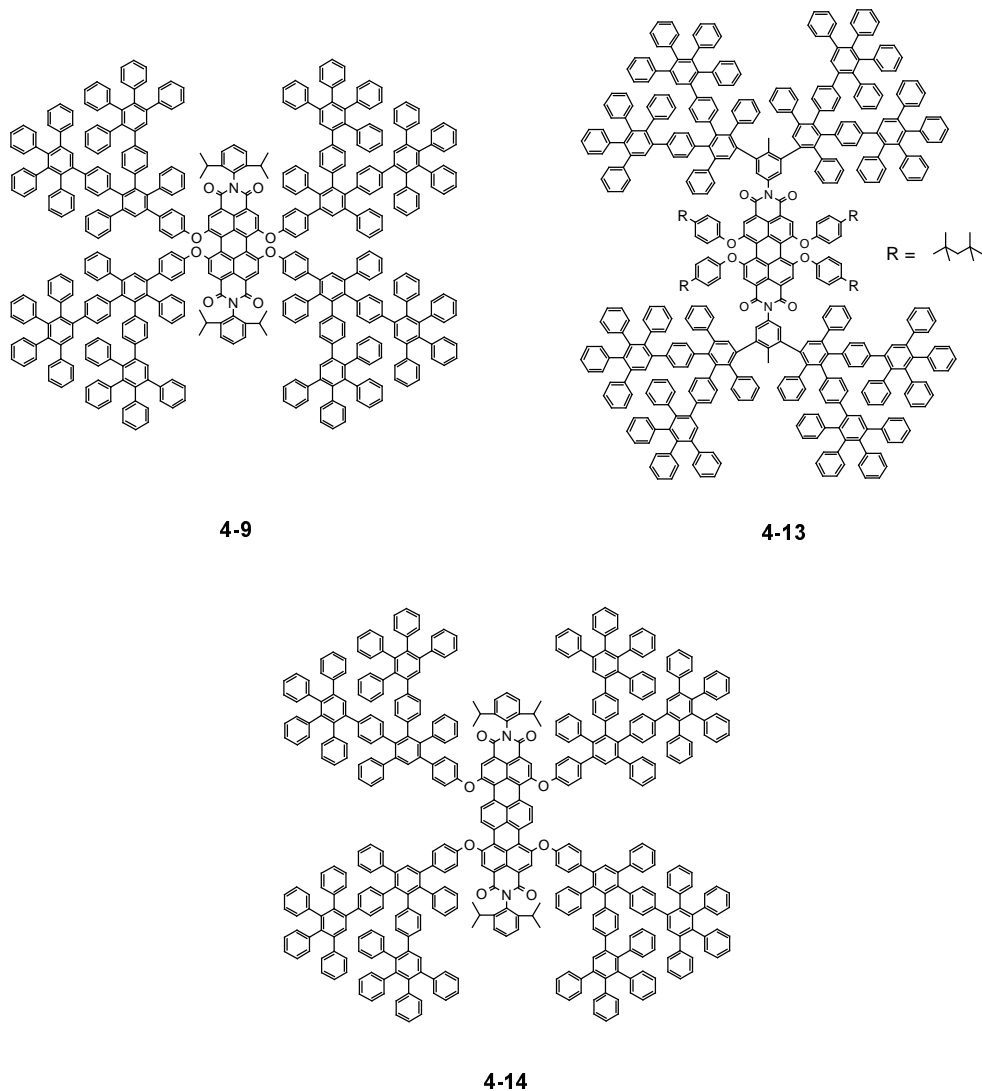


Abbildung 148 Vergleichende Übersicht über die Strukturen der Rylen-gekernten Polyphenylen-Dendrimere. **4-9**: PDI mit Dendronen in der *bay*-Position; **4-13**: PDI mit Dendronen in der Imidstruktur;^[7, 8] **4-14**: TDI mit Dendronen in der *bay*-Position^[9]

Während das PDI in der Imid-Serie in unpolaren Lösungsmitteln keine nennenswerte Verschiebung erfährt und in Chloroform und THF eine hypsochrome Verschiebung bei den Dendrimern festzustellen ist, weisen die in der *bay*-Position dendronisierten PDI- und TDI-Dendrimere in allen Lösungsmitteln eine bathochrome Verschiebung auf. Die

Emissionsspektren der jeweiligen Dendrimer-Serien zeigen einen identischen Trend auf, wie er von den Absorptionsspektren bekannt ist. Aufgrund dieser entgegengesetzten Tendenzen in der *bay*- und in der Imid-Serie nahm WEIL an, dass mit zunehmender Dendrimergeneration die in Simulationen festgestellte Vergrößerung des Torsionswinkels im TDI-Chromophorgerüst der Grund für die unterschiedliche Tendenz in der Verschiebung sein könnte.^[9] Dies kann im direkten Vergleich der PDI-gekernten Polyphenylen-Dendrimere, die den gleichen Trend wie die TDI-Dendrimere aufweisen, nicht nachvollzogen werden. Der Torsionswinkel bei den Systemen von HERRMANN wurde für alle Verbindungen mit 28° bestimmt.^[7, 8] Bei den in der *bay*-Position dendronisierten Verbindungen ergaben Molekülsimulationen eine Torsion von 27° bzw. 28°, und aus der Kristallstruktur von **4-5** lässt sich ein Winkel von 29.5° entnehmen. Diese Werte stehen alle in Einklang mit der Literatur,^[7] sodass also davon ausgegangen werden kann, dass die Simulation die Realität sehr gut widerspiegelt. Ein Einfluss der Torsion auf die Art der Verschiebung (hypsochrom vs. bathochrom) kann zumindest für die PDI-Dendrimere dennoch nicht ausgeschlossen werden. Zwar ändert sich der Torsionswinkel der PDI-Chromophore in der Simulation nicht signifikant. Aber schon geringe Abweichungen einer Torsion um 1° bis 2° führen in nichtplanaren Porphyrinen zu einer deutlichen Veränderung der optischen Eigenschaften.^[23, 24] Dadurch dass die Dendrone in der *bay*-Position des Chromophors angebracht sind, ist ein Einfluss auf die Torsion, der in Lösung stärker sein kann als es die Simulation zeigt, denkbar. Konkrete Angaben hierüber ließen sich jedoch nur aus einer Kristallstruktur entnehmen. Jedoch war die Kristallisation von PDI-gekernten Dendrimern bisher nicht erfolgreich. Da auch, wie ebenfalls den Simulationen (siehe *Abb. 145*) und der Kristallstruktur (siehe *Abb. 144*) zu entnehmen ist, der Substituent in der Imidstruktur fast senkrecht aus der Chromophorebene gedreht ist, kann der Einfluss dieser Verdrillung ausgeschlossen werden. Dennoch muss die Schlussfolgerung lauten, dass der Ort der Dendronisierung ausschlaggebend ist für das optische Verhalten. Die Begründung des jeweiligen Verhaltens von Imid- bzw. *bay*-Serie bleibt aber weiterhin offen.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten mit Werten von 96 % für die Modellverbindung **4-7** und zwischen 71 % und 57 % für die Dendrimere (**4-8**, **4-9** und **4-12**) sind sehr hoch. Der generelle Trend, dass die Quantenausbeute mit wachsender Dendrimergeneration sinkt, steht in Einklang mit den Beobachtungen an den Verbindungen von HERRMANN und WEIL.^[8, 9] Der Trend kann damit begründet werden, dass der zentrale Chromophor die Anregungsenergie durch Schwingungsrelaxation um so besser an das Polyphenylen-Gerüst abgeben kann, je ausgedehnter die dendritische Umgebung ist. Im Vergleich mit der von HERRMANN

synthetisierten PDI-Dendrimer-Serie und mit den von WEIL vorgestellten dendronisierten TDI-Chromophoren sind die Fluoreszenzquantenausbeuten der *bay*-Serie insgesamt geringer als erwartet.^[9, 25] Ein direkter Vergleich mit den Werten von WEIL ist wegen unterschiedlicher Lösungsmittel nicht sinnvoll.^[9] Für die Systeme von HERRMANN liegen Vergleichsdaten vor.^[25] Hier zeigt sich, dass die Modellverbindungen beider Serien die gleiche Quantenausbeute aufweisen. Von der ersten Dendrimergeneration an sinken die Fluoreszenzquantenausbeuten der *bay*-Serie deutlicher als die der Imid-Serie. Dies kann mit dem Unterschied in der Position der Dendronisierung, Imid-Struktur vs. *bay*-Position, erklärt werden. In der *bay*-Serie kann die Anregungsenergie schneller an die Dendrone gegeben werden, da sich diese direkt am chromophoren Grundgerüst befinden. Die stark abfallenden Quantenausbeuten können als Folge einer derartigen Deaktivierung durch Relaxation des angeregten Zustandes gesehen werden, die, durch das polare Lösungsmittel THF begünstigt, besonders schnell vonstatten geht. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig. In polaren Lösungsmitteln ist sie geringer als in unpolaren, wie an den höheren Quantenausbeuten der Imid-Serie in Chloroform und besonders in Toluol zu sehen ist.^[7-9]

Aus den diskutierten optischen Studien kann keine Aussage über die Abschirmung des zentralen Chromophors getroffen werden. Deshalb sollen als nächstes cyclovoltammetrische Studien mehr Informationen hierzu liefern, die im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

4.1.4.2. Cyclovoltammetrische Messungen

Cyclovoltammetrische Studien an niedermolekularen Rylen-Chromophoren sind ausführlich beschrieben worden. Rylene zeigen eine Ein-Elektronen-Oxidation und eine Zwei-Elektronen-Reduktion, wie sie in *Abbildung 149* schematisch für das PDI dargestellt sind.^[26] Bei PDI-Verbindungen ist jeder Reduktionsschritt als Welle im Cyclovoltammogramm sichtbar, bei höheren Rylenen, beispielsweise dem TDI, treten beide Reduktionen in einer Welle auf.

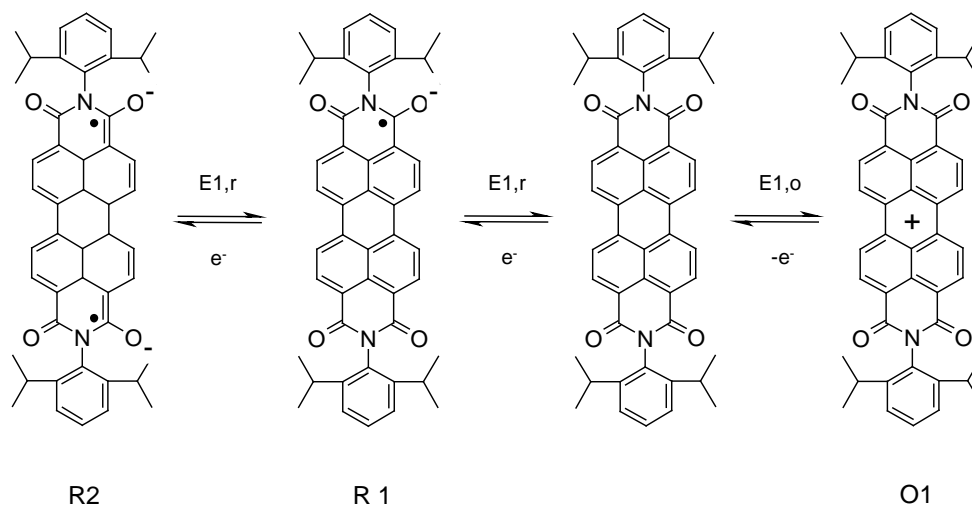


Abbildung 149 Mechanismen der Reduktion (R1 und R2) und der Oxidation (O1) eines Perylen-Chromophors

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Ch. Hampel aus unserem Arbeitskreis durchgeführt. Im Verlauf einer Messung wird das Potential an der Arbeitselektrode zeitlich linear erhöht (von 0.0 V auf 1.6 V), was einem oxidativem Vorgang entspricht. Im Anschluss daran erniedrigt man das Potential bis zum niedrigsten Wert der Messreihe (von 1.6 V auf -1.0 V; Reduktionsvorgang) und führt es abschließend zum Anfangswert zurück. In *Abbildung 150* sind die Ergebnisse derartiger cyclovoltammetrischer Experimente an den Verbindungen **4-7**, **4-8**, **4-9** und **4-12** abgebildet.

Bei der Betrachtung der Cyclovoltammogramme fällt zuerst auf, dass die Reduktion des PDI-Chromophors nicht, wie in der Einführung dieses Abschnittes angegeben, in zwei Wellen auftritt, sondern nur eine Reduktionswelle erkennbar ist. Der Grund dafür ist die Konformation des Chromophors. Die von LEE et al. studierten Rylen-Chromophore weisen ausnahmslos ein planares konjugiertes π -Elektronensystem auf.^[26] Die PDI-Chromophore in den Zentren der Polyphenylen-Dendrimere haben jedoch, wie in *Kapitel 4.1.3.2.* angeführt, einen Torsionswinkel von 28° . Verdrillte Systeme weisen im Vergleich zu planaren nicht nur eine Verschiebung des Redoxpotentials, sondern auch eine Veränderung des Elektronentransfers auf. Die Einführung eines ersten Elektrons führt oftmals zu einer teilweisen Planarisierung der Struktur und erleichtert die Aufnahme eines zweiten Elektrons. Hierdurch kommt es zu einer Überlappung der Peakpotentiale und dem Eindruck einer einzelnen Welle.^[27, 28] Die Molekülsimulationen in *Abbildung 150* zeigen deutlich, dass insbesondere in der Modellverbindung (**4-7**) und der ersten und zweiten Generation (**4-8** und

4-9) der innere Chromophor noch die Freiheit haben sollte, eine teilweise Planarisierung auszuführen. Mit steigender Dendrimergeneration sollte dieser Vorgang aber aufgrund der Dendrongröße stärker behindert sein.

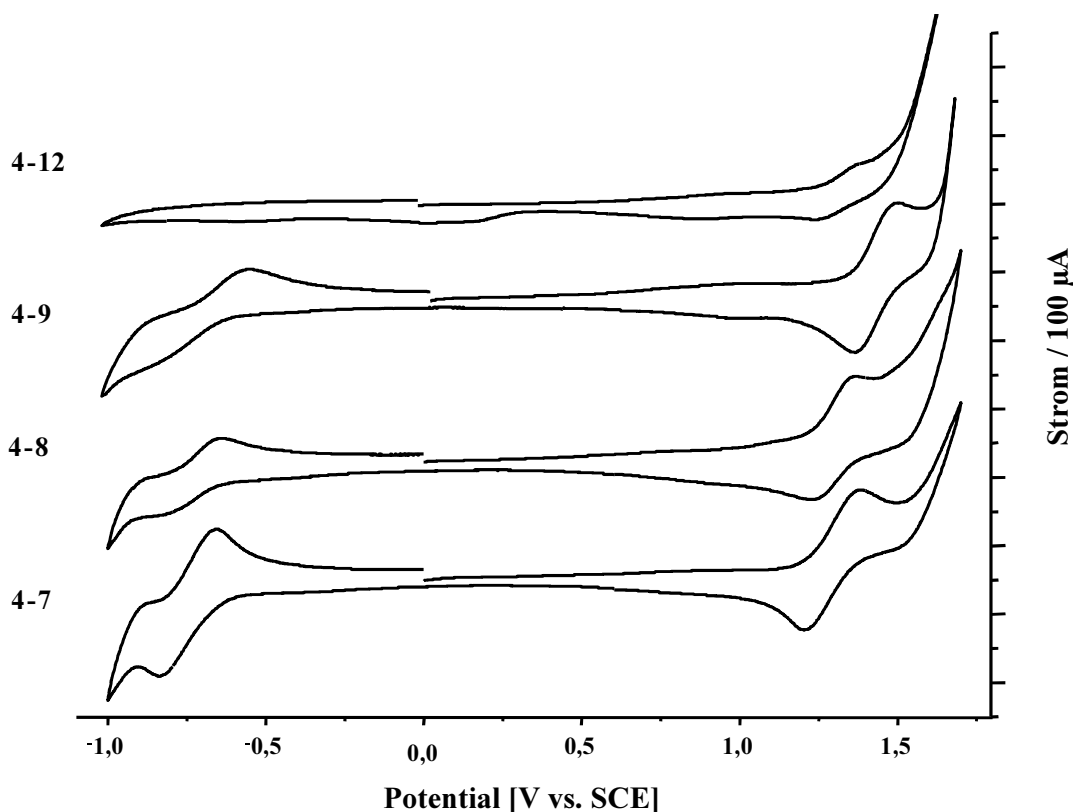


Abbildung 150 Cyclovoltammogramme der Verbindungen, 4-7, 4-8, 4-9 und 4-12.
10⁻³ M Lösungen in TBAPF₆/CH₂Cl₂, Scanrate 100 Vs⁻¹

Detaillierte Informationen geben die cyclovoltammetrischen Daten, die aus der Auswertung der Cyclovoltammogramme gewonnen werden. Sie sind in *Tabelle 27* zusammengefasst. E_{pa} und E_{pc} bezeichnen die Spitzenpotentiale, i_{pc} und i_{pa} die dazugehörigen Stromwerte. Das arithmetische Mittel der Spitzenpotentiale bezeichnet das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ und $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. Es ist ein Maß für die Reversibilität des Ladungstransfers.

Tabelle 27 Cyclovoltammetrische Daten der Polyphenylen-Dendrimere mit PDI-Kern vs. SCE

| Oxidation | M [g/mol] | E_{pa} [V] | $E_{1/2}$ [V] | ΔE_p [mV] | I_{pa} [μ A] |
|------------------|-----------|---------------|----------------|-------------------|---------------------|
| 4-7 | 1079.3 | 1.33 | 1.22 | 202 | 247 |
| 4-8 | 2601.3 | 1.30 | 1.22 | 162 | 304 |
| 4-9 | 5645.2 | 1.30 | 1.22 | 162 | 311 |
| 4-12 | 11733.1 | --- | --- | --- | --- |
| Reduktion | M [g/mol] | E_{pc} [mV] | $E_{1/2}$ [mV] | ΔE_p [mV] | I_{pc} [μ A] |
| 4-7 | 1079.3 | -913 | -819 | 164 | 272 |
| 4-8 | 2601.3 | -926 | -829 | 194 | 171 |
| 4-9 | 5645.2 | -959 | -817 | 284 | 120 |
| 4-12 | 11733.1 | --- | --- | --- | --- |

Für den Oxidationsvorgang ist von der Modellverbindung zur ersten Generation ein Abfall von E_{pa} und ΔE_p sowie ein deutlicher Anstieg des anodischen Peakstroms I_{pa} zu verzeichnen. Bei der zweiten Generation erfolgt keine Änderung mehr. Für den Reduktionsvorgang sind bis zur zweiten Dendrimergeneration ein Abfall von E_{pc} und I_{pc} sowie ein gleichbleibender Wert für $E_{1/2}$ und ein Anstieg von ΔE_p feststellbar. Von der dritten Generation sind aufgrund der Kurvenabflachung keine Kenndaten mehr zu erhalten.

Aus diesen Daten kann eine Verlangsamung des Elektronentransfers mit Zunahme der dendritischen Hülle abgeleitet werden. Die Abnahme von I_{pc} und die Zunahme von I_{pa} sowie die gegenläufigen Tendenzen von ΔE_p sind Indizien für eine Inhibierung des Elektronentransfers.^[29] Weiterhin kann der verlangsamte Elektronentransfer mit wachsender dendritischer Hülle auch aus der Form der cyclovoltammetrischen Welle abgelesen werden.^[30] Die Potentialmaxima von **4-12** sind nicht mehr erkennbar. Hier ist anzunehmen, dass der PDI-Kern bereits so gut von der Umgebung abgeschirmt ist, dass er sich der Elektrode nicht mehr nähern und somit kein Elektronentransfer mehr stattfinden kann.

Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Studie an PDI-Dendrimern und die Studie an Polyphenylen-Dendrimern mit Triphenylamin (TPA) bzw. TDI im Kern zeigen alle eine analoge Tendenz.^[4, 5, 9] Mit steigendem sterischen Anspruch der Dendronen kommt es zu einer zunehmenden Inhibierung des Elektronentransfers zwischen dem Kern und der Elektrode durch die mit jeder Dendrimergeneration effizienter werdende Abschirmung des Kerns bis hin zu seiner vollständigen Isolierung. Die Abschirmung eines zentralen

Chromophors steht also in einem direkten Zusammenhang mit der Größe des Dendrons. Dies gilt sowohl für den als punktförmig anzusehenden Triphenylamin-Kern (TPA),^[4] das PDI mit einer Ausdehnung von 2.1 nm als auch für das nächstgrößere Analogon TDI mit einer Ausdehnung von 2.6 nm.^[9] Im Vergleich zeigt sich jedoch auch, dass die Abschirmung nicht allein von der Dendrongröße sondern auch von der Geometrie und Multiplizität des Kerns abhängig ist. Der trigonale, als punktförmig anzusehende TPA-Kern kann von einer dritten Polyphenylen-Dendrimer-Generation noch nicht abgeschirmt werden. Die durch die Struktur des TPA-Kerns vorgegebene propellerförmige Anordnung der Dendrone führt dazu, dass TPA-Dendrimere eine abgeflachte Struktur aufweisen und letztlich nur eine zweidimensionale Abschirmung erfahren (*Abbildung 151 A*). Im Gegensatz dazu haben die oben beschriebenen PDI-Dendrimere und die TDI-Dendrimere (*Abbildung 151 B* und *C*) durch die vier axial zum zentralen Chromophor angeordneten Dendrone eine dreidimensionale Dendrimerhülle und sind stärker sterisch abgeschirmt, da sie wegen der rigiden Dendrimeräste nicht abgeflacht werden können. Für die Rylen-Chromophore mit Ausdehnungen von 2.2 nm bzw. 2.6 nm ist bereits mit der dritten Generation eine vollständige Abschirmung des Kerns erreicht.

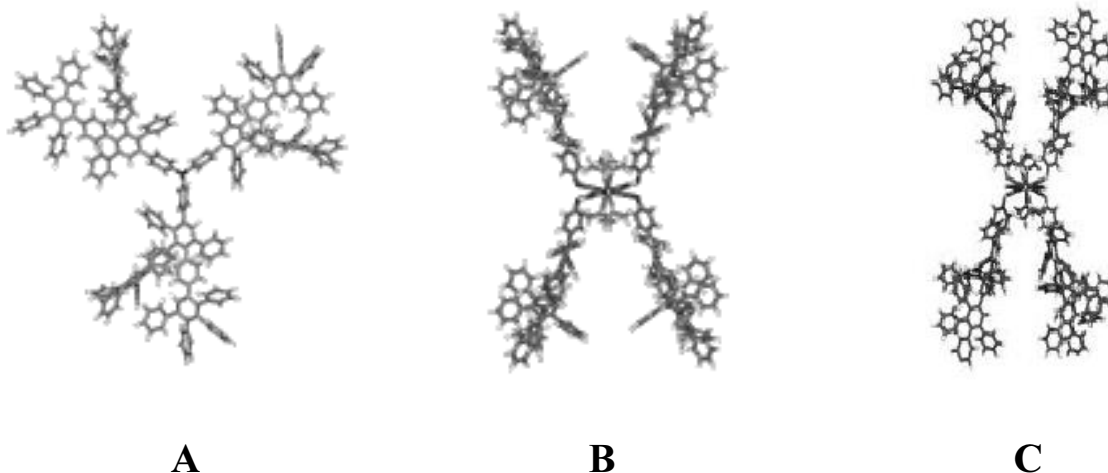


Abbildung 151 Molekülsimulationen von Polyphenylen-Dendrimern der zweiten Generation mit TPA-Kern (A), PDI-Kern (B) und TDI-Kern (C)

In der Vergangenheit wurden bereits verschiedene dendritische Systeme mit unterschiedlichen Zentren mittels Cyclovoltammetrie auf ihre Elektronentransferkinetik und die abschirmenden Eigenschaften der Dendronenhülle hin untersucht.^[31-41] Unter anderen wurden

Porphyrinchromophore,^[42] Metallkomplexe^[31] und Eisen-Schwefel-Cluster^[32] studiert. GORMAN stellte dabei fest, dass der Elektronentransfer nicht nur von der Größe der Dendronhülle abhängig ist, sondern auch von der Art der Hülle.^[31, 32, 43, 44] Es wurde sowohl bei flexiblen als auch bei starren Dendrimeren mit zunehmendem Molekulargewicht eine signifikante Verlangsamung des Elektronentransfers beobachtet. Die Konformation der dendritischen Hülle um den elektroaktiven Kern ist dennoch ein nicht zu vernachlässigender Faktor. Der gravierende Unterschied zwischen flexiblen und starren Dendrimeren ist aber die relative Position des Kerns. In flexiblen Dendrimeren ist der Kern aufgrund der dynamischen Struktur in Lösung nicht wie in einer zweidimensionalen Zeichnung im Zentrum des Dendrimers, sondern befindet sich am Molekülrand.^[31] Die Beweglichkeit ist demnach bei flexiblen Dendrimeren neben der Größe ein wichtiger Parameter. Bei starren Dendrimeren kann dagegen der Elektronentransfer direkt mit der sterischen Hinderung durch die Dendronhülle erklärt werden, da diese Dendrimere eine Positionstreue des Kerns gewährleisten. Die Dendrimere des MÜLLEN-Typs weisen ein ähnliches elektrochemisches Verhalten wie literaturbekannte rigide Redoxdendrimere auf. Bereits Polyphenylen-Dendrone der zweiten Generation beeinflussen das Redoxverhalten des PDI-Kerns merklich. Mit den hier vorgestellten Untersuchungen kann gefolgert werden, dass ein Polyphenylen-Dendrimer niedriger Generation für einen funktionalen Kern bereits einen sichtbaren Abschirmungseffekt bringt und zu einer effektiven Ortsisolierung führt.

4.1.5. Intramolekularer Energietransfer in Dendrimeren mit PDI-Kern

Intramolekularer Energietransfer in Dendrimeren hat viel Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, weil das Dendrimergerüst regelmäßig aufgebaut ist. Die kontrollierbare Anzahl und Platzierung von Chromophoren in den Kern, in das Gerüst oder auf die Oberfläche des Dendrimers und die daraus resultierende definierte Distanz zwischen den Chromophoren haben zu einer Vielzahl von Studien der Chromophorinteraktion geführt und wesentlich zu dem Verständnis von Energietransferprozessen als auch dem Kollektivverhalten von Chromophoren beigetragen (siehe auch *Kap. 3*).^[9, 10, 45-61]

Doch nicht nur Wechselwirkungen zwischen einzelnen Chromophoren, sondern auch die zwischen Dendrimergerüst und Chromophor sind von Interesse, da auch die umhüllende Matrix dazu verwendet werden kann, die spektralen Eigenschaften eines Chromophors gezielt zu verändern. Diverse Dendrimertypen, wie Poly(phenylacetylen)-,^[62-67] Polyphenylen-^[68-70] und Poly(arylether)-Dendrimere^[2, 71-74] haben bereits als Antennen gedient und Energie zum

Energieakzeptor, einem Perylen im Kern, geführt. Trotz eines effizienten Energietransfers wiesen diese Systeme Nachteile auf, wie z.B. eine niedrige Fluoreszenz der Dendronen oder eine niedrige Fluoreszenzquantenausbeute vom Dendrimergerüst,^[55] die mit zunehmender Generation noch geringer wurde.^[64] Alle diese Dendrimergerüste weisen keinen Gradienten auf. Eine Ausnahme stellen nur die Phenylacetylenverbindungen mit unsymmetrischer Verzweigung dar, die eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute und einen gerichteten Energietransfer haben.^[66, 67]

Von Polyphenylen-Dendrimern ist bekannt, dass sie fluoreszieren, aber Energietransferprozesse von Polyphenylen-Dendronen auf ein zentrales Chromophor und die damit verbundenen Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften wurden bisher nicht beschrieben. In diesem Teilkapitel sollen zuerst die Eigenschaften der von WIESLER^[75-77] und BERRESHEIM^[78, 79] synthetisierten Kohlenwasserstoff-Polyphenylen-Dendrimere (*Abbildung 152*) vorgestellt werden, die als Modellsubstanzen für die jeweiligen Dendrimergenerationen dienen, bevor die Interaktion zwischen Polyphenylen-Dendronen und einem PDI-Kern diskutiert wird. Die Theorie des Energietransfers zwischen Chromophoren ist in *Kapitel 3* schon ausführlich beschrieben.

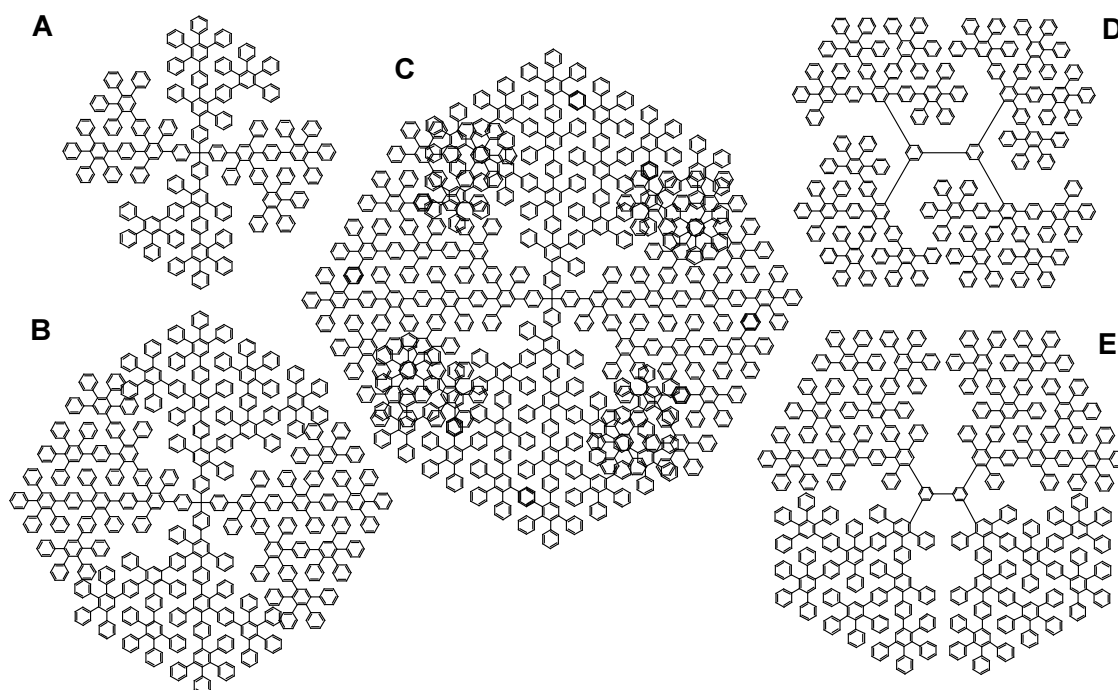


Abbildung 152 Kohlenwasserstoff-Polyphenylen-Dendrimere von WIESLER und BERRESHEIM^[78, 80]. **A:** Td-G2, **B:** Td-G3, **C:** Td-G4, **D:** Biph-G2-A₄B, **E:** Biph-G3

Die Untersuchung des Energietransfers in Polyphenylen-Dendrimeren mit PDI-Kern erfolgte in Kooperation mit Dr. D. Liu und Dr. S. De Feyter aus der Arbeitsgruppe von Prof. F.C. De Schryver in Leuven / Belgien.

Die aus bis zu Hunderten von gegeneinander verdrehten und somit nicht-konjugierten Phenylringen aufgebauten Polyphenylen-Dendrimere des MÜLLEN-Typs können als Chromophore betrachtet werden, da diese sowohl eine Absorption im Ultravioletten und eine starke Fluoreszenz um 360 nm aufweisen (*Abbildung 153*).

Die Intensität der Absorption für die Dendrimere mit Tetraederkern (**1-12**) verdoppelt sich mit jeder Generation, was mit der jeweiligen Verdoppelung der Phenyleneinheiten übereinstimmt (TdG2: 64, TdG3: 144 und TdG4: 304). Die Form des Absorptionsspektrums variiert mit der Dendrimergeneration und dem Verzweigungsgrad. Je höher beide sind, desto größer sind die bathochrome Verschiebung und der langwelligere Anteil im Absorptionsspektrum. Das Fluoreszenzmaximum der Polyphenylen-Dendrimere liegt bei 365 nm. Die Fluoreszenzintensität der Dendrimere ist bei einer Anregung um 310 nm am größten und nimmt bis 340 nm exponentiell ab. Die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen dabei zwischen 0.18 für Td-G2 und 0.46 für Biph-G2-A₄B. *Tabelle 28* fasst die Fluoreszenzmaxima und Fluoreszenzquantenausbeuten der Kohlenwasserstoff-Polyphenylen-Dendrimere zusammen.

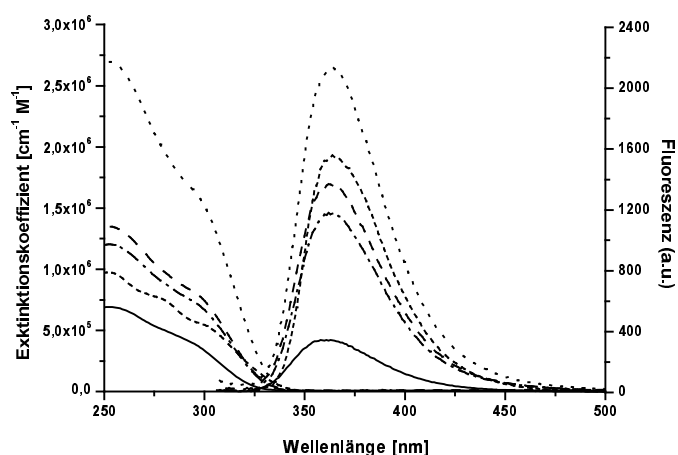
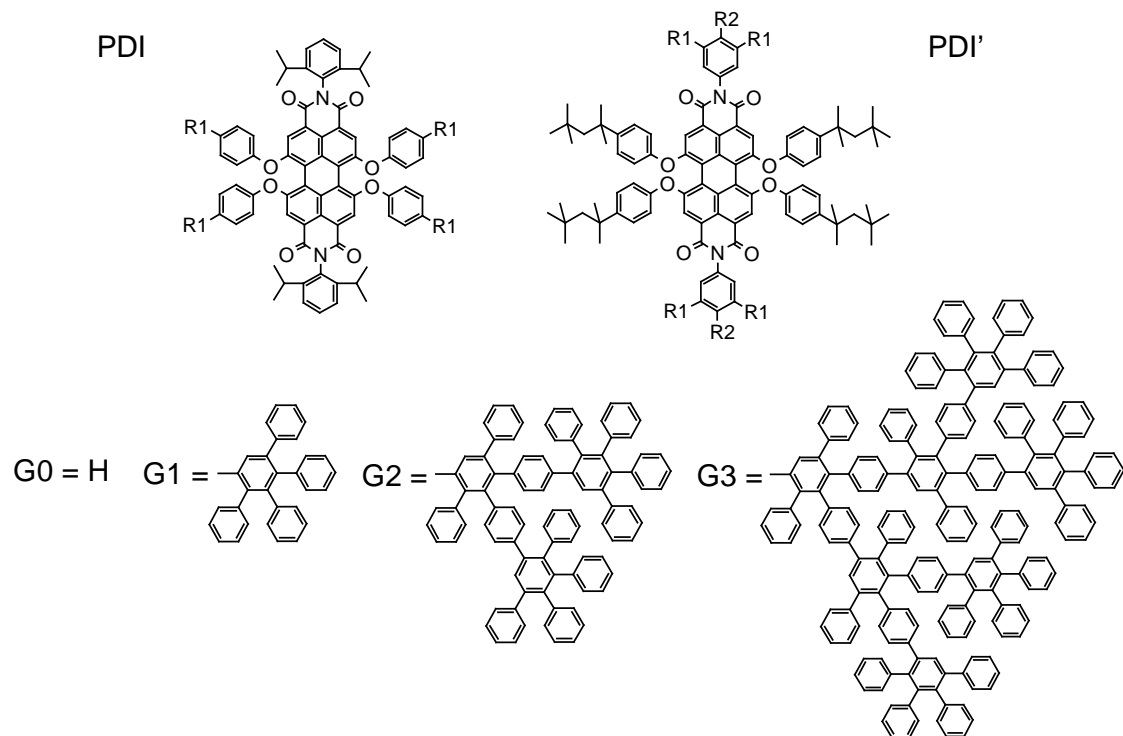


Abbildung 153 Absorption und Fluoreszenz von Polyphenylen-Dendrimeren mit Tetraeder- (**1-12**) oder Biphenylkern (**1-22**) von WIESLER und BERRESHEIM.^[78, 80] Td-G2 (—), Td-G3 (---), Td-G4 (·····), Biph-G3 (— · —), Biph-G2-A₄B (- - -)

Tabelle 28 Absorptionsmaxima, Extinktionskoeffizienten, Fluoreszenzmaxima (λ_{\max}) und Fluoreszenzquantenausbeuten (ϕ) der Kohlenwasserstoff-Polyphenylen-Dendrimere aus *Abbildung 152*, Referenz: Chininsulfat in 0.05 M Schwefelsäure^[22]

| Dendrimer | λ_{\max} [nm] | ϵ | λ_{\max} [nm] | ϕ | |
|--------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------|
| | Absorption | [cm ⁻¹ M ⁻¹] | Fluoreszenz | CH₂Cl₂ | THF |
| Td-G2 | 253 | 6.9 10 ⁵ | 362 | 0.17 | 0.18 |
| Td-G3 | 252 | 1.3 10 ⁶ | 363 | 0.28 | 0.30 |
| Td-G4 | 253 | 2.6 10 ⁶ | 366 | 0.25 | 0.27 |
| Biph-G3 | 253 | 1.2 10 ⁶ | 365 | 0.24 | 0.26 |
| Biph-G2-A4B | 252 | 9.7 10 ⁵ | 368 | 0.46 | 0.45 |

Der intramolekulare Energietransfer wurde sowohl für die neu synthetisierten PDI-gekernten Polyphenylen-Dendrimere als auch für die von HERRMANN dargestellten PDI-Dendrimere untersucht.^[7, 8] *Abbildung 154* gibt einen vergleichenden Überblick über die Strukturen, und in der angefügten Tabelle sind den Verbindungen jeweils Nummern zugeordnet.



| Verbindung | Name | R1 | R2 |
|------------|---------|----|-------------------|
| 4-7 | PDI-G0 | G0 | --- |
| 4-8 | PDI-G1 | G1 | --- |
| 4-9 | PDI-G2 | G2 | --- |
| 4-12 | PDI-G3 | G3 | --- |
| 4-14 | PDI'-G0 | G0 | - H |
| 4-15 | PDI'-G1 | G1 | - CH ₃ |
| 4-13 | PDI'-G2 | G2 | - CH ₃ |
| 4-16 | PDI'-G3 | G3 | - CH ₃ |

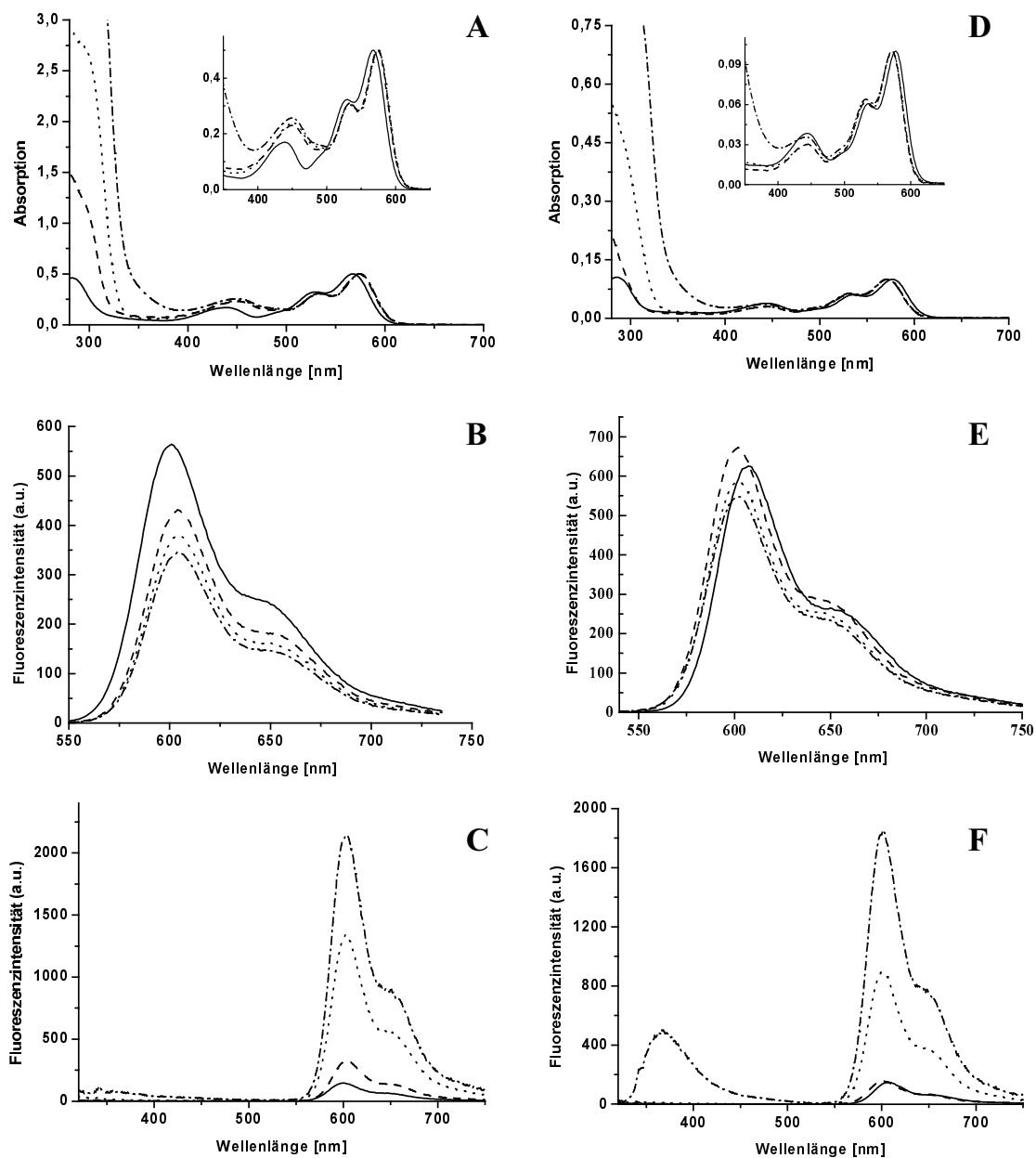
Abbildung 154 Struktur und Benennung der PDI-gekernten Dendrimere

Abbildung 155 stellt die in Tetrahydrofuran gewonnenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren der oben vorgestellten Verbindungen einander gegenüber. Die Spektren in **A**, **B** und **C** resultieren von den in der *bay*-Position substituierten Dendrimeren (**4-7**, **4-8**, **4-9** und **4-12**), **D**, **E** und **F** geben die Spektren der Dendrimere mit Substituenten in der Imidstruktur (**4-15**, **4-16**, **4-13** und **4-17**) wieder. Die Fluoreszenzspektren in **B** und **E** wurden durch Anregung im Absorptionsmaximum des Chromophors ($\lambda = 575$ nm) erhalten, während für die Spektren in **C** und **F** bei $\lambda = 310$ nm in der Absorption der Dendrone angeregt wurde. Die Verbindungen **4-7** und **4-15** stellen nicht-dendronisierte Modellverbindungen dar, die jeweils nur Phenoxy substituenten bzw. einen Phenylring tragen. Anhand der Absorptionsspektren ist zu erkennen, dass bereits für PDI G0 (**4-7**) und PDI' G0 (**4-15**) keine Aggregation in verdünnten Lösungen mehr erkennbar ist. Die Spektren sowohl der Modellverbindungen als auch der Dendrimere weisen die für verdrillte Perylen-Chromophore übliche Bande um 450 nm sowie die drei Schwingungsprogressionsbanden zwischen 470 nm und 580 nm auf. Letztere entsprechen dem S_0 - S_1 -Übergang im PDI entlang der Längsachse im Chromophor, während die Bande im Kurzwelligeren dem S_0 - S_2 -Übergang entspricht, dessen Dipolmoment quer zur Chromophorlängsachse liegt.^[81] Dieser Anteil ist in allen Spektren in **A** bzw. **D** gleich. Da die Absorptionsspektren auf die Perylenabsorption normiert sind, kann aus der immer größer werdenden Absorption unterhalb 350 nm der mit zunehmender Generation steigende Anteil der Polyphenylen-Dendron-Absorption ersehen werden.

Bei Anregung des PDI-Chromophors im Absorptionsmaximum kommt es mit zunehmender Dendrongröße zu einer Abnahme in der Fluoreszenzintensität (*Abb. 155*, **B** und **E**). Eine analoge Entwicklung ist bei den Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen zu verzeichnen. Sowohl die Abnahme in der Fluoreszenzintensität als auch in der Quantenausbeute deuten darauf hin, dass die sterisch anspruchsvollen Polyphenylen-Dendronen einen Weg eröffnen, die angeregten Zustände des Chromophors strahlungslos zu deaktivieren, wie in *Kapitel 4.1.4.1.* bereits erörtert.

Ein entgegengesetztes Bild bietet sich, wenn die Anregung im Bereich der Polyphenylen-Dendrone bei $\lambda = 310$ nm stattfindet (*Abb. 155*, **C** und **F**). Die daraus resultierenden PDI-Fluoreszenzspektren sind in der Form identisch mit denen, die bei direkter Anregung des Chromophors erhalten werden. Weiterhin ist um $\lambda = 365$ nm keine bzw. nur geringe Restfluoreszenz der Dendrone zu sehen. Diese Restfluoreszenz ist nur bei den dritten Generationen **4-12** und **4-17** offensichtlich und am intensivsten deutlich bei **4-17**.

[65, 66]

**Abbildung 155**

Absorptions- und Fluoreszenzspektren der PDI-gekernten Dendrimere. In **A**, **B** und **C**: **4-7** (—), **4-8** (---), **4-9** (.....), **4-12** (-·-·) und in **D**, **E** und **F**: **4-15** (—), **4-16** (---), **4-13** (.....), **4-17** (-·-·). Die Einschübe in **A** und **C** zeigen die Perylenabsorption in Vergrößerung. **B** und **E** zeigen die Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 530 nm. **C** und **F** zeigen die Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 310 nm.

Die Intensität der PDI-Fluoreszenz steigt bei der Serie mit *bay*-Substitution in jeder weiteren Generation an. Bei der Imid-Serie sind die Fluoreszenzintensitäten von PDI'-G0 (**4-15**) und PDI'-G1 (**4-16**) gleich und ein Anstieg in der Fluoreszenzintensität ist erst mit der zweiten Generation (**4-13**) erkennbar. Die Tatsache, dass bei Anregung der Dendrone eine mit der Größe der Dendrone steigende Fluoreszenz trotz sinkender Fluoreszenzquantenausbeute beobachtet wird, deutet zweifelfrei darauf hin, dass ein intramolekularer Energietransfer von den Dendronen auf das als Energiefalle fungierende PDI-Chromophor stattfindet. Die auf das PDI-Chromophor normierten Anregungsspektren (*Abbildung 156*) sind gleich den Absorptionsspektren, was bereits impliziert, dass die Dendrone für die Besetzung der Zustände verantwortlich sind, von denen eine Fluoreszenz beobachtet wird.

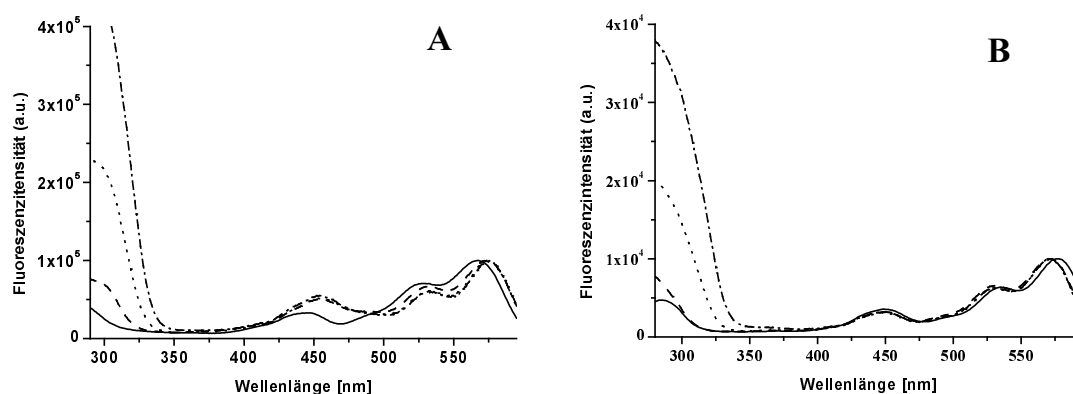


Abbildung 156 Anregungsspektren der PDI-gekernten Polyphenylen-Dendrimere.

A: **4-7** (—), **4-8** (---), **4-9** (.....), **4-12** (— · —) und

B: **4-15** (—), **4-16** (---), **4-13** (.....), **4-17** (— · —)

Die Intensität der PDI-Fluoreszenz und die Restfluoreszenz der Dendrone geben Hinweise auf die Effizienz des Energietransfers in den Dendrimeren. Ist für die *bay*-Serie ein kontinuierlicher Anstieg der Fluoreszenzintensität mit der Größe der Dendrone erkennbar und nur eine vernachlässigbare Restfluoreszenz vorhanden, so wird für die Imidserie ein anderes Verhalten beobachtet. Die Modellverbindung **4-15** und die erste Generation **4-15** weisen in der Fluoreszenzintensität identische Spektren auf. Erst mit der zweiten Generation (**4-13**) ist eine deutliche Steigerung in der Fluoreszenzintensität zu sehen, die mit der dritten Generation (**4-17**) nochmals größer wird. Jedoch tritt bei diesem Dendrimer eine deutliche Restfluoreszenz der Polyphenylen-Dendrone in Erscheinung, was dafür spricht, dass hier der

Energietransfer nicht mehr zu 100% stattfindet. Ein Vergleich der Fluoreszenzen von **4-17** und dem Kohlenwasserstoff-Phenylen-Analogon TdG3 (*Abb. 152, B*) ergibt, dass in **4-17** der Energietransfer eine Effizienz von 86 % hat. Der Energietransfer ist also in der *bay*-Serie effizienter als in der Imid-Serie. Das ist im direkten Vergleich der jeweiligen Dendrimere der gleichen Generation an der höheren Fluoreszenzintensität der Verbindungen der *bay*-Serie erkennbar. Der Grund dafür soll nachfolgend erörtert werden.

Die hohe Fluoreszenzintensität der PDIs in den dendritischen Systemen ist auf die hohen Extinktionskoeffizienten besonders der größeren Polyphenylen-Dendrone und auf einen sehr effizienten Energietransfer von den Dendronen auf das zentrale Chromophor zurückzuführen. Dies ist auch aus den oben abgebildeten Anregungsspektren erkennbar. Die indirekte Anregung der Rylene über die Polyphenylen-Dendronen führt zu einer stärkeren Chromophorfluoreszenz. Der multiplikative Effekt der Dendrone ist besonders gut zu erkennen, wenn die Fluoreszenzspektren der beiden Anregungswellenlängen direkt gegenübergestellt werden (*Abbildung 157*).

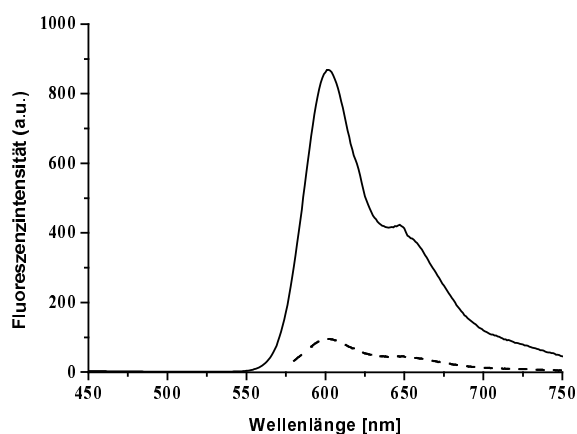


Abbildung 157 Vergleich der Fluoreszenzen der Verbindung **4-12** bei unterschiedlicher Anregung: 310 nm (—), 575 nm (- - -)

Wenn der Chromophor über die Dendrone zur Fluoreszenz angeregt wird, ist die Fluoreszenzintensität ungefähr 10 mal so hoch wie bei direkter Anregung im Absorptionsmaximum. Den gleichen Faktor erhält man beim Vergleich der Extinktionskoeffizienten der Verbindung **4-12** bei 310 nm und 575 nm.

In der Literatur werden ähnliche Systeme als Energiesammler bezeichnet. Die von MOORE und SHORTREED vorgestellten Systeme besitzen Phenylacetyleneinheiten und tragen ein

Perylen im fokalen Punkt des Dendrons.^[62, 64, 82, 83] AIDA et al. verwendeten Fréchet-Dendrone und als Energiefalle Azobenzol^[2, 73, 84, 85] oder Porphyrine.^[59, 86, 87] Bei den hier vorgestellten Verbindungen liegt allerdings kein gerichteter Energietransfer vor wie beispielsweise in den MOORE'schen Verbindungen. Deshalb ist es nicht sinnvoll, im Zusammenhang mit den PDI-gekernten Polyphenylendendrimern von Lichtsammlern zu sprechen. Vielmehr ist der beobachtete Effekt auf eine Zunahme der optischen Dichte im Bereich der Polyphenylendendrone zurückzuführen. *Abbildung 158* verdeutlicht die spektrale Überlappung zwischen Polyphenylen-Dendronen und dem PDI-Chromophor.

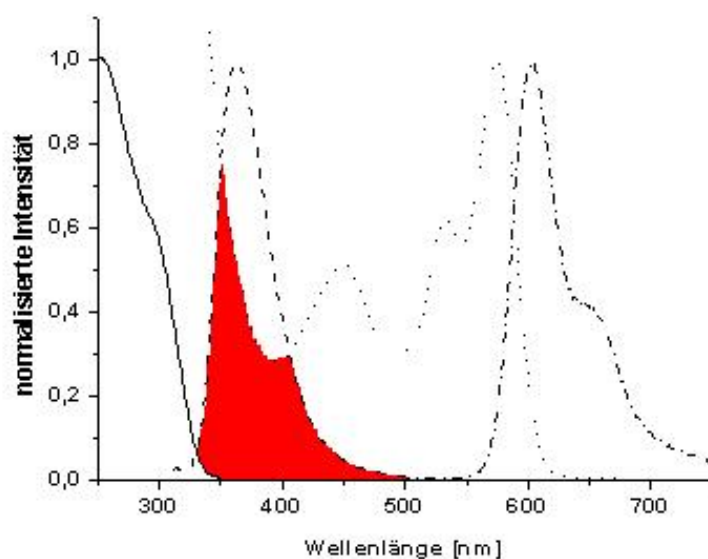


Abbildung 158 Veranschaulichung der spektralen Überlappung zwischen der Fluoreszenz von TdG3 und **4-12**. Absorption von TdG3 (—), Fluoreszenz von TdG3 (---), Absorption von **4-12** (.....), Fluoreszenz von **4-12** (—·—)

Der Interaktionsradius der Polyphenylen-Dendrone kann nach FÖRSTER unter Einbeziehung der Fluoreszenzquantenausbeute und den Gleichungen 8 und 10 (siehe *Kap. 3*) bestimmt werden. Geht man von einer Quantenausbeute von 0.25 für die Polyphenylen-Dendrone aus, beträgt der Wert für die spektrale Überlappung J $8.2 \times 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Daraus folgt ein Försterradius R_0 von 2.4 nm für die PDI-gekernten Dendrimere. Zu beachten ist hier, dass für die Quantenausbeute ein Mittelwert für Polyphenylen-Dendrone (vergl. *Tab. 28*) und für die Berechnung der spektralen Überlappung die Modellverbindung herangezogen wurde. Deshalb ist der Försterradius mit einem Fehler von ungefähr 5% behaftet und muss als $R_0 = 2.4 \pm 0.12$

nm angegeben werden. Da die Emission der Dendronen nur mit der Chromophorbände überlappt, die dem S_0 - S_2 -Übergang entspricht, kann davon ausgegangen werden, dass der Energietransfer von den Dendronen durch Anregung der S_2 -Zustände des Chromophors verläuft, die intern bis auf den ersten angeregten Singulettzustand relaxieren, von wo aus der Übergang in den Grundzustand unter Aussendung von Fluoreszenz stattfindet.

Es gibt zwei mögliche Erklärungen, warum der Energietransfer in der *bay*-Serie effizienter ist als in der Imid-Serie. Einerseits ist die Distanz zwischen den Dendronen und dem Chromophor in der *bay*-Serie geringer als in der Imid-Serie (siehe *Abb. 146*). Andererseits ist der Extinktionskoeffizient des S_0 - S_2 -Übergangs bei $\lambda = 450$ nm in der *bay*-Serie größer. Die Extinktionskoeffizienten der *bay*-Serie (**4-8**, **4-9** und **4-12**) liegen bei $\epsilon = 18000$, 18000 und $21000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$, während die korrespondierenden Imid-Struktur-Dendrimere **4-16**, **4-13** und **4-17** Werte von $\epsilon = 12000$, 12000 und $14000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ aufweisen. Der Unterschied in den Extinktionskoeffizienten bedeutet, dass die spektrale Überlappung zwischen Dendronfluoreszenz und Chromophorabsorption in der *bay*-Serie größer ist und somit auch der Energieübertrag effizienter. Die Auswirkung dieser Faktoren ist besonders gut im Vergleich mit der dritten Generation zu sehen. Ist bei **4-12** nur eine vernachlässigbare Restfluoreszenz zu sehen, wird bei **4-17** eine deutliche Restfluoreszenz der Dendrone sichtbar. Weil **4-12** und **4-17** analoge Dendrone besitzen, muss der Unterschied in der Effizienz der Energieübertragung in den oben diskutierten geometrischen Faktoren liegen.

4.1.6. Zusammenfassung

Auf den vorangegangenen Seiten wurden die Synthese und Charakterisierung von Polyphenylen-Dendrimern mit PDI-Kern vorgestellt. Neu war dabei die Funktionalisierung des Chromophors mit den Dendronen in der *bay*-Region. Eine derartige Dendronisierung führt zu einer bathochromen Verschiebung vom Absorptions- und Fluoreszenzmaximum im Vergleich zum nicht dendronisierten Chromophor. Durch die Dendronisierung in der *bay* ist es dem Chromophor leichter möglich, Anregungsenergie über Schwingungsrelaxation abzugeben, als es bisher bei den Dendrimern der Imid-Serie beobachtet wurde. Dies drückt sich in den im Vergleich geringeren Quantenausbeuten aus. Anhand dieser Studie konnte aber kein Nachweis über die Effizienz bezüglich der Abschirmung gegenüber Lösungsmitteln erbracht werden, da der Torsionswinkel des Chromophors, der die optischen Eigenschaften beeinflusst, nicht eindeutig festgestellt werden konnte. In Cyclovoltammetrie-Studien konnte gezeigt werden, dass bereits Dendrone der dritten Generation ausreichen, um eine effektive

Abschirmung des Chromophors durch die Polyphenylen-Matrix zu erreichen. Die Dendronisierung erzeugt eine hydrophobe Umgebung des Chromophors, die eine signifikante Verschiebung des Redoxpotentials zur Folge hat. Weiterhin wurden Polyphenylen-Dendrone als Donorchromophore für einen Energietransfer auf den zentralen Chromophor untersucht. Hier zeigte sich, dass eine Dendronisierung in der *bay*-Region eine effizientere Energieübertragung ermöglicht, als es in der Imid-Struktur positionierte Dendrone vermögen. Dies kann auf die geringe Distanz zwischen Dendronen und Rylen sowie auf den höheren Extinktionskoeffizienten in der *bay*-Serie zurückgeführt werden. Für das FRET-Paar wurde ein Försterradius von 2.4 ± 0.12 nm berechnet.

4.2. Aminosäure- und Peptid-funktionalisierte Dendrimere

In den vorangegangenen Teilkapiteln wurden die Synthese sowie die optischen und elektrochemischen Eigenschaften der neuen Polyphenylen-Dendrimere mit PDI-Kern vorgestellt und die Abschirmung eines zentralen PDI-Chromophors mittels Polyphenylen-Dendronen dargelegt. Das nun folgende Teilkapitel stellt die Oberflächenfunktionalisierung dieser Dendrimere vor. Ziel ist es, Funktionen auf die Oberfläche zu bringen, die Ladungen tragen und damit zum einen Wasserlöslichkeit induzieren und zum anderen aber auch nicht-kovalente Interaktionen eingehen können. Von besonderem Interesse sind Dendrimere mit kationischen Oberflächenladungen, die DNA komplexieren und als Vektoren dienen können. PAMAM-Dendrimere wurden hier bereits als effiziente Transfektionsagentien getestet.^[88] Polyphenylen-Dendrimere mit Lysin könnten aufgrund ihrer definierten Größe als Modellsubstanzen für die Komplexierung von DNA Verwendung finden und zum Verständnis der bei einer Gentransfektion ablaufenden Prozesse beitragen.^[89] Mit Hilfe eines im Dendrimer eingebauten Fluoreszenzmarkers wäre es beispielsweise möglich, den Weg eines Transfektionsagens von der Aufnahme bis zur Ausschleusung aus einer Zelle zu verfolgen. Weiterhin könnten optische Studien von Dendrimer / DNA – Komplexen Information zu deren Größe und Stabilität geben. Im Vergleich zu den sehr großen Molekülen *green fluorescent protein* (GFP), dem Fluoreszenzfarbstoff der Qualle *Aequorea victoria* und der Muntante, dem *yellow fluorescent protein* (YFP), die nur eine geringe chemische und photochemische Stabilität aufweisen, sind synthetische Fluoreszenzsonden dagegen häufig leicht zugänglich, und es existieren diverse Fluoreszenzfarbstoffe, die das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts abdecken.^[90] Oftmals ist aber eine geringe Stabilität gegeben. Rylenchromophore hingegen zeichnen sich durch herausragende chemische und

photochemische Stabilität aus. Auch wurden sie bereits in Nachweisverfahren verwendet.^[91-93] Sowohl PMI als auch PDI eignen sich hier besonders, da sie mit einer Emissionswellenlänge von 550 nm und höher außerhalb des Bereiches der Eigenfluoreszenz einer Zelle emittieren. Doch sind Rylene mit Sulfonsäure, quartären Aminen oder Kronenethern in der Imid-Struktur in Wasser nicht fluoreszent.^[94-96] WEIL zeigte bereits, dass die achtfache Belegung der Oberfläche eines Dendrimers der ersten Generation mit positiven bzw. negativen Ladungen zur Induzierung von Wasserlöslichkeit, einer Voraussetzung für den Einsatz der Dendrimere in biologischen Systemen, nicht ausreicht.^[9] Im folgenden Abschnitt wird zuerst die Funktionalisierung PDI-gekernter Polyphenylen-Dendrimere unterschiedlicher Generation über Cyclopentadienone vorgestellt. Anschließend erfolgt eine weitere Modifizierung der erhaltenen Dendrimere über polymeranaloge Reaktionen, um eine größere Anzahl positiver Ladungen auf der Oberfläche einzuführen. Diese sollen primär auf den Einfluss von Distanz und Anzahl der geladenen Funktionalitäten auf die Fluoreszenzintensität des Chromophors hin untersucht werden, um das Potential der Verbindungen abzuschätzen.

4.2.1. Darstellung γ -Aminobuttersäure-substituierter Cyclopentadienone

Synthese

Die Synthese γ -Aminobuttersäure (GABA)-funktionalisierter Bausteine baut auf das von WEIL vorgestellte Funktionalisierungsprinzip von Brom-substituierten Cyclopentadienonbausteinen (**4-18** und **4-19**) auf (*Abbildung 159*).^[9] Die Darstellung eines aminsubstituierten Cyclopentadienons erfolgte mittels palladiumkatalysierter Kupplung der Arylhalogenverbindung mit Benzophenonimin nach *Buchwald*.^[97-99] Hierzu werden die Brom-funktionalisierten Cyclopentadienone **4-18** und **4-19** in trockenem Toluol mit Benzophenonimin, BINAP und Cäsiumcarbonat für drei bzw. vier Tage unter Argonatmosphäre umgesetzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens aufgereinigt. Ausfällen des Produktes in einem Methanol/Wasser-Gemisch (7:1) ergibt das jeweilige Produkt **4-20** bzw. **4-21** als braunen Feststoff. Diese Bausteine können aufgrund der thermischen Stabilität der Imingruppen entweder direkt in der *Diels-Alder* Reaktion zum Aufbau aminsubstituierter Dendrimere eingesetzt oder nach Hydrolyse zum Amin zur weiteren Anknüpfung von Funktionen genutzt werden. Im ersten Fall erhält man Dendrimere

mit aromatischen Aminen. Diese eignen sich wohl zur weiteren Funktionalisierung mit Aminosäuren oder Peptidsequenzen, aufgrund der reduzierten Aktivität der aromatischen Amine jedoch nicht als Initiator für die Polymerisation von NCAs (α -Aminosäure-*N*-Carboxyl-Anhydride, Leuchs'sche Anhydride). Aus diesem Grund wurde die weitere Funktionalisierung der Cyclopentadienonbausteine mit primären Aminen verfolgt.

Hierzu wird die Schutzgruppe von **4-20** bzw. **4-21** in THF mittels Säure entfernt. Dabei fällt sofort bei der Zugabe von Salzsäure **4-22** bzw. **4-23** als violetter Feststoff aus, der nach Trocknung im Hochvakuum einige Monate bei -20°C aufbewahrt werden kann. Für die Kupplung von GABA an das Cyclopentandienon werden die Hydrochloride von **4-22** bzw. **4-23** in Dichlormethan suspendiert und durch Zugabe von Triethylamin in Lösung gebracht, um das freie Amin zu erhalten. Es wird gerade soviel Triethylamin hinzugefügt, dass kein Feststoff mehr vorhanden ist. Überschüssiges Triethylamin wird aus der organischen Phase durch Waschen entfernt. Der nach Trocknung resultierende braune Feststoff wird anschließend mit der gewünschten Aminosäure (**4-24** bzw. **4-25**) unter Verwendung von *N*'-(3-Dimethylaminopropyl)-*N*-ethylcarbodiimid (EDC) als Aktivierungsmittel in DMF zwei Tage bei Raumtemperatur gekuppelt. Die GABA-substituierten Cyclopentadienonbausteine können säulenchromatographisch in Ausbeuten zwischen 73 % und 82 % isoliert werden.

Die Wahl der Schutzgruppe ist abhängig von der späteren Verwendung des Bausteines. Die labilere Boc-Schutzgruppe kann für die Synthese erster Dendrimergenerationen verwendet werden, während die stabilere Z-Schutzgruppe zum Aufbau von Dendrimern der zweiten Generation geeignet ist.

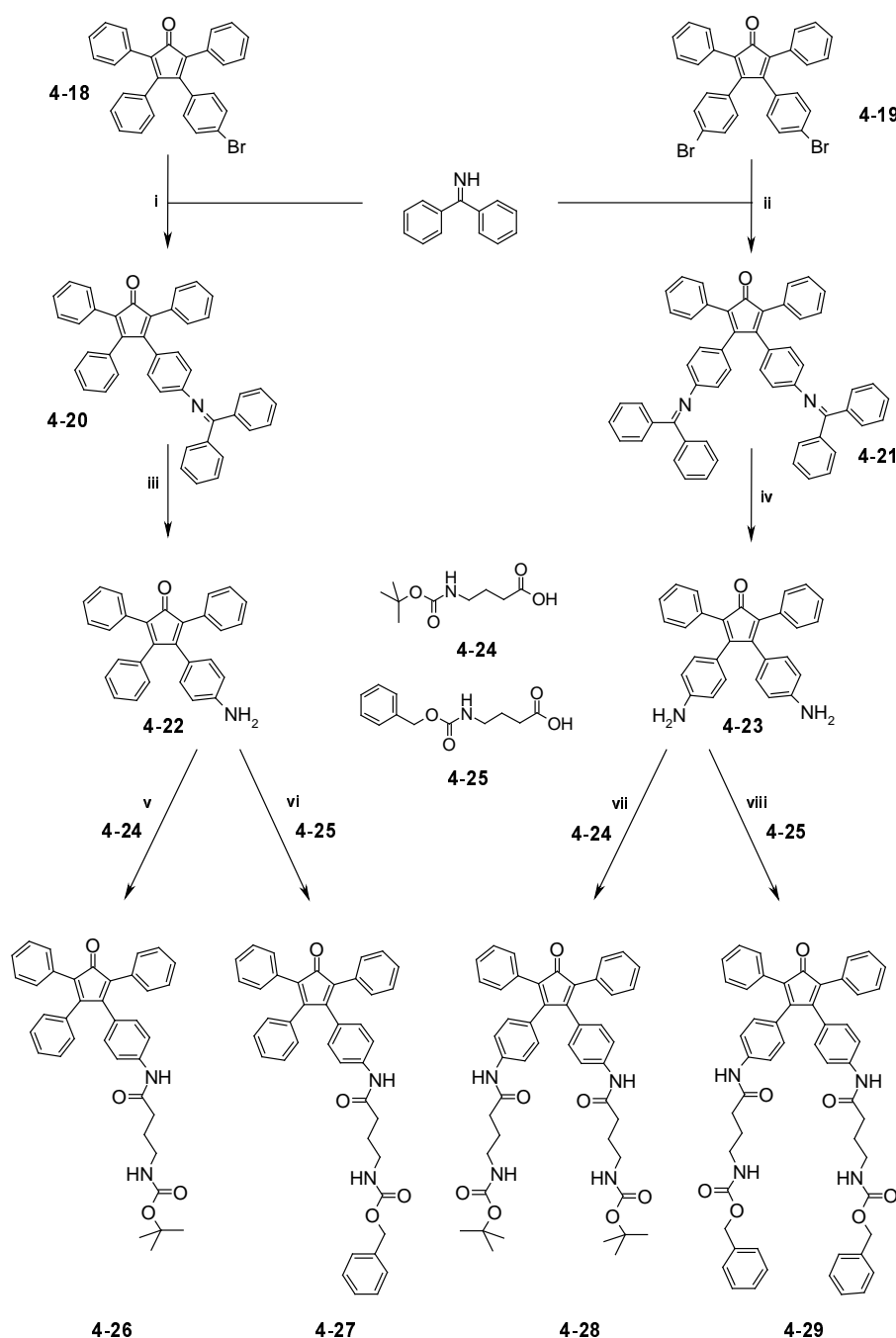


Abbildung 159 Syntheschemata der Cyclopentadienonbausteine **4-26**, **4-27**, **4-28** und **4-29**; **i**: 5 eq. Benzophenonimin, $\frac{1}{50}$ eq $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 4 eq. Cs_2CO_3 , $\frac{1}{20}$ eq BINAP, Toluol, 80°C , 91%, **ii**: 10 eq. Benzophenonimin, $\frac{1}{25}$ eq $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 7 eq. Cs_2CO_3 , $\frac{1}{10}$ eq BINAP, Toluol, 80°C , 88%, **iii**: 2 N HCl, THF, RT, **iv**: 2 N HCl, THF, RT; **v**: 5 eq **4-24**, 5 eq EDC, DMAP, RT, 82%, **vi**: 10 eq **4-24**, 10 eq EDC, DMAP, RT, 82%, **vii**: 5 eq **4-25**, 5 eq EDC, DMAP, RT, 73%, **viii**: 10 eq **4-25**, 10 eq EDC, DMAP, RT, 76%

Charakterisierung der neuen Cyclopentadienonbausteine

Die neu dargestellten γ -Aminobuttersäure-funktionalisierten Cyclopentadienone wurden eingehend charakterisiert. Wichtig für die anschließende Darstellung monodisperser Dendrimere ist die korrekte Funktionalisierung auf der Ebene des Bausteines. Diese kann massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. *Abbildung 160* zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Bausteines mit einer Boc-geschützten Aminosäure.

Der Boc-geschützte Baustein weist bei $\delta = 9.95$ ppm die Resonanz des Protons der Aminogruppe (H_a) auf. Weiter ist im aromatischen Bereich ein Dublett der Intensität zwei bei $\delta = 7.41$ ppm mit der Kopplungskonstante $^3J = 8.77$ Hz zu erkennen, das H_b zugeschrieben werden kann. Anschließend erscheint ein Multiplettbereich mit der Intensität von 13 aromatischen Protonen. Bei $\delta = 6.95$ ppm befindet sich das Dublett von H_i mit der Kopplungskonstante von $^3J = 7.9$ Hz und bei $\delta = 6.83$ ppm mit der gleichen Kopplungskonstante wie das erste Dublett befindet sich die Resonanz von H_c . Im aliphatischen Bereich sind die Signale der γ -Aminobuttersäure zu erkennen. Bei $\delta = 2.92$ ppm ist für H_f ein Triplet zu sehen mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 6.86$ Hz. Bei $\delta = 2.29$ ppm tritt H_d mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 7.24$ Hz als Triplet in Erscheinung. Das Pentett bei $\delta = 1.64$ ppm mit der Kopplungskonstante $^3J = 7.25$ Hz resultiert von H_e . Die Protonen der Boc-Schutzgruppe sind bei $\delta = 1.35$ ppm als Singulett zu finden.

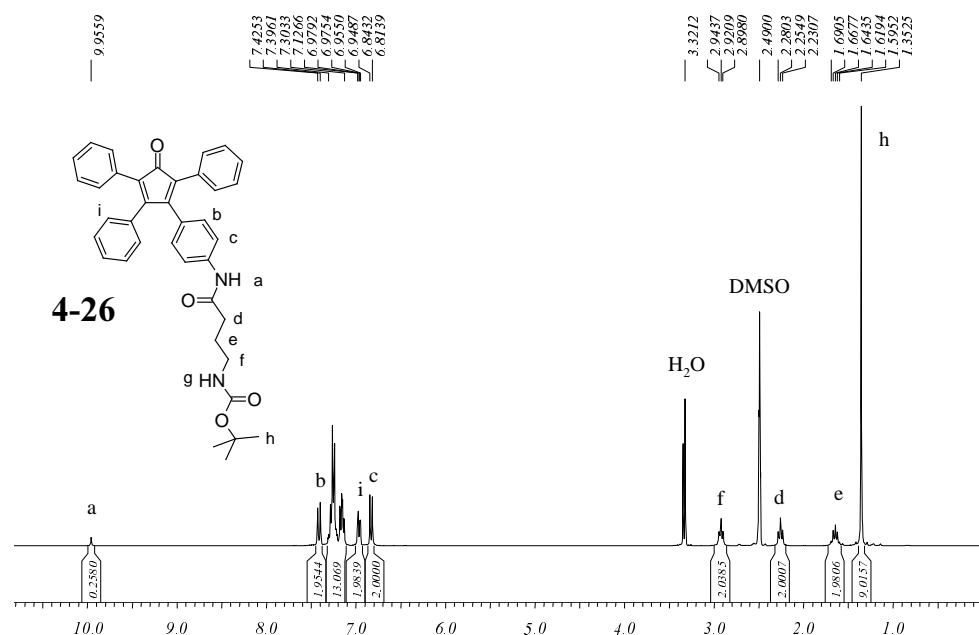


Abbildung 160 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4-26**; 300 MHz, d^8 -DMSO, 300 K

Z-geschützte Bausteine weisen ein bis auf die Signale der Schutzgruppen identisches Spektrum auf. Anstelle der oben angeführten Signale der Boc-Gruppe ist die Resonanz der CH₂-Gruppe des Z-Restes bei 4.99 ppm zu finden, während die Signale des Benzyls mit den übrigen aromatischen Signalen überlagern.

4.2.2. γ -Aminobuttersäure-substituierte PDI-Dendrimere

Synthese

Für die *Diels-Alder*-Reaktion mit den γ -Aminobuttersäure-substituierten Cyclopentadienonen (**4-26** bis **4-29**) müssen die Bedingungen, wie sie in *Kapitel 2.2.1. und Kapitel 4.2.* für eine typische *Diels-Alder*-Addition beschrieben wurden, an die GABA-funktionalisierten Bausteine angepasst werden. Dies gilt sowohl für das Lösungsmittelgemisch als auch für die Reaktionstemperatur. **4-26**, **4-27**, **4-28** und **4-29** weisen aufgrund ihrer Polarität eine verminderte Löslichkeit in *o*-Xylol auf. Deshalb werden **4-26** und **4-28** in einem Lösungsmittelgemisch aus einem Teil Toluol, einem Teil *o*-Xylol und 0.1 Teilen DMSO bei einer Reaktionstemperatur von 150°C umgesetzt. Die Bausteine mit Z-geschützten GABA-Funktionen werden in einem Gemisch aus gleichen Teilen an Tetraethylenglycol und Diphenylether bei 170°C zur Reaktion gebracht.

Eine Isolation erfolgt in allen Fällen durch Ausfällen aus Petrolether und anschließender Reinigung über Säulenchromatographie an Kieselgel. Als Eluent dienen Mischungen aus Dichlormethan und Aceton. Die dargestellten GABA-substituierten Dendrimere mit PDI-Kern werden in Aubeuten zwischen 70 % und 88 % erhalten (*Abbildung 161*)

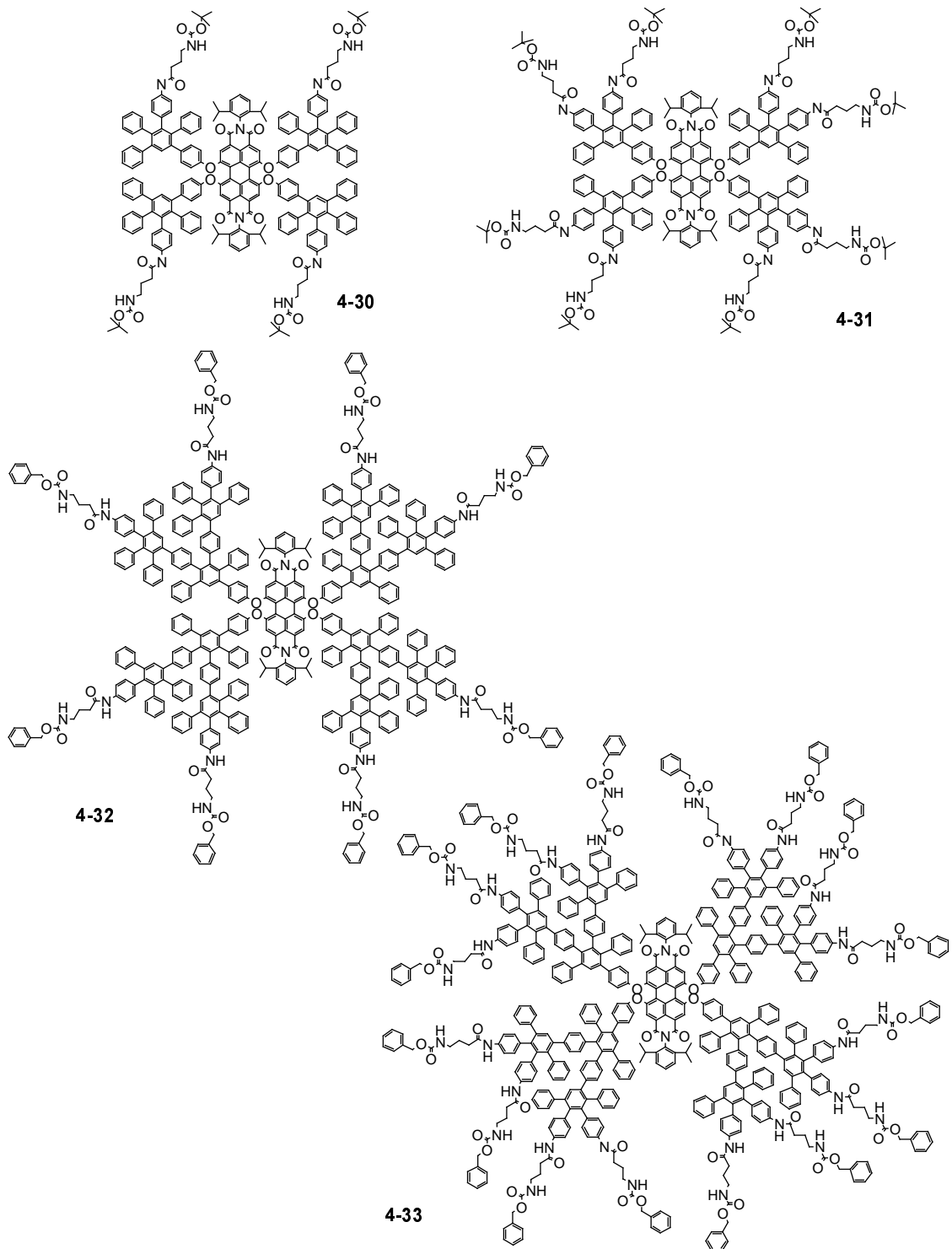


Abbildung 161 Strukturzeichnung der γ -Aminobuttersäure-substituierten Dendrimere 4-30 bis 4-33

Entschützung

Die Entschützung der eben vorgestellten Perylendiimid-Dendrimere mit GABA-Funktionen erfolgt nach der klassischen Schutzgruppenchemie. Die Boc-Schutzgruppen tragenden Dendrimere **4-30** und **4-31** werden in 50 % iger Trifluoressigsäure in Dichlormethan entschützt, während die Z-Gruppen, wie in *Kapitel 3.4.2.* schon beschrieben, in Trifluoressigsäure mit 4 Äquivalenten HBr pro Z-Gruppe entfernt werden. Anschließend wird die jeweilige Reaktionsmischung langsam in kaltgesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung eingetropft und eine Stunde nachgerührt, um freie Amingruppen zu erhalten. Die Dendrimere **4-34** und **4-35** fallen nach der Filtration in jeweils 98 % Ausbeute und **4-36** und **4-37** in 97 % bzw. 96 % Ausbeute an (*Abbildung 162*).

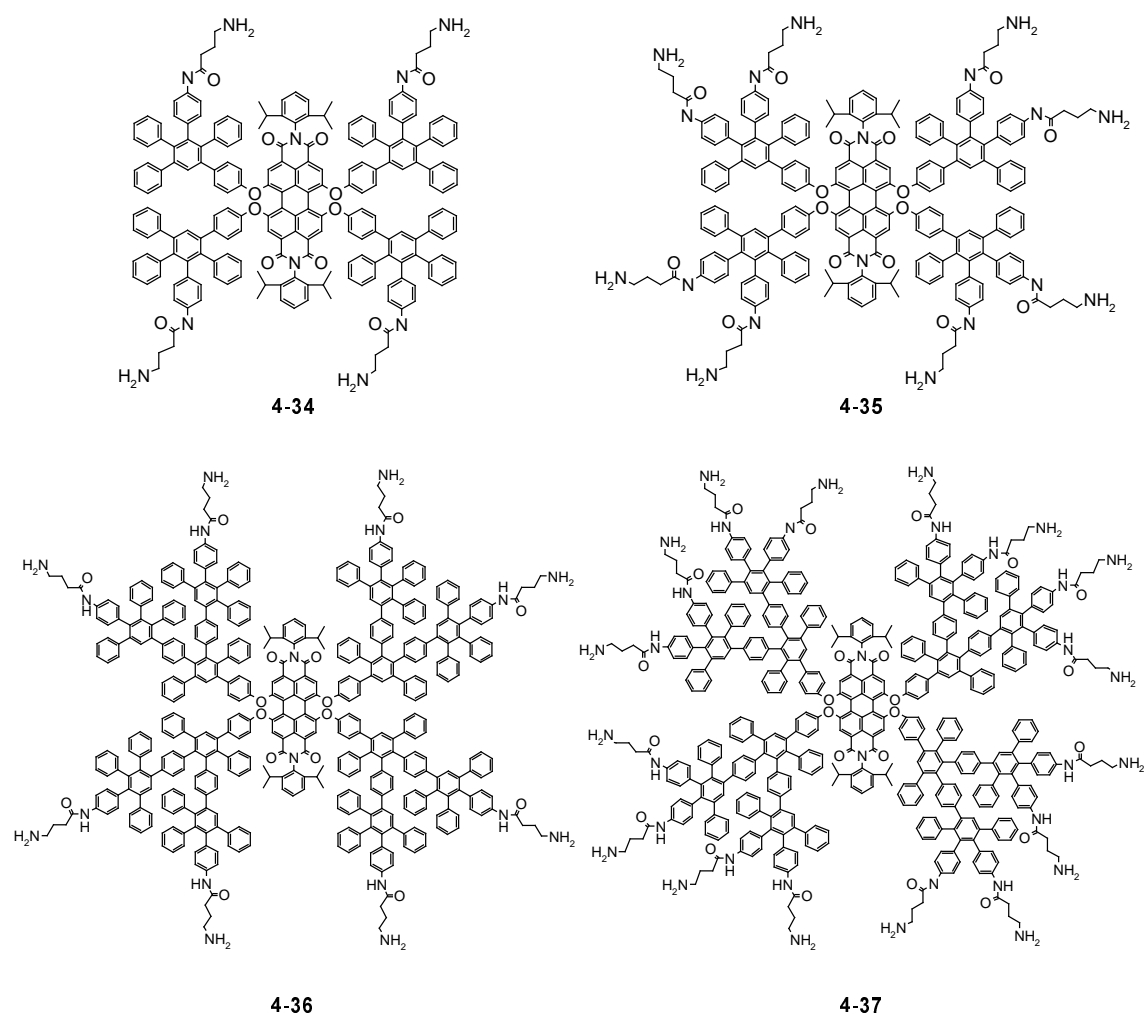


Abbildung 162 Strukturzeichnung der γ -Aminobuttersäure-funktionalisierten PDI-Dendrimere **4-34** bis **4-37**

Charakterisierung

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **4-34** bis **4-37** weisen neben den Signalen des Dendrimers mit PDI-Kern (vergl. *Abb. 143*) charakteristische Peaks für die GABA-Gruppen aus. *Abbildung 163* zeigt die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4-31** und **4-34**.

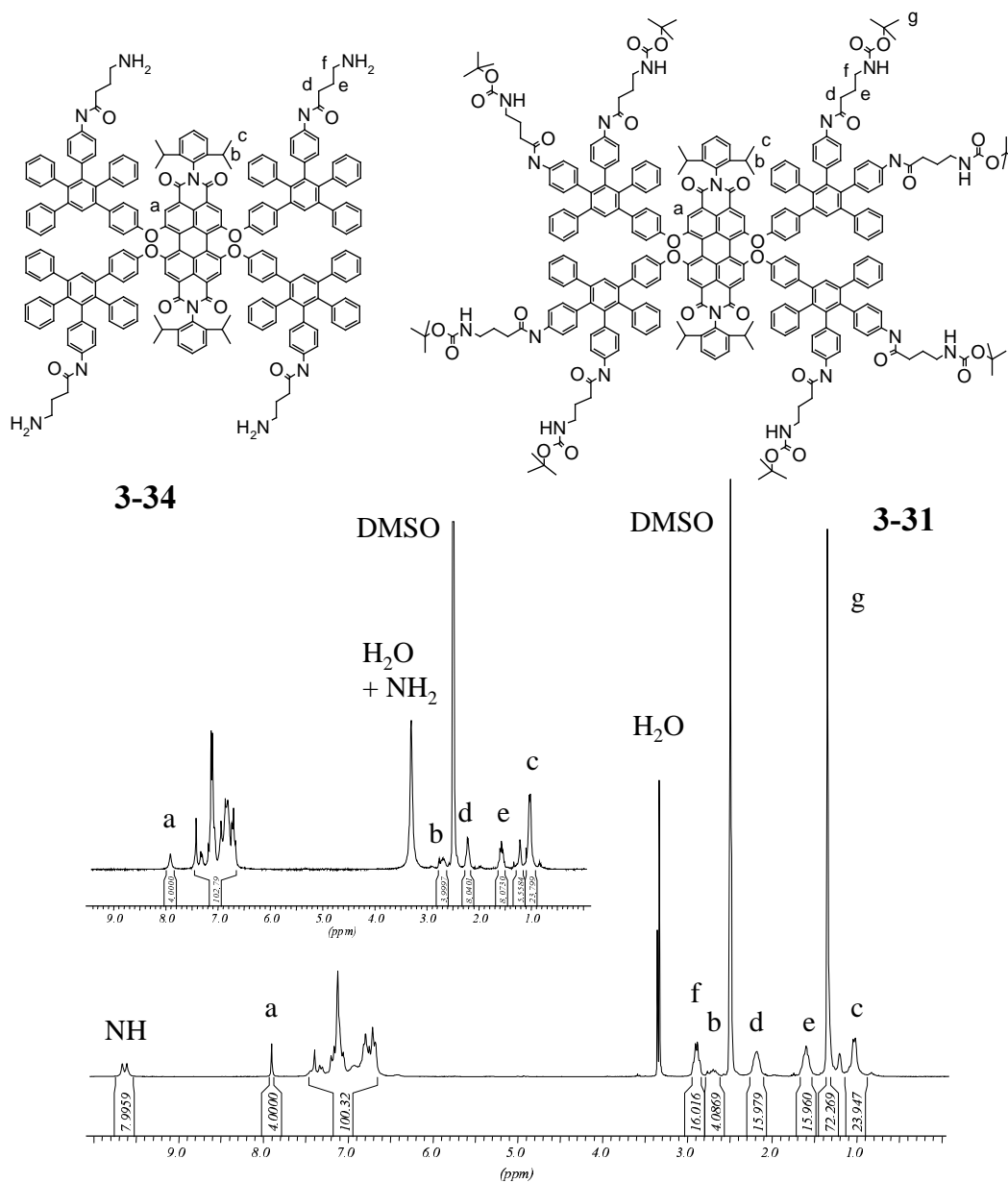


Abbildung 163 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, 250 MHz in d^8 -DMSO von **4-31** (groß) und **4-34** (klein)

Die Signale der CH₂-Gruppen der GABA-Substituenten weisen in der geschützten Verbindung teilweise eine andere Verschiebung auf als im freien Amin. Sie sind somit gut als Indikator für die Vollständigkeit der Schutzgruppenentfernung verwendbar. In der Boc-geschützten Verbindung tritt H_f bei 2.88 ppm als Quartett, H_d bei 2.17 ppm als Triplett und H_e bei 1.60 ppm als Pentett auf. Weiterhin sind bei 9.66 und 9.61 ppm die Resonanzen der NH-Gruppen sichtbar. Die Resonanzen für H_f, den GABA-Substituenten, erfahren durch die Entfernung der Schutzgruppen eine Hochfeldverschiebung. Das Signal kommt unter dem Lösungsmittelsignal bei ungefähr 2.49 ppm zu liegen. Das Signal von H_d tritt bei 2.23 ppm und das von H_e bei 1.60 ppm auf diese sind damit unverändert.

Auch die massenspektrometrische Analyse gibt bei diesen Dendrimern wichtige Informationen bezüglich der Monodispersität und Reinheit des Dendrimers sowie des Substitutionsmusters auf der Oberfläche. Die Gewinnung von Massenspektren von Polyphenylen-Dendrimern mit Boc- und Z-geschützten Aminosäuren auf der Oberfläche ist jedoch nicht einfach, da Peptide bereits an der Schwellenlaserleistung Fragmentierungsprozesse zeigen.^[100] Um Spektren guter Qualität zu erhalten, war einerseits ein Optimierungsprozess der Probenvorbereitung notwendig, andererseits durfte die Laserintensität nicht zu hoch gewählt werden, da es sonst zu einer Fragmentierung gekommen wäre. In Kooperation mit Dr. S. Trimpin aus unserer Arbeitsgruppe wurde die Fragmentierungstendenz des PDI-G1-gly-boc₈ (**4-38**) untersucht.^[101]

Bei der auf Lösungsmittel basierenden Probenpräparation mit Dithranol und Natriumtrifluoracetat (CF₃CO₂Na) zeigt das erhaltene MALDI-TOF-Massenspektrum nur ein sehr schwaches Signal des Pseudomolekülions mit Natrium [M+Na⁺] (*Abbildung 164*). Daneben zeigen sich ein sehr intensives Signal mit einer Halbwertsbreite von 200 Da bei 3253 Da und weitere Nebensignale, die im Mittel eine Massendifferenz von 92 Da aufweisen. Die Ursache hierfür kann einmal darin gesucht werden, dass Spuren von Säureresten im Natriumtrifluoracetat eine Entschützung der Boc-Gruppe während der Probenvorbereitung verursacht haben. Andererseits absorbiert **4-38** bei der Laserwellenlänge ($\lambda = 337$ nm) des verwendeten Lasers. Dies führt dazu, dass es auch zu einer direkten Anregung des Analyten kommt und kein wahrer MALDI-Mechanismus mehr vorliegt, sondern mit einer direkten Laserdesorption mit der ihr eigenen höheren Fragmentierungstendenz gerechnet werden muss.

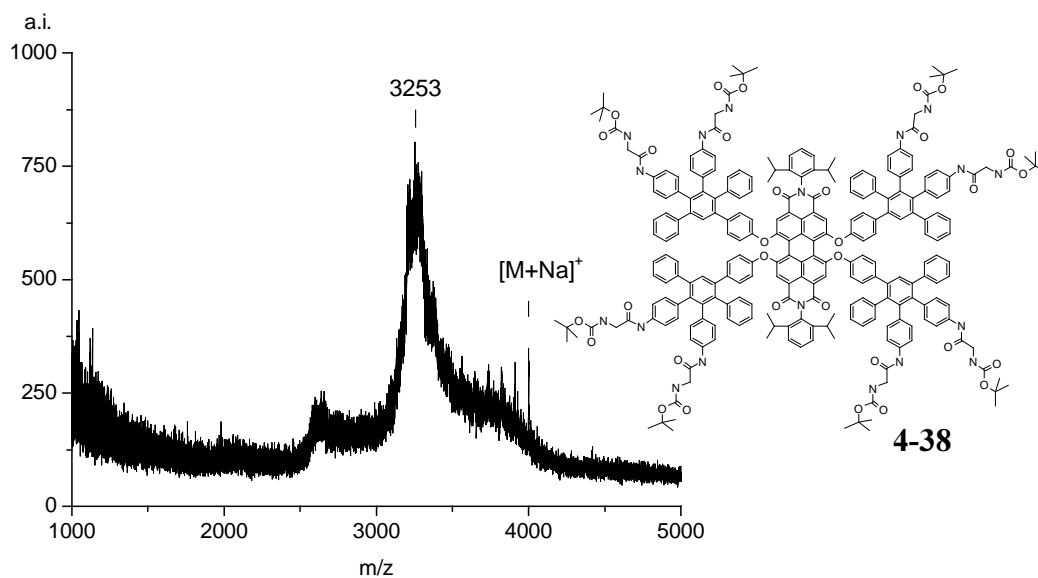


Abbildung 164 Auf Lösungsmittel basierendes Reflektron-MALDI-TOF-Massenspektrum von **4-38** (3974 Da)

Von der lösungsmittelfreien Probenpräparation ist bekannt, dass sie zu einer besseren Spektrenqualität führt. Es liegt unter anderem daran, dass weniger Laserleistung für den Desorptions-/Ionisierungsprozess aufgewendet werden muss.^[102, 103] Das bei einer solchen Probenvorbereitung erhaltene Spektrum ist in *Abbildung 165* abgebildet.

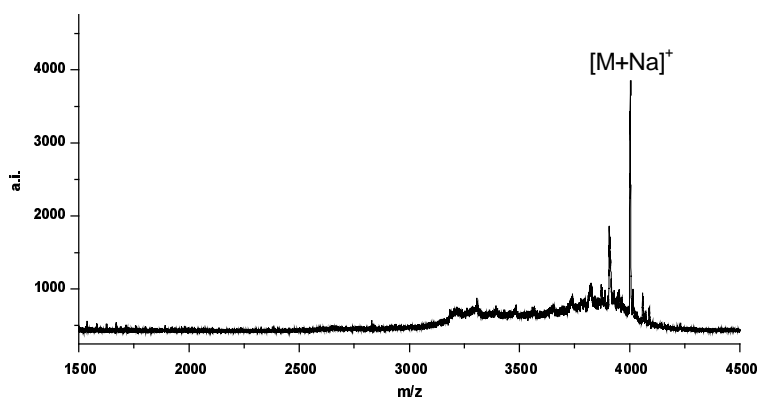


Abbildung 165 Lösungsmittelfreies Reflektron-MALDI-TOF-Massenspektrum von **4-38** bei einer Laserleistung von 37%

Das MALDI-TOF-Massenspektrum der lösungsmittelfreien Probenvorbereitung weist als intensivstes Signal das Natrium-Pseudo-Molekülion $[M+Na^+]$ auf. Mit zunehmender Laserleistung treten auch hier verstärkt ein Fragmentensignal bei 3228 Da und die Kaskade von 92 Da auf, während das Signal des Elternions zunehmend an Intensität verliert (Spektren nicht abgebildet).^[101] Linear-MALDI-TOF-MS-Untersuchungen (Spektren nicht abgebildet) zeigen zwar einen mit zunehmender Laserleistung ansteigenden Untergrund, jedoch sind die Signale im Bereich von 3250 Da (siehe *Abb. 164*) vollständig unterdrückbar, und es ist auch keine Signalkaskade auszumachen. Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass es sich tatsächlich um Fragmente handelt, die sich in der Flugstrecke bilden. Neben dem Na-Pseudo-Molekülion ist aber das Signal des Moleküls abzüglich einer Boc-Gruppe $[M_{Boc}+Na]^+$ noch zu erkennen, dessen Herkunft als schon in der Quelle entstehendes Fragment oder als chemische Abspaltung während der Reaktion oder Aufarbeitung mit den vorgestellten Messungen nicht geklärt werden kann.

Mittels Fragmentionenanalytik soll der Nachweis geführt werden, dass es nach dem Desorptions-/Ionisierungsprozess zu einem Post-Source-Decay (PSD, Fragmentierung in der Flugstrecke nach Verlassen der Quelle) kam. Hierzu werden das Signal des Elternions elektronisch selektiert und Molekülionen höherer und niedrigerer Masse abgelenkt. So ist gewährleistet, dass im Reflektordetektor ausschließlich das intakte Elternion der selektierten Masse und dessen in der Flugstrecke gebildeten Fragmentionen detektiert werden. *Abbildung 166* zeigt das PSD-MALDI-TOF-Massenspektrum, das neben dem Elternion eine ein- bis achtfache Fragmentierung der Boc-Schutzgruppe aufweist. Bei zunehmender Laserintensität wird auch hier eine steigende Anzahl von Fragmenten detektiert. Hiermit ist der eindeutige Beweis geführt, dass die gefundenen Signale nicht aus der ursprünglichen Probe resultieren, sondern auf den Zerfall von **4-38** innerhalb der Flugstrecke zurückzuführen sind. Die Signalkaskade entspricht der massenspektrometrischen Boc-Gruppen-Entschützung ($C_5H_9O_2$, 101 Da) in der Gasphase und die entschützten Fragmente werden als wasserstoffabgesättigte, protonierte Moleküle detektiert. Damit konnte massenspektrometrisch festgestellt werden, dass **4-38** als monodisperses Makromolekül mit acht Boc-geschützten Glycinsubstituenten vorliegt und als chemisch rein einzustufen ist.

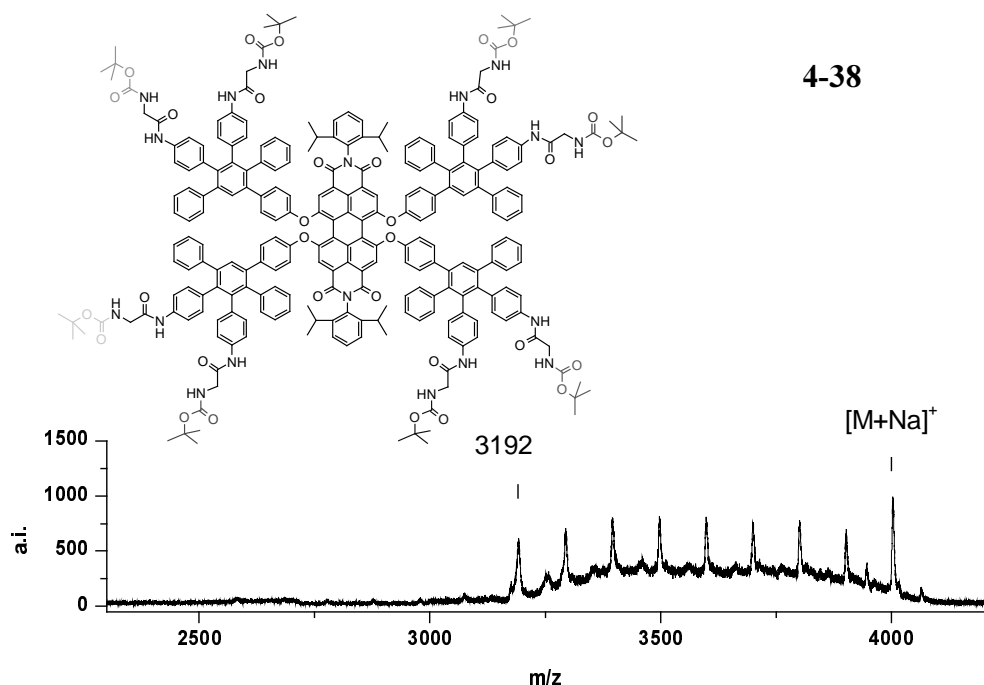


Abbildung 166 PSD-MALDI-TOF-Fragmentspektrum von **4-38** bei einer Laserleistung von 40%; Jedes Signal der Kaskade entspricht der Abspaltung einer weiteren Boc- Gruppe, bei 3192 Da sind alle Boc-Gruppen abgespalten

4.2.3. Oligolysin-substituierte PDI-Dendrimere

Die Funktionalisierung der GABA-substituierten Dendrimere **4-34** bis **4-37** mit Oligolysin-Ketten zu Sternpolymeren kann auf zwei Arten erfolgen: Erstens über die "grafting-onto"-Methode, bei der vorgefertigte Lysineinheiten an ein aminsubstituiertes Dendrimer geknüpft werden, und zweitens über die "grafting-from"-Methode, bei der das Dendrimer als multifunktionseller Initiator für die Polymerisation von NCA fungiert. Die letzte Variante ist in Kooperation mit A. Lübbert aus dem Arbeitskreis von H.-A. Klok realisiert worden.

Synthese

Die Synthese der Dendrimere mit Pentalysin-Einheiten auf der Oberfläche wird über eine Peptidkupplung, wie sie in *Kapitel 3.4.2.* schon vorgestellt wurde, durchgeführt. Die mit Z-

schutzgruppen versehene Pentalysin-Sequenz (**4-39**, *Abbildung 167*) wurde von G. W. M. Vandermeulen und A. Lübbert über einen Peptidsynthesizer dargestellt.

Zur Anknüpfung des Peptidfragmentes wird das GABA-funktionalisierte Dendrimer (**4-34** bis **4-37**) zusammen mit 5 Äquivalent **4-39** sowie jeweils 20 Äquivalenten HOBt und HBTU pro GABA-Funktion in maximal 30 mL DMF gelöst und mit 50 Äquivalenten DIPEA pro GABA-Funktion versetzt. Die Reaktion wird eine Woche unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung in Wasser gegeben, wobei das Rohprodukt ausfällt und durch Filtration abgetrennt wird.

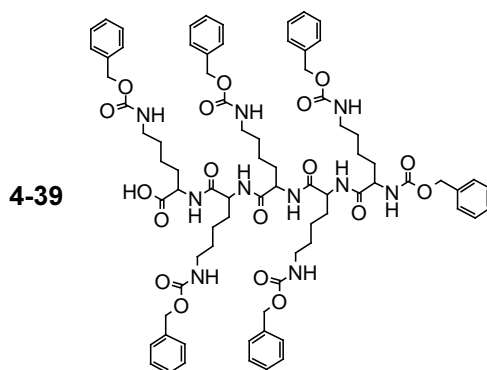


Abbildung 167 Struktur der Pentalysin-Sequenz **4-39**

Anschließend wurde versucht, die Dendrimer-Peptid-Konjugate (**4-40** bis **4-44**) über eine Dialyse in DMF von überschüssigem Pentalysin (**4-39**) zu reinigen. Dies war trotz mehrtägiger Dialyse nicht möglich. GPC-Messungen zeigen immer noch niedermolekulare Anteile, die auf nicht entferntes Pentalysin zurückzuführen sind. Aufgrund dieser Schwierigkeiten bei der Reinigung wurden die Konjugate der Entschützung zugeführt, da die Entfernung eines Peptidfragmentes im wässrigen Medium mittels Dialyse, Ultrafiltration oder HPLC einfacher ist. Die Entfernung der Z-Schutzgruppen erfolgte, wie auch schon für die Dendrimere beschrieben, in Trifluoressigsäure mit 4 Äquivalenten HBr pro Z-Gruppe. Die Reaktion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit Diethylether versetzt und weitere 12 Stunden gerührt. Das resultierende feine Pulver wird abfiltriert und mit Diethylether nachgewaschen. Anschließend erfolgt eine Aufreinigung über Ultrafiltration (MWCO 10.000) aufgrund der Menge an ungebundenem Peptid, das abgetrennt werden soll. *Abbildung 168* zeigt die Strukturen der Dendrimer-Peptid-Konjugate, Benennung und Substitutionsmuster sind in *Tabelle 29* zusammengefasst.

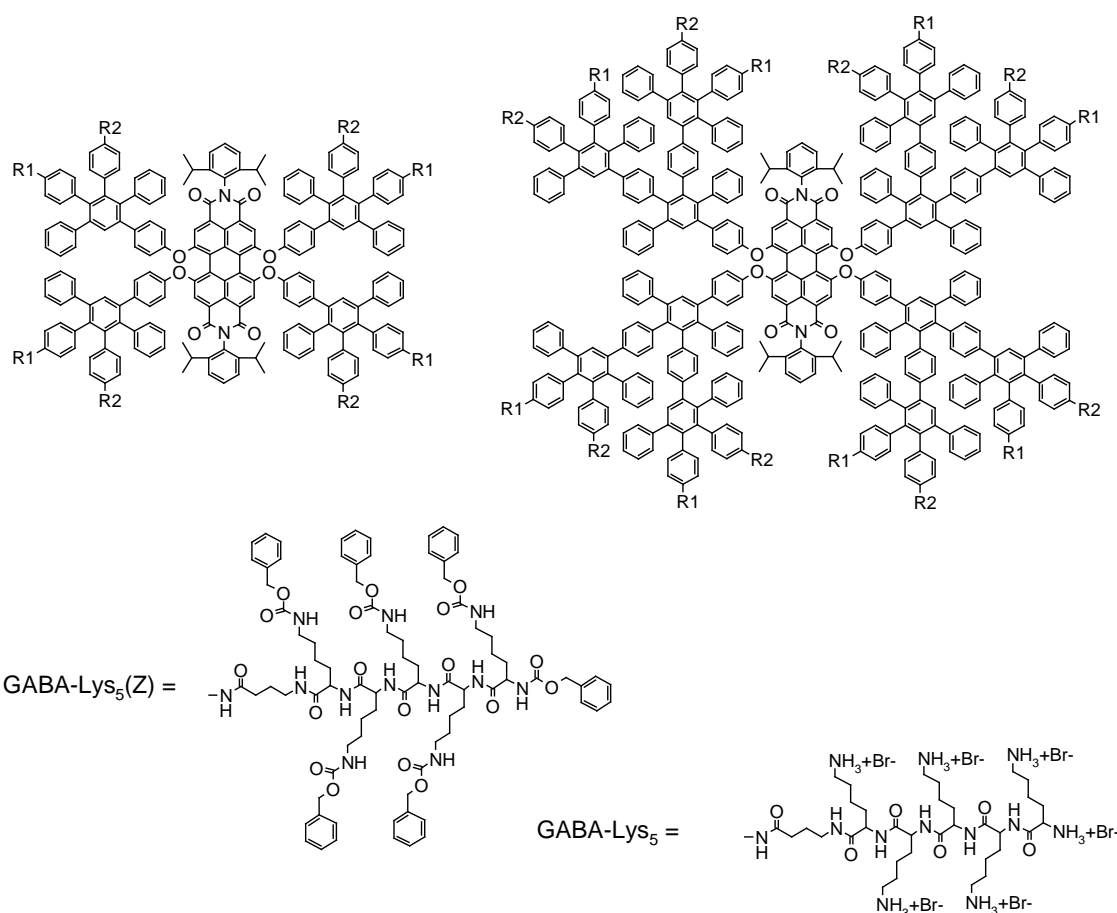


Abbildung 168 Strukturen der Verbindungen **4-40** bis **4-47**

Tabelle 29 Benennung und Substitutionsmuster der Dendrimer-Peptid-Konjugate aus *Abbildung 168*

| Verbindung | Name | R1 | R2 |
|-------------|--|---------------------------|---------------------------|
| 4-40 | PDI-G1-GABA-Lys ₅ (Z) ₄ | GABA-Lys ₅ (Z) | - H |
| 4-41 | PDI-G1-GABA-Lys ₅ (Z) ₈ | GABA-Lys ₅ (Z) | GABA-Lys ₅ (Z) |
| 4-42 | PDI-G2-GABA-Lys ₅ (Z) ₈ | GABA-Lys ₅ (Z) | - H |
| 4-43 | PDI-G2-GABA-Lys ₅ (Z) ₁₆ | GABA-Lys ₅ (Z) | GABA-Lys ₅ (Z) |
| 4-44 | PDI-G1-GABA-(Lys ₅) ₄ | GABA-Lys ₅ | - H |
| 4-45 | PDI-G1-GABA-(Lys ₅) ₈ | GABA-Lys ₅ | GABA-Lys ₅ |
| 4-46 | PDI-G2-GABA-(Lys ₅) ₈ | GABA-Lys ₅ | - H |
| 4-47 | PDI-G2-GABA-(Lys ₅) ₁₆ | GABA-Lys ₅ | GABA-Lys ₅ |

Charakterisierung

Abbildung 169 zeigt die mittels GPC gewonnenen Molekulargewichtsverteilungen der Dendrimer-Peptid-Konjugate (**4-40** bis **4-43**) im Vergleich mit den GABA-funktionalisierten Dendrimeren **4-30** bis **4-33**.

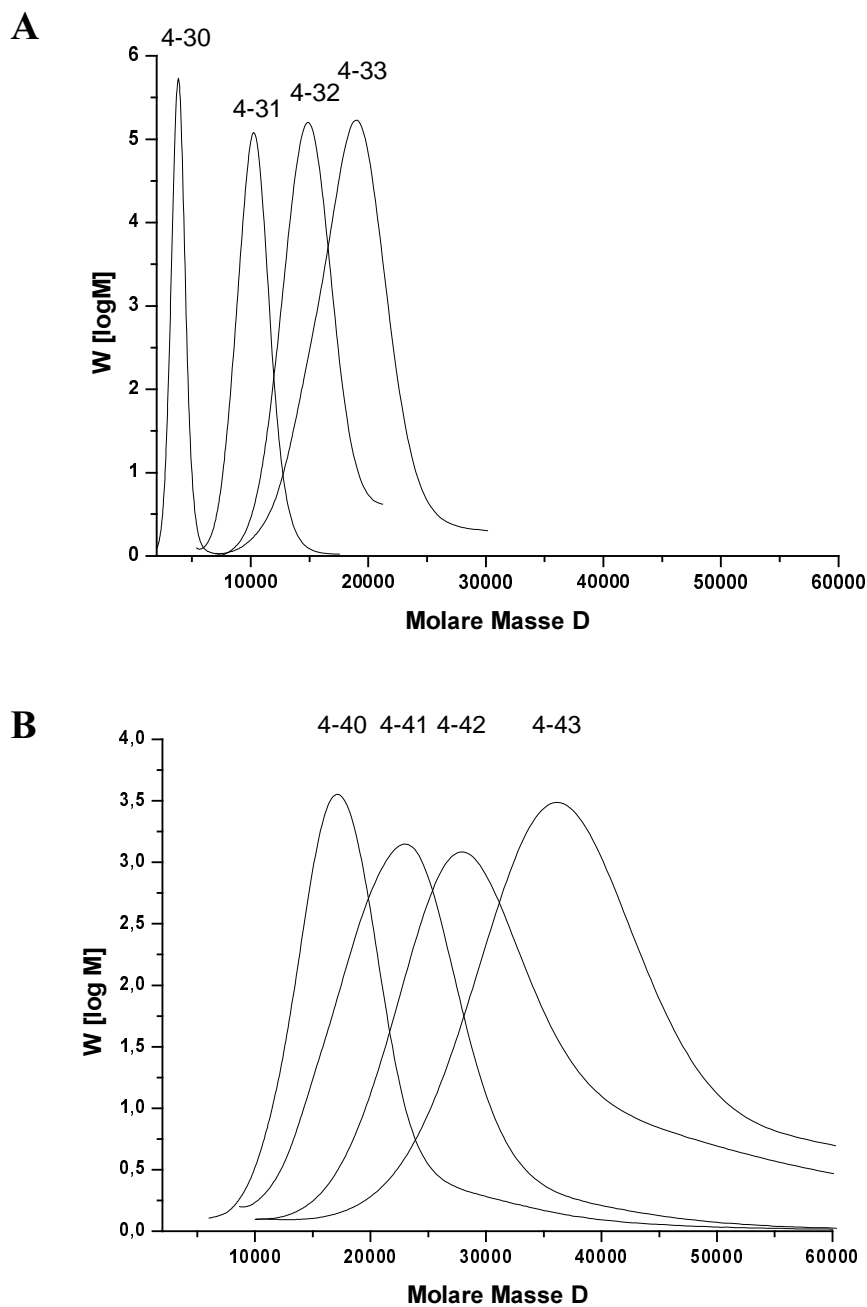


Abbildung 169 GPC von den geschützten Dendrimeren (**A**) **4-30** bis **4-33** und den Z-geschützten Oligolysin-Konjugaten (**B**) **4-40** bis **4-43**

Die Verschiebung des Molekulargewichtes durch die Addition der Pentalysine ist im Vergleich der GPC-Kurven erkennbar. *Tabelle 30* fasst die Parameter der GPC-Analyse zusammen.

Tabelle 30 Daten der GPC-Analysen von **4-30** bis **4-33** und **4-40** bis **4-43** (Detektor: UV, $\lambda = 280$ nm; Standard: Polystyrol (PS) oder Polyethylenoxid (PEO)), alle Massenangaben in g/mol

| Verbindung | M [g/mol] berechnet | M_n | M_w/M_n | M_n | M_w/M_n |
|-------------|------------------------|-------|-----------|-------|-----------|
| | | PS | PS | PEO | PEO |
| 4-30 | 3402 | 3600 | 1.03 | 900 | 1.05 |
| 4-31 | 4203 | 9700 | 1.02 | 3100 | 1.04 |
| 4-32 | 7519 | 15200 | 1.08 | 4900 | 1.05 |
| 4-33 | 9409 | 17600 | 1.06 | 6300 | 1.08 |
| 4-40 | 8785 | 15700 | 1.10 | 5500 | 1.15 |
| 4-41 | 14968 | 20100 | 1.10 | 7400 | 1.14 |
| 4-42 | 18012 | 28600 | 1.16 | 11300 | 1.24 |
| 4-43 | 30378 | 35800 | 1.12 | 14900 | 1.16 |

Aus den GPC-Daten können nur qualitative Aussagen über den Verlauf der Reaktion gewonnen werden. Die Kurvenform und Polydispersität (M_w/M_n) der Lysin-substituierten Dendrimere (**4-40** bis **4-43**) deuten auf eine hohe Homogenität der Proben hin. Bei den zweiten Generationen kommt es zu einem Ausschlieren des Peaks, was aber auch schon bei den Kernen zu beobachten war. Aus den GPC-Kurven kann abgeleitet werden, dass eine Addition der Lysinsequenzen stattgefunden hat, jedoch kann keine Aussage über die Effizienz der Addition getroffen werden. Da es sich bei den Dendrimern um globuläre rigide Makromoleküle handelt, überrascht es nicht, dass die ermittelten Werte für M_n nicht mit den berechneten Molekülmassen übereinstimmen. Am nächsten kommt die Kalibration mit Polystyrol den erwarteten Molmassen. Der höhere Wert der Dendrimere im Vergleich zum linearen Polystyrol ist auf besagte globuläre Form zurückzuführen, die aufgrund ihres größeren hydrodynamischen Volumens die Abweichung im Vergleich zum linearen Polymer

bedingt. Eine massenspektroskopische Analyse, die Aufschluss über das Substitutionsmuster hätte geben können, gelang nicht. Jedoch kann eine Angabe über den Substitutionsgrad von den entschützten Konjugaten (**4-44** bis **4-47**) durch einen Vergleich der relativen Signalintensitäten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemacht werden.

Hierzu geeignet sind die Signale der Isopropylgruppen vom PDI-Kern (H_a) und die des Protons am $\text{C}\alpha$ (H_c) bzw. des $\text{C}\epsilon$ (H_e) der Petalysineinheiten, da diese von keinem anderen Signal überlagert sind. *Abbildung 170* zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4-45**. Aus dem relativen Intensitätsverhältnis der Integrale ist deutlich zu ersehen, dass das Dendrimer mit acht Pentalysineinheiten funktionalisiert ist.

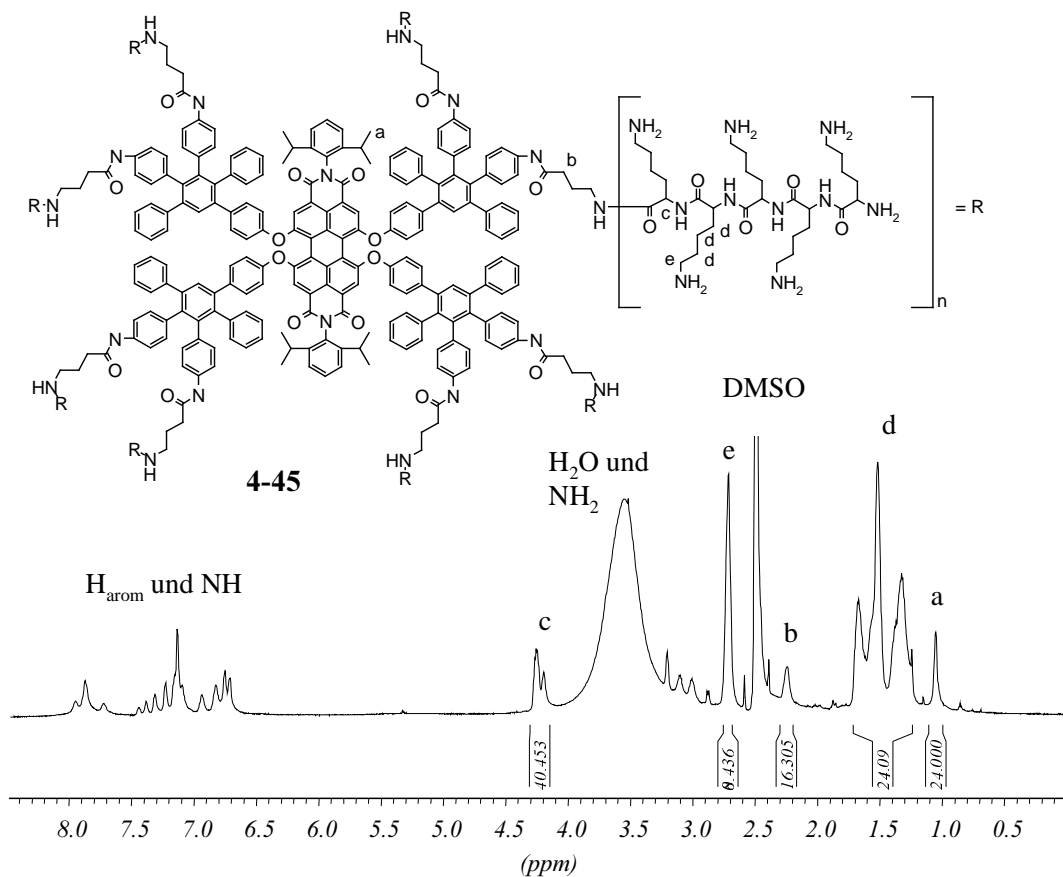


Abbildung 170 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4-45**, d^8 -DMSO, 700 MHz, 333 K

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen aus, dass **4-44** bis **4-46** erschöpfend mit vier bzw. acht Pentalysinsequenzen funktionalisiert werden konnten. Für **4-47** kann eine derartige Aussage nicht getroffen werden, da das Signal der Isopropylgruppen von den Signalen der

Lysinseitenkette (H_d) überlagert ist. Unter Einbeziehung der in der GPC ermittelten geringen Polydispersität von **4-47** und der Tatsache, dass bei **4-45** auch eine vollständige Umsetzung gelang, kann davon ausgegangen werden, dass auch **4-47** vollständig mit Pentalysinseitenketten substituiert ist.

Es ist also möglich, mit klassischer Peptidkupplung nicht nur kleine Moleküle an die Oberfläche zu binden.^[104, 105] Auch die Pentalysineinheiten mit einem Molekulargewicht von fast 1500 Da lassen sich problemlos addieren. Im Vergleich mit der achtfachen Veresterung eines Dendrimers der ersten Generation mit Tri(tetraethylenglycol)-benzoesäure (siehe *Abb. 173*) ist dieser Befund nicht überraschend. MIHOV addierte ebenfalls erschöpfend Cystein-substituierte Pentalysinsequenzen an Malimid-funktionalisierte Dendrimere.^[106] Beide Methoden liefern bezüglich der Effizienz der Kupplung ein gleiches Ergebnis. Jedoch ist die Methode von MIHOV eleganter, da das Produkt direkt nach der Kupplung durch Dialyse oder mittels HPLC isoliert werden kann, während bei der Peptidkupplung die Isolierung des Z-geschützten Zwischenproduktes nicht gelang, sodass das Rohprodukt zur Entschützung eingesetzt werden musste.

Zirkulardichroismus

Von der ersten Generation mit acht (**4-45**) und der zweiten Generation mit sechzehn Pentalysineinheiten (**4-47**) wurden CD-Spektren in wässrigen Lösungen mit 60 % bzw. 90 % TFE-Gehalt aufgenommen (Spektren nicht abgebildet). An dem Kurvenverlauf ist zu erkennen, dass bei beiden TFE-Konzentrationen ein statistisches Knäuel vorliegt. Der Grund dafür liegt in der Kürze der Ketten. Fünf Wiederholungseinheiten sind für die Ausbildung einer helikalen Struktur nicht ausreichend.^[107, 108]

Optische Eigenschaften

Alle Dendrimer-Lysin-Konjugate außer **4-46** sind in Wasser gut bis sehr gut löslich. **4-46** ist nur in geringer Menge in Wasser mit saurem pH-Wert löslich und gar nicht bei basischem pH. Dies ist auf das Verhältnis von Oberflächenfunktionalitäten zu Dendrimergerüst zurückzuführen. Die acht Pentalysinfragmente ermöglichen gerade eben eine Löslichkeit in Wasser. *Abbildung 171* zeigt die normalisierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **4-45** bei pH 5 und pH 11. Es ist zu sehen, dass sich die Lage der Maxima mit dem pH-Wert nicht ändert. Weiterhin ist im Absorptionsspektrum eine PDI-Chromophor-typische

Feinstruktur zu erkennen. Die Dendrone vermögen es, in wässrigem Medium eine Aggregation, die sich durch eine verminderte Feinstruktur ausdrücken würde, zu verhindern.

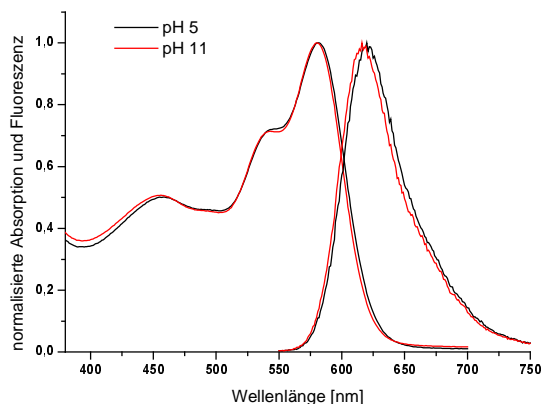


Abbildung 171 Normalisierte UV-Vis und Fluoreszenzspektren von **4-45** in Wasser, pH 5 (schwarz) und pH 11 (rot)

Die Fluoreszenzintensität bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 530$ nm ist in allen Proben sehr gering und das Fluoreszenzspektrum weist keine Feinstruktur mehr auf. Bei Lösungen mit der gleichen optischen Dichte ist die Fluoreszenzintensität der zweiten Generationen höher als die der ersten Generationen. Dies spricht für einen abschirmenden Effekt der Polyphenylen-Dendrone. Fluoreszenzquantenausbeuten wurden mit einer Lösung von Kresylviolett in Methanol als Referenz ermittelt.^[22] Mit Quantenausbeuten unter 1 % für die erste Generation und zwischen 1.2 % und 1.4 % für die zweite Generation sind die PDI-Lysin-Konjugate praktisch nicht fluoreszent. *Tabelle 31* fasst die optischen Eigenschaften der Dendrimer-Lysin-Konjugate in Wasser zusammen. Ein Vergleich mit den GABA-funktionalisierten Dendrimern (**4-30** bis **4-33**) ist nicht möglich, da diese ausnahmslos in Wasser unlöslich waren. Dies entspricht der Feststellung von WEIL, dass eine Belegung mit acht Oberflächenladungen in der ersten Generation nicht ausreicht um Wasserlöslichkeit zu induzieren.^[9] Eine Verdoppelung der Ladung ist aber schon ausreichend um Wasserlöslichkeit zu erreichen.^[106]

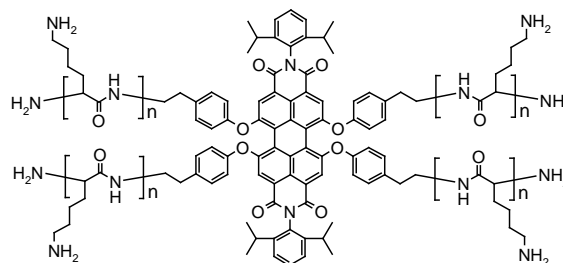
Tabelle 31 Fluoreszenzquantenausbeuten und Absorptions- bzw. Emissionsmaxima der PDI-Lysin-Konjugate (Absorptionsspektren 10^{-5} M, Emissionsspektren 10^{-6} Lösungen) in Wasser; Referenz für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute: Kresylviolett in Methanol^[22], $\lambda_{\text{ex}} = 530$ nm

| Verbindung | H ₂ O, pH 5 [nm] | | H ₂ O, pH 11 [nm] | | ϕ_{F} [%] ^{II} | |
|-------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------|
| | $\lambda_{\text{max, abs.}}$ | $\lambda_{\text{max, EM}}$ | $\lambda_{\text{max, abs.}}$ | $\lambda_{\text{max, EM}}$ | pH 5 | pH 11 |
| 4-44 | 583 (43818) | 624 | 581 (42624) | 621 | 0,5 | 0,6 |
| 4-45 | 583 (43043) | 626 | 581 (42079) | 622 | 0,2 | 0,2 |
| 4-46 | 582 (43478) | 618 | n.b. ^I | n.b. | 1,2 | n.b. |
| 4-47 | 581 (43163) | 620 | 580 (42257) | 616 | 1,3 | 1,4 |

^I nicht bestimmbar

^{II} die Fehlergröße ist größer als die ermittelten Quantenausbeuten, sodass eine korrekte Quantifizierung praktisch nicht möglich ist

Die optischen Eigenschaften der Konjugate müssen vorrangig mit denen der Polylysin-Sternpolymere (**4-48**) von RODRÍGUEZ und BECKER verglichen werden, da die PDI-Lysin-Konjugate eine systematische Weiterentwicklung dieser bezüglich der Anzahl der Substituenten und ihrer Positionierung zum PDI darstellen (*Abbildung 172*).^[15, 109]



4-48

Abbildung 172 Sternpolymer (**4-48**) von RODRÍGUEZ und BECKER^[15, 109]

Die Maximalage von Absorption und Fluoreszenz der PDI-Lysin-Konjugate ist im Vergleich zu **4-48** gleich. Jedoch weist **4-48** eine deutlich reduzierte Feinstruktur in der Absorption auf. Hieran wird deutlich, dass schon Dendrone der ersten Generation die Chromophore separieren. Dennoch ist es nicht möglich, durch die ausgedehnte dendritische Abschirmung des zentralen Rylens, die mittels Cyclovoltammetrie bestätigt wurde (siehe *Kap. 4.1.4.2.*), eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute als bei den Sternpolymeren zu erreichen.

WEIL und QU wählten Ethylenoxid- bzw. Trimethylamin-Substituenten (**4-49**) und konnten damit Wasserlöslichkeit erzeugen, jedoch erzielten diese Dendrimere auch nur geringe Quantenausbeuten von 19 % bzw. 15 % (*Abbildung 173*).^[9, 110] Dagegen zeigen die PDI-Chromophore von QU und KOHL mit zwei positiven Ladungen in der bay-Position (**4-50**) sowohl Wasserlöslichkeit als auch exzellente Quantenausbeuten.^[110, 111]

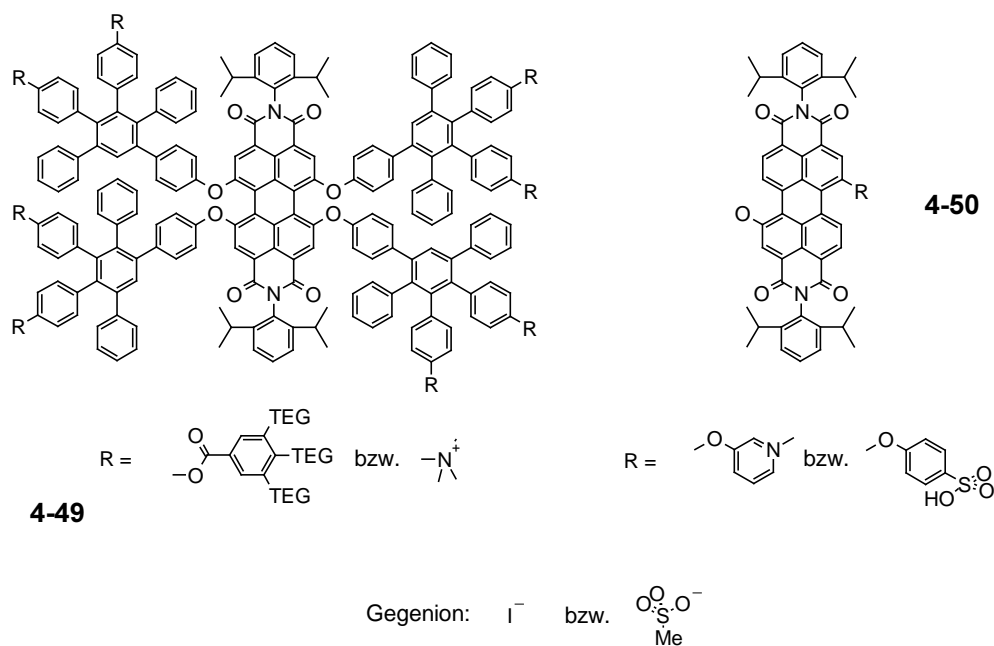


Abbildung 173 Wasserlösliche und fluoreszente PDI-Chromophore von WEIL, QU und KOHL^[9, 110, 111]

Anhand der hier erhaltenen Ergebnisse und der Literatur lässt sich ableiten, dass eine größere Anzahl hydrophiler Substituenten sowohl direkt am Chromophorgrundgerüst als auch auf der Oberfläche eines Dendrimers zu einer deutlichen Verringerung der Fluoreszenz führt. Auch eine größer werdende Distanz zwischen Chromophor und Oberflächenfunktionalität, wie in den PDI-Lysin-Konjugaten **4-44** bis **4-47** gezeigt, führt zu keiner Erhöhung der Fluoreszenzintensität.

Zur Erklärung müssen verschiedene Faktoren in Betracht gezogen werden. Zum einen ist die Fluoreszenzintensität eines PDIs im Kern eines Polyphenylen-Dendrimers aufgrund der Abgabe von Anregungsenergie an die Dendrone auch in organischen Lösungsmitteln schon herabgesetzt. Dieser Vorgang wird durch polare Lösungsmittel wie THF, DMSO oder eben auch Wasser gefördert, wie in *Kapitel 4.1.4.1.* schon diskutiert wurde. Zum anderen muss auch eine ungenügende Wasserlöslichkeit in Betracht gezogen werden, die zur Bildung von Aggregaten führt, in denen die Fluoreszenz aufgrund der räumlichen Nähe herabgesetzt wird. Solche Aggregate wurden von ATANASOV an PEO-funktionalisierten PDI-Dendrimern in der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie beobachtet.^[112] Wegen der Amingruppen, die als Elektronendonore dienen können, kann auch ein Elektronentransfer als Deaktivierungsprozeß des angeregten Zustandes nicht ausgeschlossen werden. Dieses Phänomen wurde in Dendrimern mit Triphenylamin und Perylen bereits beobachtet.^[4, 18] Wahrscheinlich ist, dass eine Kombination der Faktoren vorliegt.

Als Konsequenz folgt, dass Lysin-substituierte Dendrimere nicht als Fluoreszenzsonden in der DNA-Transfektion zur systematischen Untersuchung des Einflusses von Vektorgröße und –ladung verwendet werden können.

4.3. Zusammenfassung

Dieses Kapitel hatte Polyphenylen-Dendrimere mit PDI-Kern zum Thema. Der erste Themenabschnitt stellte dabei die Synthese eines PDIs vor, der Acetylen-funktionalisierte Phenoxy-Gruppen in der *bay*-Region trägt und so zu einer Dendronisierung in unmittelbarer Nähe des Chromophors führt. Ein in der *bay*-Position dendronisierter Chromophor weist im Vergleich zu einer nicht dendronisierten Verbindung eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima auf. Die Fluoreszenzquantenausbeuten sinken mit zunehmender Generation. Das kann mit der örtlichen Nähe von Chromophor und Dendronen und der dadurch begünstigten Übertragung von Anregungsenergie vom Chromophor auf die Dendrone begründet werden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen ergaben, dass Dendrone der dritten Generation zu einer vollständigen Abschirmung des PDI-Kerns vom umgebenden Medium ausreichen und eine hydrophobe Nanoumgebung um den Chromophor aufbauen. Die Dendrone dienen aber nicht ausschließlich der Ortsisolierung des zentralen Chromophors. In Fluoreszenzstudien wurde gezeigt, dass die Polyphenylen-Dendrone im Ultravioletten absorbieren und die absorbierte Energie strahlungslos in einem FRET an das PDI übertragen können. Die Intensität der PDI-Fluoreszenz steigt bei der Anregung des Chromophors über

die Dendrone von der ersten zur dritten Generation deutlich an. Die dritte Generation zeigt eine minimale Restfluoreszenz des Dendrons auf, die auf einen unvollständigen Energietransfer aufgrund der Distanz der Dendrone zum Chromophor zurückzuführen ist. Dennoch ist die Fluoreszenzintensität im Vergleich zur direkten Anregung des Chromophors um den Faktor 10 erhöht, wenn eine Anregung über die Dendrone erfolgt. Der Försterradius R_0 wird für dieses System mit 2.4 ± 0.12 nm berechnet.

Den zweiten Themenschwerpunkt bildet die Oberflächenfunktionalisierung dieser PDI-Dendrimere mit neuen GABA-funktionalisierten Cyclopentadienonen. Die so dargestellten GABA-funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimere wurden mit klassischer Peptidchemie quantitativ mit Pentalysinsequenzen dekoriert. Die resultierenden Dendrimere zeichnen sich durch eine hohe Oberflächenladung und Wasserlöslichkeit aus. Allerdings hat der zentrale Rylenchromophor durch die Art der Oberflächenbelegung seine Fluoreszenz eingebüßt. Das Konzept, einen Rylen-Chromophor als fluoreszenten Marker in einem wasserlöslichen Polyphenylen-Dendrimer mit Oligolysinsubstitution zu inkorporieren, schlug somit wegen des Fluoreszenzverlustes fehl.

4.4. Bibliographie

- [1] D. M. Junge, D. V. McGrath, *Chem. Commun.* **1997**, 857.
- [2] D.-L. Jiang, T. Aida, *Nature* **1997**, 388, 454.
- [3] D. Grebel-Koehler, D. Liu, S. DeFeyter, V. Enkelmann, T. Weil, C. Engels, C. Samyn, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *Macromolecules* **2003**, 36, 578.
- [4] C. Hampel, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.
- [5] D. Grebel-Koehler, T. Weil, C. Hampel, C. Beer, V. Enkelmann, K. Müllen, **2003**, *to be submitted*.
- [6] S. Bernhardt, *persönliche Mitteilung* **2003**.
- [7] A. Herrmann, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [8] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U. M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. DeSchryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4844.
- [9] T. Weil, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [10] T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, 114, 1980.
- [11] Y. Nagao, T. Misono, *Dyes Pigments* **1984**, 5, 171.
- [12] A. Rademacher, S. Merkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927.
- [13] H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft., Weinheim, **1987**.

-
- [14] S. Becker, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.
- [15] H.-A. Klok, J. Rodríguez Hernández, S. Becker, K. Müllen, *J Polym. Sci. A - Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1572.
- [16] H.-A. Klok, S. Becker, F. Schuch, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1106.
- [17] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes Pigm.* **1989**, *11*, 303.
- [18] J. Qu, K. Müllen, *submitted* **2003**.
- [19] F. Würthner, A. Sautter, C. Thalacker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1243.
- [20] F. Würthner, A. Sautter, J. Schilling, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3037.
- [21] H. Quante, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **1994**.
- [22] J. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2581.
- [23] W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1183.
- [24] W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6103.
- [25] D. Liu, S. DeFeyer, M. Cotlet, A. Stefan, U.-M. Wiesler, A. Herrmann, D. Grebel-Koehler, J. Qu, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5918.
- [26] K. S. Lee, Y. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen, A. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513.
- [27] W. Heinz, H. J. Räder, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 159.
- [28] A. Bohnen, W. Heitz, K. Müllen, H. J. Räder, R. Schenk, *Macromol. Chem.-Macro. Chem. Phys.* **1991**, *192*, 1679.
- [29] K. W. Pollak, J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 30.
- [30] A. J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**.
- [31] C. B. Gorman, J. Smith, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 60.
- [32] C. B. Gorman, J. C. Smith, M. W. Hager, B. L. Parkhurst, H. Sierzputowska-Gracz, C. A. Haney, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *1999*, 9958.
- [33] C. M. Cardona, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4023.
- [34] Y. Wang, C. M. Cardona, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9756.
- [35] P. J. Dandliker, F. Diederich, J. P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2906.
- [36] P. J. Dandliker, F. Diederich, J. P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *34*, 1821.
- [37] P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1821.
-

- [38] P. J. Dandliker, F. Diederich, A. Zingg, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Louati, E. Sanford, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1773.
- [39] P. Weyermann, J. P. Gisselbrecht, C. Boudon, F. Diederich, M. Gross, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3400.
- [40] G. R. Newcome, R. Güther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, H. Luftman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *107*, 2159.
- [41] H.-F. Chow, I. Y.-K. Chan, D. T. W. Chan, R. W. M. Kwok, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1085.
- [42] P. J. Dandliker, F. Diederich, J. P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *34*, 2725.
- [43] C. B. Gorman, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1117.
- [44] C. B. Gorman, M. W. Hager, B. L. Parkhurst, J. C. Smith, *Macromolecules* **1998**, *31*, 815.
- [45] A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2000**, 1701.
- [46] A. Adronov, P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, *Chem. mater.* **2000**, *12*, 1463.
- [47] A. Adronov, S. L. Gilat, J. M. J. Fréchet, K. Ohta, F. V. R. Neuwahl, G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1175.
- [48] S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 74.
- [49] S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1422.
- [50] S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7474.
- [51] J. M. Serin, D. W. Brousmiche, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11848.
- [52] J. M. Serin, D. W. Brousmiche, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2002**.
- [53] L. F. Lee, A. Adronov, R. D. Schaller, J. M. J. Fréchet, R. J. Saykally, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 536.
- [54] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26.
- [55] G. M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *116*, 4354.
- [56] U. Hahn, M. Gorka, F. Vögtle, V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 3595.
- [57] X. Zhou, D. S. Tyson, F. N. Castellano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4301.
- [58] M.-S. Choi, T. Aida, T. Yamazaki, I. Yamazaki, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3194.
- [59] M.-S. Choi, T. Aida, T. Yamazaki, I. Yamazaki, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2668.

- [60] R. Gronheid, J. Hofkens, F. Köhn, T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2418.
- [61] P. H. J. Schenning, E. Peeters, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4489.
- [62] Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1354.
- [63] Z. Xu, J. S. Moore, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 83.
- [64] C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9635.
- [65] V. J. Pugh, Q.-S. Hu, X. Zuo, F. D. Lewis, L. Pu, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6136.
- [66] Z. Peng, Y. Pan, B. Xu, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6619.
- [67] J. S. Melinger, Y. Pan, V. D. Kleiman, Z. Peng, B. Davis, D. McMorro, M. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12002.
- [68] L.-Z. Gong, Q.-S. Hu, L. Pu, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2358.
- [69] M.-H. Xu, J. Lin, Q.-S. Hu, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14239.
- [70] M. Kimura, T. Shiba, M. Yamazaki, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5636.
- [71] M. Kawa, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 286.
- [72] D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10895.
- [73] T. Aida, D.-L. Jiang, E. Yahima, Y. Okamoto, *Thin solid films* **1998**, *331*, 254.
- [74] T. Sato, D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10658.
- [75] U.-M. Wiesler, K. Müllen, *Chem. Comm.* **1999**, *22*, 2293.
- [76] U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 187.
- [77] M. Wind, U.-M. Wiesler, K. Saalwächter, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 752.
- [78] A. J. Berresheim, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [79] A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747.
- [80] U.-M. Wiesler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [81] R. Gvishi, R. Reisfeld, Z. Burshtein, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 338.
- [82] M. R. Shortreed, S. F. Swallen, Z.-Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, C. Devadoss, J. S. Moore, R. Kopelman, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6318.
- [83] S. F. Swallen, R. Kopelman, J. S. Moore, C. Devadoss, *J. Mol. Structure* **1999**, *485 - 486*, 585.
- [84] Y. Wakabayashi, M. Tokeshi, A. Hibara, D.-L. Jiang, T. Aida, T. Kitamori, *Analytical Sciences* **2000**, *16*, 1323.

- [85] Y. Wakabayashi, M. Tokeshi, D.-L. Jiang, T. Aida, T. Kitamori, *J. Luminesc.* **1999**, 83-84, 313.
- [86] R. Sadamoto, N. Tomioka, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3978.
- [87] D.-L. Jiang, R. Sadamoto, N. Tomioka, T. Aida, *Kobunshi Ronbunshu* **1997**, 54, 674
- [88] J. F. Kukowska-Latallo, A. Bielinska, J. Johnson, R. Spindler, D. A. Tomalia, G. R. Baker, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1996**, 93, 4879.
- [89] S. C. De Smet, J. Demeester, W. E. Hennink, *Pharmaceut. Res.* **2000**, 17, 113.
- [90] <http://www.molecularprobes.com>, **2003**.
- [91] H. Langhals, *Chem. Ind.* **1985**, 470.
- [92] H. Langhals, *Z. Anal. Chem.* **1985**, 320, 361.
- [93] C. Minard-Basquin, T. Weil, A. Hohner, J. O. Rädler, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5832.
- [94] H. Langhals, *DE 3703513* **1987**.
- [95] G. Schnurpfeil, J. Stark, D. Wöhrle, *Dyes Pigm.* **1995**, 27, 339.
- [96] H. Langhals, W. Jona, F. Einsiedl, S. Wohnlich, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1022.
- [97] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 805.
- [98] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2413.
- [99] B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 125.
- [100] B. Spengler, D. Kirsch, R. Kaufmann, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1992**, 5, 198.
- [101] S. Trimpin, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [102] L. M. Przybilla, J. D. Brand, K. Yoshimura, H. J. Räder, K. Müllen, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4591.
- [103] R. Skelton, F. Dubois, R. Zenobi, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1707.
- [104] T. Vossmeier, B. Guse, I. Besnard, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 238.
- [105] N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, T. Vossmeier, *Nano Lett.* **2002**, 2, 551.
- [106] A. Herrmann, G. Mihov, G. W. M. Vandermeulen, H.-A. Klok, K. Müllen, *Tetrahedron* **2003**, 59, 3925.
- [107] N. Greenfield, G. D. Fasman, *Biochemistry* **1969**, 8, 4108.
- [108] J. Y. Su, R. S. Hodges, C. M. Kay, *Biochemistry* **1994**, 33, 15501.
- [109] J. Rodríguez Hernández, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2003**.
- [110] J. Qu, C. Kohl, T. Weil, K. Müllen, *submitted* **2003**.

[111] C. Kohl, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2003**.

[112] V. Atanasov, *persönliche Mitteilung* **2003**.

5. ORGANISATION VON POLYPHENYLEN-DENDRIMERN

Die Selbstorganisation von Molekülen zu höheren Strukturen ist ein Phänomen, das in der Natur oft beobachtet werden kann. So falten sich Proteine zu Sekundär- und Tertiärstrukturen oder ordnen sich zu Quartärstrukturen an. DNA wickelt sich um Histone, und Lipide assemblieren aufgrund ihrer Amphiphilität zu Mizellen und Membranen.

Die Imitation einer derart geregelten Selbstzusammensetzung von Bausteinen ist heute das Ziel vieler Synthetiker. Dendrimere bieten aufgrund ihrer differenzierten Struktur mit Kern-, Verzweigungs- und Endgruppen verschiedene Möglichkeiten, sowohl die Selbstorganisation von Dendronen zu Dendrimern als auch die Selbstorganisation von Dendrimern zu supramolekularen Strukturen zu induzieren.^[1-5]

5.1. Selbstorganisation zu Dendrimern

Bei der Selbstorganisation von Dendrimern sind es Dendrone mit bi- oder multifunktionellen fokalen Funktionen, die in der Lage sind, sich templiert oder über Wasserstoffbrückenbindungen zu Dendrimern anzuordnen.^[6-11] Als Template dienen neben Ruthenium-(II)-Terpyridyl-Einheiten,^[12, 13] Schwefel-Cluster,^[14] sowie Palladium (II)-^[15] als auch Lanthanidionen.^[16] Eine Templatinduktion muss aber nicht zwingend durch Metalle erfolgen, auch Pseudorotaxane können als Organisationselement dienen.^[10] Bisweilen ist in den fokalen Gruppen der Dendrone selbst genügend Potential für eine Assemblierung vorhanden, sodass es keines Templats bedarf. ZIMMERMAN et al. stellten rosettenförmige, hexamere Aggregate aus Bis(isophthalsäure)-funktionalisierten Fréchet-Dendronen vor^[6] und FRÉCHET kombinierte Melamin (2,4,6-Triamino-s-triazin) und Cyanursäure (2,4,6-Trihydroxy-s-triazin). Diese Verbindungen sind bekannt dafür, dass sie sich durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu cyclischen, hexameren Rosettenstrukturen zusammenlagern.^[17] Analoge dreidimensionale Anordnungen wurden weiterhin für die mit Fréchet-Dendronen der zweiten Generation substituierten Derivate des Melamins und der Cyanursäure erhalten. *Abbildung 174* veranschaulicht die Anordnung des Aggregats im

Zweidimensionalen.^[3] Für größere Dendrone wurden aufgrund ihres hohen räumlichen Anspruchs nur niedere oligomere Aggregate detektiert.

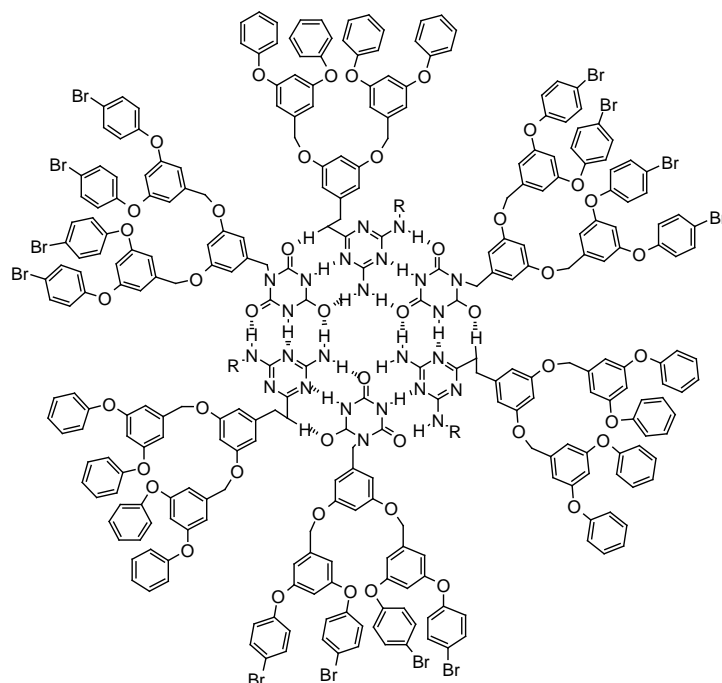


Abbildung 174 2D-Darstellung eines hexameren, rosettenförmigen Dendrimers

5.2. Selbstorganisation von Dendronen und Dendrimern

Die supramolekulare Organisation von Dendrimern ist sehr vielseitig. Sie kann über elektrostatische Wechselwirkungen,^[18-21] Polydendate^[22-27] oder kovalente Bindungen^[28, 29] erreicht werden. PERCEC et al. stellten unterschiedliche Fréchet-Dendrone mit einer substituierten Gallussäure im Fokus dar, die sich nicht nur zusammenfinden, sondern zusätzlich flüssigkristalline Überstrukturen bilden.^[30-32] Kleinere Dendrone ordnen sich zu zylindrischen Kolumnen, die sich hexagonal packen. Größere, sterisch gehinderte Dendrone sind konisch und bilden sphärische Strukturen aus, die sich in kubischen Phasen anordnen. Weitere Mesogene stellten die Gruppen um SHIBAEV^[33] und FREY^[34] vor. Aus positiv und negativ geladenen PAMAM-Dendrimern aufgebaute Kern-Schale-Systeme wurden von TOMALIA et al. präsentiert und als Tektodendrimere betitelt.^[35, 36]

Neben der dreidimensionalen Organisation von Dendrimern oder Dendronen wurde auch die "zweidimensionale" Anordnung von Dendrimern auf Oberflächen studiert. Die azobenzol- und palmitoylfunktionalisierten Dendrimere von WEENER und MEIJER bilden

stabile Monolagen an der Wasser-Luft-Grenzfläche aus, die noch dazu photoresponsive Eigenschaften aufweisen.^[37] CROOKS et al. untersuchten Monolagen, bestehend aus aminoterminalen PAMAM-Dendrimern auf einer Goldoberfläche. Die Dendrimere verloren hierbei ihre globuläre Erscheinungsbild und flachten auf der Oberfläche ab.^[22] Dendritische Monolagen mit dem Ziel, Photoresists für die hochauflösende Lithographie mittels SPM herzustellen, wurden von FRÉCHET et al. formiert.^[28, 29, 38]

Die Organisation von Polyphenylen-Dendrimern soll im nächsten Kapitel ausführlicher vorgestellt werden. Da es sich bei Polyphenylen-Dendrimern um formstabile Strukturen handelt, ist es möglich eine geordnete dreidimensionale Organisation zu erzielen. Die dabei gebildeten Strukturen sind durch die Form des Dendrimers induziert. Gleiches gilt für die Ausbildung von Strukturen auf der Oberfläche. Aufgrund der Rigidität der Dendrimere kann eine Nanostrukturierung erzielt werden.

5.3. Organisation von Polyphenylen-Dendrimern

5.3.1. Deposition und Selbstorganisation von Polyphenylen-Dendrimern in der Literatur

Die oben vorgestellten Mesogene und Dendrimere haben eine flexible Struktur. Polyphenylen-Dendrimere dagegen, wie in den vorangegangenen Kapiteln schon diskutiert, besitzen eine globuläre und rigide Struktur. Diese bewirkt, dass ein im Kern vorgegebenes Strukturelement im Dendrimer weitergeführt wird und auch bei höheren Generationen noch erkennbar ist, so wie beispielsweise die Dendrimere mit Biphenyl-Kern (**1-22**) alle hantelförmig aussehen und somit die Kernform fortführen. Diese Einzigartigkeit ist nur bei den Polyphenylen-Dendrimern des MÜLLEN-Typa gegeben. Nachfolgend soll beschrieben werden, wie eine gezielte Oberflächenmodifizierung es ermöglicht, bei diesen Dendrimern eine Selbstorganisation zu erzielen.

Deposition von amin-, carboxy- und dithiolsubstituierten Polyphenylen-Dendrimern

Ungeordnete Deposition

Ein 16-fach mit 5-[1,2]-Dithiolan-3-yl-pentansäure substituiertes Dendrimer der zweiten Generation mit tetraedrischem Kern wurde alternierend mit Goldnanopartikeln zu einem porösen Kompositfilm auf eine Elektrode deponiert und daran die hohe Sensitivität dieses Verbundmaterials gegenüber unpolaren Lösungsmitteln gezeigt.^[27, 39] Die Abscheidung von

Polyphenylen-Dendrimern auf einer Quarzmikrowaage, die eine Nachweisempfindlichkeit im ppm-Bereich besitzt, ermöglichte es, die selektive Einlagerung von Lösungsmitteln in die Hohlräume dieser starren Dendrimere zu verfolgen. Werden carboxyfunctionalisierte Polyphenylen-Dendrimere mit Tetraederkern (**1-12**) alternierend mit Kupfer-(II)-Ionen deponiert, resultiert eine Schichtstruktur, jedoch ohne Ausbildung einer homogenen Oberflächenstruktur.^[26]

Geordnete Deposition

Die alternierende Beschichtung eines Trägers mit amin- und carboxyfunctionalisierten Dendrimern der zweiten Generation mit Tetraederkern aus der Lösung, bzw. eines carboxy-substituierten Dendrimers mit Poly(allylamin)gerüst führt zu einer sehr regelmäßigen Schichtstruktur. Der Wachstumsverlauf kann mittels Plasmonenspektroskopie verfolgt werden.^[40, 41]

Organisation von alkylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimern

Die Einführung von Alkylsubstituenten in die Peripherie von Polyphenylen-Dendrimern führt zur Selbstorganisation im Volumen und auf Oberflächen.^[42] Im Volumen ist die Ordnung sowohl von dem verwendeten Kernbaustein als auch von der Generation und damit der Größe des Dendrimers und der Anzahl der Alkylketten abhängig. Erste Generationen weisen nur eine lokale Ordnung auf, während die Ordnung bei zweiten und dritten Generationen weitreichender ist. Der Einfluss des Kernbausteins äußert sich insofern, dass die trigonalen, eher scheibenförmigen Dendrimere mit dem Kern **1-23** eine hexagonal kolumnare Packung aufweisen, während der tetraedrische Kern **1-12** die Ausbildung einer lamellaren Ordnung zur Folge hat (*Abbildung 175*). Der Grund für die Ausbildung der Ordnung ist die Segregation von Dendrimergesamtgerüst und Alkylketten. Bei den trigonalen Dendrimern können sich die Polyphenylengerüste übereinander stapeln und werden von den Alkylketten umgeben, sodass eine Kolumne mit Polyphenylenkern und Alkylhülle entsteht. Diese Packung ist bei den Dendrimern mit Tetraederkern wegen ihrer globularen Form nicht möglich. Es erfolgt eine Spreizung der Alkylketten in die Bereiche oberhalb und unterhalb des Dendrimers, während in der Mitte die Polyphenylengerüste benachbarter Dendrimere in Kontakt miteinander stehen.^[42]

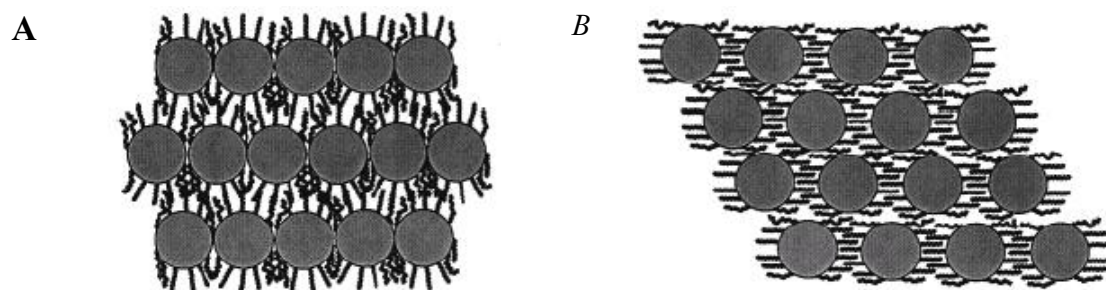


Abbildung 175 Schematische Darstellung der Segregation von Dendrimergestütz und Alkylketten; **A:** Dendrimern mit tetraedrischem Kern (**1-12**); **B:** Dendrimern mit trigonalem Kern (**1-23**)^[42]

WIESLER und LOI gelang es, alkylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere durch Schleuderbeschichtung von Dendrimernlösungen auf HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) - Oberflächen zu organisieren.^[42-45] Aber nicht jedes Polyphenylen-Dendrimern zeigt hier eine Tendenz, sich auf der Oberfläche anzuordnen. Vielmehr scheint es, dass ein bestimmtes Verhältnis von aromatischem Dendrimernkern zu aliphatischen Oberflächengruppen hergestellt sein muss. Ist dies nicht der Fall, werden bei zu großem aliphatischen Anteil ölige Texturen und bei zu geringem aliphatischen Anteil ungeordnete Strukturen beobachtet. Die nachfolgend geschilderten Resultate der Organisation von Dendrimern auf Oberflächen beziehen sich auf Polyphenylen-Dendrimere der zweiten Generation von WIESLER.[Loi, 2000 #12;Loi, 2001 #10;Loi, 2002 #11]

Die globularen Dendrimere, basierend auf dem Tetraederkern **1-12**, zeigen neben ungeordneten Bereichen auch solche mit zickzackförmiger Anordnung der Dendrimere, in der auch einzelne Moleküle identifiziert werden können. Als weiteres Strukturelement konnten Bereiche paralleler Ausrichtung, die den Eindruck von Stäbchen erwecken, detektiert werden. Die Organisation innerhalb dieser Bereiche lässt sich analog zu der im Volumen gefundenen Organisation erklären. Die ausgebildete Textur ist dabei konzentrationsabhängig. Stäbchen wurden hauptsächlich bei sehr verdünnten Lösungen (10^{-7} M) gefunden, während die Zickzack-Kette und die ungeordneten Bereiche bei höheren Konzentrationen auftraten (10^{-5} M). Auffallend ist bei den geordneten Strukturen die Ausrichtung entlang der hexagonalen Struktur des Graphits. So liegen die trigonalen Dendrimere auf den Ecken eines Sechsecks, und Stäbchenstrukturen sind um 60° bzw. 120° gegeneinander verdreht.^[43, 44]

Dendrimere mit dem trigonalen Kern **1-23** und Dendrimere mit einem Triphenylamin-Kern^[46] bilden zweidimensionale Kristalle mit hexagonalem Gitter. Dendrimere mit **1-23** als Kern

enthalten jeweils zwei, Dendrimere mit Triphenylamin-Kern jeweils ein Molekül pro Einheitszelle.^[43, 45]

5.3.2. Nanofasern aus Polyphenylen-Dendrimern

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde die Selbstorganisation substituierter Polyphenylen-Dendrimere beschrieben. Der nun folgende Abschnitt soll die Organisation unsubstituierter Polyphenylen-Dendrimere mit Azobenzol-Kern und Perylendiimid-Kern behandeln, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden. Die Untersuchungen erfolgten in Kooperation mit Dr. D. Liu und Dr. S. De Feyter aus der Arbeitsgruppe von Prof. F.C. De Schryver in Leuven, Belgien.

5.3.2.1. Azobenzoldendrimere

Wird eine Dendrimperlösung mit einer Konzentration zwischen 10^{-8} und 10^{-5} Mol L⁻¹ hergestellt und von dieser 5 Tropfen auf ein Stück frisch gespaltene HOPG in einer leicht geöffneten Kammer mit gesättigter Dichlormethan-Atmosphäre gegeben, verdunstet das Lösungsmittel im Zeitraum einiger Stunden und auf der HOPG-Oberfläche bilden sich neben Aggregaten auch faserartige Strukturen, die als Dendrimer-Nanofasern bezeichnet werden, aus. Alle folgenden Aufnahmen wurden mittels NCAFM gewonnen, sofern nicht ausdrücklich anders erwähnt.

Abbildung 176 zeigt die AFM-Aufnahmen von Nanofasern der Dendrimere Azo(p)-G1 (**2-8**), Azo(p)-G2 (**2-11**), Azo(p)-G3 (**2-14**) und Azo(p)-G4 (**2-17**) (für die Strukturen der Verbindungen siehe *Kap. 2, Abb. 28, 29 und 30*). Die Dimensionen dieser Fasern sind nicht einheitlich, ihre Länge liegt zwischen einigen 10 Mikrometern bis zu mehreren 100 Mikrometern. Ihre Höhe beträgt bis zu 100 Nanometern und die Breite liegt bei mehreren 100 Nanometern. Die Nanofasern nehmen in Höhe und Breite von der Mitte zu den Enden hin ab. Ihre Lage auf dem HOPG entspricht einer willkürlichen Verteilung, einige Bereiche sind regelrecht bedeckt mit Nanofasern, während andere komplett unbedeckt bleiben.

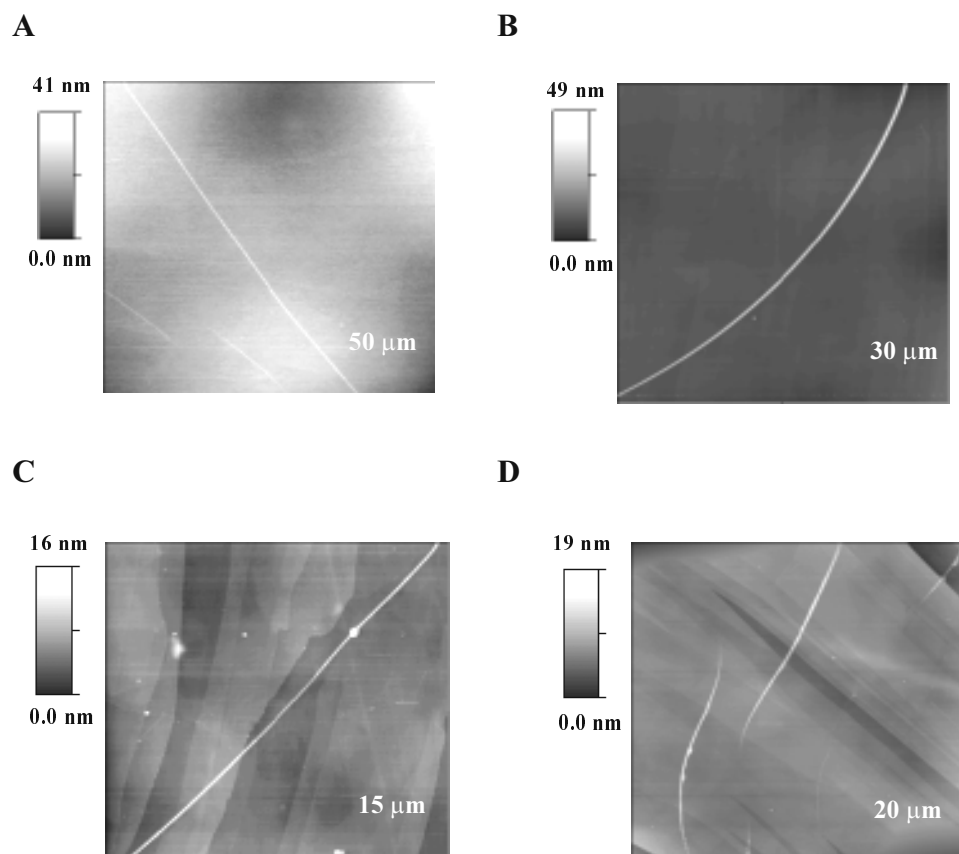


Abbildung 176 AFM-Aufnahmen der Nanofasern von Polyphenylen-Dendrimern mit Azobenzol-Kern. **A:** Azo(p)-G1 (**2-8**), **B:** Azo(p)-G2 (**2-11**), **C:** Azo(p)-G3 (**2-14**), **D:** Azo(p)-G4 (**2-17**)

Die Bildung von Nanofasern wird über einen breiten Konzentrationsrahmen (10^{-8} und 10^{-5} Mol L $^{-1}$) und aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform und Toluol beobachtet. Einen Einfluss auf die Ausformung von Nanofasern übt die Verdampfungsrate des Lösungsmittels aus. Je langsamer das Lösungsmittel verdunstet, desto größer ist die Anzahl der Fasern. Neben den Nanofasern sind noch einige globulare Aggregate sichtbar, auf deren Bedeutung später noch eingegangen wird (*Kap. 5.3.2.3., Mechanismus der Nanofaser-Formation*).

Beleuchtungsexperiment mit einer Nanofaser des Dendrimers Azo(p)-G2 (2-11)

Polyphenylen-Dendrimere mit Azobenzol-Kern zeigen, wie in *Kapitel 2.2.5.* ausführlich diskutiert, eine reversible *trans-cis*- und *cis-trans*-Isomerisation. Hier stellt sich nun die

Frage, ob eine Nanofaser, die aus Dendrimern mit Azobenzol-Kernen besteht, ebenfalls auf eine Photomanipulation anspricht. *Abbildung 177* zeigt eine Abfolge von AFM-Aufnahmen einer Faser von Azo(p)-G2 (**2-11**), die vor der Beleuchtung der Faser sowie nach 5, 10, 20 und 30 Minuten Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 364$ nm aufgenommen wurden.

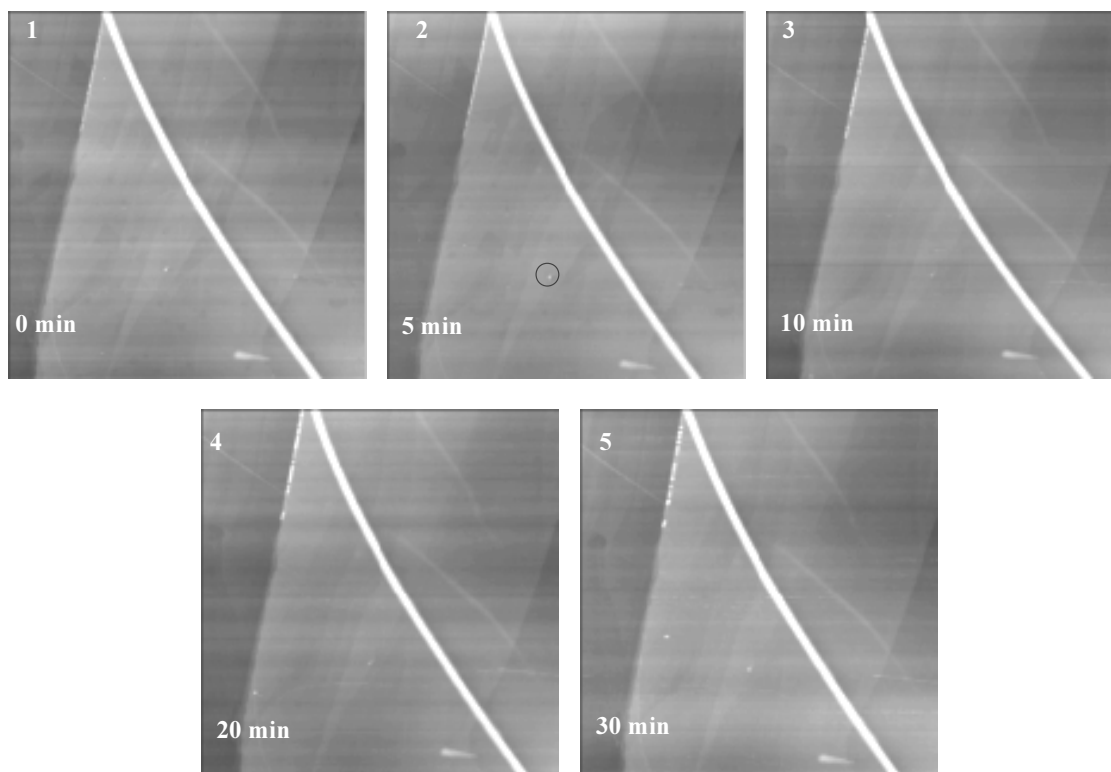


Abbildung 177 Bestrahlungsexperiment einer Faser von Azo(p)-G2 (**2-11**). Dargestellt sind AFM-Aufnahmen vor der Bestrahlung mit $\lambda = 364$ nm. Die Dimension des Ausschnittes beträgt $20 \times 20 \mu\text{m}$. Bestrahlungsdauer: **1**: 0 min, **2**: 5 min, **3**: 10 min, **4**: 20 min, **5**: 30 min

Die Aufnahmen erscheinen alle identisch und eine Zerstörung der Faser aufgrund der Bestrahlung ist nicht erkennbar. Ändert sich die Dimension einer Faser, so kann das einem Topographieprofil entnommen werden. Im linken Teil von *Abbildung 178* ist die Faser von **2-11** nochmals vor der Bestrahlung (**A**) und in der Mitte nach 30 Minuten Bestrahlung (**B**) abgebildet. Die gepunktete Linie zeigt den Höhenverlauf der Oberfläche an. Das Höhenprofil (**C**) ist im rechten Teil der Abbildung zu sehen.

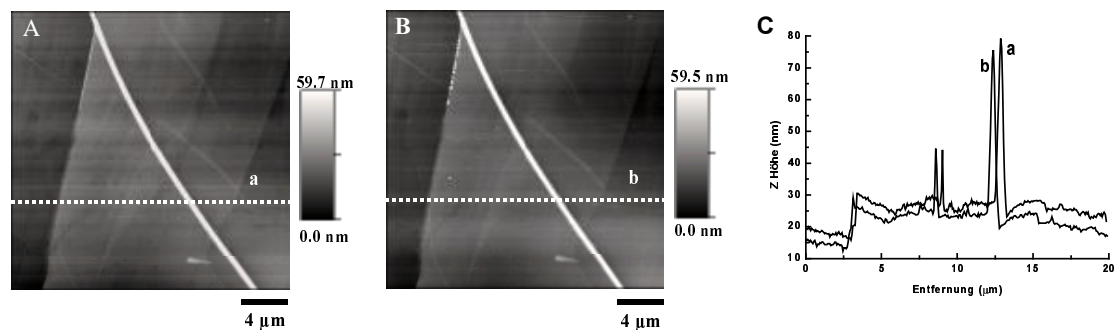


Abbildung 178 Topographieprofil der Faser von Azo(p)-G2 (**2-11**). (**A**) vor der Bestrahlung und (**B**) nach 30 Minuten Bestrahlung mit $\lambda = 364$ nm. Die gepunktete Linie zeigt den Verlauf des Höhenscans über die Oberfläche an. (**C**) Höhenprofil entlang der gepunkteten Linien. Zur besseren Ansicht sind die Profile leicht höhenversetzt.

Das Topographieprofil ergibt, dass die Faser sich durch die Bestrahlung mit der *trans-cis*-Isomerisation induzierenden Wellenlänge nicht verändert hat. Bei ungefähr 3 μm ist ein Höhenunterschied in der HOPG-Oberfläche detektiert worden. Der ungefähr 20 nm hohe Peak bei 8 μm ist durch ein Dendrimeraggregat verursacht, das aufgrund der Darstellung der Lage des Topographieprofils in den Bildern **A** und **B** nicht erkennbar ist. Das Aggregat ist in Aufnahme 2 der *Abbildung 177* erkennbar, wo es durch einen Kreis gekennzeichnet wurde. Die Nanofaser bei 12 μm ist vor und nach der Beleuchtung mit einer Höhe von ungefähr 55-60 nm in beiden Fällen identisch.

Alkylsubstituierte Azobenzoldendrimere

Polyphenylen-Dendrimere, die Alkylketten auf der Oberfläche tragen, haben, wie oben angeführt, das Potential zur Selbstorganisation im Volumen und im Zweidimensionalen auf der Oberfläche. Die alkylsubstituierten Azobenzol-Dendrimere **2-35** und **2-36** (siehe *Abb. 34*) sind auch in der Lage, Nanofasern zu bilden (*Abbildung 179*). Die Fasern wurden durch Verdampfung einer 10^{-5} molaren Dendrimerlösung in Toluol auf HOPG gewonnen.

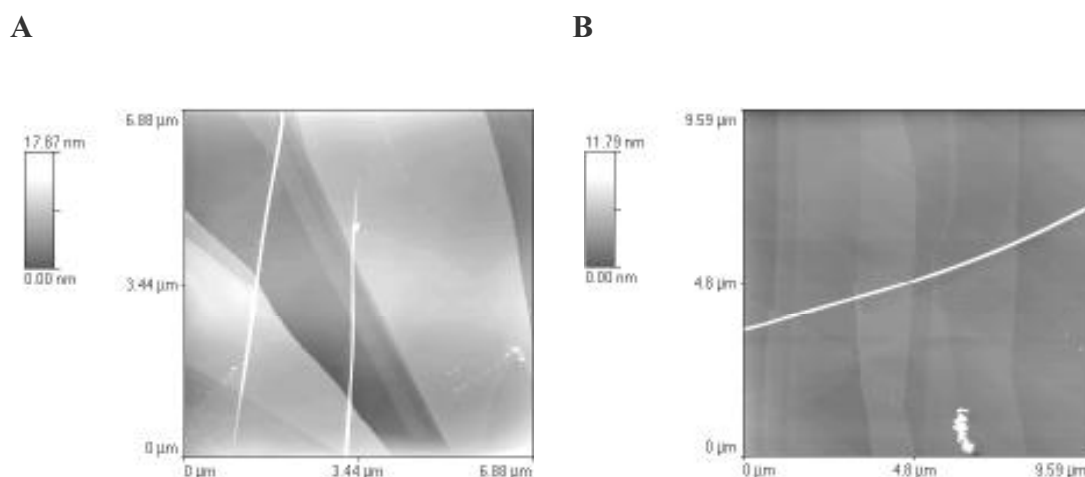


Abbildung 179 Nanofasern der alkylsubstituierten Dendrimere mit Azobenzol-Kern. **A:** Azo(p)-G1-C12₄ (**2-35**); **B:** Azo(p)-G2-C12₈ (**2-36**)

Die Nanofasern der alkylsubstituierten Dendrimere liegen im Gegensatz zu den vorher diskutierten, unsubstituierten Dendrimeren nicht direkt auf dem Substrat. Während des Verdampfungsprozesses hat sich zuerst ein Dendrimerfilm auf der HOPG-Oberfläche gebildet. Auf diesem befinden sich die Nanofasern. *Abbildung 180* zeigt einen solchen Dendrimerfilm.

Bei diesem Film handelt es sich um eine Multischicht, die auf die relativ hohe Konzentration der Dendrimerlösung zurückzuführen ist. Die Oberfläche des Films ist sehr gleichmäßig und mehrere Nanometer hoch. Die Existenz der Multischicht ist bei der Ansicht der Abbildungen nicht offenbar und wird durch ein Beleuchtungsexperiment bewiesen.

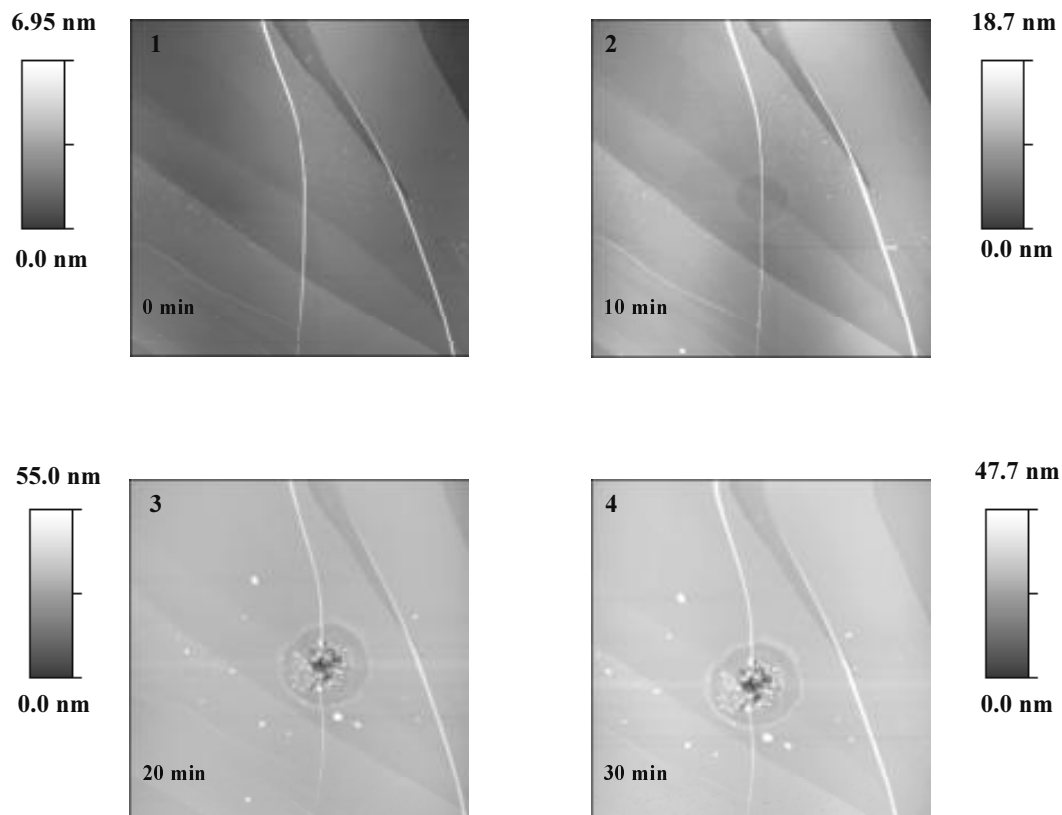


Abbildung 180 Beleuchtungsexperiment einer Probe von Azo(p)-G2-C12₈ (2-36) zum Beweis der Existenz eines Dendrimerfilms unter den Nanofasern alkylsubstituierter Azobenzol-Dendrimere. Die Dimension des Ausschnittes beträgt 7 x 7 μm . Dargestellt sind AFM-Aufnahmen vor der Bestrahlung mit $\lambda = 364 \text{ nm}$ (1) sowie nach 10 min (2), 20 min (3), 30 min (4) Bestrahlungsdauer

Vor der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 364 \text{ nm}$ sind nur zwei Nanofasern in dem Ausschnitt zu erkennen (Bild 1). Nach 10 Minuten Belichtung tritt in der Mitte des Ausschnittes ein dunkler konzentrischer Kreis mit hellem Rand und einem Durchmesser von 1 μm auf, während die darüberliegende Nanofaser noch intakt ist (Bild 2). Mit zunehmender Beleuchtungsdauer sind eine Vergrößerung des Kreises auf 1.8 μm sowie das Auftreten einer irregulären, kraterähnlichen Struktur in dessen Inneren festzustellen. Im Bereich der beleuchteten Stelle ist nun auch keine Nanofaser mehr zu erkennen. Der maximale Effekt scheint schon nach einer Bestrahlungsdauer von 20 Minuten erreicht zu sein, da in Dimension und Erscheinungsbild des Kraters keine tiefgreifende Veränderung mehr auftritt. Die Form

des Kraters spiegelt dabei die Form des eingestrahnten Lichtbündels wider. Ein solches Phänomen ist im Bestrahlungsexperiment von Azo(p)-G2 (vergl. *Abbildung 177*) nicht festgestellt worden und somit eindeutig ein Effekt, der durch die Alkylketten auf der Dendrimeroberfläche hervorgerufen wird. Die Ausformung eines Kraters, wie er oben beschrieben ist, ist ein bekannter Effekt und spricht für die Existenz des postulierten Films unter den Nanofasern bei alkylsubstituierten Dendrimern.^[47, 48] Die Zuführung von Energie in Form von Lichtquanten in das System hat eine lokale Erwärmung im Bereich der bestrahlten Stelle zur Folge. Hierdurch kommt es zu einem örtlich begrenzten Schmelzen des Films mit der Ausformung eines Schmelztiegels. Die tiefsten Stellen im Inneren des Kraters können als HOPG-Oberfläche angesehen werden. Somit beträgt die Höhendifferenz von HOPG bis zur ursprünglichen Oberfläche ungefähr 25 nm. Diese Höhendifferenz ist gleichbedeutend mit der Höhe des Dendrimerfilms auf dem HOPG. Die Zerstörung der Nanofaser im bestrahlten Bereich kann eher als eine mechanische Zerstörung durch das Wegschmelzen der darunterliegenden Multischicht angesehen werden, als dass von einer Zerstörung durch *trans-cis*-Isomerisation ausgegangen werden kann. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass in den geschmolzenen Bereichen teilweise eine Isomerisation in die *cis*-Konformation stattfindet, da dem System während des Schmelzvorgangs Energie zugeführt wird. Einen direkten Beweis gibt es hierfür allerdings nicht.

5.3.2.2. Perylendiimidendrimere

Die Organisation von Polyphenylen-Dendrimern in Nanofasern ist nicht auf einen Kernbaustein bestimmter Symmetrie beschränkt. In *Abbildung 181* sind die AFM-Aufnahmen von Nanofasern der PDI-gekernten Polyphenylen-Dendrimere (**4-8**, **4-9** und **4-12**, *Abb. 141*) abgebildet.

Die Nanofasern dieser Dendrimere weisen ebenfalls Dimensionen von mehreren Mikrometern Länge und bis zu 60 nm Höhe auf. Im Gegensatz zu den eben beschriebenen Nanofasern der Dendrimere mit Azobenzol-Kern scheint hier eine Abhängigkeit der Höhe der Nanofaser von der Dendrimergeneration zu bestehen. Die Höhen der Nanofasern steigen von 6 nm für **4-8** über 34 nm (**4-9**) bis zu 60 nm bei **4-12** an.

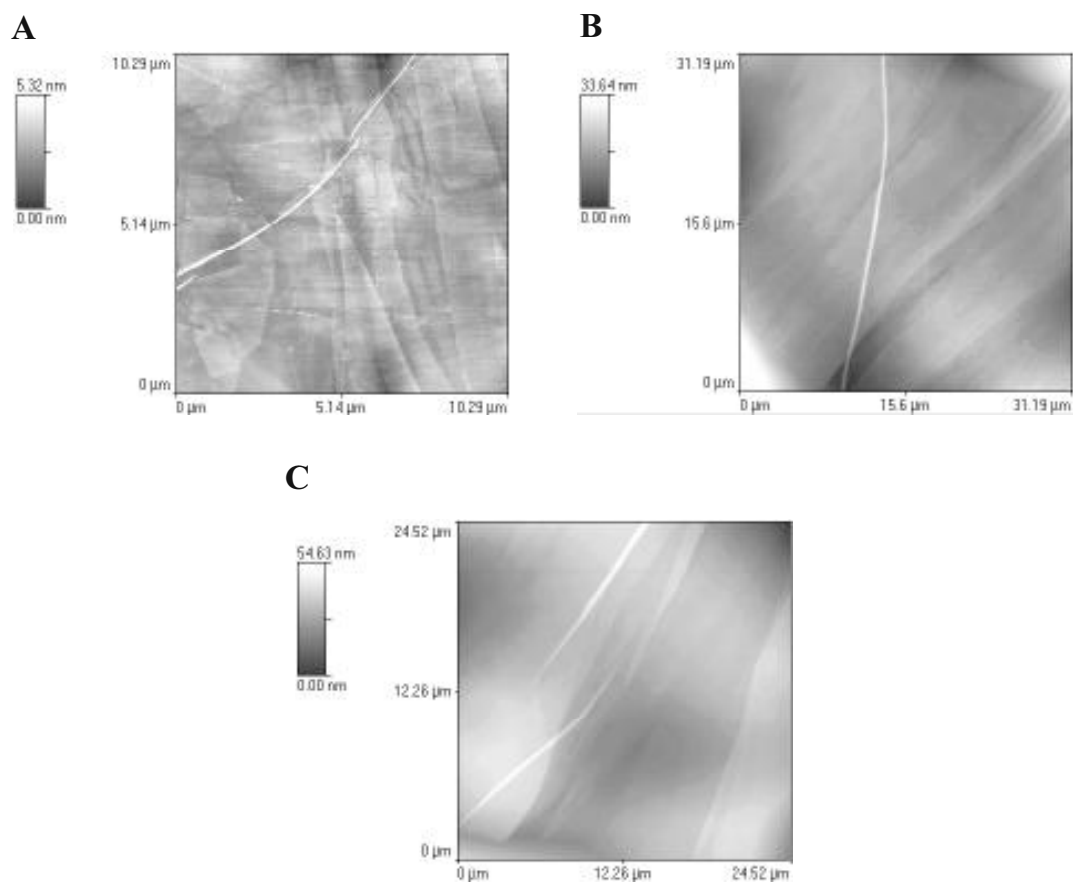


Abbildung 181 NCAFM-Aufnahmen von Nanofasern der Polyphenylen-Dendrimere mit Perylendiimid-Kern. **A:** PDI-G1 (**4-8**), **B:** PDI-G2 (**4-9**) und **C:** PDI-G3 (**4-12**). Gewonnen durch Verdampfen einer 10^{-5} molaren Lösung in Chloroform auf HOPG in einer gesättigten Chloroform-Atmosphäre

War es bei den azobenzolfunktionalisierten Dendrimeren nicht möglich, die in Lösung beobachtete *trans-cis*-Isomerisation auch in der Faser zu induzieren, so bleiben bei den Dendrimeren mit Perylendiimid-Kern die charakteristischen Fluoreszenzeigenschaften der Dendrimere in Lösung auch in der Faser erhalten.

In der *Abbildung 182* ist die Fluoreszenzaufnahme einer Nanofaser des Dendrimers der dritten Generation mit Perylendiimid-Kern von HERRMANN zu sehen.^[49, 50] Als Oberfläche wurde silyliertes Glas verwendet und die Anregungswellenlänge lag bei $\lambda = 543$ nm. Die Faser weist ein verbreitetes Fluoreszenzspektrum auf, und die maximale Fluoreszenz liegt bei einer Wellenlänge von $\lambda = 600$ nm. Damit verhält sich die Faser wie ein Dendrimerfilm. Es liegen

wegen der Dendronhülle isolierte Chromophore vor.^[50] Die unterschiedliche Dichte der Faser ist an der Fluoreszenzintensität zu erkennen. Die Enden der Faser sind nicht so fluoreszenzintensiv wie ihr Mittelteil. Weiterhin sind zwei nicht ganz so intensiv fluoreszierende Fasern zu erkennen sowie einige Dendrimeraggregate.

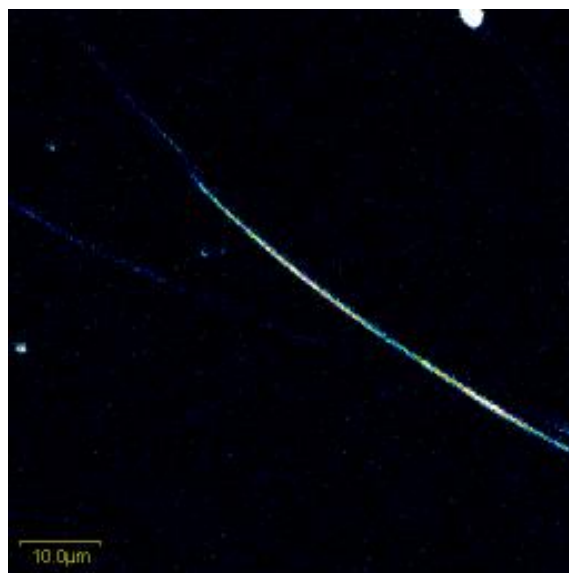


Abbildung 182 Fluoreszenzaufnahme einer Nanofaser eines Polyphenylen-Dendrimers der dritten Generation mit Perylendiimid-Kern (4-17) von HERRMANN.^[49, 50]

Von den Dendrimern 4-8, 4-9 und 4-12 existieren derartige Fluoreszenzaufnahmen nicht. Das ist der Grund, warum hier als Beispiel eine Faser von HERRMANN gezeigt ist.^[51] Unter Einbeziehung der in Kapitel 4.3.5. gewonnenen Erkenntnisse kann aber davon ausgegangen werden, dass sich 4-8, 4-9 und 4-12 ebenso verhalten.

5.3.2.3. Diskussion des Formierungsmechanismus der Nanofasern

Die Bildung von Nanofasern stellt in der Reihe Monomer – Aggregat – Film – Nanofaser die Organisation mit der höchsten Regularität dar.^[52] Einzelne Dendrimere werden durch Schleuderbeschichtung auf Mica mit nanomolaren Dendrimerlösungen (10^{-9} M) erhalten. Ist die Lösung ein wenig konzentrierter (10^{-8} M), sind sowohl durch Schleuderbeschichtung als auch beim Verdampfen vom Lösungsmittel Aggregate auf Mica festzustellen. Verdampfen des Lösungsmittels lieferte dabei die größeren Aggregate. Insetiert man HOPG in eine 10^{-8}

molare Dendrimerlösung, so liefert die langsame Verdampfung des Lösungsmittels Dendrimer-Monoschichten.^[52]

Generell bilden Polyphenylen-Dendrimere unabhängig von Generation und Form Nanofasern aus.^[52, 53] Dies legt die Vermutung nahe, dass die Bildung der Nanofasern eine Eigenschaft der Polyphenylen-Dendrone ist, die nicht an eine bestimmte Dendrimerform gebunden ist. Die Dendrimerform (globulär, hantelförmig, länglich) hat aber einen Einfluss auf Größe und Anzahl der Nanofasern. Es muss somit davon ausgegangen werden, dass bei der Bildung von Nanofasern andere Mechanismen greifen als bei der oben vorgestellten zweidimensionalen Organisation von Dendrimern in Kristallen oder Stäbchen. Die durch intermolekulare Wechselwirkungen angetriebene Entstehung von Dendrimer-Nanofasern ist das Ergebnis einer fragilen Balance zwischen Molekül-, Lösungsmittel- und Substratwechselwirkung. Nanofasern aus Polyphenylen-Dendrimern wurden nur auf hydrophoben Oberflächen wie HOPG oder silyliertem Mica beobachtet. Auf Mica entstanden ausschließlich Aggregate, die einerseits durch eine Minimierung ungünstiger Wechselwirkungen mit dem Substrat und andererseits durch eine Maximierung günstiger Wechselwirkungen mit einer hydrophoben Oberfläche oder anderen Dendrimer-Molekülen zu erklären sind.^[52]

Als treibende Kraft bei der Entstehung von Polyphenylen-Dendrimer-Nanofasern können die π - π -Interaktionen zwischen Phenylringen der Dendrimeräste angesehen werden. Die Dendrimere nehmen eine bevorzugte Orientierung zueinander an, in der auch die Dendrone ineinander verschränkt sind. Dies führt zur Maximierung der intermolekularen π - π - und *van-der-Waals*-Wechselwirkungen und zu einem gerichteten Wachstum von auf diese Weise gebildeten Dendrimer-Aggregaten zu Nanofasern. Eine derartige Verzahnung von Polyphenylen-Dendrimern wurde bereits anhand eines Dendrimer-Dimers molekülmechanisch festgestellt.^[53] Die Starrheit der Polyphenylen-Dendrone und ihre Ausrichtung, die zu freiem Volumen im Dendrimer führt, begünstigen ein solches Ineinandergreifen der Dendrimeräste. Ein völliger Kontakt von Phenylengruppen und ein Abflachen der Dendrimerstruktur ist aus dem gleichen Grund nicht möglich. Einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen einer derartigen Verschränkung gibt die Tatsache, dass sich Dendrimere der ersten und zweiten Generation leichter zu Nanofasern zusammensetzen scheinen als solche der höheren Generationen oder Dendrimere mit einem höheren Verzweigungsgrad (A_4B - Baustein anstelle eines A_2B -Bausteines). Letztere weisen eine voluminösere Dendronstruktur und kleinere Hohlräume auf, die eine Verzahnung nicht möglich machen. Dies erklärt auch die Anwesenheit von Dendrimeraggregaten, die häufiger bei den höheren Generationen auftreten und meistens ohne regelmäßige Struktur sind. Eine Ausnahme stellt hier das Dendrimer der zweiten Generation mit Tetraederkern (**2-11**) dar,

dessen Aggregate sich aus vielen kleinen Nanofasern zusammensetzen. Dieses Molekül scheint, sofern man bei der universellen Bildung von Nanofasern überhaupt davon sprechen kann, eine optimale Konformation für die Ausbildung solcher Fasern zu besitzen.

Die Nanofasern haben eine beachtliche thermische Stabilität. Sie können in staubfreier Atmosphäre bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, aber auch zwei Stunden bei 120°C überstehen die Fasern unbeschadet. Dies ist auf die Stabilität der Dendrimere selbst zurückzuführen,^[54] spricht aber auch dafür, dass die Organisation in der Faser selbst stabil ist. Die mechanische Stabilität der Nanofasern ist hingegen nur gering, wie das folgende Experiment an einem Dendrimer von BERRESHEIM zeigt.^[53] In *Abbildung 183* sind die Aufnahmen einer Nanofaser eines Polyphenylen-Dendrimers der dritten Generation mit Biphenylkern dargestellt.^[55]

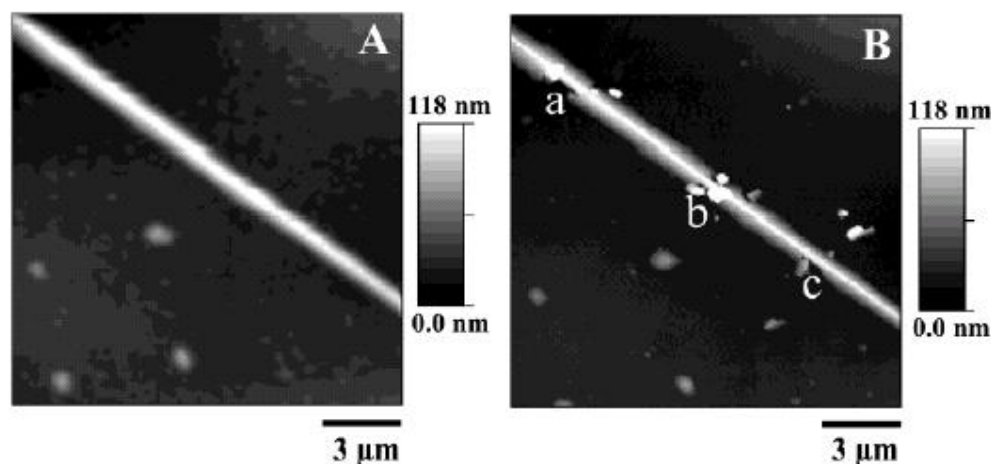


Abbildung 183 Mechanische Stabilität einer Nanofaser eines Dendrimers mit Biphenyl-Kern (1-22) von BERRESHEIM.^[53] **A:** Die Faser vor der Manipulation. **B:** Manipulation der Faser mittels AFM-Spitze im Kontaktmodus. Die Scanrate beträgt 40 nm/s und die einwirkenden Kräfte sind a: 2500 nN, b: 250 nN und c: 1500 nN

Die Aufnahme A zeigt die unmanipulierte Nanofaser. In Aufnahme B sind drei Stellen (a-c) markiert, wo die Faser Zerstörungen durch die AFM-Spitze im Kontaktmodus erfahren hat. Die dabei einwirkenden Kräfte betragen bei a: 2500 nN, b: 250 nN und c: 1500 nN. Die Scanrate blieb mit 40 nm/s jedes Mal unverändert. In allen Fällen wurden Stücke aus der Faser herausgebrochen, deutlich ist die Zerstörung der Faser bereits bei der kleinsten Krafteinwirkung (b) erkennbar. Dies spricht dafür, dass die Polyphenylen-Dendrimer-

Nanofasern nur durch sehr schwache, nicht kovalente Kräfte (sekundäre Wechselwirkungen) innerhalb der Faser zusammengehalten werden.

Für den Ablauf der Bildung von Polyphenylen-Dendrimer-Nanofasern kommen zwei Mechanismen in Frage: Zum einen die Anordnung direkt auf dem Substrat und zum anderen eine „Vor-Ordnung“ bereits in Lösung und weiteres Wachstum auf dem Substrat. Wahrscheinlich ist, dass eine Kombination aus beiden vorliegt. Mit zunehmender Aufkonzentrierung der Dendrimerlösung durch Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Substrat bilden sich Aggregate, die sich nach und nach auf dem Substrat absetzen. Ein Fortschreiten des Wachstumsprozesses auf der Oberfläche bis zur vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels ist wahrscheinlich. *Abbildung 184* stützt diese Theorie. Abgebildet sind zwei Nanofasern und die Höhenprofile der einzelnen Fasern sowie das des Kopplungspunktes. Die Fasern haben eine Höhe von 6 und 10 nm. Die Höhe am Kopplungspunkt beträgt 16 nm; das ist die Summe der Einzelhöhen der Fasern. Wären die Fasern von einem Dendrimer-Aggregat in vier Raumrichtungen gewachsen, dürfte seine Höhe die der einzelnen Fasern nicht überschreiten. Wahrscheinlich war bereits eine Faser auf der Oberfläche deponiert, als es zur Ablagerung der zweiten über die erste Faser kam.

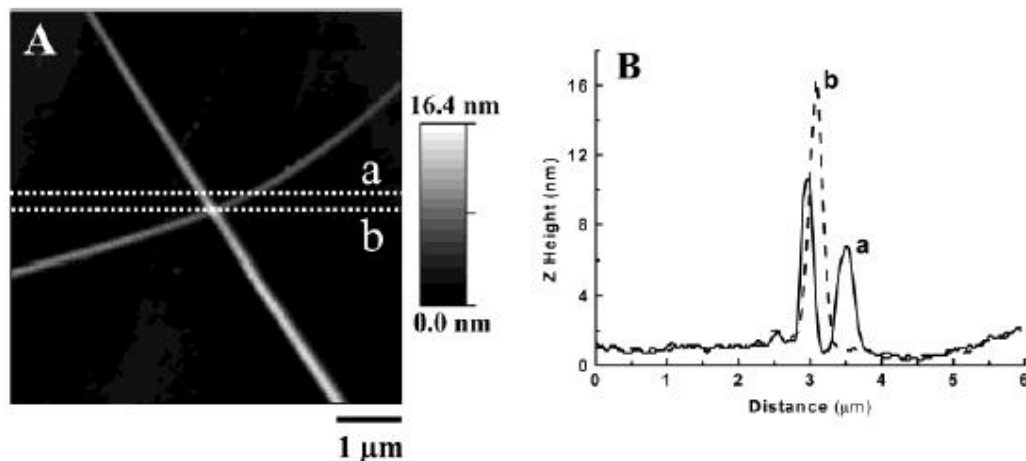


Abbildung 184 NCAFM-Aufnahme von zwei überlagerten Nanofasern eines Dendrimers der vierten Generation mit dem tetraedrischen Kern (1-12) und Topographieprofil entlang der gepunkteten Linien.

Bei den alkylierten Dendrimeren gibt es Konkurrenz zwischen der Verfilmung und der Nanofaserformation. Wahrscheinlich kommt es zu einer spontanen Deposition und Verfilmung der Dendrimere auf der HOPG-Oberfläche, angetrieben von dem großen

Energiegewinn des Systems bei der Absorption der Alkylketten auf dem HOPG.^[56] Jedoch spricht auch die Tatsache, dass sich der Film unterhalb der Nanofaser befindet, dafür, dass es erst zu einer Aufkonzentration in der Lösung durch Verdampfung des Lösungsmittels kommt, wenn durch weitere Verfilmung kein Energiegewinn mehr zu erwarten ist. Das hat eine „Vor-Ordnung“ von Aggregaten in Lösung zur Folge und führt anschließend zur Deposition von Nanofasern auf der Oberfläche.

5.4. Selbstorganisation von dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimern mit Azobenzol-Kern auf HOPG

In der Einführung zu diesem Kapitel wurden bereits die von WIESLER und LOI untersuchten Monoschichten von dodecylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimern vorgestellt.^[43-45] Auch für die analogen Polyphenylen-Dendrimere mit Azobenzol-Kern ist es von Interesse, solche Monolagen herzustellen. Mit diesen Verbindungen kann der Einfluss der Konformation auf die Periodizität der gebildeten Struktur weiter untersucht werden. Die Dendrimere mit Tetraederkern (**1-12**) besitzen eine globuläre Form, während die Dendrimere mit dem Benzolkern (**1-23**) trigonal planar sind. Die Dendrimere mit Azobenzol-Kern (**2-6**) sind hantelförmig planar und setzen somit die Reihe logisch fort. Zuerst sollen die Strukturen vorgestellt werden, die von den Dendrimern **2-35**, **2-36** und **2-37** gebildet werden. Nachfolgend soll versucht werden, durch Bestrahlung eine *trans-cis*-Isomerisation zu induzieren und damit die Ordnung auf der Oberfläche umzugestalten.

Die im folgenden Abschnitt beschriebenen AFM-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Ke Ding aus dem Arbeitskreis von Prof. H.-J. Butt in unserem Institut durchgeführt. Alle Proben wurden durch Schleuderbeschichtung mit 2000 rpm für zwei Minuten aus Dichlormethan oder Toluol gewonnen. Die Konzentrationen der Lösungen betragen zwischen 6.2×10^{-7} und 1×10^{-7} M. Die genauen Bedingungen sind den jeweiligen Abschnitten zu entnehmen. Da die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, werden hier nur die bis dato erhaltenen Ergebnisse vorgestellt.

5.4.1. AFM-Untersuchungen

5.4.1.1. Selbstorganisation der ersten Generation Azo(p)-G1-C12₄

Für die erste Generation **2-35** wird in keinem Versuch eine geordnete Struktur beobachtet. Vielmehr tritt eine ungeordnete Anhäufung mit Lücken auf, deren Oberfläche granulös erscheint und auf der keine geordnete Struktur erkennbar ist (*Abbildung 185*). Der Schmelzpunkt von **2-35** liegt bei 47°C, jedoch war es weder direkt nach der Schleuderbeschichtung möglich Strukturen zu erkennen, noch wenn die Probe bei 40°C für 12 Stunden getempert wurde. Die Vermutung liegt nahe, dass es durch das Tempern kurz unterhalb des Schmelzpunktes zur Ausbildung einer glasartigen Struktur gekommen ist, deren poröse Oberfläche in der Abbildung zu erkennen ist.

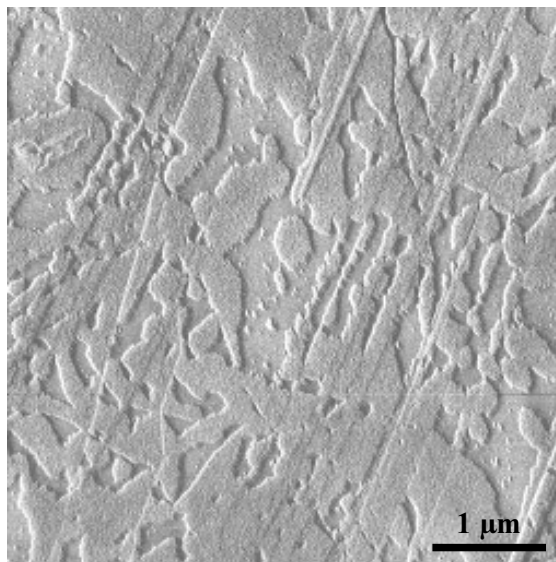
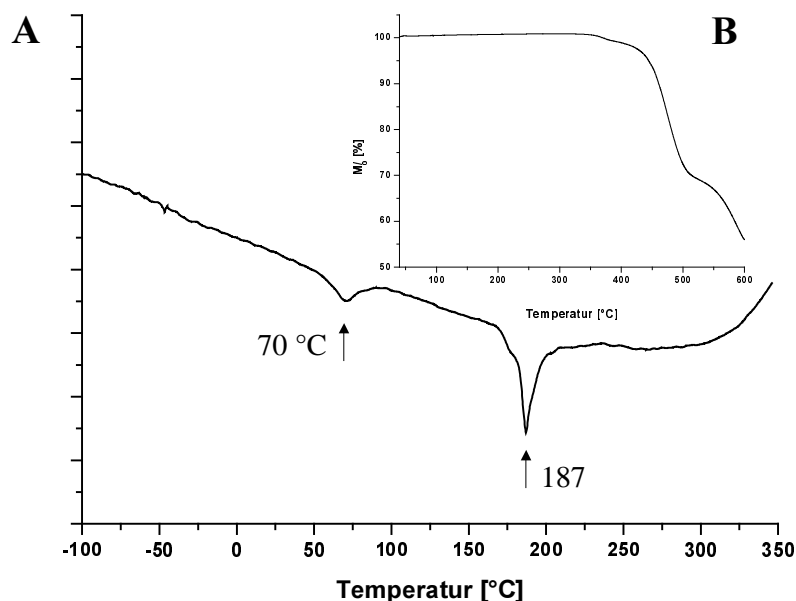


Abbildung 185 AFM-Abbildung (tapping mode) von **2-35** in Dichlormethan;
 $c = 6.2 \times 10^{-7} \text{ M}$, 40°C, 12h

5.4.1.2. Selbstorganisation der zweiten Generation Azo(p)-G2-C12₈

Die zweite Generation **2-36** bildet aus einer 1×10^{-7} molaren Lösung unter Schleuderbeschichtung Nanofasern aus, wie sie im vorangegangenen Teilkapitel 5.3. bereits beschrieben wurden. Wird die schleuderbeschichtete Probe jedoch für einige Stunden bei

Temperaturen von 100°C oder darüber inkubiert, treten andere Strukturen auf. Der Einfluss der Temperatur lässt sich mit der DSC-Kurve (*Abbildung 186*) und Beobachtungen, die durch ein Polarisationsmikroskop gemacht wurden, erklären. In der DSC-Kurve sind zwei Peaks zu erkennen, der erste bei 70°C und der zweite bei ungefähr 190°C. Im Polarisationsmikroskop waren bei diesen Temperaturen Veränderungen in einem Dendrimer-Film zu sehen. Die durch einen Scherdruck hervorgerufene Doppelbrechung wurde mit zunehmender Temperatur weniger und verschwand beim Erreichen von 70°C ganz. Das Verschwinden dieser Doppelbrechung bei genau der Temperatur, bei der in der DSC-Kurve ein Peak zu sehen ist, deutet darauf hin, dass sich die Anordnung der Moleküle in einem Bereich bis zu der Temperatur von 70°C geändert hat. Die zwingende Schlussfolgerung ist, dass die Moleküle von **2-36** im Film unter diesen Bedingungen eine Mobilität besitzen, die es ermöglicht, die Anordnung zu ändern. Der zweite Peak bei 187°C ist mit dem Schmelzvorgang von **2-36** verbunden und stellt damit die maximale Obergrenze für eine Inkubationstemperatur dar. In der rechten oberen Ecke von *Abb. 186* ist die thermogravimetrische Analyse (TGA) von **2-36** abgebildet. Diese zeigt eine Thermostabilität der Verbindung bis zu einer Temperatur von 340°C. Erst darüber kommt es zu einem deutlichen Massenverlust, der bis zu einer Temperatur von ungefähr 500°C mit dem Verlust der Alkylketten, die 35 % der Molekülmasse ausmachen, zu erklären ist. Der weitere Massenabfall bei noch höheren Temperaturen ist auf die Zerstörung des Polyphenylen-Gerüsts zurückzuführen.

**Abbildung 186**A: DSC-Kurve und B: TGA von **2-36**

Die nach einer Schleuderbeschichtung von frisch gespaltenem HOPG mit 5×10^{-7} molaren Dendrimerlösungen in Dichlormethan bzw. Toluol und anschließender Inkubation bei 100°C erhaltenen Proben liefern unterschiedliche Ergebnisse.

In *Abbildung 187* ist eine Zeitreihe einer Dichlormethan-Probe abgebildet. In der zuerst gewonnenen Momentaufnahme (*Abb. 187, A*) sind Mono- und Multilagen sowie Tropfen zu erkennen. Die Mono- und die Multilagen weisen eine gestreifte Textur auf. Während die Multilagen stationär zu sein scheinen, zeichnen sich die Monolagen durch eine große Mobilität aus. Im Verlauf der Zeitreihe wandert die Monolage, wie es beispielsweise an der linken oberen Ecke der Aufnahmen erkennbar ist. Die dort befindliche Monolage wandert aus dem Bildbereich heraus und baut sich teilweise sogar zu einer Multischicht auf. Des Weiteren ist in der Mitte der Bilder zu erkennen, wie im Verlauf der Zeit in einem dynamischen Prozess immer mehr und ausgedehntere Bereiche mit Monolagen entstehen.

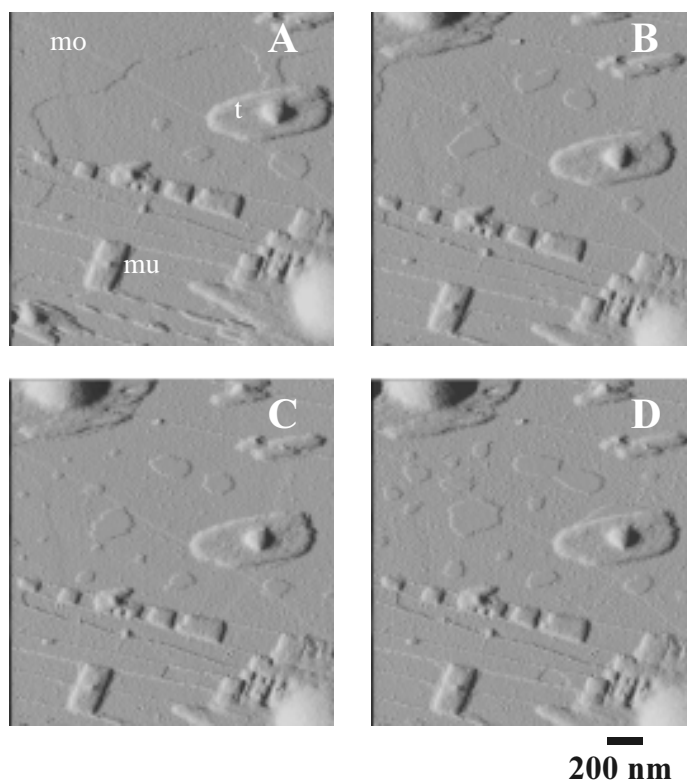


Abbildung 187 NCAFM-Abbildung von **2-36** in Dichlormethan; $c = 5 \times 10^{-7}$ M, 100°C , 12h; mo: Monolage, mu: Multilage, t: Tropfen; die Messungen erfolgten nach: A: $t = 98$ min, B: $t = 158$ min, C: $t = 173$ min und D: $t = 181$ min

Der Energiegewinn durch Absorption einer Dodecylkette auf Graphit liegt bei 80 kJ/mol.^[56] Dies bedeutet, dass für **2-36** der Gesamtenergiegewinn bei 640 kJ/mol liegt, wenn alle Methylengruppen absorbiert sind. Aufgrund dieser hohen Absorptionsenergie ist es unrealistisch, dass einzelne Moleküle die Oberfläche verlassen. Eine laterale Diffusion benötigt weit weniger Energie und es ist wahrscheinlich, dass dieser Prozess zu einer Umordnung der Dendrimere führt.

Abbildung 188 zeigt zwei vergrößerte Ausschnitte des von **2-36** gebildeten Streifenmusters. Bild **A** wurde von der schon in *Abb. 187* gezeigten Probe erhalten. Zusätzlich zu der 12-stündigen Inkubation bei 100°C ruhte die Probe zwei Tage bei Raumtemperatur. Diese Probe weist eine ausgedehnte Monolage auf. Weiterhin ist eine Doppelschicht erkennbar, aber es sind keine Multischichten oder Tropfen mehr vorhanden. Die Orientierung der Schichten zueinander beschreibt einen 90° Winkel. *Abb. 188 (B)* zeigt eine analog zu der vorher beschriebenen Probe behandelte, nur dass die Inkubation bei 120°C statt fand. Hier ist ausschließlich eine Monolage von Dendrimeren zu sehen. Die mit schwarzen Strichen deutlich gemachten Domänen stehen in einem Winkel von 45° zueinander.

Aus den beiden Aufnahmen in *Abb 188*. wurde die Distanz der Reihen bestimmt. In beiden Aufnahmen sind die hellen Bereiche 6 nm und die dunklen von 4 nm breit. Auffallend ist außerdem noch, dass die Linien leicht wellig aussehen.

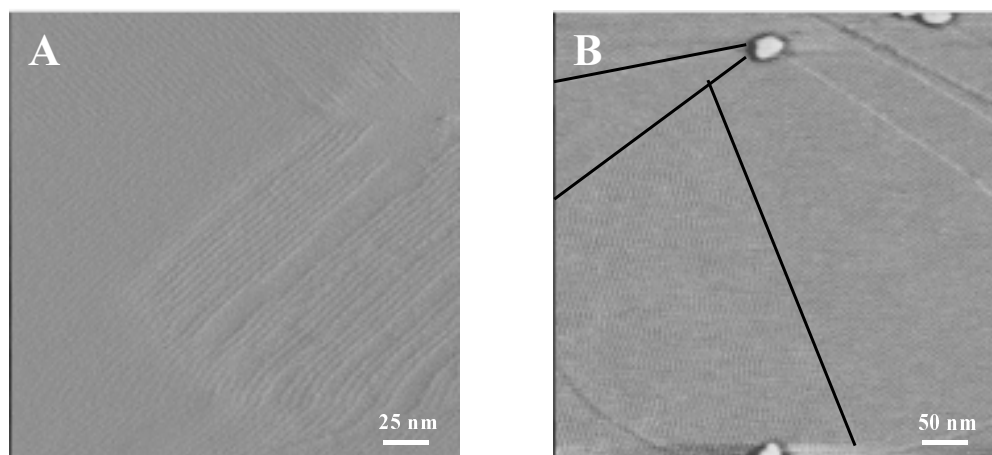


Abbildung 188 NCAFM-Aufnahmen von **2-36** in Dichlormethan;
A: $c = 5 \times 10^{-7}$ M, 100°C, 12h, 2d RT ; **B:** $c = 5 \times 10^{-7}$ M, 120°C, 12h, 2d RT

Aus Toluol-Lösungen hergestellte Proben (*Abbildung 189*) weisen eine andere Beschaffenheit auf als die aus Dichlormethan. Neben einer großflächigen Monolage sind Tropfen mit Durchmessern von 30 bis 200 nm vorhanden. Die Monolage ist wie im Fall der Dichlormethan-Probe auch in der Lage, über den Graphit zu diffundieren und bestehende Lücken zu schließen. Allerdings bilden sich mit Lagerung bei Raumtemperatur keine ausgedehnteren Bereiche mit Monolagen, sondern es kommt zu einem Zerfließen der Tropfen und zu einer öligen Textur der Oberfläche (*Abbildung 190*). Dieses Verhalten kann durch das Toluol verursacht sein. Toluol als unpolares aromatisches Lösungsmittel kann sich in die Dendrimere einlagern und wird erst bei erhöhten Temperaturen im Vakuum wieder aus diesen entlassen. Deshalb besteht die Möglichkeit, dass restliches Toluol, besonders auch aus den Tropfen, zu dem beobachteten Effekt führt.

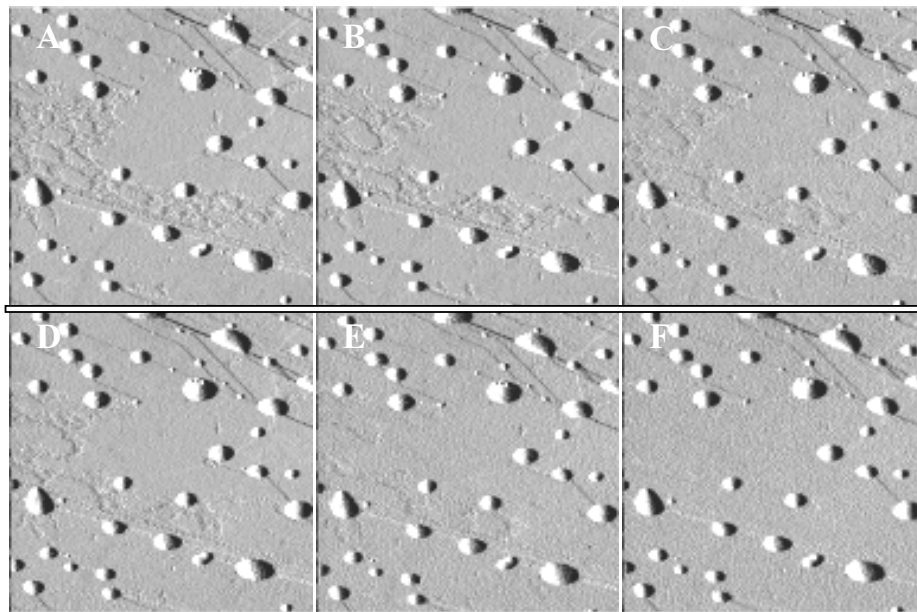


Abbildung 189 AFM-tapping-mode-Abbildungen ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) von **2-36** in Toluol; $c = 5 \times 10^{-7}$ M, 100°C , 12h; **A**: $t = 0$ min, **B**: $t = 9$ min, **C**: $t = 18$ min, **D**: $t = 27$ min, **E**: $t = 54$ min, **F**: $t = 120$ min

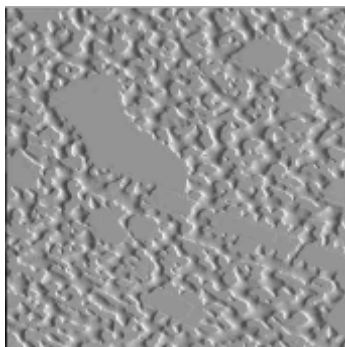


Abbildung 190 AFM-tapping-mode-Abbildungen ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) von **2-36** in Toluol nach zwei Tagen; $c = 5 \times 10^{-7}$ M, 100°C , 12h

5.4.1.3. Selbstorganisation der dritten Generation Azo(p)-G3-C12₁₆

Erstmals wurde auch von einer dritten Polyphenylen-Dendrimergeneration eine Selbstorganisation auf HOPG erhalten. Die dritte Generation (**2-37**) bildet wie **2-36** ebenfalls gestreifte Oberflächen mit Ausdehnungen von $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ und mehr (*Abbildung 191*).

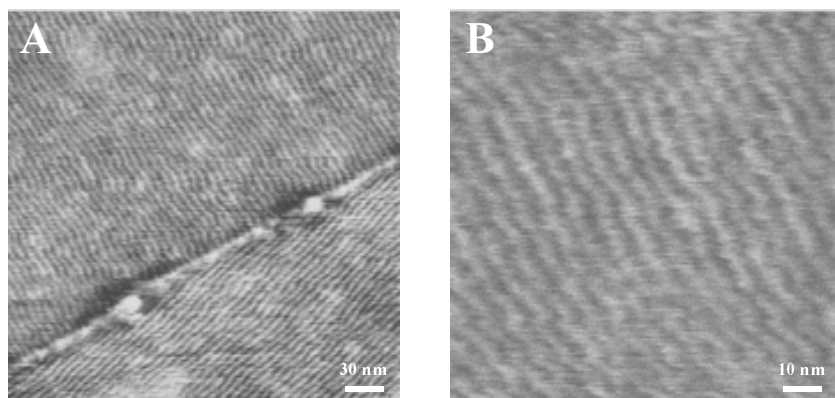


Abbildung 191 AFM-Abbildung (tapping mode) von **2-37** in Dichlormethan, $c = 1.4 \times 10^{-7}$ M, 150°C für 12h bei verschiedenen Auflösungen

Flächen mit unterschiedlicher Orientierung sind um unterschiedliche Winkel gegeneinander verdreht. Es sind sowohl ein 30° und ein 100° Winkel erkennbar. Die Breite der Streifen beträgt hier 5 und 7 nm. Auffallend ist bei dieser Probe die deutliche Wellenform der gebildeten Struktur. Die Höhe der Monolage wurde mit ungefähr 0.16 nm bestimmt. In den Molekülsimulationen (*Kap. 2.2.5.2.*) wurde die Höhe von **2-14**, dem Analogon ohne Alkylketten, mit 2.9 nm bestimmt. WIESLER hat für die tetraedrischen Dendrimere eine Abflachung von 7 nm auf 1.5 nm beobachtet.^[42] Dennoch ist die hier beobachtete Höhe als sehr gering einzuschätzen und muss nochmals überprüft werden.

Die hier gezeigte Oberflächenstruktur ist die erste, die von einer dritten Dendrimergeneration erhalten wurde. Derzeit werden der Einfluss von Lösungsmittel und die Inkubationstemperatur noch näher untersucht und versucht, STM-Aufnahmen zu erhalten.

5.4.1.4. Zusammenfassung und Bewertung

In den vorangegangenen Teilkapiteln wurde die Selbstorganisation von alkylsubstituierten Polyphenylen-Dendrimeren mit Azobenzol-Kern zu geordneten Strukturen auf der Oberfläche vorgestellt. Die hantelförmigen Dendrimere der zweiten (**2-36**) und dritten Generation (**2-37**) weisen eine streifenförmige Organisation auf, die derjenigen, wie sie für die tetraedrischen Dendrimere von WIESLER gefunden wurde, ähnlich ist.^[43-45] Überraschend ist die Tatsache, dass bei den Azobenzol-Dendrimeren die Strukturbildung nicht, wie bisher beobachtet, auf die zweite Generation beschränkt ist. WIESLER stellte die These auf, dass das Verhältnis von aliphatischem zu aromatischem Anteil für die Ausbildung der beobachteten Nanostrukturen nötig ist, und begründete so die Beschränkung auf die zweiten Generationen mit den Kernen **1-12** und **1-23**. Diese These kann für die Azobenzol-Dendrimere bestätigt werden. Die erste Generation **2-35**, die nur ungeordnete Strukturen bildet, hat einen aliphatischen Anteil von 58%, die zweite und die dritte Generation (**2-36** und **2-37**) haben dagegen einen von 65 % bzw. 67 %. Letztere aliphatische Anteile liegen im gleichen Rahmen, wie sie für die Dendrimere von WIESLER gefunden wurden, und erklären gleichermaßen die Organisation beider Dendrimere. Weiterhin ist beachtenswert, dass nicht nur geordnete Monolagen, sondern auch Multilagen mit geordneter Struktur gefunden wurden. Eine Erklärung des Organisationsmusters anhand der AFM-Aufnahmen ist nicht möglich, deshalb sollen STM-Untersuchungen einen genaueren Einblick in das Organisationsmuster gewähren.

5.4.2. STM-Untersuchungen der zweiten Generation

Im Gegensatz zu zahlreichen Studien über Dendrimere mittels AFM sind die Berichte von STM-Untersuchungen von Dendrimern und Dendronen auf einige wenige Beispiele beschränkt. ZHANG et al. stellen Studien über selbstorganisierte Monolagen von Thiol-funktionalisierten Polyether-Dendronen vor, die auf einer Goldoberfläche Streifen- und Honigwabenstrukturen bilden.^[57-59] PROKHOROVA^[60] und WU^[61] untersuchten die Dimer- und Hexamerbildung von Monodendronen über Wasserstoffbrückenbindung auf Graphit. Eine andere Assemblierungsart wählten LATTERINI^[62] und DÍAZ,^[63, 64] die Dendrimere bzw. Monolagen von Dendrimern über die Koordination von Metallionen (Ruthenium- bzw. Eisen- oder Cobalt-Ionen) und Liganden (HAT bzw. Terpyridyl) auf HOPG formierten. Untersuchungen an nicht assemblierten Dendrimern sind bisher nur an drei Beispielen von HERMANN et al. vorgestellt worden. An einzelnen flexiblen physisorbierten Dendrimern wurden die Abflachung dieser Dendrimere auf der Oberfläche demonstriert. Befinden sich die Dendrimere dagegen in einer Matrix, behalten sie ihre dreidimensionale Gestalt.^[65] Weiterhin wurden Multilagen von Dendrimern mit chiralem Kern und Aryletherdendronen auf Platin- oder HOPG-Oberflächen untersucht. Hier konnte eine quasiplanare kristallartige Anordnung der Dendrimere beobachtet werden. Die Periodizität ist dabei von Form und Größe des Dendrimers abhängig.^[66, 67]

Die STM-Untersuchungen erfolgten in Kooperation mit V. Jacobsen aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Knoll in unserem Institut. Für die Untersuchung von Polyphenylen-Dendrimern mit STM wurde dieselbe Probe verwendet, die in *Abb. 188 (B)* die ausgedehnte Streifenstruktur zeigte. Die STM-Untersuchungen wurden alle bei Raumtemperatur in Luftatmosphäre gemacht. Es wurde bei konstanter Spannung mit einer mechanisch geschärften Pt/Ir-Spitze (80% / 20%) gemessen. Hier gelang es, kleinere Bereiche zu finden, in denen eine molekulare Auflösung der Struktur möglich war. *Abbildung 192* zeigt einen solchen Bereich mit kristallförmiger Anordnung.

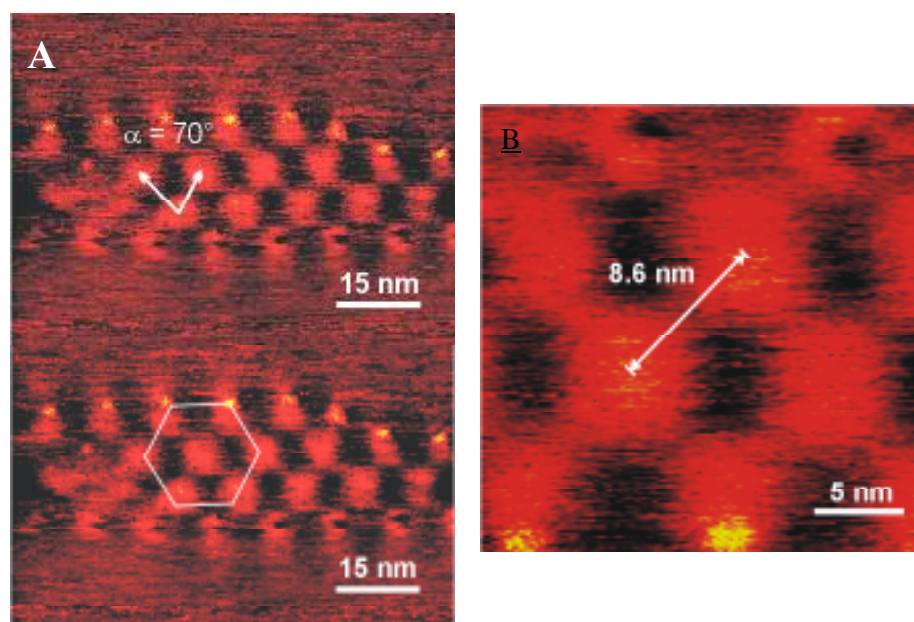


Abbildung 192 STM-Aufnahmen der zweiten Generation mit Dodecylketten (**2-36**, $c = 5 \times 10^{-7}$ M, 120°C, 12h); **A**: 104 mV, 69 pA; **B**: 104 mV, 47 pA

Die einzelnen Moleküle stellen sich als Quader mit einer Einbuchtung in der Mitte dar, die in einem hexagonalen Muster ($\alpha = 70^\circ$) angeordnet sind und scheinen jeweils über die Ecken verbunden. Die Länge beträgt knapp 5 nm, die Breite 3 nm und die Diagonale knapp 7 nm. Die Distanz zwischen den Zentren zweier Moleküle beträgt 8.6 nm. *Abbildung 193* zeigt schematisch eine Erklärung dieser Struktur. Unter Einbeziehung der Kristallstruktur von **2-11** und der Tatsache, dass alkylsubstituierte Polyphenylen-Dendrimere auf HOPG abflachen, erhält man als wahrscheinliche Konformation von **2-36** die in *Abb 193* gezeigte. Hierdurch wird die Erscheinungsform erklärt. Die Einbuchtung in der Mitte kommt dort zustande, wo die Dendrone an das Azobenzol geknüpft sind, und die quaderförmige Struktur ergibt sich durch die Abflachung der Dendrone. Die Alkylketten sind an den Eckpunkten des Quaders lokalisiert. Die Moleküle sind so angeordnet, dass ein Kontakt über die Alkylketten besteht, die vom Dendrimergestütz segregieren. Dies ist in der Schemazeichnung von *Abb. 193* dargestellt.

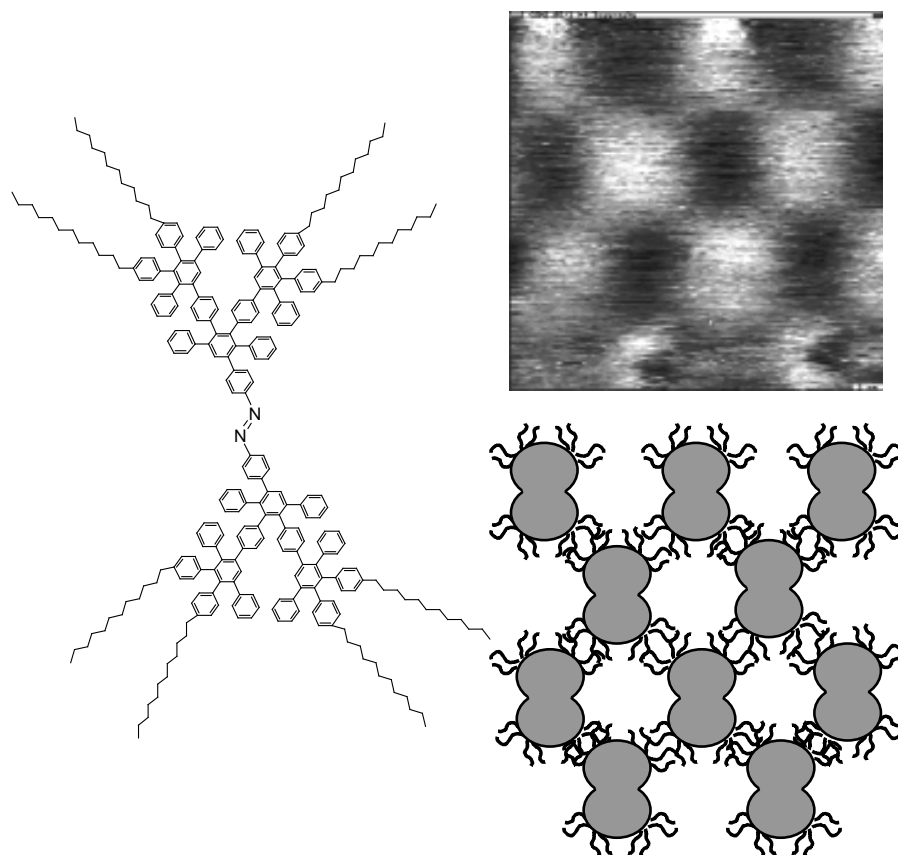


Abbildung 193 STM-Aufnahme der zweiten Generation mit Dodecylketten (**2-36**, 25 x 25 nm, 104 mV, 47 pA); sowie Strukturzeichnung von **2-36** und schematische Darstellung der Ausrichtung und Anordnung der Dendrimere

Unter Zuhilfenahme dieser STM-Aufnahmen sind auch die in den AFM-Strukturen gefundenen Dimensionen erklärbar. Durch die Anordnung "auf Ecke" kommt es zu diagonal angeordneten hellen und dunklen Bereichen. Die Breite eines hellen Streifens entspricht der Diagonalen eines Moleküls mit knapp 7 nm, und die dunklen Bereiche, die die Stellen markieren, an denen sich kein Molekül befindet, haben eine Breite von gut 4 nm. Dies stimmt gut mit den in den AFM-Abbildungen gefundenen Breiten von 6 und 4 nm überein.

Obwohl die obige Darstellung schlüssig ist, muss aufgrund des gefundenen Musters die Diskussion geführt werden, ob es sich nicht vielleicht doch um Artefakte handelt, gerade

auch, weil der gefundene Bereich von sehr begrenzter Dimension ist. Wäre er größer und würden Fehlstellen sichtbar sein, stünde die Authentizität außer Frage.

Abbildung 194 bietet vier STM-Aufnahmen dar von Strukturen, die ebenfalls zu beobachten waren. *Abb. 194 A* zeigt eine ausgedehnte Streifenstruktur mit einer Periodizität von ungefähr 3 nm. Diese war bei nahezu senkrechter Position der STM-Spitze zum Substrat zu sehen. Die Aufnahme daneben (*Abb. 194 B*) zeigt die Struktur des unterliegenden Graphits. Die Aufnahme ist etwas unscharf, da durch die darüber liegende Schicht (*Abb. 194 A*) abgebildet wird. Die Periodizität in Abbildungsteil **A** ist anhand der Dimensionen von **2-36** nicht zu erklären, geht man dennoch davon aus, dass es Dendrimere sind, könnte es sich um Multischichten handeln, die parallel zum unterliegenden Graphit ausgerichtet sind. Dies würde einerseits die geringe Periodizität erklären, andererseits aber auch die vom Scanwinkel abhängige Beobachtung. Eine zu große Abweichung von der Senkrechten führt zu einem Eintauchen in die Multischicht. Was *Abb. 194 B* aber auch zeigt, ist die Tatsache dass es sich bei den STM-Aufnahmen in *Abb. 192* und *Abb. 193* nicht um eine Graphitstruktur handelt.

Die *Abbildungen 194 C* und **D** zeigen Aufnahmen von elektronischen Effekten, die in der STM bei Graphit als Substrat oft gemacht werden und auch in der Literatur beschrieben sind.^[68-72] Typisch für diese superperiodische Interferenzstruktur ist, dass sie an einer Fehlstelle im Graphit lokalisiert ist. Sie ist von großer Ausdehnung, und in ihrem Verlauf ändert sich die Periodizität. Diese drei typischen Merkmale treffen weder auf die Streifenstruktur (*Abb. 194 A*) zu noch auf die Aufnahmen mit molekularer Auflösung (*Abb. 192* und *Abb. 193*). Aufgrund dessen kann davon ausgegangen werden, dass es sich um visualisierte Dendrimere handelt.

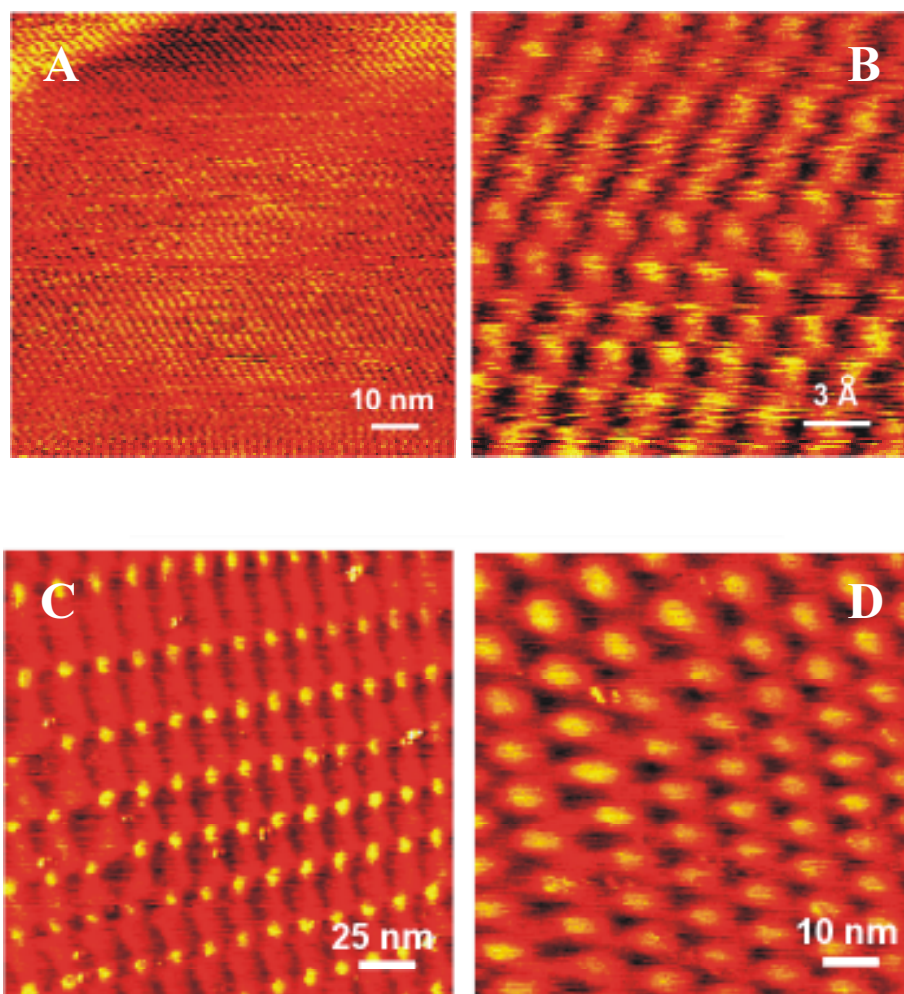


Abbildung 194 STM-Aufnahmen einer Probe von **2-36** auf HOPG; **A**: Streifenstruktur (74.8 mV, 51.3 pA, 100 x 100 nm); **B**: Struktur des unterliegenden Graphits (34.5 mV, 59.7 pA, 2 x 2 nm); **C** und **D**: Aufnahmen von Elektroneninterferenzen (**C**: 81.3 mV, 50.6 pA; **D**: 108 mV, 46.7 pA)

5.4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Formierung von Nanofasern und Monolagen aus Polyphenylen-Dendrimern, deren Synthese in *Kapitel 2* und *Kapitel 4* beschrieben wurde, auf der HOPG vorgestellt. Die Oberflächen-unfunktionalisierten Dendrimere mit Azobenzol (**2-8**, **2-11**, **2-14** und **2-17**) bzw. PDI (**4-8**, **4-9** und **4-12**) im Kern bilden Nanofasern von mehreren hundert Mikrometern Länge und bis zu 100 Nanometern Höhe. Die Stabilität dieser Nanofasern ist

sehr gering, sie können mit einer Kraft von 250 nN schon zerstört werden. Bei Nanofasern mit Azobenzol ist es nicht möglich, eine *trans-cis*-Isomerisation zu induzieren und die Faser in ihrer Form zu ändern. PDI enthaltende Nanofasern behalten die Fluoreszenzeigenschaften des Dendrimers bei. Hieraus folgt, dass optische Eigenschaften eines Kernmoleküls erhalten bleiben, eine mechanische Eigenschaft, wie die *trans-cis*-Isomerisation, dagegen blockiert wird. Auch dodecylsubstituierte Dendrimere mit Azobenzol-Kern (**2-35**, **2-36** und **2-37**) sind in der Lage, Nanofasern zu bilden. Jedoch findet ebenfalls eine Belegung der Oberfläche mit einem Dendrimerfilm statt, auf dem die Nanofasern zu liegen kommen. Die Formierung der Fasern kann durch das Ineinandergreifen von Dendronen, die Dendrimere zu Aggregaten und bei Fortsetzung des Vorganges zu Nanofasern wachsen lassen, erklärt werden.

Es ist ebenfalls möglich, von der zweiten und dritten Generation dieser dodecylsubstituierten Azobenzol-Dendrimere aus Dichlormethan- oder Toluol-Lösungen geordnete Monolagen mit Ausdehnungen von mehreren μm auf HOPG zu bilden. Erstmals ist das bei zwei Generationen beobachtet worden. Das Verhältnis von Polyphenylenanteil zu Alkylkettenanteil bestätigt die Hypothese, dass ein bestimmtes Verhältnis gegeben sein muss, um besagte Organisation zu erreichen. Die Form der Dendrimere ist ebenfalls mit ausschlaggebend, wie an den recht planaren, hantelförmigen Azobenzol-Dendrimern zu erkennen ist. So weisen **2-36** und **2-37** gleiche Strukturen unterschiedlicher Dimensionen auf. Bei einer Probe von **2-36** gelang es, mit STM eine molekulare Auflösung zu erreichen und die Packung der Dendrimere zu studieren. Hier ergab sich, dass die Streifentextur in den AFM-Aufnahmen auf eine "auf Ecke"-Anordnung der Moleküle zurückzuführen ist. Die Untersuchungen zu den Monolagen sind zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen, sodass hier nur Teilergebnisse vorgestellt werden konnten. Geplant sind weitere Versuche. Es sollen Dendrimer-Lösungen im PSS I auf HOPG aufgebracht werden, ebenso soll die Photosomerisation der assemblierten *trans*-Isomere zu *cis*-Isomeren untersucht werden. Dieser Ansatz ist vielversprechender als der Versuch mit Nanofasern aus Azobenzol-Dendrimern, da die Monolagen schon das Potential zur Umordnung gezeigt haben. Weitere STM-Experimente sollen die geschilderte Beobachtung belegen.

5.5. Bibliographie

- [1] S. C. Zimmerman, L.-J. Lawless, in *Dendrimers III* (Ed.: F. Vögtle), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2001**, p. 96.
- [2] F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681.

-
- [3] T. Emrick, J. M. J. Fréchet, *Current opinion in Colloid & Interface Science* **1999**, *4*, 15.
- [4] F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, B. Windisch, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 987.
- [5] G. M. Dykes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2001**, *76*, 903.
- [6] S. C. Zimmerman, F. W. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science* **1996**, *271*, 1095.
- [7] Y. Wang, F. W. Zeng, S. C. Zimmerman, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5459.
- [8] J. Issberner, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 706.
- [9] S. V. Kolotuchin, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9092.
- [10] H. W. Gibson, L. Hamilton, N. Yamaguchi, *Polym. Adv. Technol.* **2000**, *11*, 791.
- [11] D. K. Smith, F. Diederich, in *Dendrimers II* (Ed.: F. Vögtle), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2000**, p. 184.
- [12] G. R. Newcome, E. F. He, L. A. Godinez, G. R. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *122*, 9993.
- [13] G. R. Newcome, E. F. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689.
- [14] C. B. Gorman, J. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9342.
- [15] B. H. Huisman, H. Schonherr, W. T. S. Huck, A. Friggeri, H. J. van Manen, E. Menozzi, G. J. Vansco, F. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2248.
- [16] M. Kawa, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 286.
- [17] J. P. Mathias, E. E. Simanek, A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4316.
- [18] S. Watanabe, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8855.
- [19] V. V. Tsukruk, F. Rinderspacher, V. N. Bliznyuk, *Langmuir* **1997**, *13*, 2171.
- [20] V. N. Bliznyuk, F. Rinderspacher, V. V. Tsukruk, *Polymer* **1998**, *39*, 5249.
- [21] H. C. Yoon, H.-S. SKim, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 922.
- [22] H. Tokuhisa, M. Zhao, T. Baker, V. T. Phan, D. L. Dermody, M. E. Garcia, R. F. Peez, R. M. Crooks, T. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4492.
- [23] A. Hierlemann, J. K. Campbell, L. A. Baker, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5323.
- [24] W. M. Lackowski, J. K. Campbell, G. Edwards, V. Chechik, R. M. Crooks, *Langmuir* **1999**, *15*, 7632.
- [25] K. M. A. Rahmann, C. J. Durning, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *Langmuir* **2000**, *16*, 10154.
-

- [26] H. Zhang, P. C. M. Grim, D. Liu, T. Vosch, S. De Feyter, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, C. Van Hasendonck, N. Vandamme, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2002**, *18*, 1801.
- [27] T. Vossmeier, B. Guse, I. Besnard, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 238.
- [28] D. C. Tully, A. R. Trimble, J. M. J. Fréchet, K. Wilder, C. F. Quate, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2892.
- [29] D. C. Tully, K. Wilder, J. M. J. Fréchet, A. R. Trimble, C. F. Quate, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 314.
- [30] V. Percec, G. Johannsson, G. Ungar, J. J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9855.
- [31] S. D. Hudson, H. T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johannsson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science* **1997**, *278*, 449.
- [32] V. Percec, W.-D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, D. J. P. Yeardeley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11061.
- [33] S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Y. Bobrovsky, N. I. Boiko, A. M. Muzafarov, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 1.
- [34] K. Lorenz, D. Hölter, B. Strühn, R. Mühlhaupt, H. Frey, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 414.
- [35] S. Uppuluri, D. R. Swanson, L. T. Piehler, J. Li, G. L. Hagenauer, D. A. Tomalia, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 796.
- [36] T. A. Betley, J. A. Hessler, A. Mecke, M. M. Banaszak Holl, O. B. G., S. Uppuluri, D. A. Tomalia, G. R. Baker, *Langmuir* **2002**, 3127.
- [37] J. W. Weener, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 741.
- [38] J. M. J. Fréchet, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4782.
- [39] N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, T. Vossmeier, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 551.
- [40] J.-L. Hernández-López, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2003**.
- [41] J.-L. Hernández-López, R. E. Bauer, W.-S. Chang, G. Glasser, D. Grebel-Koehler, M. Klapper, M. Kreiter, J. Leclair, J.-P. Majoral, S. Mittler, K. Müllen, K. Vasilev, T. Weil, J. Wu, T. Zhu, W. Knoll, *Mat. Sci. Eng. C Bio. S.* **2003**, *23*.
- [42] U.-M. Wiesler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [43] S. Loi, U. M. Wiesler, H. J. Butt, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2000**, 1169.
- [44] S. Loi, U. M. Wiesler, H. J. Butt, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3661.
- [45] S. Loi, H. J. Butt, C. Hampel, R. E. Bauer, U. M. Wiesler, K. Müllen, *Langmuir* **2002**, *18*, 1801.
- [46] C. Hampel, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2001**.

- [47] S. Papernov, W. Schmid, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 5422.
- [48] S. Papernov, W. Schmid, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5720.
- [49] A. Herrmann, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [50] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U.-M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. DeSchryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4844.
- [51] D. Liu, S. De Feyter, M. Cotlet, U. M. Wiesler, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Macromolecules* **2003**.
- [52] D. Liu, H. Zhang, P. C. M. Grim, S. De Feyter, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2002**, *18*, 2385.
- [53] D. Liu, S. De Feyter, P. C. M. Grim, T. Vosch, D. Grebel-Koehler, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2002**, *18*, 8223.
- [54] U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Dendrimers III: Design, Dimension, Function, Vol. 212*, **2001**.
- [55] A. J. Berresheim, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [56] R. Hentschke, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6213.
- [57] L. Zhang, F. Huo, Z. Wang, L. Wu, X. Zhang, S. Höppener, L. Chi, H. Fuchs, J. Zhao, L. Niu, S. Dong, *Langmuir* **2000**, *16*, 3818.
- [58] L. Zhang, B. Zou, B. Dong, F. Huo, X. Zhang, L. Chi, L. Jiang, *Chem. Commun.* **2001**, 1906.
- [59] B. Dong, F. Huo, L. Zhang, X. Yang, Z. Wang, X. Zhang, S. Gong, J. Li, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2331.
- [60] Prohorova, *Langmuir* **2000**, *16*, 6863.
- [61] P. Wu, Q. Fan, Q. Zeng, C. Wang, G. Deng, C. Bai, *Chem. Phys. Chem.* **2002**, 633.
- [62] L. Latterini, G. Pourtois, C. Moucheron, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, A. Kirsch-De Mesmaeker, F. C. De Schryver, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1331.
- [63] D. J. Díaz, S. Bernhard, G. D. Storrier, H. D. Abruna, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8746.
- [64] D. J. Díaz, G. D. Storrier, S. Bernhard, K. Takada, H. D. Abruna, *Langmuir* **1999**, *15*, 7351.
- [65] L. Merz, J. Hitz, U. Hubler, P. Weyermann, F. Diedrich, P. Murer, D. Seebach, I. Widmer, M. Stöhr, H.-J. Güntherodt, B. A. Hermann, *Single Mol.* **2002**, *5-6*, 295.
- [66] B. A. Hermann, U. Hubler, P. Jess, H. P. Lang, H.-J. Güntherodt, G. Greiveldinger, P. B. Rheiner, P. Murer, T. Sifferlen, D. Seebach, *Surf. Interface Anal.* **1999**, *27*, 507.

- [67] I. Widmer, U. Hubler, M. Stöhr, L. Merz, H.-J. Güntherodt, B. A. Hermann, P. Samori, J. P. Rabe, P. B. Rheiner, G. Greiveldinger, P. Murer, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 4255.
- [68] M. Kuwabara, D. R. Clarke, D. K. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 2396.
- [69] C.-Y. Liu, H. Chang, A. J. Bard, *7* **1991**.
- [70] Z. Y. Rong, P. Kuiper, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 17427.
- [71] V. J. Cee, D. L. Patrik, T. P. Beebe Jr., *Surface Science* **1995**, *329*, 141.
- [72] B. Feddes, I. I. Kravchenko, L. E. Seiberling, *Scanning* **1998**, *20*, 376.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit "Azobenzol- und Perylendiimid-funktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere - Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften" beschäftigt sich mit der Synthese neuer Kernbausteine für den Aufbau von Polyphenylen-Dendrimeren, der Darstellung der Dendrimere und den Eigenschaften, die sich aus der Struktur ergeben. Die Arbeit gliedert sich in vier Themengebiete, die miteinander verbunden sind:

1. Azobenzol-Dendrimere
2. Distanzvariable Energietransfersysteme
3. Perylendiimid-Dendrimere
4. Organisation von Polyphenylen-Dendrimeren auf HOPG

Der erste Abschnitt hatte die Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren mit Azobenzol-Kern und die strukturellen und photochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen zum Thema. Es ist die erste ausgedehnte Studie über Dendrimere mit Azobenzol-Kern und formpersistente Dendronen. Im ersten Teil dieses Abschnitts wird die Synthese der Azobenzol-Kerne **2-6**, **2-41** und **2-62** vorgestellt mit der Multiplizität eins, zwei bzw. vier. Ausgehend von diesen werden durch die Anwendung der divergenten und der konvergenten Synthesestrategie zwei Dendrimer-Serien, die *para*- und die *meta*-Serie, bis zur vierten Generation sowie Monodendrone der ersten und zweiten Generation dargestellt (*Abbildung 195*). Die Verwendung des neuen AB-Verzweigungsbausteines (**2-25**), der der Verlängerung der dendritischen Struktur dient, und des A₂B (**1-10**) und A₄B (**1-11**) Bausteines in der Synthese der ersten Generation führt zu Dendrimeren mit unterschiedlicher Phenylringdichte auf der Stufe der zweiten Generation. Die Charakterisierung der Verbindungen mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigte die Reinheit und Strukturperfektion aller Verbindungen.

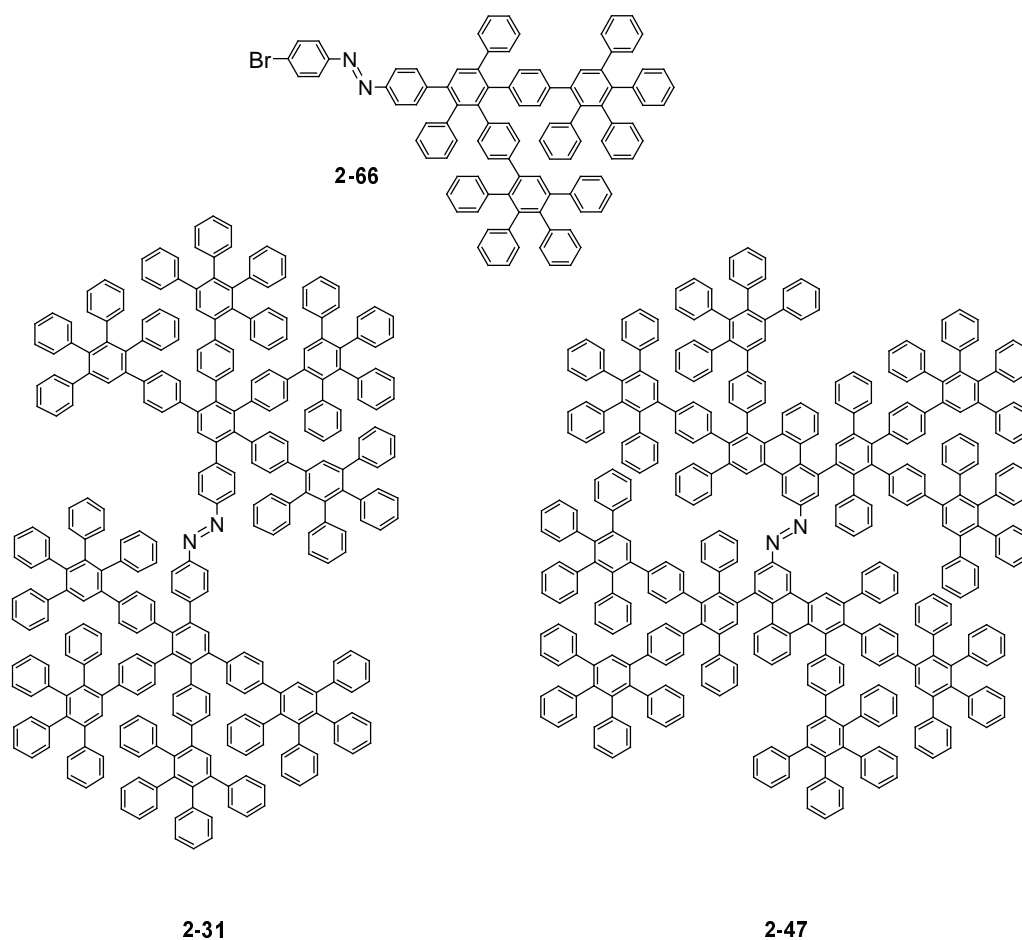


Abbildung 195 Struktur eines Monodendrons (**2-66**) und je eines Dendrimers der para- (**2-31**) und der meta-Serie (**2-47**) mit Azobenzol-Kern

Der zweite Teil des Abschnitts widmet sich der Struktur der neuen Kerne und Dendrimere. Einkristallstrukturen einiger Kerne und Dendrimere sowie Molekülsimulationen vermitteln eine genaue Vorstellung sowohl von der Größe der Dendrimere als auch von der Struktur der Dendrone. In dieser Arbeit wurde die erste ausgedehnte Studie einer Serie von Kristallen von Polyphenylen-Dendrimeren vorgestellt. Besonders aufschlussreich sind hier die Kristallstrukturen von **2-8** und die Struktur eines Polyphenylen-Dendrimers der zweiten Generation (**2-11**), die erstmalig Informationen über die Konformation höherer Dendrone liefern. Obwohl alle Azobenzol-gekernten Polyphenylen-Dendrimere in einer Schichtstruktur kristallisieren, wurde zum einen ein Einfluss des Lösungsmittels, aus der die Kristallisation erfolgt, festgestellt, zum anderen ist die Ausrichtung der Pentaphenyleinheiten ("syn" oder "anti") für die Anordnung der Dendrimere im Kristall verantwortlich. Dendrimere in "anti"-

Konformation bilden Kavitäten, während die einzige gefundene "syn"-Konformation eine Kanalstruktur formiert. Als Ergebnis geht daraus hervor, dass Pentaphenyleinheiten unabhängig von der Position, Dendrimerinneres vs. Dendrimeroberfläche, die gleiche Konformation besitzen. Im Vergleich zeigt sich, dass die Simulationen die im Kristall gefundene Realität gut widerspiegeln. Hier muss berücksichtigt werden, dass die Simulation *in vacuo* berechnet wurde, während die Kristallstruktur die Interaktionen im Festkörper wiedergibt. Beide zeigen jedoch gute Übereinstimmungen in den Abmessungen der hantelförmigen Dendrimere. Die *para*-Serie zeigt dabei ein planarerer Erscheinungsbild als die *meta*-Serie, die eine den biphenylgekernten Dendrimeren analoge Form hat. Die in den Simulationen gezeigte Kontraktion für den Übergang vom *trans*- zum *cis*-Isomer konnte mit GPC-Messungen quantifiziert werden. **2-11** weist mit einer Reduktion des hydrodynamischen Volumens um 38 % die bisher größte auf, die je für ein Molekül gefunden wurde. Dies unterstreicht in überzeugender Weise die Übertragung der Konformationsänderung des zentralen nanometergroßen Azobenzols auf die gesamte Dendrimerstruktur. Der letzte Teil dieses Abschnitts beschreibt die photochemischen Eigenschaften der Dendrimere. Hier zeigte sich erstmalig eine Abhängigkeit des Isomerisationsverhaltens von Azobenzol von der das Chromophor umgebenden Struktur. Abnehmende Anteile an *cis*-Konformeren im PSS I und PSS II der höheren Generationen stehen in Einklang mit dem zunehmenden sterischen Anspruch der Dendrone. Die thermischen Isomerisationskonstanten sind ebenfalls von der Struktur abhängig. Eine beschleunigte *cis-trans*-Isomerisation in der *para*-Serie steht in Einklang mit der gegenseitigen Behinderung der Dendrone. Sie führt zu einer Abstoßung. In der *meta*-Serie tritt dagegen eine Verlangsamung der *cis-trans*-Isomerisation auf, die mit der Verschränkung der Dendrone ineinander und somit einer Fixierung im *cis*-Isomer erklärbar ist. Durch diese Studien konnte gezeigt werden, dass im Gegensatz zu flexiblen Dendrimeren die dendritische Umgebung in formpersistenten Dendrimeren einen zentralen Azobenzol-Chromophor beeinflussen kann.

Das zweite Kapitel hat Interaktionen von Chromophoren, deren Distanz und Orientierung zueinander gezielt durch einen äußeren Impuls geändert werden können, zum Thema. Der erste Teilabschnitt beschäftigt sich mit den Eigenschaften von Azobenzol-PMI-Konjugaten. Es wurden zwei Moleküle realisiert (*Abbildung 196*). Im ersten sind zwei PMI-Chromophore direkt an ein Azobenzol gebunden (**3-6**). Im zweiten befinden sie sich auf der Oberfläche eines Dendrimers der ersten Generation (**3-7**). Da die Untersuchung der Verbindungen noch nicht abgeschlossen ist, werden die vorläufigen Ergebnisse zusammengefasst.

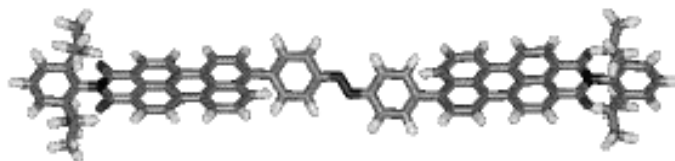
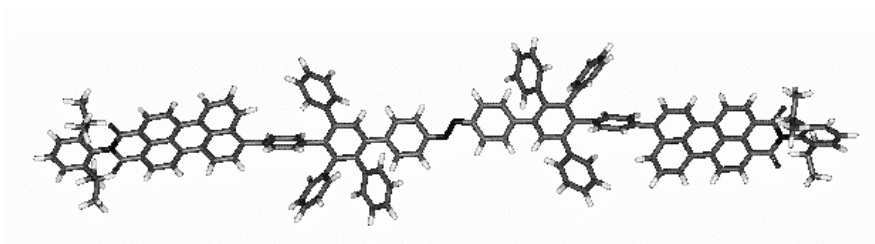
**3-6****3-7**

Abbildung 196 Molekülsimulationen der Energietransfersysteme mit Azobenzol **3-6** und **3-7**

Beide Verbindungen wurden mit optischen Methoden untersucht und es zeigte sich, dass die Verbindung der Chromophore nicht zu einer Addition ihrer Eigenschaften führt. **3-6** weist aufgrund einer Konjugation zwischen den Chromophoren weder die typische Azobenzolabsorption noch die Fähigkeit zur Isomerisation auf. Die Konsequenzen für die PMI äußern sich in einem Verlust der vibronischen Feinstruktur in Absorption und Emission und mit Fluoreszenzquantenausbeuten von unter 1 % auf. In **3-7** distanziert ein Polyphenylen-Dendrimer der ersten Generation die Chromophore. Jedoch beeinflussen sich die Chromophore auch gegenseitig. Durch die Absorption der PMIs im Bereich der Azobenzolabsorption sind nur noch 50 % cis-Isomere im PSS I erreichbar. Die Anregung der PMI führt zu einem neuen Isomerisationsweg im Azobenzol und der Induzierung von maximal 20 % cis-Isomer. Die PMI zeigen eine Absorption mit verringerten Absorptionskoeffizienten und eine Fluoreszenz mit deutlich geringerer Feinstruktur. Die Fluoreszenzquantenausbeuten mit maximal 10 % in THF sind extrem niedrig. Die Tatsache, dass in polaren Lösungsmitteln höhere Quantenausbeuten erhalten werden als in unpolaren, deutet auf einen polaren Übergangszustand hin, wahrscheinlich einen Charge-Transfer-

Prozess. Die Fluoreszenzabklingzeit der PMIs mit 400 ps ist im Vergleich zum Normalwert um den Faktor 10 beschleunigt. Messungen der transienten Absorption im Nanosekundenbereich brachten kein Ergebnis. Die Lebensdauer des Übergangszustandes liegt demnach im Femtosekundenbereich, dieser soll für **3-6** und **3-7** beprobt werden, um die Beschaffenheit des Übergangszustandes zu ermitteln. Während in **3-6** aufgrund der fehlenden Isomerisationsfähigkeit alle Ergebnisse direkt auf die *trans*-Konformation zurückgeführt werden können, gestaltet sich die Interpretation bei **3-7** schwieriger. Aufgrund der *Diels-Alder*-Addition sind im *trans*-Zustand vier Konformere vorhanden, von denen im PSS I die Hälfte auch noch in *cis*-Konformation vorliegt. Alle photophysikalischen Ergebnisse enthalten somit Beiträge aller Konformere und Isomere. Hier wären einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen wichtig, da dort Informationen über ein Molekül zur Zeit gewonnen werden können. Diese Untersuchungsmethode setzt aber eine ausreichende Fluoreszenz voraus und deshalb muss die Anwendbarkeit erst noch überprüft werden.

Der zweite Abschnitt stellt die Synthese und Untersuchung neuer Rylendiaden, bestehend aus einer Oligo-L-Lysinkette, deren Termini mit NMI und PMI funktionalisiert sind, in den Vordergrund. NMI und PMI stellen ein FRET-Paar dar. Das Konzept sah vor, die Distanz und Orientierung der Chromophore durch den Übergang des Peptids vom Knäuel zur Helix zu verändern. Die Helixausbildung wurde mittels TFE induziert. In den über eine NCA-Polymerisation erhaltenen Diaden ist zwar qualitativ ein Energietransfer festzustellen, jedoch ist in der kürzesten Kette aufgrund der Polydispersität der Anteil niedermolekularer Diaden zu groß, um aussagekräftige Ergebnisse über die Distanzabhängigkeit zu erhalten. Die längeren Ketten liegen mit der Distanz von über 5 nm im Knäuel und in der Helix ausserhalb des Försterradius für PMI und sind deshalb ungeeignet. Eine Diade (**3-49**) mit einer definierten Kettenlänge von 20 Aminosäuren weist eine geeignete Kettenlänge auf, jedoch war die Helixausbildung mit 42 % Helixanteil unvollständig. Dennoch konnte ein Anstieg in der PMI-Fluoreszenz auf den zunehmenden Helixanteil zurückgeführt werden. Diese Kettenlänge ist geeignet, das System bedarf aber einer Optimierung, um quantitative Aussagen machen zu können. Erstens muss der Helixanteil gesteigert werden. Dies kann durch die Verwendung anderer Alkohole, z.B. durch Methanol geschehen, oder unter Verwendung von DMF und DMSO und der Z-geschützten Diade. Zweitens ist die Wahl des Chromophorpaars wegen der ungünstigen Anregungswellenlänge, bei der sowohl NMI und PMI absorbieren, zu überdenken. Ein geeigneteres FRET-Paar würde ein PMI und ein TDI darstellen.

Das darauffolgende Kapitel führt die Synthese von PDI-gekernten Dendrimern durch Substitution in der *bay*-Region des Chromophors ein (*Abbildung 197*). Die resultierenden Dendrimere erscheinen in Molekülsimulationen kompakter als die in der Imidstruktur dendronisierten Verbindungen. Eine solche Dendronisierung führt im Vergleich zum nicht dendronisierten Chromophor zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima. Dies drückt sich auch in den Fluoreszenzquantenausbeuten aus. Im Vergleich zu anderen dendronisierten Rylenen zeigen die Dendrimere **4-8**, **4-9** und **4-12** deutlich geringere Fluoreszenzquantenausbeuten. Dies kann mit der Abgabe von Anregungsenergie über Schwingungsrelaxation erklärt werden, die durch die Dendronposition in der *bay* begünstigt wird. Anhand dieser Studie konnte aber keine Information über die Effizienz bezüglich der Abschirmung des zentralen Chromophors gewonnen werden, besonders da der Torsionswinkel des Chromophors, der die optischen Eigenschaften beeinflusst, in den Simulationen nicht eindeutig festgestellt werden konnte. Cyclovoltammetrische Studien zeigen aber, dass bereits Dendrone der dritten Generation ausreichen, um eine effektive Abschirmung des Chromophors durch die Polyphenylen-Matrix zu erzeugen. Weiterhin können Polyphenylen-Dendrone als Donorchromophore für einen Energietransfer auf den zentralen PDI-Chromophor dienen. Die *bay*-Dendronisierung ermöglicht aufgrund der größeren Nähe zum Chromophor eine effizientere Energieübertragung als es in der Imidstruktur positionierte Dendrone vermögen. Die Fluoreszenzintensität des PDIs ist bei einer Anregung über Dendrone der dritten Generation um den Faktor 10 größer als bei direkter Anregung des Chromophors. Für das FRET-Paar wurde ein Försterradius R_0 von 2.4 ± 0.12 nm berechnet. Ein Anwendungsziel für PDI-gekernte Polyphenylen-Dendrimere kann die Verwerndung als Komplexationsagentien definierter Größe für DNA und als Vektor in der Gentransfektion sein. An das Polyphenylen-Dendrimer, das per se schon eine definierte Größe besitzt, werden deshalb noch die Anforderungen Fluoreszenz, positive Oberflächenladung und Wasserlöslichkeit gestellt. Im zweiten Themenabschnitt steht daher die Oberflächenfunktionalisierung des PDI-Dendrimers mit Aminosäuren und Oligopeptiden im Vordergrund. Neue GABA-funktionalisierte Cyclopentadienone dienen zur Darstellung GABA-funktionalisierter Polyphenylen-Dendrimere (*Abbildung 197*). Mit klassischer Peptid-Chemie wurden bis zu 16 GABA-Gruppen quantitativ mit Pentalysinsequenzen funktionalisiert. Die resultierenden Dendrimere zeichnen sich durch eine hohe Oberflächenladung und Wasserlöslichkeit aus. Das zentrale PDI hat aber durch diese Art der Oberflächenfunktionalisierung seine Fluoreszenzkraft eingebüßt. Die Fluoreszenz-quantenausbeuten liegen nur um 1 %. Es wird deutlich, dass

Oligolysine nicht geeignet sind, um Ladung und Wasserlöslichkeit unter Fluoreszenzerhaltung einzuführen.

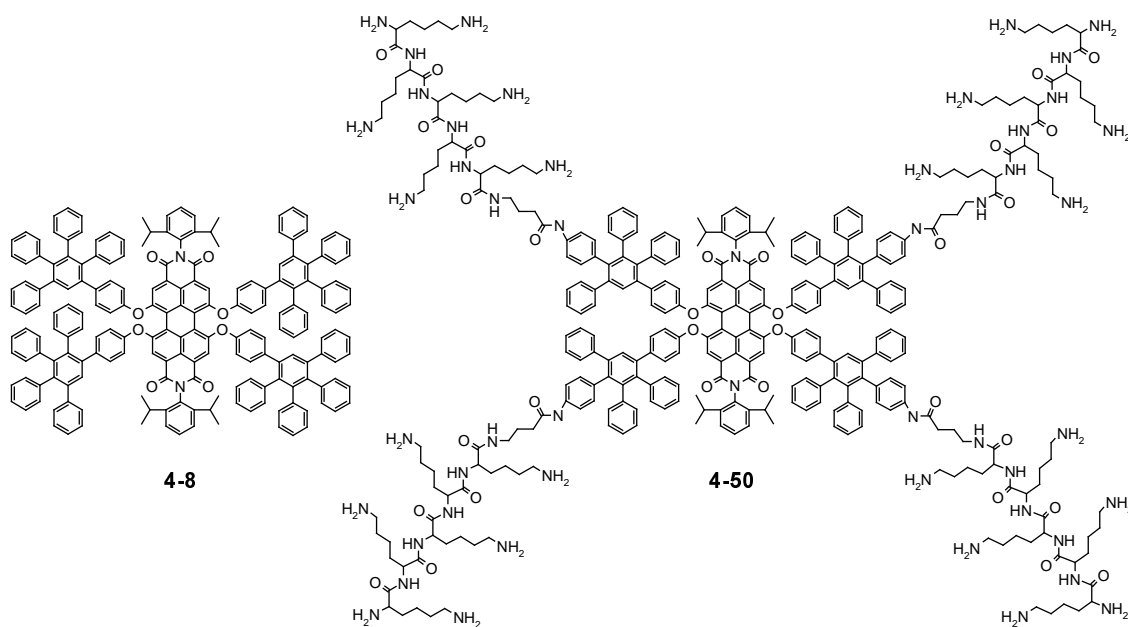


Abbildung 197 Struktur eines PDI-geranteten Polyphenylen-Dendrimers (**4-8**) und des GABA-funktionalisierten Analogon (**4-50**)

Das letzte Kapitel stellt Untersuchungen zur Organisation von Polyphenylen-Dendrimern auf HOPG vor. Im ersten Abschnitt des Kapitels wird die Fähigkeit von Polyphenylen-Dendrimern, ohne Oberflächenfunktion sich zu Nanofasern zusammenzufinden, beschrieben (*Abbildung 198 A*). Ihre Synthese ist in *Kapitel 2* und *Kapitel 4* beschrieben. Die Nanofasern sind typischerweise mehrere hundert Mikrometer lang und bis zu 100 Nanometer hoch. Sie sind in ihrer Anordnung fixiert und weisen eine geringe mechanische Stabilität auf. Die Nanofasern werden durch das Ineinandergreifen von Dendronen gebildet. So kommt es primär zur Ausbildung von Dendrimeraffagaten, die weiter zu Nanofasern wachsen. Während bei den Azobenzol-geranteten Dendrimern der zentrale Chromophor in den Nanofasern seine Isomerisationseigenschaft einbüßt, bleiben die optischen Eigenschaften eines zentralen PDI-Chromophors erhalten. Auch alkylsubstituierte Dendrimere bilden Nanofasern, allerdings konkurriert hier der Prozess der Nanofaserformation mit einer Verfilmung auf der Oberfläche, die auf den hohen Energiegewinn durch die Absorption der Alkylketten auf HOPG zurückgeführt werden kann. Der zweite Kapitelabschnitt stellt die Organisation alkylsubstituierter Polyphenylen-Dendrimere in den Vordergrund. Die Studie

stellt die logische Fortsetzung der Untersuchungen von WIESLER und LOI dar, die Polyphenylen-Dendrimere mit globulärer und trigonal-planarer Struktur organisierten. Auch die hantelförmigen n-dodecylsubstituierten Azobenzol-Dendrimere der zweiten (**2-36**) und erstmals auch einer dritten Generation (**2-37**) bilden geordnete Mono- und Multilagen mit Ausdehnungen von mehreren Mikrometern auf HOPG (*Abbildung 198 B*). Diese weisen eine Streifentextur ähnlich den globulären Dendrimeren von WIESLER mit alternierenden hellen und dunklen Bereichen auf, deren Dimensionen von der Dendrimergeneration abhängig sind. Bei der zweiten Generation werden Breiten von 4 und 6 nm gefunden, während die dritte Generation Breiten von 5 und 7 nm zeigt. Die Monolagen zeichnen sich durch eine beachtliche Mobilität aus, die auf laterale Diffusion der Moleküle zurückzuführen ist. Ähnlich einem Selbstheilungsprozess werden so im Laufe mehrerer Tage ausgedehnte Bereiche mit der Streifentextur belegt. Die erste STM-Aufnahme eines Polyphenylen-Dendrimers erklärt die Strukturierung. Eine Aufnahme der zweiten Generation (**2-36**) zeigt, dass die Dendrimere "auf Ecke" angeordnet sind, was zu einem Lochmuster führt (*Abbildung 198 C*). Dieses erscheint bei geringerer Auflösung streifenförmig, wobei die nicht belegte Oberfläche den Eindruck der dunklen Streifen vermittelt und die hellen Streifen von den Dendrimeren gebildet werden und so den Eindruck von Unregelmäßigkeit und Wellenform erzeugen.

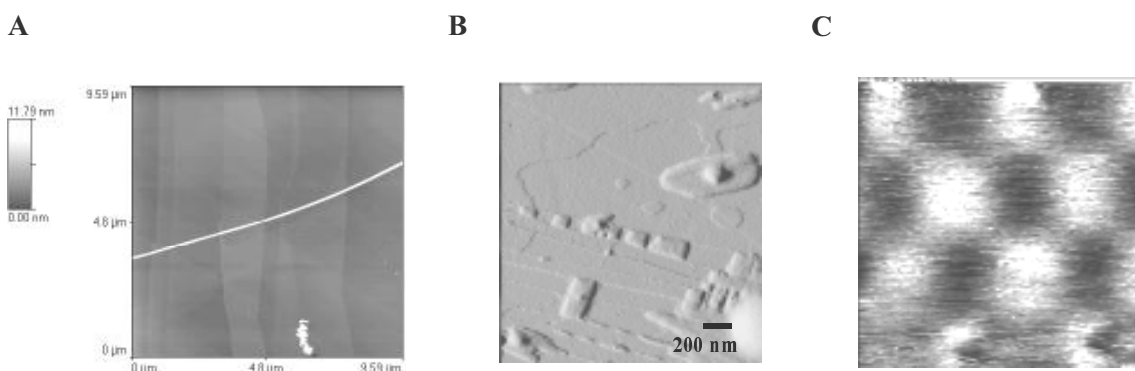


Abbildung 198 AFM- und STM-Aufnahmen der zweiten Generation (**2-36**); **A**: Nanofaser; **B**: Oberflächenorganisation; **C**: STM-Aufnahme einzelner Moleküle

7. EXPERIMENTELLER TEIL

7.1. Allgemeine experimentelle Bedingungen

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Lancaster, Merck, Riedel – de Häen, ABCR bzw. Strem bezogen und gegebenenfalls vor ihrem Einsatz durch Destillation, Umkristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt.

Lösungsmittel

Die Solventien wurden in den Reinheitsgraden „zur Analyse (p.A.)“ bzw. „Chromasolv“ verwendet. THF wurde unter Argonatmosphäre über Kalium unter Anwesenheit von Benzophenon als Indikator getrocknet. Toluol wurde unter Argonatmosphäre über Natrium getrocknet. Alle übrigen Lösungsmittel wurden, wenn erforderlich, nach den einschlägigen Literaturvorschriften absolutiert und von Sauerstoff befreit.

Schutzgas

Für Arbeiten unter Inertgasatmosphäre diente Argon (Linde). Aus dem Edelgas wurden zuvor Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Feuchtigkeitsspuren mit Hilfe eines BTS-Katalysators (Fluka) und einer Reihe von drei mit Blaugel, Kaliumhydroxid bzw. konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Trockentürmen entfernt.

Chromatographie

Dünnschichtchromatographie: Zur analytischen Dünnschichtchromatographie dienten kieselgelbeschichtete Fertigfolien 60 F₂₅₄ oder aluminiumoxidbeschichtete Aluminiumfolien 60 F₂₅₄ neutral der Firma Merck bzw. Lancaster. Die Detektion der Substanzen erfolgte über Fluoreszenzlöschung bei 254 nm sowie durch Eigenfluoreszenz bei 365 nm.

Säulenchromatographie: Für die säulenchromatographische Trennung wurde als stationäre Phase Kieselgel der Korngröße 0.04-0.063 mm der Firma Merck eingesetzt. Als Eluent

dienten analysenreine Solventien. Die Mischungsverhältnisse sind substanzspezifisch und werden in den jeweiligen experimentellen Details genannt.

7.2. Instrumentelle Analytik

Die Charakterisierung der im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen erfolgte unter Verwendung der folgenden Geräte:

Schmelzpunkte:

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in einer offenen Glaskapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

Hochaufgelöste ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie:

Bruker Advance DPX250,
Bruker AMX300 sowie
Bruker Advance DRX500

Massenspektroskopie:

EI: VG Trio 2000
FD: VG ZAB 2-SE-FPD
LD- und MALDI-TOF: Bruker Reflex

UV-Spektroskopie:

Perkin-Elmer Lambda 2, Perkin-Elmer Lambda 9 und Perkin-Elmer Lambda 15

IR-Spektroskopie:

Nicolet FT-IR 320

Fluoreszenzspektroskopie

Anregung: Xe-Bogenlampe Osram XBO (450 W)
Spektrometer: SPEX USA Fluorolog 2 Typ F212
Detektion: Hamamtsu PMT R 508 sowie PMT R 928

Gelpermutationschromatographie (GPC):

- Anlage bestehend aus drei hintereinandergeschalteten Säulen: SDV 500/10, SDV 104/10 bzw. 106/10. Detektor: Soma UV/ERC RI; Pumpe: Waters 590, Software: WINGPC Eichung gegen Polystyrolstandards
- Anlage bestehend aus vier hintereinandergeschalteten Säulen: μ -Syrigel, Porosität 500, 10^3 , 10^4 und 10^5 Detektor: Waters 484 UV-Detektor; Pumpe: Waters 610, Eichung gegen Toluol

Thermogravimetrische Analysen (TGA):

Mettler TG 50

Cyclovoltammetrie:

Verwendung eines digital gesteuerten Gerätesatzes. Kernstück dieser Anlage ist der EG&G-Potentiostat/Galvanostat Modell 273 von Princeton Applied Research, der sowohl den potentiostatischen Teil als auch den Kurvenformgenerator enthält. Er wird über einen Computer mit Hilfe des Software-Packets Modell 270 gesteuert. Die Software enthält auch ein Simulationsprogramm. Die COOL-Kinetik Analysis Software nutzt für die Simulation den COOL-Algorithmus.

Kristallographie

Die Einkristallstrukturen wurden auf einem Nonius-KCCD Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71023 \text{ \AA}$) bei einer Temperatur von $T = 120 \text{ K}$, sofern nicht anders angeführt, durchgeführt. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte durch Kleiste-Quadrate-Analysen der Winkel der beobachteten Reflexe eines ω -scans über 180° . Die Struktur wurde durch direkte Methoden mit Hilfe der Programme SIR 97 oder Shelxs 97 gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoff-, Silicium- und Stickstoffatome verfeinert. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte mit festen isotropen Temperaturfaktoren in einem Riding-Modell. Folgende Programme wurden zur Lösung der Einkristallstrukturen angewandt: ORTEP, CRYSTALS, SIR 97.

Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen wurden im Institut für organische Chemie der Johannes- Gutenberg-Universität, Mainz, durchgeführt.

C, H, N, S: Foss Heraeus vario EL

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die gefundenen Werte für den Kohlenstoffgehalt infolge unvollständiger Verbrennung („Rußen“) zu niedrig liegen.

7.3. Beschreibung der Synthesen

7.3.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1. Palladiumkatalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplung eines Arylhalogenderivates mit einem Acetylen-Derivat nach HECK, CASSAR, HAGIHARA UND SONOGASHIRA^[1-3]

Die palladiumkatalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplung eines Arylhalogenderivates mit einem Acetylen-Derivat nach HECK, CASSAR, HAGIHARA UND SONOGASHIRA hat als C-C Knüpfungsreaktion große Bedeutung. Sie ermöglicht selektiven Zugang zu unsymmetrischen Arylethynylderivaten aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität von Iod- und Bromaromaten. Die Umsetzung mit Iodaromaten erfolgt bei Raumtemperatur, während bei Bromaromaten eine Reaktionstemperatur von 80°C notwendig ist.

AAV 1.1. HAGIHARA-SONOGASHIRA-Kupplung am Iodaromaten

In einem inertisierten Kolben löst man ca. 11 mmol des Iodaromaten unter Argonatmosphäre in einer entgasten Mischung aus ca. 200 mL Triethylamin und 100 mL frisch destilliertem Tetrahydrofuran. Pro umzusetzendem Halogen wird die Lösung mit 0.55 mmol (≈ 5 mol%) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid sowie jeweils 1.1 mmol (≈ 10 mol%) Kupfer(I)-Iodid und Triphenylphosphin versetzt. Die Reaktionsmischung wird zehn Minuten gerührt und dann mit 12 mmol (1.1 Äquivalente) der Acetylenkomponente (Tri-*iso*-propylsilylacetylen, Trimethylacetylen bzw. Phenylacetylen) versehen. Die Reaktion wird gerührt, bis dünnschichtchromatographisch kein Umsatz mehr zu verzeichnen ist. Dies ist normalerweise nach zwei Stunden der Fall.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit dem gleichen Volumen Dichlormethan verdünnt und mit kaltgesättigter Ammoniumchloridlösung ausgeschüttelt, bis die wässrige Phase sich nicht mehr färbt. Danach wird mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, bis die Lösung schwach sauer (pH<5) reagiert. Anschließend wird je zweimal mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und abschließend mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach Trocknung mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck verdampft. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation und/oder säulenchromatographisch gereinigt.

AAV 1.2. HAGIHARA-SONOGASHIRA-Kupplung am Bromaromaten

Bromaromaten weisen im Vergleich zum Iodaromaten eine herabgesetzte Reaktivität auf. Die Umsetzung von Bromaromaten erfolgt analog der angegebenen Umsetzung für Iodaromaten

in einem Triethylamin/Toluol-Gemisch. Vor der Zugabe der Acetylenkomponente wird das Reaktionsgemisch für 10 Minuten bei 60°C gehalten und nach der Zugabe wird die Temperatur auf 80 °C erhöht. Die Reaktionsdauer ist im Vergleich zu Iodaromaten verlängert, jedoch ist die Reaktion auch hier nach spätestens fünf Stunden beendet. Die Aufarbeitung erfolgt nach Abkühlung auf Raumtemperatur analog der Vorschrift für Iodaromaten.

AAV 2 Basenkatalysierte Aldolkondensation von 1,3-Diphenylaceton mit Benzilderivaten zu Tetraphenylcyclopentadienonen

In einem Kolben wird eine Suspension oder Lösung des jeweiligen Benzilderivats in Ethanol oder *tert*Butanol vorgelegt (ca. 2.2 mL pro Gramm Benzil) und mit 1 Mol des Diphenylacetonderivats pro Mol des eingesetzten Benzil-Derivats versetzt. Dann wird unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 0.56 Mol Kaliumhydroxid oder Ammoniumhydroxid in Ethanol pro Mol Benzilderivat zugespritzt. Die Reaktionslösung färbt sich augenblicklich dunkelrot. Man erhitzt bis zu 30 Minuten zum Rückfluss und verfolgt die Reaktion dünn-schichtchromatographisch oder mittels FD-Masse. Anschließend kühlt man auf 5 °C ab. Der gebildete Kristallbrei wird abgesaugt und mit eiskaltem Ethanol nachgewaschen. Das Produkt fällt in der Regel ausreichend rein an. Ist eine säulenchromatographische Reinigung notwendig, ist dies der speziellen Vorschrift zu entnehmen.

AAV 3 Darstellung von Bispinacolatoboron-Derivaten

Zur Darstellung von Bispinacolatoboron-Derivaten werden 1 mmol des Arylbromids bzw. – Iodids sowie 1.5 Bispinacolatodiboron und 3 mmol wasserfreies Kaliumacetat pro Halogen in der Regel in DMSO oder Toluol vorgelegt und inertisiert. Anschließend wird pro umzusetzendem Halogen 5% Pd(dppf)₂-Katalysator hinzugefügt und das Reaktionsgemisch gründlich evakuiert und mit Argon belüftet. Die Umsetzung erfolgt bei 75°C über Nacht. Zum abgekühlten Reaktionsansatz werden gleiche Teile Wasser und Methylenchlorid hinzugefügt. Das Produkt wird mehrfach aus der Wasserphase extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Da die Bildung der Pinacolatoboron-Derivate in der Regel ohne Nebenprodukte verläuft, kann das getrocknete Produkt ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden. Ist eine säulenchromatische Aufreinigung notwendig, ist dies den speziellen Vorschriften zu entnehmen.

AAV 4 Kupplung von Aryl-Boronsäure-Derivaten mit Arylbromiden nach SUZUKI

Die Kupplung der nach *AAV 3* dargestellten Pinacolatoboron-Derivate (1,25 mmol) an 1 mmol Arylbromide bzw. -Iodide erfolgt in einem Zweiphasengemisch aus Toluol, Ethanol und wässriger K_2CO_3 mit 5% Tetrakispladiumkatalysator. Die Edukte werden in inerter Atmosphäre vorgelegt und anschließend das Lösungsmittelgemisch hinzugefügt und gründlich entgast. Als letztes wird der Katalysator hinzugefügt und das Reaktionsgemisch nochmals gründlich inertisiert. Die Reaktion verläuft über Nacht bei $80^\circ C$ unter Lichtausschluss. Das Reaktionsgemisch wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit Methylenchlorid versetzt und mehrfach mit Wasser extrahiert. Die Isolation des Produktes erfolgt säulenchromatographisch. Die Lösungsmittelgemische sind den jeweiligen speziellen Vorschriften zu entnehmen.

AAV 5 EDC - Kupplung von Amino- und Carbonsäuren an aminfunktionalisierte Cyclopentadienone

Das jeweilige Cyclopentadienon-Derivat (3-[[4-(Diphenylmethyl)amino]phenyl]-2,4,5-triphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on bzw. 3,4-Bis[[4-(Diphenylmethyl)amino]phenyl]-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on) wird in Tetrahydrofuran (ca. 15 mL pro mmol) gelöst und Argon wird durchgeleitet. Zu der Lösung wird das gleiche Volumen halbkonzentrierte Salzsäure gegeben und das Reaktionsgemisch wird eine Stunde unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gehalten. Danach wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Anschließend wird der violette Feststoff in Dichlormethan suspendiert und durch Zugabe von Triethylamin in Lösung übergeführt. Die Lösung wird dreimal mit Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel abgezogen und der resultierende Feststoff kurz im Hochvakuum getrocknet. Zum dunkelbraunen Feststoff werden für monofunktionelle Bausteine drei und für bifunktionelle Bausteine fünf Äquivalente der zu kuppelnden Säure und ebenso viele Äquivalente an EDC gegeben. Außerdem wird eine Spatelspitze DMAP hinzugefügt. Der Kolben wird mehrmals entgast und mit Argon geflutet. Anschließend werden 50-100 mL trockenes DMF hinzugefügt und die Reaktion zwischen nach einem Tag bis zu drei Tagen bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und der resultierende zähflüssige Brei wird danach mit 100 mL Dichlormethan versetzt und dreimal mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Aceton-Gemischen als Eluens isoliert.

AAV 6. Diels-Alder-Reaktion zur Synthese von Oligophenylen^[4, 5]

Die Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur für die *Diels-Alder*-Reaktion richtet sich nach dem verwendeten Cyclopentadienon-Baustein. Tetraphenylcyclopentadienon, seine Triisopropylsilyl-, Alkyl-, Methoxy- und (Diphenylmethylen)aminoderivate sowie die analogen Dendrone werden in *o*-Xylol bzw. Diphenylether umgesetzt. Boc-geschützte Aminosäure-substituierte Cyclopentadienon-Derivate werden in einer Toluol/*o*-Xylol/DMSO-Mischung (10/10/1) bei 150°C umgesetzt, Bausteine mit Z-Schutzgruppen in Diphenylether/Tetraethylenglycol-Mischungen bei 170°C.

AAV 6.1. [2+4] Cycloaddition eines Tetraphenylcyclopentadienons an einen ethinyl-substituierten Aromaten

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Argonatmosphäre das Aryl-Ethinyl-Derivat und, je nach sterischem Anspruch, 1,2 bis 2 Äquivalente des Cyclopentadienonderivats in entgastem *o*-Xylol oder Diphenylether (10 bis 30 mL pro Gramm Aromat) gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 170 °C erhitzt und dort bis zur massenspektroskopisch nachgewiesenen vollständigen Umsetzung gehalten. Das Produkt wird nach der Abkühlung entweder mehrfach aus Methanol gefällt oder säulenchromatographisch isoliert und im Hochvakuum getrocknet. Die jeweilige Isolationsmethode ist der speziellen Vorschrift zu entnehmen.

AAV 6.2. [2+4] Cycloaddition mit Aminosäure-funktionalisierten Cyclopentadienonen

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Argonatmosphäre der ethinylsubstituierte Aromat und zwischen 1,5 und 3 Äquivalente des Cyclopentadienonderivats in einer entgasten Lösungsmittelmischung (100 mL pro Gramm Aromat) gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 24 Stunden erhitzt. Das Produkt wird nach der Abkühlung aus Petrolether gefällt und anschließend säulenchromatographisch isoliert.

AAV 7 Desilylierung von Triisopropylsilylderivaten bzw. Trimethylsilylderivaten mit *n*-Bu₄NF

Ein Äquivalent des Triisopropylsilylacetylenderivats wird unter Argonatmosphäre in (25mL/mmol Silylverbindung) Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid (*n*-Bu₄NF) in bis zu 25 mL Tetrahydrofuran mit einer Spritze durch ein Septum hinzugegeben. Pro abzuspaltender Triisopropylsilylgruppe werden zwischen 0,2 und 2 Äquivalente *n*-Bu₄NF eingesetzt. Das Ende der Reaktion nach drei Minuten bis zu fünf Stunden lässt sich dünnschichtchromatographisch detektieren. Nach

Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung mit jeweils gleichen Mengen Wasser und Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft und das Rohprodukt säulenchromatographisch oder durch Umfällen gereinigt.

AAV 8 Entschützung von Aminosäure- bzw. Peptidsubstituierten Dendrimeren

Aminfunktionen müssen für die Umsetzung in einer *Diels-Alder*-Reaktion bei Temperaturen bis 170°C mit temperaturstabilen Schutzgruppen versehen werden. Reaktionstemperaturen bis 150°C erlauben die Verwendung der Boc-Schutzgruppe, bei Temperaturen bis 170°C ist es jedoch ratsam, die Z-Schutzgruppe zu verwenden, da die Boc-Gruppe bei dieser Temperatur schon eine nicht zu vernachlässigende Spaltungstendenz aufweist.

AAV 8.1. Entschützung von Boc-geschützten Derivaten

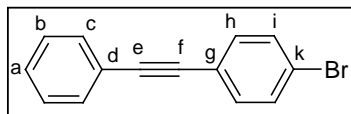
Boc-geschützte Dendrimere werden zur Entfernung der Boc-Gruppen in Dichlormethan gelöst und auf 0°C heruntergekühlt und anschließend mit der gleichen Menge an Trifluoressigsäure versetzt. Die Reaktion wird unter Erwärmung auf Raumtemperatur für zwei Stunden gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam in kaltgesättigte Natriumhydrogen-carbonatlösung eingeleitet. Liegt der pH-Wert hiernach im Sauren, wird vorsichtig festes Natriumhydrogencarbonat zugegeben, bis der pH-Wert im Basischen bleibt. Die resultierende Suspension wird so lange gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat neutral ist und abschließend im Hochvakuum getrocknet.

AAV 8.2. Entschützung von Z-geschützten Derivaten

Z-geschützte Dendrimere werden zur Entfernung der Schutzgruppen in Trifluoressigsäure gelöst und auf 0°C heruntergekühlt. Anschließend werden pro Z-Gruppe vier Äquivalente HBr in Essigsäure hinzugefügt. Die Reaktion wird unter Erwärmung auf Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Die restliche Aufarbeitung erfolgt wie in AAV 8.1. beschrieben.

7.3.2. Spezielle Arbeitsvorschriften

4-Monobromtolan (2-20)



Nach der AAV 1.1. werden 25 g (88.37 mmol) 4-Bromiodbenzol (**2-18**) in Gegenwart von 12.96 g (17.67 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, 1.69 g (8.84 mmol) Kupfer(I)-iodid und 2.32 g (8.84 mmol) Triphenylphosphin mit 9.7 mL (9.03 g, 88.37 mmol) Phenylacetylen (**2-19**) in einer Lösung von 310 mL Triethylamin und 180 mL THF umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und tiefsiedendem Petrolether als mobile Phase gereinigt, in Dichlormethan aufgenommen und aus Methanol gefällt.

Ausbeute: 17.7 g (68.64 mmol, 77.7 % d.Th.) weiße Schuppen

Schmelzpunkt: 81 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

$$\delta_{\text{H}} (\text{ppm}) = 7.59\text{-}7.49 (\text{m}, 4\text{H}, \text{H}_{\text{arom}}); 7.44\text{-}7.35 (\text{m}, 5\text{H}, \text{H}_{\text{arom}})$$

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

$$\delta_{\text{C}} (\text{ppm}) = 133.1, 131.7, 131.6, 128.7, 128.5, 122.9, 122.5, 122.3; 90.5, 88.2 (\text{C}_{\text{e,f}})$$

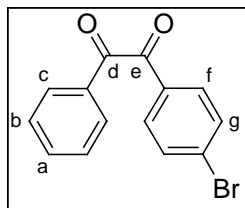
FD-Massenspektrum (8 kV):

$$m/z [\text{ue}^{-1}]: 256.4 (100\%, \text{M}^+)$$

Elementaranalyse:

| C ₁₄ H ₉ Br | C: | H: |
|-----------------------------------|-------|------|
| berechnet | 65.40 | 3.53 |
| gefunden | 65.41 | 3.56 |

4-Monobrombenzil (2-22)



5.04 g (19.6 mmol) 4-Monobromtolan (**2-21**) werden in 50 mL Dimethylsulfoxid gelöst und entgast. Unter Argongegenstrom werden 2.54 g (10 mmol) Iod hinzugefügt und die Lösung für 20 Stunden auf 155 °C gebracht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf kaltgesättigte Natriumsulfitlösung gegeben und diese danach mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether 1:1 isoliert.

Ausbeute: 4.67 g (16.15 mmol, 82.4 % d.Th.) weiße Schuppen

Schmelzpunkt: 85 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.96 (d, ³J = 8.58 Hz, 2H, H_c); 7.85 (d, ³J = 8.39 Hz, 2H, H_f); 7.73-7.67 (m, 3H, H_{g,b}); 7.54 (t, ³J = 7.25 Hz, 2H, H_a)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 194.0, 193.5 (C_{d,e}); 135.2, 132.8, 132.5, 131.8, 131.3, 130.4, 129.9, 129.1

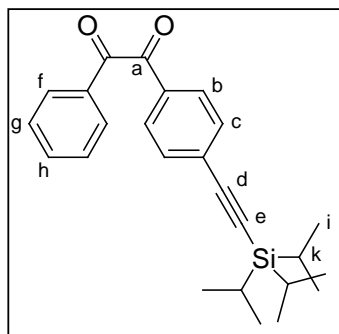
FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 290.5 (100%, M⁺)

Elementaranalyse:

| C ₁₄ H ₉ BrO ₂ | C: | H: |
|---|-------|------|
| berechnet | 58.16 | 3.14 |
| gefunden | 58.20 | 3.17 |

4-(Triisopropylsilylethynyl)-benzil (2-23)



Nach der AAV 1.2. werden 22.45 g (77.7 mmol) 4-Monobrombenzil (**2-21**), 3.4 g (4.84 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, 1.82 g (9.6 mmol) Kupfer-(I)-iodid und 2.52 g (9.6 mmol) Triphenylphosphin mit 21.1 mL (17.15 g, 94 mmol) Triisopropylsilylacetylen (**2-22**) in einem Gemisch aus 310 mL Toluol und 618 mL Triethylamin umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an

Kieselgel mit einem Gemisch aus Petrolether/Dichlormethan 2:1 aufgereinigt.

Ausbeute: 26.98 g (69.1 mmol, 89 % d. Th.) gelbes Öl

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.86-7.80 (m, 4H, H_{b,f}); 7.58 (t, ³J = 7.63 Hz, 1H, H_h); 7.50 (d, ³J = 8.77 Hz, 2H, H_c); 7.42 (t, ³J = 8.01 Hz, 2H, H_g); 1.15 (s, 9H, H_k)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

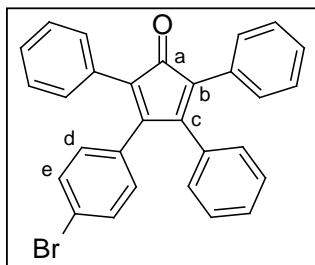
δ_{C} (ppm) = 194.3, 193.8 (C_a); 135.1, 133.0, 132.5, 132.3, 130.2, 129.9, 129.7, 129.2; 105.9 (C_d); 96.7 (C_e); 18.5 (C_k); 11.4 (C_i)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 390.2 (100%, M⁺)

Elementaranalyse:

| $C_{25}H_{30}O_2Si$ | C: | H: |
|---------------------|-------|------|
| berechnet | 76.88 | 7.74 |
| gefunden | 76.74 | 7.74 |

3-(4-Bromphenyl)-2,4,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (4-18)

Nach der AAV 2. werden 8 g (27.67 mmol) 4-Monobrombenzil (**2-22**) und 5.82 g (27.67 mmol) 1,3-Diphenylaceton in 40 mL Ethanol gelöst und auf 80 °C erhitzt. Dann werden 0.86 g (15.5 mmol) Kaliumhydroxid in 5 mL Ethanol injiziert und 15 Minuten refluxieren gelassen. Die Reaktionsmischung wird auf -20 °C abgekühlt, abfiltriert und mit eiskaltem Ethanol nachgewaschen.

Das analysenreine Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus Petrolether/Dichlormethan 2:1 isoliert.

Ausbeute: 11.15 g (24.06 mmol, 87 % d. Th.) violetter Feststoff

Schmelzpunkt: 209 °C

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_H (ppm) = 7.34-6.97 (m, 15H, H_{arom}); 6.96 (d, $^3J = 8.01$ Hz, 2H, H_d); 6.83 (d, $^3J = 8.39$ Hz, 2H, H_e)

 ^{13}C -NMR-Spektrum: (75 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_C (ppm) = 200.1 (C_a); 154.4, 153.4, 133.0, 132.2, 131.3, 131.1, 130.9, 130.7, 130.2, 129.3, 128.7, 128.2, 128.0, 127.8, 127.6, 125.9, 125.6, 122.8

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 463.2 (100%, M^+); 926.5 (5%, $2M^+$)

UV/VIS-Spektrum ($CHCl_3$):

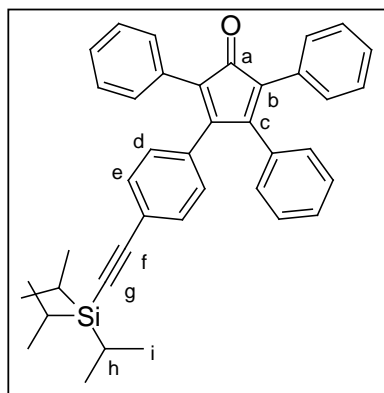
λ_{max} (ϵ) = 280 (24830), 358 (8123), 521 (1170) nm

Elementaranalyse:

| $C_{29}H_{19}BrO$ | C: | H: |
|-------------------|-------|------|
| berechnet | 75.17 | 4.13 |
| gefunden | 75.13 | 4.17 |

3-(4-Triisopropylsilylethynylphenyl)-2,4,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (2-25)

(AB-Baustein)



Nach der AAV 2. werden 11 g (28.2 mmol) 4-(triisopropylsilylethynyl)-benzil (**2-23**) und 5.92 g (28.2 mmol) 1,3-Diphenylacetone 40 mL Ethanol gelöst und auf 80 °C gebracht. Dann werden 19.6 g (15.8 mmol) Bu₄NOH in 10 mL Ethanol injiziert und 15 Minuten dort gehalten. Die Reaktionsmischung wird auf -20 °C abgekühlt, abfiltriert und mit eiskaltem Ethanol nachgewaschen. Das analysenreine Produkt wird säulenchromatographisch an

Kieselgel mit einer Mischung aus Petrolether/Dichlormethan 2:1 isoliert.

Ausbeute: 11.93 g (21.1 mmol, 75 % d. Th.) violetter Feststoff

Schmelzpunkt: 153 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.29-7.19 (m, 15H, H_{arom}); 6.96 (d, ³J = 6.87 Hz, 2H, H_d); 6.90 (d, ³J = 6.39 Hz, 2H, H_e); 1.12 (s, 21H, H_i)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 200.1 (C_a); 154.6, 153.8 (C_c); 133.3, 133.2, 131.5, 130.9, 130.8, 130.2, 129.4, 129.3, 128.7, 128.2, 128.0, 127.7, 127.6, 125.9, 125.7, 123.6; 106.7 (C_f); 92.3 (C_g); 18.5 (C_i); 11.4 (C_h)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [$u\epsilon^{-1}$]: 565.7 (100%, M⁺)

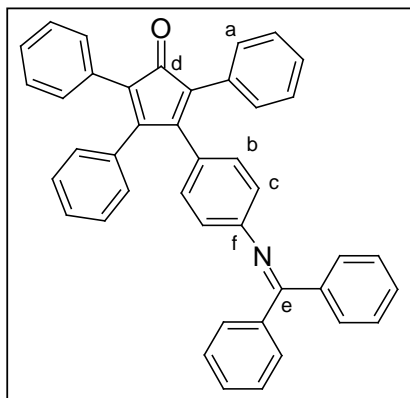
UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 274 (32744), 309 (19235), 374 (10117), 520 (1075) nm

Elementaranalyse:

| C₄₀H₄₀OSi | C: | H: |
|--|-----------|-----------|
| berechnet | 85.06 | 7.14 |
| gefunden | 85.02 | 7.15 |

3-[[4-(Diphenylmethyl)amino]phenyl]-2,4,5-triphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (4-20)



5 g (10.79 mmol) **4-17**, 197.6 mg (0.21 mmol) Pd₂(dba)₃, 11.7 g (35.97 mmol) Cäsiumcarbonat und 369.46 mg (0.59 mmol) BINAP werden in einem Kolben vorgelegt. Die Apparatur wird dann mehrmals entgast und mit Argon geflutet. 300 mL frisch destilliertes Toluol werden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf 80 °C erhitzt. Anschließend tropft man langsam 11.6 mL (64.36 mmol) Benzophenonimin zur Reaktionslösung. Das

Gemisch wird drei Tage unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in einigen mL THF aufgenommen und aus Methanol/Wasser (6:1) ausgefällt. Abschließend werden Katalysatorreste über eine kurze Kieselgelsäule mit Dichlormethan als Eluent abgetrennt.

Ausbeute: 5.54 g (9.83 mmol, 91 % d. Th.) brauner Feststoff

Schmelzpunkt: 165-169 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.72 (d, ³J = 6.96 Hz, 2H, H_a); 7.51-7.07 (m, 21H, H_{arom}); 6.89 (d, ³J = 7.58 Hz, 2H, H_{arom}); 6.70 (d, ³J = 8.53 Hz, 2H, H_b); 6.50 (d, ³J = 8.53 Hz, 2H, H_c)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 200.3 (C_d); 168.7 (C_e); 154.9 (C_f); 152.0, 139.2, 136.1, 133.2, 131.3, 131.2, 131.0, 130.2, 130.2, 129.9, 129.5, 129.4, 129.3, 128.8, 128.4, 128.2, 128.0, 127.9, 127.7, 127.5, 127.3, 125.6, 124.7, 120.3

FD-Massenspektrum (8 kV):

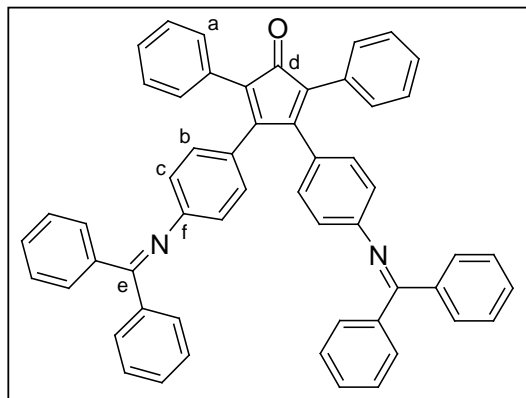
m/z [ue⁻¹]: 563.0 (100%, M⁺)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ε) = 277 (53552), 396 (17496) nm

Elementaranalyse:

| C ₄₂ H ₂₉ NO | C: | H: | N: |
|------------------------------------|-------|------|------|
| berechnet | 89.49 | 5.19 | 2.48 |
| gefunden | 88.94 | 5.11 | 2.43 |

3,4-Bis{4-(diphenylmethyl)amino]phenyl}-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (4-21)

5 g (9.22 mmol) **4-18**, 337.66 mg (0.37 mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 20 g (61.47 mmol) Cäsiumcarbonat und 631.42 mg (1.01 mmol) BINAP werden in einem Kolben vorgelegt. Die Apparatur wird dann mehrmals entgast und mit Argon geflutet. 300 mL frisch destilliertes Toluol werden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf 80 °C gebracht. Anschließend werden 19.95 mL

(0.11 mol) Benzophenonimin langsam zur Reaktionslösung hinzugesetzt. Das Gemisch wird drei bis vier Tage unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in einigen mL THF aufgenommen und aus Methanol/Wasser (8:1) ausgefällt. Abschließend werden Katalysatorreste über eine kurze Kieselgelsäule mit Dichlormethan als Eluent abgetrennt.

Ausbeute: 6.05 g (8.14 mmol, 88 % d. Th.) brauner Feststoff

Schmelzpunkt: 246–249 °C

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.76 (d, $^3J = 6.64$ Hz, 4H, H_a); 7.54–7.07 (m, 26H, H_{arom}); 6.65 (d, $^3J = 8.53$ Hz, 2H, H_b); 6.50 (d, $^3J = 8.53$ Hz, 2H, H_c)

 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_{C} (ppm) = 200.2 (C_d); 168.7 (C_e); 154.4, 152.2 (C_f); 139.3, 136.1, 131.3, 131.0, 130.2, 130.0, 129.6, 129.4, 128.8, 128.3, 128.0, 127.9, 127.7, 127.2, 124.8, 120.3

FD-Massenspektrum (8 kV):

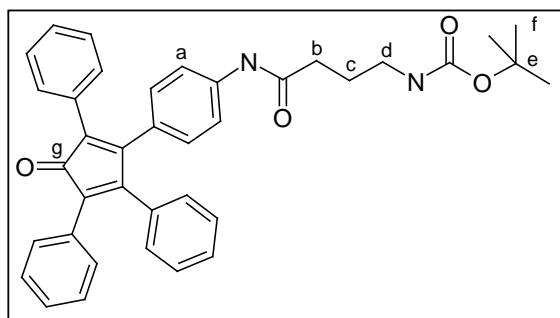
m/z [ue^{-1}]: 742.9 (100%, M^+)

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 276 (41204), 396 (13386) nm

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{55}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 88.92 | 5.16 | 3.77 |
| gefunden | 88.87 | 5.15 | 3.69 |

3-{4-(*N*-Boc- γ -aminobuttersäure)amino]phenyl}-2,3,5-triphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (4-26)


Nach der AAV 5. werden 2 g (3.55 mmol) **4-19** in 50 mL THF gelöst und mit 50 mL halbkonzentrierter Salzsäure umgesetzt. Danach werden zum getrockneten Zwischenprodukt 3.6 g (17.71 mmol) *N*-Boc- γ -aminobuttersäure, 2.4 g (17.71 mmol) EDC und eine Spatelspitze DMAP gegeben und

einen Tag bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Aceton 10:1 isoliert.

Ausbeute: 2.07 g (3.54 mmol, 82.1 % d. Th.) brauner Feststoff

Schmelzpunkt: 106 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_{H} (ppm) = 9.31 (br, 1H, NH); 7.43 (d, $^3\text{J} = 8.48$ Hz, 2H, H); 7.32-7.18 (m, 13H, H_{arom}); 6.98 (d, $^3\text{J} = 7.85$ Hz, 2H, H); 6.87 (d, $^3\text{J} = 7.89$ Hz, 2H, H); 3.21 (q, $^3\text{J} = 6.28$ Hz, H_b); 2.23 (t, $^3\text{J} = 6.28$ Hz, H_d); 1.81 (t, $^3\text{J} = 6.28$ Hz, H_c); 1.44 (s, 9H, H_f)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, d_6 -DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 199.6 (g); 171.1, 171.0, 155.5, 154.5, 154.4, 139.6, 139.5, 132.7, 130.7, 130.5, 129.7, 129.6, 128.8, 128.5, 128.0, 127.9, 127.5, 127.4, 126.8, 124.9, 124.1, 118.1, 117.9; 77.4 (C_b); 33.7 (C_d); 28.2 (C_f); 25.3 (C_c); 11.0 (C_e)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 585.5 (100%, M^+); 511.4 (8%, M^+ -Boc)

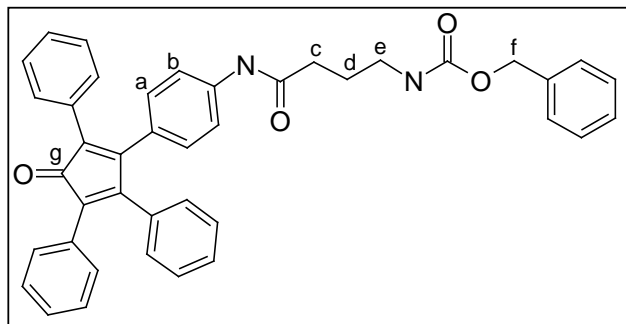
UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 277 (33354), 384 (11103) nm

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 78.06 | 6.21 | 4.79 |
| gefunden | 77.45 | 6.38 | 4.65 |

3-{4-(*N*-Z- γ -aminobuttersäure)amino]phenyl}-2,3,5-triphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on
(4-27)



Nach der AAV 5. werden 2 g (3.55 mmol) **4-19** in 50 mL THF gelöst und mit 50 mL halbkonzentrierter Salzsäure umgesetzt. Danach werden zum getrockneten Zwischenprodukt 3.37 g (14.2 mmol) *N*-Z- γ -aminobuttersäure, 2.72 g (14.2 mmol) EDC und eine

Spatelspitze DMAP gegeben und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Aceton 10:1 isoliert.

Ausbeute: 1.8 g (2.91 mmol, 82 % d. Th.) brauner Feststoff

Schmelzpunkt: 80 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 9.98 (br, 1H, NH_{arom}); 7.44-7.12 (m, 20H, H_{arom}); 6.96 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, H_a); 6.83 (d, ³J = 8.85 Hz, 2H, H_b); 4.99 (s, 2H, H_f); 3.01 (q, ³J = 6.64 Hz, 2H, H_e); 2.89 (q, ³J = 7.26 Hz, 2H, H_c); 1.75 (pent, ³J = 6.63 Hz, 2H, H_d)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 199.7 (C_g); 171.1, 156.1, 154.6, 154.5, 139.6, 139.5, 137.2, 135.8, 132.8, 130.7, 130.5, 129.8, 129.7, 128.9, 128.6, 128.4, 128.3, 128.0, 127.9, 127.7, 127.5, 127.4, 126.8, 125.0, 124.1, 118.0, 106.1; 65.1 (C_f); 46.1 (C_e); 33.6 (C_c); 25.3 (C_d)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 619.4 (100%, M⁺); 511.2 (6%; M⁺-Z)

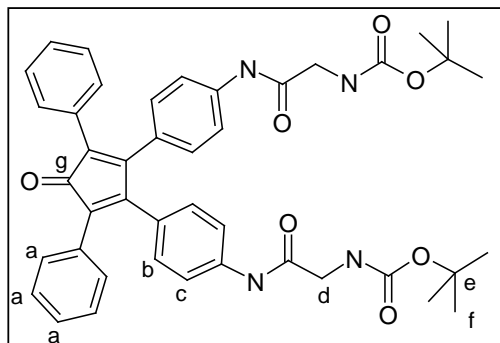
UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 275 (27292), 381 (9095) nm

Elementaranalyse:

| C ₄₁ H ₃₄ N ₂ O ₄ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 79.59 | 5.54 | 4.53 |
| gefunden | 78.93 | 5.64 | 5.11 |

3,4-Bis{4-(*N*-Bocglycyl)amino]phenyl}-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on



Nach der AAV 5. werden 2 g (2.69 mmol) **3-20** in 50 mL THF gelöst und mit 50 mL halbkonzentrierter Salzsäure umgesetzt. Danach werden zum getrockneten Zwischenprodukt 6.6 g (37.67 mmol) *N*-Boc-glycin, 7.22 g (37.67 mmol) EDC und eine Spatelspitze DMAP gegeben und einen Tag bei Raumtemperatur gehalten. Das

Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Aceton 4:1 isoliert.

Ausbeute: 1.53 g (2.1 mmol, 78 % d. Th.) brauner Feststoff

Schmelzpunkt: 219 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, *d*⁸-THF, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 9.15 (br, 2H, NH_{arom}); 7.46 (d, ³J = 8.85 Hz, 4H, H_b); 7.23-7.12 (m, 10H, H_a); 6.86 (d, ³J = 8.85 Hz, 4H, H_c); 6.39 (br, 2H, NH-Boc); 3.76 (d, ³J = 5.87 Hz, 4H, H_d); 1.42 (s, 18H, H_f)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 200.2 (C_g); 168.8, 157.1, 155.1, 140.8, 132.5, 131.2, 129.1, 128.7, 128.0, 125.9, 119.3; 79.3 (C_e); 45.5 (C_d); 28.8 (C_f)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 728.0 (100%, M⁺); 627.9 (14%, M⁺-Boc); 528.9 (5%, M⁺-2Boc)

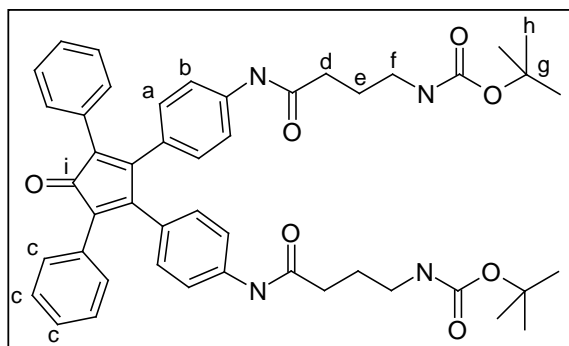
UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 274 (32309), 380 (11066) nm

Elementaranalyse:

| C ₄₃ H ₄₄ N ₄ O ₇ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 70.86 | 6.08 | 7.69 |
| gefunden | 70.93 | 6.06 | 7.65 |

3,4-Bis{4-(*N*-Boc- γ -aminobuttersäure)amino}phenyl}-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (3-28)



Nach der AAV 5. werden 2 g (2.69 mmol) **3-20** in 50 mL THF gelöst und mit 50 mL halbkonzentrierter Salzsäure umgesetzt. Danach werden zum getrockneten Zwischenprodukt 5.46 g (26.9 mmol) *N*-Boc- γ -aminobuttersäure, 5.16 g (26.9 mmol) EDC und eine Spatelspitze DMAP gegeben und

einen Tag bei Raumtemperatur reagiert. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Aceton 2:1 isoliert.

Ausbeute: 1.54 g (1.96 mmol, 73 % d. Th.) brauner Feststoff

Schmelzpunkt: 245 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum (250 MHz, } d^6\text{-DMSO, 300 K):}$

δ_{H} (ppm) = 9.98 (br, 2H, NH_{arom}); 7.43 (d, $^3\text{J} = 8.85$ Hz, 2H, H_a); 7.30-7.13 (m, 10H, H_{arom}); 6.83 (d, $^3\text{J} = 8.53$ Hz, 2H, H_b); 2.92 (q, $^3\text{J} = 6.63$ Hz, H_f); 2.26 (t, $^3\text{J} = 7.27$ Hz, H_d); 1.65 (p, $^3\text{J} = 7.27$ Hz, H_e); 1.35 (s, 18H, H_h)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (75 MHz, } d^6\text{-DMSO, 300 K):}$

δ_{C} (ppm) = 199.8 (C_i); 171.2, 155.8, 154.5, 139.8, 139.7, 139.0, 130.0, 129.9, 128.2, 127.6, 127.1, 124.5, 118.2; 77.6 (C_d); 34.0 (C_f); 28.5 (C_h); 25.5 (C_e); 11.2 (C_g)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 782.6 (100%, M^+)

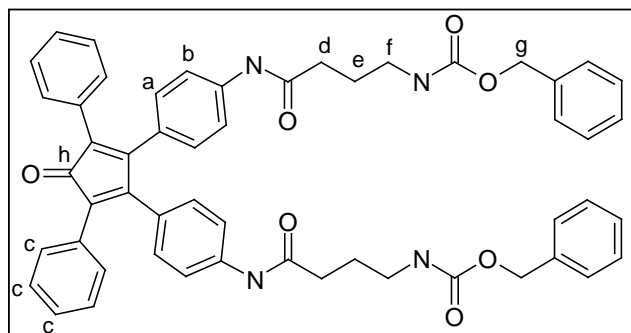
UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 276 (34810), 388 (12421) nm

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{47}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_7$ | C: | H: | N: |
|--|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 71.92 | 6.68 | 7.14 |
| gefunden | 71.91 | 6.71 | 7.14 |

**3,4-Bis{4-(*N*-Z- γ -aminobuttersäure)amino]phenyl}-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on
(3-29)**



Nach der AAV 5. werden 2 g (2.69 mmol) **3-20** in 50 mL THF gelöst und mit 50 mL halbkonzentrierter Salzsäure umgesetzt. Danach werden zum getrockneten Zwischenprodukt 6.39 g (26.9 mmol) *N*-Boc- γ -aminobuttersäure, 7.92 g (26.9 mmol) EDC und eine

Spatelspitze DMAP gegeben und einen Tag bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Aceton 2:1 isoliert.

Ausbeute: 75 g (2.05 mmol, 76.2 % d. Th.) brauner Feststoff

Schmelzpunkt: 220 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, *d*₆-DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 9.99 (br, 2H, NH_{arom}); 7.44 (d, ³J = 8.53 Hz, 4H, H_a); 7.33-7.13 (m, 24H, H_{arom}); 6.84 (d, ³J = 8.53 Hz, 4H, H_b); 4.99 (s, 4H, H_g); 3.02 (q, ³J = 6.32 Hz, H_d); 2.29 (t, ³J = 7.27 Hz, H_f); 1.65 (t, ³J = 5.95 Hz, H_e)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*₆-DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 199.8 (C_h); 171.3, 171.2, 156.3, 154.5, 139.8, 139.7, 137.4, 131.0, 130.0, 128.5, 128.2, 127.9, 127.6, 127.1, 124.6, 118.3; 65.4 (C_g); 46.4 (C_f); 33.8 (C_d); 25.4 (C_e)

FD-Massenspektrum (8 kV):

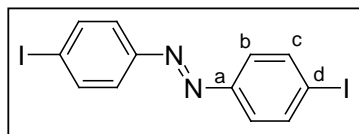
m/z [ue⁻¹]: 884.6 (100%, M⁺); 746.1 (67%, M⁺-Z); 637.9 (5%, M⁺-Z)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 276 (34227), 389 (12310) nm

Elementaranalyse:

| C ₄₇ H ₅₂ N ₄ O ₇ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 74.63 | 5.67 | 6.57 |
| gefunden | 74.67 | 5.68 | 6.54 |

4,4'-Diiodoazobenzol (2-4)^[6]

In einem ausgeheizten 250 mL Dreihalskolben werden 3 g (13.7 mmol) 4-Iodanilin (**2-3**) in 80 mL entgastem Dichlormethan unter Argonatmosphäre gelöst. Hierzu wird eine fein gemörserte Oxidationsmischung aus 5.1 g (3.13 mmol) KMnO_4 und 5.1 g (20.26 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ gegeben. Die Reaktion wird 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann über Celite gefiltert. Die vereinigten Filtrate werden unter reduziertem Druck eingeeengt und das Rohprodukt auf Kieselgel aufgezogen. Eine Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und tiefsiedendem Petrolether als mobile Phase.

Ausbeute: 1.8 g (4.17 mmol, 61 % d.Th.) oranger Feststoff

Schmelzpunkt: 242-244 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

$$\delta_{\text{H}} (\text{ppm}) = 8.89 (\text{d}, {}^3J = 8.52 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}_c); 7.66 (\text{d}, {}^3J = 8.52 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}_b)$$

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

$$\delta_{\text{C}} (\text{ppm}) = 151.9 (\text{C}_a); 138.6 (\text{C}_c); 124.5 (\text{C}_d); 98.1 (\text{C}_b)$$

FD-Massenspektrum (8 kV):

$$m/z [\text{ue}^{-1}]: 434.1 (100\%, \text{M}^+)$$

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

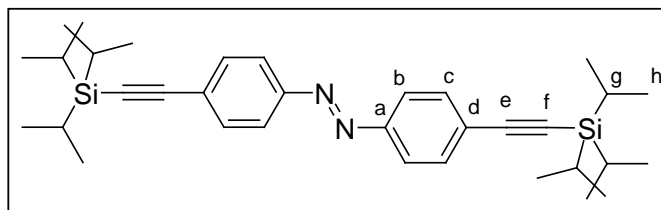
$$\nu [\text{cm}^{-1}]: 3077 (\text{w}) [(\text{C-H})_{\text{Valenz}}]; 1575 (\text{m}) [(-\text{N}=\text{N}-)]; 1561 (\text{m}), 1471 (\text{m}), 1393 (\text{m}) [(\text{C}=\text{C})_{\text{aromat}}]; 1156 (\text{m}), 1096 (\text{m}); 1052 (\text{m}) [(\text{Aryl-I})_{\text{Gerüst}}], 1003 (\text{s}); 837 (\text{s}) [(\text{C}=\text{H})_{\text{Out of plane}}]; 543 (\text{s}) [(\text{C-I})_{\text{Valenz}}]$$

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

$$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]: 257, 363, 460$$

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{I}_2\text{N}_2$ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 33.21 | 1.86 | 6.45 |
| gefunden | 33.14 | 2.06 | 6.41 |

4,4'-Di-(triisopropylsilylethynyl)-azobenzol (2-5)

Nach AAV 1.1. werden 1 g (2.3 mmol) **2-4** in Gegenwart von 338 mg (0.46 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, 177 mg (0.92 mmol) Kupfer(I)-iodid und 242

mg (0.92 mmol) Triphenylphosphin mit 1.8 mL (160.3 mg, 9.2 mmol) Triisopropylsilylacetylen in einer Lösung von 30 mL Triethylamin und 15 mL THF umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und tiefsiedendem Petrolether als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 939 mg (1.73 mmol, 75 % d. Th.) oranger Feststoff

Schmelzpunkt: 97-98 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.88 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz, H_b); 7.62 (d, 4H, ³J = 8.77 Hz, H_c); 1.16 (s, 42H, H_{g,h})

¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 151.9 (C_a); 132.9 (C_c); 126.5 (C_d); 122.9 (C_b); 106.6 (C_e); 94.1 (C_f); 18.5 (C_h); 11.4 (C_g)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 542.8 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

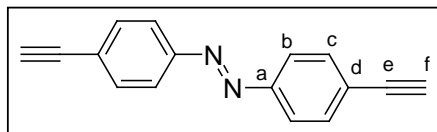
ν [cm⁻¹]: 3091 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2923, 2863 (s) [(-CH₃)_{Valenz}]; 2153 (s) [(C≡C)]; 1596 (m) [(-N=N-)]; 1463 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1226 (m), 1150 (m), 1071 (m), 847 (s)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 364, 382, 458

Elementaranalyse:

| C ₃₄ H ₅₀ N ₂ Si ₂ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 75.21 | 9.28 | 5.16 |
| gefunden | 74.54 | 9.24 | 4.90 |

4,4'-Diethynylazobenzol (2-6)

800 mg (1.47 mmol) **2-5** werden in 40 mL frisch destilliertem THF und mit 141 mg (0.45 mmol) *n*-Bu₄NF versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach 3

Minuten mit 40 mL destilliertem Wasser versetzt. Nach Zugabe von Dichlormethan wird die organische Phase dreimal mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Silicagel als stationäre Phase und einer Mischung aus drei Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute: 280 mg (1.22 mmol, 82 % d. Th.) oranger amorpher Feststoff

Zersetzungstemperatur: 165 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.90 (d, 4H, ³J = 8.53 Hz, H_b); 7.61 (d, 4H, ³J = 8.53 Hz, H_c); 3.80 (s, 2H, H_f)

¹³C-NMR-Spektrum (MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 152.3 (C_a); 133.1 (C_c); 125.1 (C_d); 123.0 (C_b); 83.1 (C_e); 79.7 (C_f)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 230.2 (100%, M⁺); 460.3 (14%, 2M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

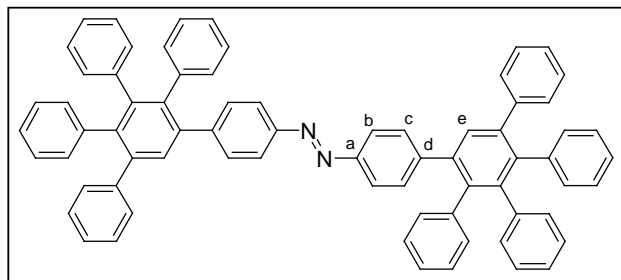
ν [cm⁻¹]: 3266 (s), 3260 (s) [(C≡C-H)_{valenz}]; 2844 (w), 2923 (w), 2867 (w) [(=C-H)_{valenz}]; 1596 (m) [(-N=N-)]; 1463 (m) [(C=C_{aromat})]; 1050 (s), 846 (s), 676 (s), 637 (s), 557 (s)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 258, 360, 458

Elementaranalyse:

| C ₁₆ H ₁₀ N ₂ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|-------|
| berechnet | 83.46 | 4.38 | 12.17 |
| gefunden | 82.48 | 4.40 | 11.75 |

Azo(p)-G1 (2-8)

Nach AAV 6.1. werden 120 mg (0.52 mmol) **2-6** und 473 mg (1.23 mmol) **1-9** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 12 Stunden bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch

mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus zwei Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 451 mg (0.48 mmol, 92 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.67(d, ³J = 8.53 Hz, 4H, H_b); 7.58 (s, 2H, H_e); 7.29 (d, ³J = 8.53 Hz, 4H, H_c); 7.15-7.09 (m, 8H, H_{arom}); 6.89-6.78 (m, 32H, H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 150.9 (C_a); 144.9, 142.0, 141.8, 141.0, 140.4, 140.1, 140.0, 139.9, 139.4, 131.6, 131.5, 131.1, 130.8, 130.0, 127.7, 127.1, 126.9, 126.7, 126.4, 125.8, 125.7, 125.5, 122.1, 120.1

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 941.9 (100%, M⁺); 470.7 (6%, M²⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

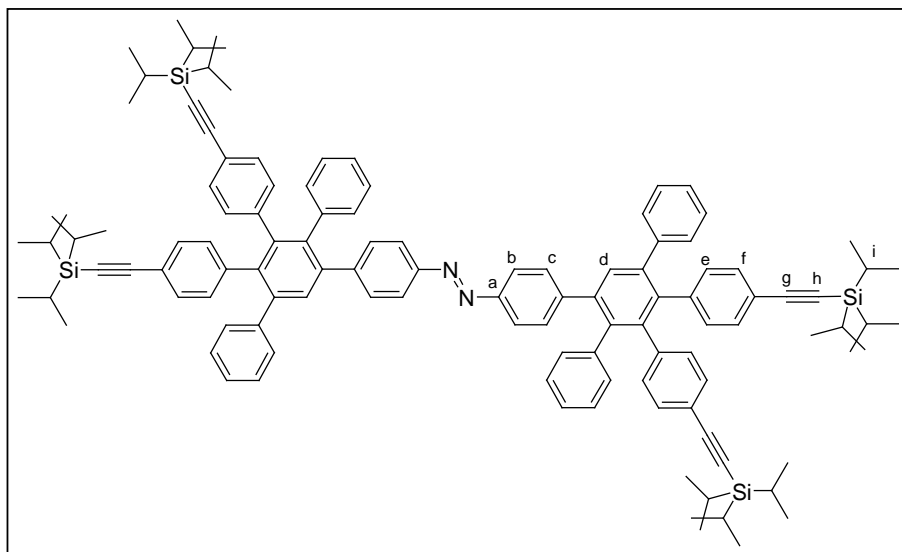
ν [cm⁻¹]: 3055 (m), 3026 (m) [(=C-H)_{valenz}]; 1635 (m), 1600 (m), 1495 (m), 1435 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1157 (m), 1071 (m), 1030 (m); 852 (m), 763 (m), 699 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 566 (w), 537 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 283, 365, 450

Elementaranalyse:

| C ₇₂ H ₅₀ N ₂ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 91.69 | 5.34 | 2.97 |
| gefunden | 90.96 | 5.40 | 2.87 |

Azo(p)-G1-TiPS₄ (2-9)

Nach AAV 6.1. werden 200 mg (0.87 mmol) **2-6** und 1.4 g (1.88 mmol) **1-10** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 12 Stunden bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus zwei Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 1.06 g (0.64 mmol, 73 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.65 (d, 4H, ³J = 8.53 Hz, H_a); 7.56 (s, 2H, H_d); 7.26 (d, 4H, ³J = 8.53 Hz, H_c); 7.21-6.98 (m, 24H, H_{arom}); 6.90-6.77 (m, 12H, H_{arom}); 1.06 (s, 84H, H_{g,h})

¹³C-NMR-Spektrum (MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 151.1 (C_a); 144.6, 141.5, 141.2, 141.1, 140.7, 140.5, 140.3, 139.7, 139.5, 139.0, 131.5, 131.5, 130.8, 130.6, 127.9, 127.3, 126.7, 126.2, 122.1, 121.1, 120.8; 107.0 (C_g); 90.8, 90.6 (C_h); 18.5 (C_i); 11.5 (C_k)

FD-Massenspektrum (8 kV):

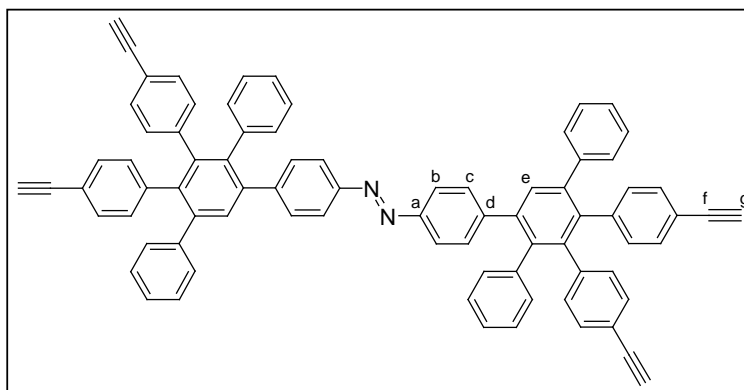
m/z [ue^{-1}]: 1664.8 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3077 (m) [(C-H)_{Valenz}]; 2942 (m), 2864 (m) [(-CH₃)_{Valenz}]; 2152 (m) [(C≡C)]; 1631 (m); 1462 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1073 (m); 882 (m), 838 (m), 677 (m) [(C-H)_{out of plane}]

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):
 λ_{max} [nm]: 259, 375, 453
Elementaranalyse:

| C ₁₁₆ H ₁₃₀ N ₂ Si ₄ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 83.70 | 7.87 | 1.68 |
| gefunden | 83.57 | 8.02 | 1.60 |

Azo(p)-G1-Ethin₄ (2-10)

Nach AAV 7. werden 250 mg (0.15 mmol) **2-9** in 20 mL frisch destilliertem THF gelöst und mit 70 mg (0.22 mmol) Bu₄NF versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach 3 Minuten mit 30 mL destilliertem Wasser versetzt.

Nach Zugabe von 30 mL Dichlormethan wird die organische Phase dreimal mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Silicagel als stationäre Phase und einer Mischung aus einem Teil tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute: 148 mg (0.14 mmol, 95 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.67 (d, 4H, ³J = 8.53 Hz, H_b); 7.59 (s, 2H, H_e); 7.29 (d, 4H, ³J = 8.53 Hz, H_c); 7.19-6.98 (m, 24H, H_{arom}); 6.90-6.74 (m, 12H, H_{arom}); 3.04, 3.02 (2s, 4H, H_g)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 151.0 (C_a); 144.5, 141.2, 141.1, 141.0, 140.8, 140.4, 139.5, 139.4, 138.9, 131.6, 131.5, 130.9, 130.8, 130.7, 130.3, 129.9, 127.9, 127.3, 126.7, 126.2, 122.1, 120.1, 119.6, 119.3; 83.5 (C_f); 77.2, 77.0 (C_g)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 1038.6 (100%, M⁺); 519.2 (12%, M²⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

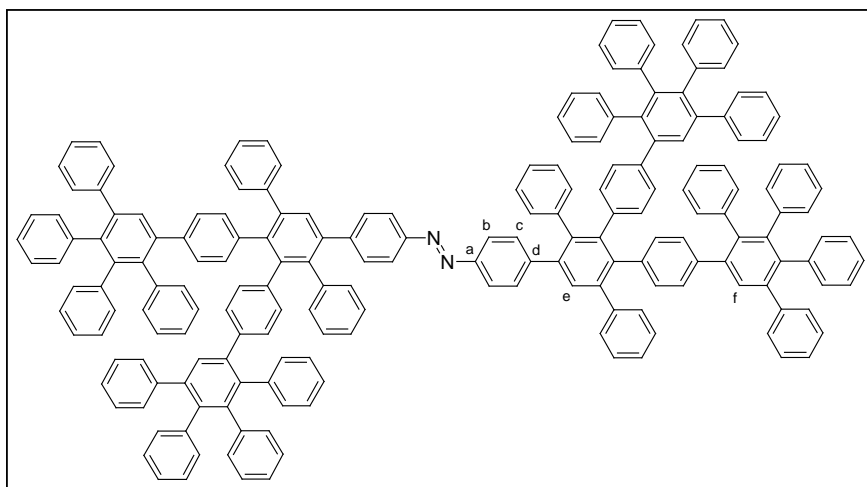
ν [cm^{-1}]: 3293 (w) [(C \equiv C-H)_{Valenz}]; 3057 (m) [(=C-H)_{Valenz}]; 2924 (m), 2863 (m), 1601 (m), 1500 (m), 1433 (m), 1382 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1074 (m); 847 (m), 753 (m), 699 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 572 (m)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 276, 374, 450

Elementaranalyse:

| C ₈₀ H ₅₀ N ₂ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 92.46 | 4.85 | 2.70 |
| gefunden | 91.15 | 5.20 | 2.46 |

Azo(p)-G2 (2-11)

Nach AAV 6.1. werden 115 mg (0.11 mmol) **2-10** und 190 mg (0.5 mmol) **1-9** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 18 Stunden bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus

Methanol ausgefällt und säulen-chromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus einem Teil tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 248 mg (0.1 mmol, 91 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.64 (d, 4H, ³J = 8.53 Hz, H_b); 7.53 (s, 2H, H_e); 7.42, 7.37 (2s, 4H, H_f); 7.25-7.07 (m, 36H, H_{c+arom}); 6.98-6.65 (m, 76H, H_{arom}); 6.56 (d, 4H, ³J = 8.53 Hz, H_{atom}); 6.50 (d, 4H, ³J = 8.19 Hz, H_{atom})

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_{C} (ppm) = 150.8 (C_a); 144.8, 141.8, 141.7, 140.8, 140.7, 140.6, 140.4, 140.3, 140.2, 140.0, 139.9, 139.3, 139.2, 139.1, 138.9, 138.5, 138.0, 137.8, 131.6, 131.5, 131.0, 130.9, 130.6, 129.8, 128.6, 128.3, 127.6, 127.4, 127.0, 126.7, 126.7, 126.4, 126.3, 126.1, 125.8, 125.5, 125.2, 121.9

MALDI-TOF-Massenspektrum :

m/z [ue^{-1}]: 2466 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

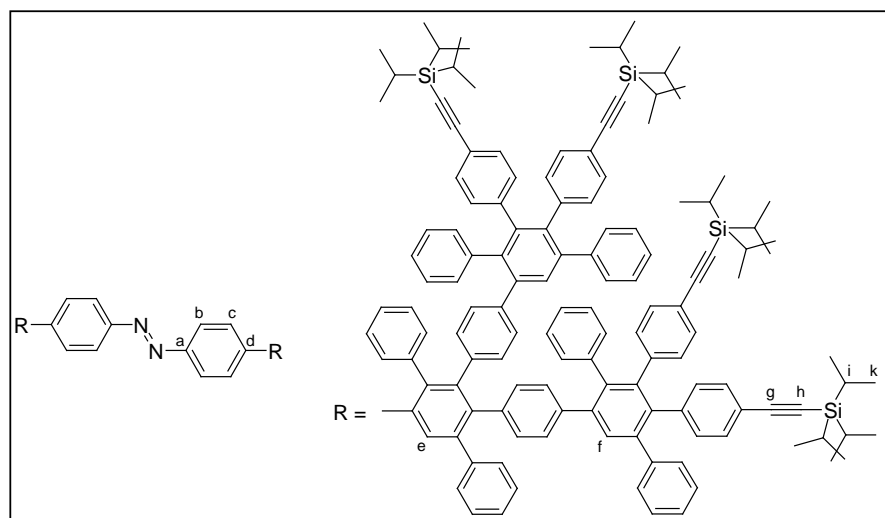
ν [cm^{-1}]: 3055 (m), 3026 (m) [($=\text{C}-\text{H}$) $_{\text{valenz}}$]; 1601 (m), 1495 (m), 1436 (m), 1382 (m) [($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{aromat}}$]; 1073 (m), 1026 (m); 845 (m), 761 (m), 698 (s) [($=\text{C}-\text{H}$) $_{\text{out of plane}}$]; 551 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} [nm]: 283, 367, 450

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{192}\text{H}_{130}\text{N}_2$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 93.55 | 5.32 | 1.14 |
| gefunden | 93.84 | 5.47 | 1.09 |

Azo(p)-G2-TiPS₈ (2-12)

Nach AAV 6.1. werden 250 mg (0.24 mmol) **2-10** und 790 mg (1.06 mmol) **1-10** in 25 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 12 Stunden bei 170 °C gehalten. Das

Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus zwei Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 804 mg (0.21 mmol, 85.5 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.65 (d, 4H, ³J = 8.53 Hz, H_b); 7.53 (s, 2H, H_c); 7.41, 7.37 (2s, 4H, H_f); 7.25-6.93 (m, 64H, H_{c+arom}); 6.84-6.71 (m, 30H, H_{arom}); 6.65 (d, 4H, ³J = 8.39 Hz, H_{arom}); 6.56 (d, 4H, ³J = 8.02 Hz, H_{arom}); 6.50 (d, 4H, ³J = 8.01 Hz, H_{arom}); 1.08 (s, 168H, H_{i,k})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 150.9 (C_a); 144.9, 141.7, 141.6, 141.5, 140.9, 140.8, 140.5, 140.1, 139.9, 139.7, 139.4, 139.3, 139.3, 139.2, 138.8, 138.4, 138.3, 138.3, 138.0, 131.7, 131.5, 131.0, 130.7, 130.5, 130.0, 129.9, 128.7, 128.4, 127.8, 127.1, 126.5, 126.4, 125.9, 122.1, 120.9, 120.6; 107.0 (C_g); 90.6, 90.5 (C_h); 18.5 (C_i); 11.4 (C_k)

MALDI-TOF-Massenspektrum :

m/z [ue⁻¹]: 3905.9 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3058 (m), 3030 [(=C-H)_{Valenz}]; 2943 (s), 2891 (m), 2865 (s) [(-CH₃)_{Valenz}]; 2153 (m) [(C≡C)]; 1601 (m); 1463 (m) [(C=C)_{aromat}], 1073 (m), 1020 (m); 882 (m), 838 (m), 762 (m), 699 (m)[(=C-H)_{out of plane}]; 573 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

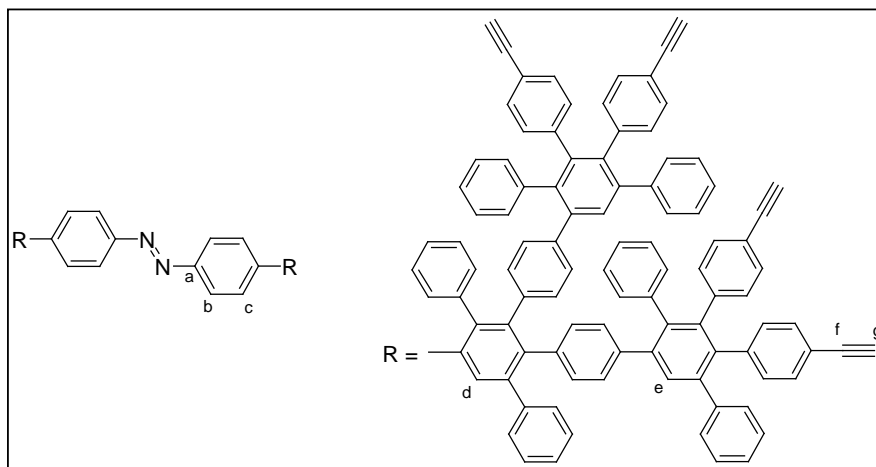
λ_{max} [nm]: 283, 375

Elementaranalyse:

| C ₂₈₀ H ₂₉₀ N ₂ Si ₈ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 86.05 | 7.48 | 0.72 |
| gefunden | 85.03 | 7.43 | 0.66 |

Azo(p)-G2-Ethin₈ (2-13)

Nach der AAV 7 werden 690 mg (0.18 mmol) **2-12** in 30 mL frisch destilliertem THF gelöst und mit 454 mg (1.44 mmol) Bu₄NF versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach 3 Minuten mit 50 mL destilliertem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 50 mL Dichlormethan wird die organische Phase dreimal mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Silicagel als stationäre Phase und einer Mischung aus einem Teil tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.



Ausbeute: 400.2 mg (0.15 mmol, 85.3 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.65 (d, 4H, ³J = 8.39 Hz, H_b); 7.54 (s, 2H, H_d); 7.45, 7.40 (2s, 4H, H_e); 7.23 (d, 4H, ³J = 8.39 Hz, H_c); 7.20-6.51 (m, 108H, H_{arom}); 3.04, 3.03, 3.02, 3.01 (4s, 8H, H_g)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 150.9 (C_a); 144.9, 141.7, 141.5, 141.4, 141.3, 141.0, 140.9, 140.8, 140.1, 139.9, 139.6, 139.4, 139.3, 139.2, 139.1, 138.7, 138.3, 138.1, 131.7, 131.6, 131.5, 131.3, 131.0, 130.8, 130.5, 130.0, 129.9, 128.8, 128.7, 128.4, 127.8, 127.1, 126.6, 126.4, 125.9, 125.1, 122.1, 119.5, 119.2; 83.5 (C_f); 77.1, 77.0 (C_g)

MALDI-TOF-Massenspektrum :

m/z [ue⁻¹]: 2658 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

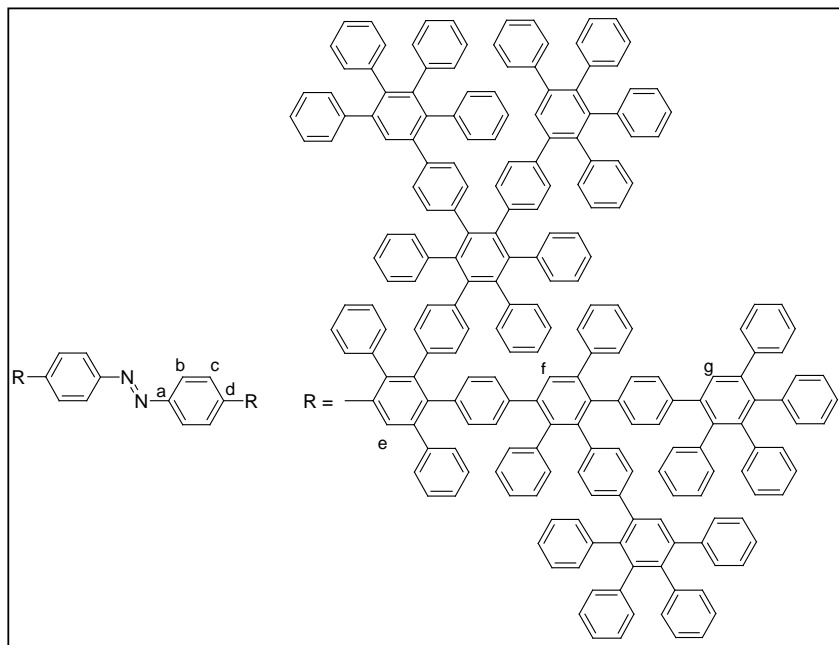
ν [cm⁻¹]: 3294 (w) [(C≡C-H)_{Valenz}]; 3057 (m), 3029 (m) [(=C-H)_{Valenz}]; 2925 (m), 2864 (m), 1602 (m), 1440 (m), 1382 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1260 (m), 1074 (m), 1049 (m), 1022 (m); 845 (m), 802 (m), 751 (m), 699 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 565 (m)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 278, 374

Elementaranalyse:

| C ₂₀₈ H ₁₃₀ N ₂ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 94.01 | 4.93 | 1.05 |
| gefunden | 93.65 | 4.72 | 0.98 |

Azo(p)-G3 (2-14)

Nach AAV 6.1. werden 125 mg (0.047 mmol) **2-13** und 174 mg (0.45 mmol) **1-9** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 4 Tage bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulen-chromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und

einem Gemisch aus einem Teil tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 242 mg (0.045 mmol, 93.4 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.65 (d, 4H, ³J = 8.39 Hz, H_b); 7.53 (s, 2H, H_e); 7.42, 7.41 (2s, 4H, H_f); 7.38, 7.37 (2s, 6H, H_g); 7.33 (s, 2H, H_{arom}); 7.26-7.03 (m, 86H, H_{c+arom}); 7.00-6.62 (m, 308H, H_{arom}); 6.56-6.43 (m, 24H, H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 150.9 (C_a); 144.9, 142.0, 141.8, 141.6, 141.3, 141.0, 140.9, 140.8, 140.7, 140.5, 140.4, 140.3, 140.1, 139.4, 139.3, 139.2, 139.1, 138.9, 138.7, 138.4, 138.1, 137.8, 131.6, 131.1, 130.8, 130.0, 128.6, 128.3, 127.6, 126.8, 126.5, 126.3, 125.6, 125.3, 122.1

MALDI-TOF-Massenspektrum:

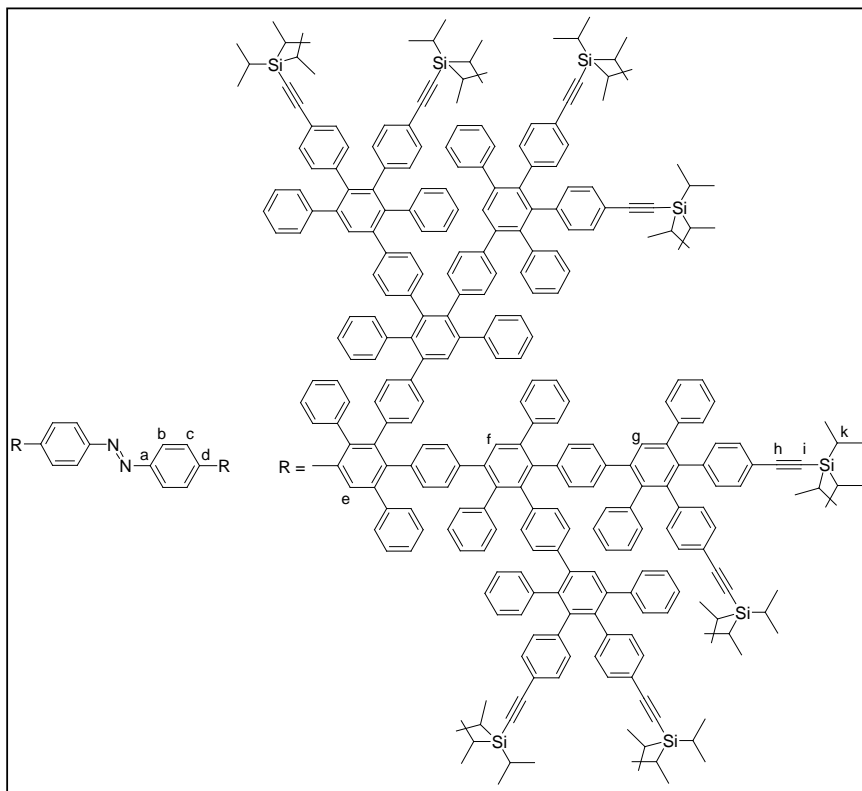
m/z [ue⁻¹]: 5510 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3055 (m), 3027 (m) [(=C-H)_{Valenz}]; 1602 (m), 1497 (m), 1436 (m), 1382 (m), [(C=C)_{aromat}]; 1073 (m), 1026 (m); 844 (m), 762 (m), 699 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 568 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃): λ_{max} [nm]: 283, 366, 450**Elementaranalyse:**

| C₄₃₂H₂₉₀N₂ | C: | H: | N: |
|--|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 94.19 | 5.31 | 0.51 |
| gefunden | 93.90 | 5.39 | 0.55 |

Azo(p)-G3-TiPS₁₆ (2-15)

Nach AAV 6.1. werden 170 mg (0.064 mmol) **2-13** und 763 mg (1.02 mmol) **1-10** in 25 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 4 Tage bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus einem Teil Dichlormethan und zwei Teilen tiefsiedendem Petrolether als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 469.1 mg (0.056 mmol, 89 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.65 (d, 4H, $^3J = 8.39$ Hz, H_b); 7.53 (s, 2H, H_c); 7.41, 7.40 (2s, 4H, H_f); 7.37, 7.36 (2s, 6H, H_g); 7.33 (s, 2H, H_{arom}); 7.26-6.42 (m, 256H, H_{c+arom}); 1.09 (s, 336H, H_{k,l})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 150.9 (C_a); 144.9, 141.9, 141.7, 141.6, 141.2, 140.9, 140.8, 140.5, 140.1, 139.7, 139.4, 139.3, 139.2, 138.7, 138.6, 138.5, 138.3, 138.2, 137.9, 131.5, 131.1, 130.7, 130.5, 129.9, 128.6, 127.8, 127.6, 127.1, 126.5, 125.9, 122.1, 120.9, 120.6; 107.0 (C_h); 90.6, 90.5 (C_i); 18.5 (C₉); 11.4 (C₈)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 8393 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

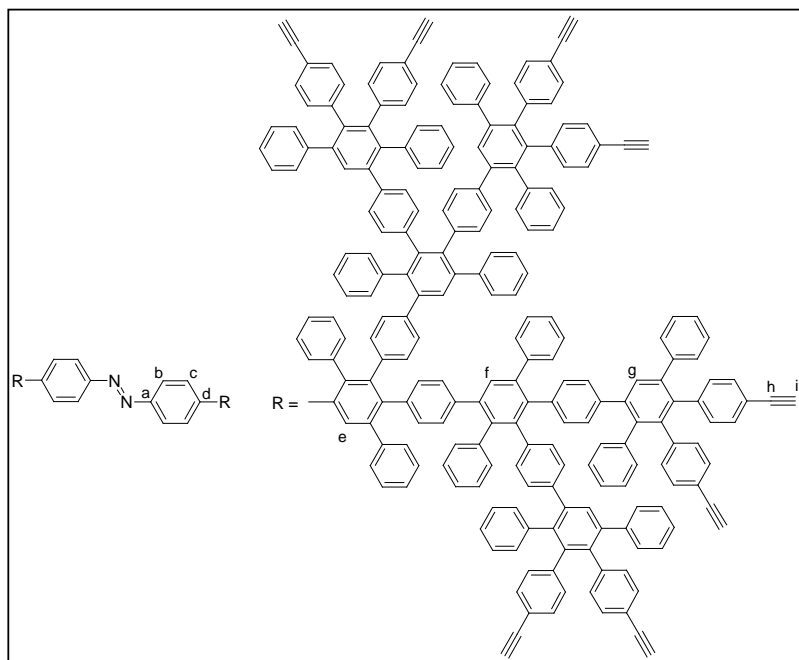
ν [cm^{-1}]: 3058 (m), 3030 [(=C-H)_{valenz}]; 2943 (s), 2891 (m), 2865 (s) [(-CH₃)_{valenz}]; 2153 (m) [(C≡C)]; 1602 (m); 1463 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1073 (m), 1020 (m); 882 (m), 838 (m), 762 (m), 699 (m)[(=C-H)_{out of plane}]; 572 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 283, 374

Elementaranalyse:

| C₆₀₈H₆₁₀N₂Si₁₆ | C: | H: | N: |
|---|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 86.99 | 7.32 | 0.33 |
| gefunden | 87.00 | 7.34 | 0.29 |

Azo(p)-G3-Ethin₁₆ (2-16)

Nach der AAV 7. werden 210 mg (0.025 mmol) **2-15** in 20 mL frisch destilliertem THF gelöst und mit 126 mg (0.4mmol) Bu₄NF versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach 3 Minuten mit 30 mL destilliertem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 30 mL Dichlormethan wird die

organische Phase dreimal mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Silicagel als stationäre Phase und einer Mischung aus einem Teil tiefsiedendem Petrolether und zwei Teilen Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute: 129 mg (0.022 mmol, 88 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.64 (d, 4H, ³J = 8.39 Hz, H_b); 7.52 (s, 2H, H_e); 7.43, 7.42, 7.39, 7.38, 7.32 (5s, 12H, H_{f,g}); 7.23 (d, 4H, ³J = 8.39 Hz, H_c); 7.19-6.43 (m, 264H, H_{arom}); 3.04, 3.02, 3.01 (3s, 16H, H_i)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 150.9 (C_a); 141.3, 141.2, 140.9, 140.8, 140.0, 139.6, 139.2, 139.1, 138.6, 138.2, 131.5, 131.1, 130.8, 130.5, 129.9, 128.6, 128.3, 127.8, 127.1, 126.6, 125.9, 119.4, 119.1; 83.5 (C_h); 77.1, 77.0 (C_i)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 5895 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

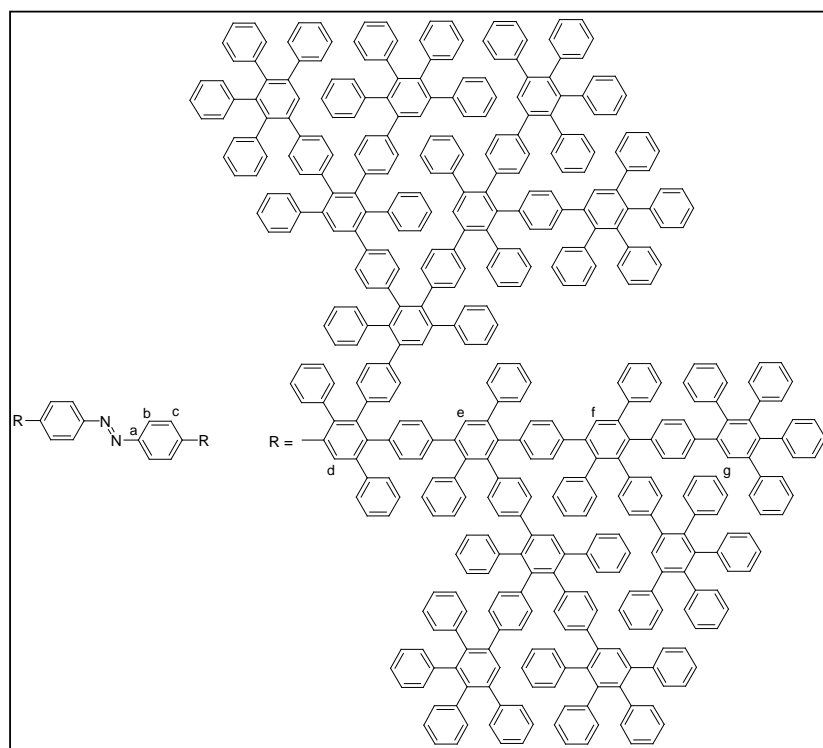
ν [cm⁻¹]: 3297 (w) [(C≡C-H)_{Valenz}]; 3055 (m), 3029 (m) [(=C-H)_{Valenz}]; 2926 (m), 2863 (m), 1604 (m), 1500 (m), 1437 (m), 1382 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1260 (m), 1077 (m), 1047 (m), 1022 (m); 843 (m), 802 (m), 756 (m), 699 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 566 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃): λ_{max} [nm]: 277, 374**Elementaranalyse:**

| C₄₆₄H₂₉₀N₂ | C: | H: | N: |
|--|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 94.56 | 4.96 | 0.48 |
| gefunden | 94.45 | 4.98 | 0.47 |

Azo(p)-G4 (2-17)

Nach AAV 6.1. werden 70 mg (0.012 mmol) **2-16** und 219 mg (0.57 mmol) **1-9** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über sieben Tage bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus einem Teil tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.



Ausbeute: 102 mg ($8.79 \cdot 10^{-3}$ mmol, 74 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.65 (d, 4H, $^3J = 8.39$ Hz, H_b); 7.53 (s, 2H_d); 7.42, 7.38, 7.37, 7.32 (4s, br, 28H, H_{e,f,g}); 7.24 (d, 4H, $^3J = 8.39$ Hz, H_c); 7.15-6.41 (m, 572H, H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 150.9 (C_a); 144.9, 141.9, 141.8, 141.3, 140.8, 140.7, 140.5, 140.5, 140.3, 140.1, 139.3, 139.2, 139.1, 138.8, 138.7, 138.4, 138.1, 131.6, 131.1, 130.0, 128.6, 128.3, 127.6, 126.8, 126.5, 126.3, 125.6, 125.3

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 11597 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

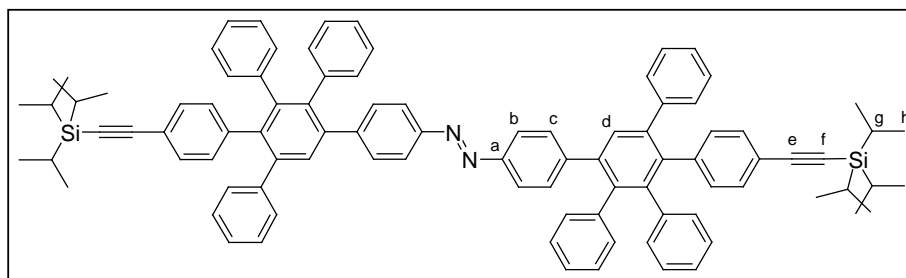
ν [cm⁻¹]: 3054 (m), 3026 (m) [(=C-H)_{valenz}]; 1601 (m), 1495 (m), 1436 (m), 1381 (m), [(C=C)_{aromat}]; 1072 (m), 1025 (m); 843 (m), 761 (m), 698 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 570 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 283, 366, 450

Elementaranalyse:

| C ₉₁₂ H ₆₁₀ N ₂ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 94.46 | 5.30 | 0.24 |
| gefunden | 94.02 | 5.27 | 0.22 |

Azo(p)-G1-TiPS₂ (2-26)

Nach AAV 6.1. werden 50 mg (0.22 mmol) **2-6** und 270 mg (0.48 mmol) **2-25** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 12 Stunden bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus zwei Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 266 mg (0.21 mmol, 94 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.67 (d, 4H, ³J = 8.9 Hz, H_b); 7.58, 7.57 (2s, 2H, H_d) 7.29 (d, 4H, ³J = 8.8 Hz, H_c); 7.20-7.17 (m, 12H, H_{arom}); 7.07-6.79 (m, 36H, H_{arom}); 1.09 (s, 42H, H_{g,h})

¹³C-NMR-Spektrum (MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 150.9 (C_a); 144.7, 141.9, 141.6, 141.5, 141.1, 141.0, 140.7, 140.3, 140.2, 139.8, 139.7, 139.6, 139.3, 139.1, 131.5, 131.5, 131.2, 130.8, 130.6, 130.4, 130.0, 127.8, 127.7, 127.3, 127.1, 126.8, 126.6, 126.5, 126.1, 126.0, 125.8, 122.1, 120.7, 120.5, 120.1; 107.0 (C_e); 90.5 (C_f); 18.5 (C_g); 11.4 (C_h)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 1303.3 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3058 (m) [(C-H)_{Valenz}]; 2938 (m), 2924 (m), 2864 (m) [(-CH₃)_{Valenz}]; 2342 (s); 2151 (m) [(C≡C)]; 1631 (m), 1463 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1226 (m), 1150 (m), 1072 (m); 699 (m), 668 (s) [(C-H)_{out of plane}]

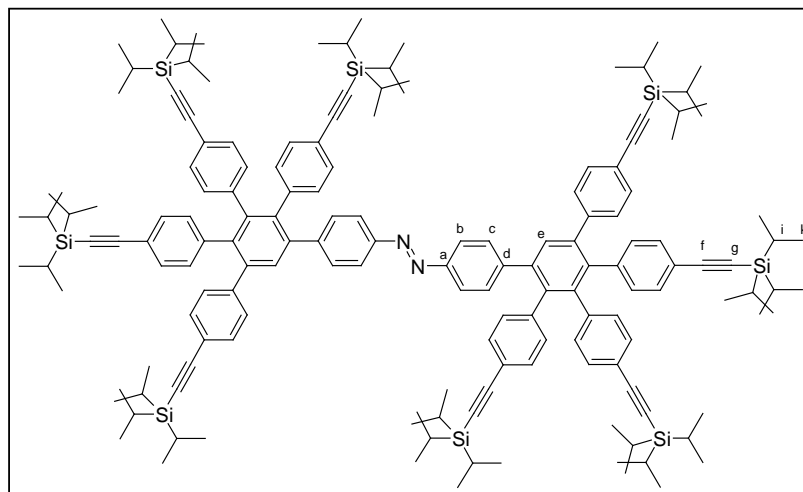
UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 276, 375, 463

Elementaranalyse:

| C ₉₄ H ₉₀ N ₂ Si ₂ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 86.59 | 6.96 | 2.15 |
| gefunden | 84.60 | 7.67 | 1.90 |

Azo(p)-G1-TiPS₈ (2-27)



Nach AAV 6.1. werden 25 mg (0.11 mmol) **2-6** und 264 mg (0.24 mmol) **1-11** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 12 Stunden bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus einem Teil Dichlormethan und drei Teilen tiefsiedendem Petrolether als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 213 mg (0.1 mmol, 82 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.69 (d, 4H, ³J = 8.53 Hz, H_b); 7.52 (s, 2H, H_e); 7.30 (d, 4H, ³J = 8.53 Hz, H_c); 7.25 (d, 4H, ³J = 8.84 Hz, H_{arom}); 7.12-7.04 (m, 16H, H_{arom}); 6.85-6.75 (m, 12H, H_{arom}); 1.09, 1.07, 1.06, 1.05 (4s, 168H, H_{l,k})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 151.9 (C_a); 142.2, 141.3, 141.2, 140.9, 140.6, 139.6, 132.1, 131.7, 131.4, 130.5, 123.1, 122.0, 121.8, 107.6 (C_f); 91.6, 91.5 (C_g); 19.2 (C_i); 12.1 (C_k)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 2386.3 (100%, M⁺); 1193.1 (14%, M²⁺); 3580.8 (6%, M^{1/2+})

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

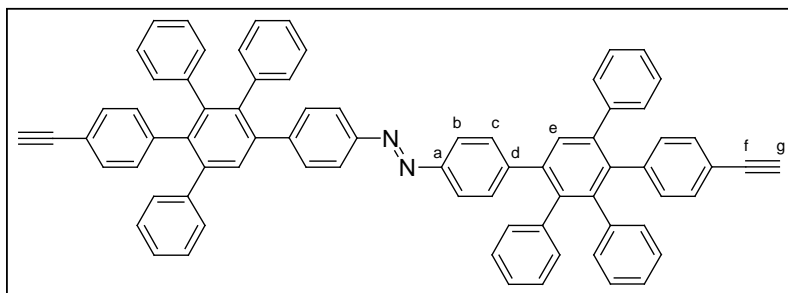
ν [cm⁻¹]: 3078 (m) [(=C-H)_{valenz}]; 2943 (s), 2865 (s) [(-CH₃)_{valenz}]; 2154 (m) [(C≡C)]; 1631 (m), 1463 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1073 (m), 1017 (m); 882 (m), 832 (m), 677 (m) [(=C-H)_{out of plane}]

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 291, 375

Elementaranalyse:

| C ₁₆₀ H ₂₁₀ N ₂ Si ₈ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 80.54 | 8.87 | 1.17 |
| gefunden | 80.83 | 9.01 | 1.07 |

Azo(p)-G1-Ethin₂ (2-28)

Nach der AAV 7. werden 100 mg (0.08 mmol) **2-26** in 10 mL frisch destilliertem THF gelöst und mit 25 mg (0.08 mmol) Bu₄NF versetzt.

Die Reaktionsmischung wird nach 3 Minuten mit 20 mL destilliertem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 20 mL Dichlormethan wird die organische Phase dreimal mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Silicagel als stationäre Phase und einer Mischung aus 1.5 Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute: 72 mg (0.07 mmol, 95 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.67(d, 4H, ³J = 8.39 Hz, H_b); 7.59 (s, 2H, H_e) 7.30 (d, 4H, ³J = 8.39 Hz, H_c); 7.21-7.29 (m, 8H, H_{arom}); 7.08-6.79 (m, 30H, H_{arom}); 3.03, 3.00 (2s, 2H, H_g)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 151.0 (C_a); 144.7, 144.7, 141.9, 141.6, 141.5, 141.4, 141.2, 141.1, 140.9, 140.3, 140.1, 139.8, 139.7, 139.6, 139.5, 139.0, 131.6, 131.4, 131.2, 130.8, 130.7, 130.5, 129.9, 127.8, 127.7, 127.3, 127.1, 126.8, 126.6, 126.0, 125.7, 122.1, 120.1, 119.3, 119.0; 83.5 (C_f); 77.0, 76.9 (C_g)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 991.2 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

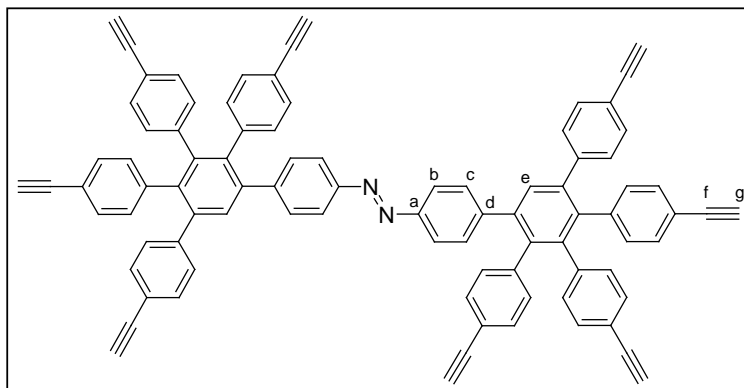
ν [cm⁻¹]: 3291 (w) [(C≡C-H)_{Valenz}]; 3057 (m), 3027 (m) [(C-H)_{Valenz}]; 1659 (m), 1601 (m); 1431 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1073 (m); 844 (m), 761 (m), 699 (m) [(C-H)_{out of plane}]; 569 (m)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 272, 375, 462

Elementaranalyse:

| $C_7H_5N_2$ | C: | H: | N: |
|-------------|-------|------|------|
| berechnet | 92.09 | 5.08 | 2.83 |
| gefunden | 89.18 | 5.02 | 2.80 |

Azo(p)-G1-Ethin₈ (2-29)

Nach AAV 7. werden 137 mg (0.06 mmol) **2-27** in 10 mL frisch destilliertem Tetrahydrofuran gelöst und mit 50 mg (0.16 mmol) Bu_4NF versetzt. Die

Reaktionsmischung wird nach 3 Minuten mit 20 mL

destilliertem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 20 mL Dichlormethan wird die organische Phase dreimal mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Silicagel als stationäre Phase und einer Mischung aus einem Teil tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute: 63 mg (0.055 mmol, 96.6 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_H (ppm) = 7.67 (d, 4H, $^3J = 8.53$ Hz, H_b); 7.59 (s, 2H, H_e); 7.29 (d, 4H, $^3J = 8.53$ Hz, H_c); 7.19-6.73 (m, 32H, H_{arom}); 3.04, 3.02 (2s, 8H, H_g)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_C (ppm) = 151.0 (C_a); 144.5, 141.2, 141.1, 141.0, 140.8, 140.4, 139.5, 139.4, 138.9, 131.6, 131.5, 130.9, 130.8, 130.7, 130.3, 129.9, 127.9, 127.3, 126.7, 126.2, 122.1, 120.1, 119.6, 119.3; 83.5 (C_f); 77.2, 77.0 (C_g)

MADLI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 1135 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

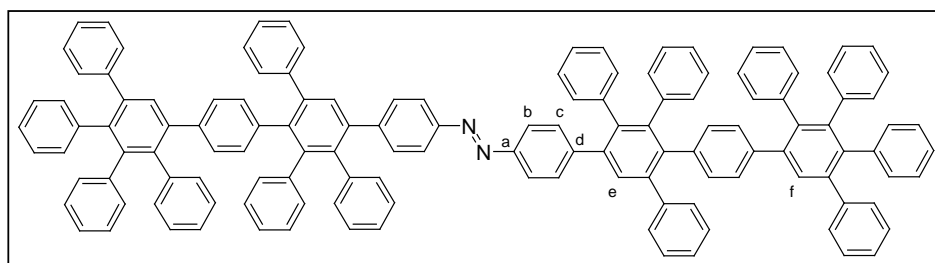
ν [cm^{-1}]: 3293 (w) [(C \equiv C-H)_{Valenz}]; 3057 (m) [(C-H)_{Valenz}]; 2924 (m), 2863 (m), 1601 (m), 1500 (m), 1433 (m), 1382 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1074 (m); 847 (m), 753 (m), 699 (s) [(C-H)_{out of plane}]; 572 (m)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 276, 374, 450

Elementaranalyse:

| C ₈₈ H ₅₀ N ₂ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 93.09 | 4.44 | 2.47 |
| gefunden | 92.96 | 4.38 | 2.40 |

Azo(p)-G2-AB (2-30)

Nach AAV
6.1. werden
80 mg (0.08
mmol) **2-28**
und 68 mg
(0.18 mmol)

1-9 in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 12 Stunden bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus zwei Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 132 mg (0.78 mmol, 96 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.66 (d, 4H, ³J = 8.77 Hz, H_b); 7.55 (s, 2H, H_e); 7.35, 7.31, (2s, 2H, H_f); 7.33 (d, 4H, ³J = 8.39 Hz, H_c); 7.16-7.12 (m, 14H, H_{arom}); 7.02-6.58 (m, 64H, H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 151.9 (C_a); 144.9, 144.8, 141.8, 141.7, 141.0, 140.9, 140.8, 140.7, 140.3, 140.3, 140.0, 139.9, 139.5, 139.4, 139.3, 139.3, 139.2, 139.1, 138.7, 138.3, 138.0, 131.5, 131.2, 131.1, 130.9, 130.8, 130.0, 128.6, 128.3, 127.7, 127.6, 127.6,

127.1, 127.1, 127.0, 126.8, 126.7, 126.5, 126.4, 126.4, 126.3, 126.0, 125.8, 125.6, 125.3, 122.1, 120.1

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 1698.4 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

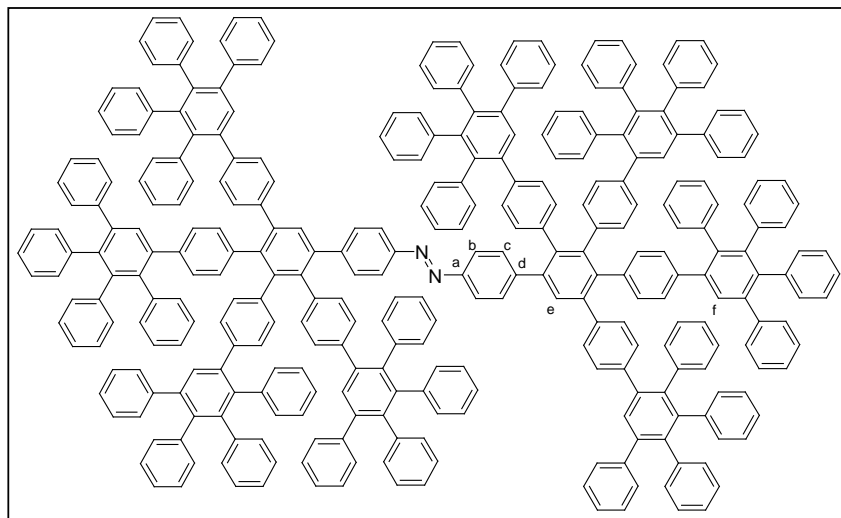
ν [cm^{-1}]: 3056 (m), 3027 (m) [($=C-H$)_{valenz}]; 1600 (m), 1495 (m), 1442 (m) [($C=C$)_{aromat}]; 1073 (m), 1026 (m); 845 (m), 761 (m), 698 (s) [($=C-H$)_{out of plane}]; 570 (w), 548 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 283, 365, 450

Elementaranalyse:

| $C_{132}H_{90}N_2$ | C: | H: | N: |
|--------------------|-------|------|------|
| berechnet | 93.03 | 5.32 | 1.64 |
| gefunden | 92.38 | 5.65 | 1.46 |

Azo(p)-G2-A₄B (2-31)

Nach AVV 6.1. werden 50 mg (0.05 mmol) **2-29** und 229 mg (0.6 mmol) **1-9** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 48 Stunden bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulenchromatographi-

sch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus einem Teil tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 128 mg (0.032 mmol, 73 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.73 (d, 4H, ³J = 8.39 Hz, H_b); 7.52, 7.51, 7.50, 7.44, 7.41 (5s, 10H, H_{e,f}); 7.21-7.01 (m, 44H, H_{arom}); 6.98-6.68 (m, 140H, H_{arom}); 6.58 (d, 4H, ³J = 8.39 Hz, H_{arom}); 6.48-6.43 (m, 8H, H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 150.9 (C_a); 144.9, 142.0, 141.9, 141.9, 141.8, 141.3, 140.8, 140.8, 140.7, 140.6, 140.5, 140.3, 140.2, 140.1, 139.9, 139.6, 139.4, 139.4, 139.3, 139.2, 139.1, 139.0, 138.8, 138.6, 138.0, 137.9, 137.7, 131.6, 131.1, 130.8, 130.0, 129.4, 129.3, 128.8, 138.5, 127.6, 126.9, 126.6, 126.3, 125.6, 125.4, 122.2

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 3983 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

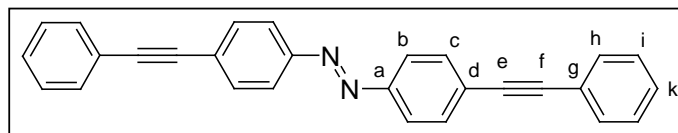
ν [cm⁻¹]: 3055 (m), 3024 (m) [(=C-H)_{valenz}]; 1600 (m), 1495 (m), 1441 (m), 1429 (m), [(C=C)_{aromat}]; 1073 (m), 1028 (m); 843 (m), 762 (m), 698 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 576 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 283, 373, 455

Elementaranalyse:

| C ₃₁₂ H ₂₁₀ N ₂ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 93.99 | 5.31 | 0.70 |
| gefunden | 93.89 | 5.41 | 0.64 |

4,4'-Di-(4-phenylethynyl)-azobenzol (2-32)

Nach AAV 1.1. werden 300 mg (0.69 mmol) **2-4** in 16 mL Triethylamin und 8 mL THF gelöst

und mit 102 mg (0.14 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, 53 mg (0.28 mmol) Kupfer(I)-iodid und 73 mg (0.28 mmol) Triphenylphosphin im Argongegenstrom versetzt. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Septum versiegelt und 10 Minuten gerührt, bevor 0.2 mL (186 mg, 1.83 mmol) Phenylacetylen zugespritzt werden. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus drei Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 232 mg (0.61 mmol, 88 % d. Th.) oranger Feststoff

Schmelzpunkt: 255 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.95 (d, ³J = 8.77 Hz, 4H, H_b); 7.70 (d, ³J = 8.78 Hz, 4H, H_c); 7.60-7.57 (m, 4H, H_{arom}); 7.42-7.39 (m, 6H, H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD₂Cl₂, 303 K):

δ_{C} (ppm) = 155.39 (C_a); 135.9, 135.2, 132.9, 132.2, 132.0, 129.7, 126.5, 126.4; 95.5, 92.5 (C_{e,f})

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 381.8 (100%, M⁺); 190.9 (10%, M²⁺)

R-Spektrum (KBr-Pressling):

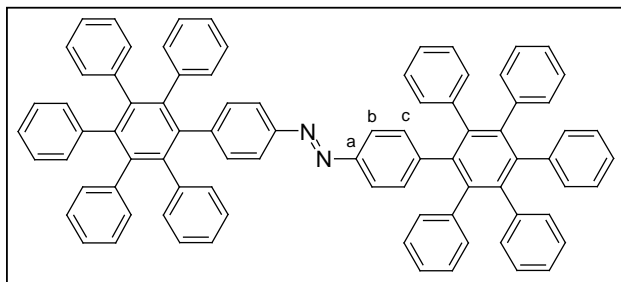
ν [cm⁻¹]: 3083 (w) [(C-H)_{valenz}]; 1598 (m) [(-N=N-)]; 1496 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1069 (br), 855 (s), 754 (s), 691 (s), 563 (s)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 266, 394

Elementaranalyse:

| C ₂₈ H ₁₈ N ₂ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 87.93 | 4.74 | 7.32 |
| gefunden | 87.78 | 4.22 | 6.92 |

Azo(p)-G1-hex (2-33)

Nach AAV 6.1. werden 120 mg (0.31 mmol) **2-32** und 362 mg (0.94 mmol) **1-9** in 10 mL entgastem Diphenylether gelöst und über 5 Tage bei 210 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und

säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus drei Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 213 mg (0.19 mmol, 62 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.29 (d, ³J = 8.39 Hz, 4H, H_b); 6.96 (d, ³J = 8.39 Hz, 4H, H_c); 6.91-6.83 (m, 50H, H_{arom})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 149.9 (C_a); 144.1, 140.7, 140.7, 140.7, 140.5, 140.4, 140.2, 139.7, 132.2, 131.4, 126.7, 126.6, 125.5, 125.3, 121.0

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 1095.5 (100%, M^+); 547.2 (23%, M^{2+})

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

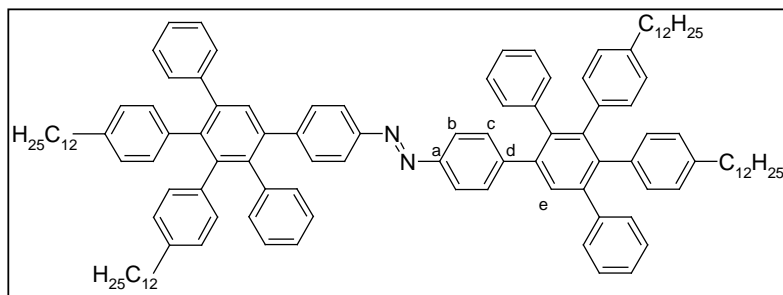
ν [cm^{-1}]: 3055 (m), 3027 (m) [($=C-H$)_{Valenz}]; 1600 (m), 1497 (m), 1442 (m), 1441 (m), 1399 [($C=C$)_{aromat}]; 1072 (m), 1025 (m); 853 (m), 777 (m), 724 (s), 698 (s) [($=C-H$)_{out of plane}]; 572 (w), 546 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 283, 362, 454

Elementaranalyse:

| $C_{84}H_{58}N_2$ | C: | H: | N: |
|-------------------|-------|------|------|
| berechnet | 92.11 | 5.34 | 2.56 |
| gefunden | 91.79 | 5.13 | 2.50 |

Azo(p)-G1-C12₄ (2-35)

Nach AAV 6.1. werden 36 mg (0.16 mmol) **2-6** und 250 mg (0.35 mmol) **2-34** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 12 Stunden bei 170 °C

gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus zwei Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 238 mg (0.15 mmol, 94 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 47°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_H (ppm) = 7.66 (d, 4H, $^3J = 8.53$ Hz, H_b); 7.56 (s, 2H, H_e); 7.29 (d, 4H, $^3J = 8.53$ Hz, H_c); 7.17 (s, 12 H_{arom}); 6.75-6.67 (m, 16H, H_{arom}); 2.41, 2.37 (2t, 8H, $H_{CH2-\alpha}$); 1.41 (p, 8H, $H_{CH2-\beta}$); 1.27 (br s, 80H, H_{CH2}); 0.88 (t, 12H, $H_{CH2-\omega}$)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_C (ppm) = 150.93 (C_a); 145.1, 142.3, 142.0, 141.0, 140.3, 140.2, 140.0, 139.8, 139.5, 137.6, 137.4, 131.7, 130.9, 130.8, 130.4, 127.0, 126.7, 126.3, 125.8, 122.1; 35.4, 35.3 ($C_{aliph\alpha}$); 32.0, 31.3, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.0, 28.9; 22.8 (C_{aliph}); 14.0 ($C_{aliph\omega}$)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 1615.8 (50%, M^+); 808.2 (100%, M^{2+}); 538.4 (20%, M^{3+})

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

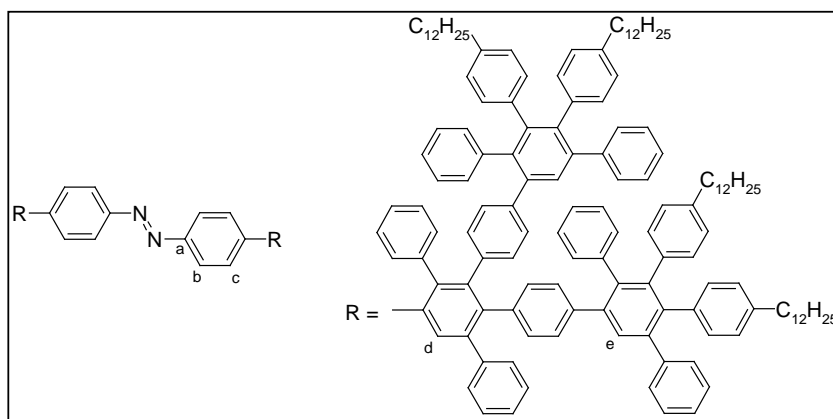
ν [cm^{-1}]: 3052 (w), 3024 (w) [($=C-H$)_{valenz}]; 2923 (m), 2852 (m), 1599 (m), 1465 (m), 1439 (m) [($C=C$)_{aromat}]; 1022 (m), 852 (s), 759 (m), 699 (s) [($=C-H$)_{out of plane}]; 538 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 254, 270, 379, 465

Elementaranalyse:

| $C_{120}H_{146}N_2$ | C: | H: | N: |
|---------------------|-------|------|------|
| berechnet | 89.16 | 9.10 | 1.73 |
| gefunden | 87.80 | 9.72 | 1.61 |

Azo(p)-G2-C12₈ (2-36)

Nach AAV 6.1. werden 80 mg (0.77 mmol) **2-10** und 244 mg (0.34 mmol) **2-34** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 48 Stunden bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol

ausgefällt und säulen-chromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus zwei Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 270 mg (0.07 mmol, 92 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 190 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_H (ppm) = 7.64 (d, 4H, $^3J = 8.53$ Hz, H_b); 7.53 (s, 2H, H_d); 7.40, 7.35 (2s, 4H, H_e); 7.26-7.08 (m, 6H, H_{c+arom}); 6.98-6.87 (m, 18H, H_{arom}); 6.82-6.64 (m, 50H, H_{arom}); 6.56, 6.50 (2d, 8H, $^3J = 8.21$ Hz, H_{arom}); 2.39, 2.36 (2t, 16H, H_{CH2- α}); 1.40 (p, 16H, H_{CH2- β}); 1.26 (s, 72H, H_{CH2}); 0.88 (t, 24H, H_{CH2- ω})

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_{C} (ppm) = 150.9 (C_a); 145.0, 142.2, 142.1, 141.8, 141.6, 141.0, 140.7, 140.3, 140.3, 140.2, 140.0, 139.8, 139.6, 139.4, 139.3, 139.2, 138.8, 138.1, 137.9, 137.8, 137.5, 131.7, 131.4, 131.0, 130.8, 130.0, 128.7, 128.5, 127.7, 127.5, 127.1, 127.0, 126.8, 126.6, 126.2, 125.9, 125.5, 122.1; 35.4, 35.3 ($\text{C}_{\text{aliph}\alpha}$); 32.0, 31.3, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.0, 28.9, 22.8 (C_{aliph}); 14.0 ($\text{C}_{\text{aliph}\omega}$)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 3817 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

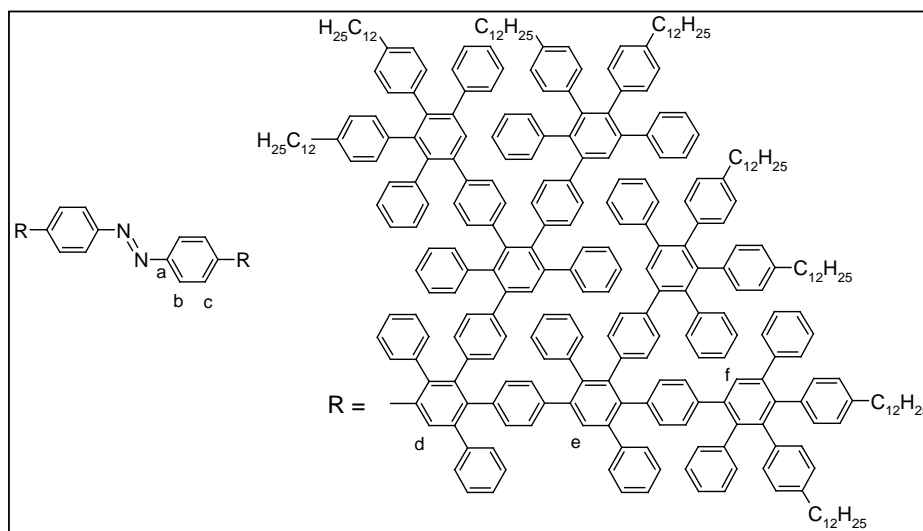
ν [cm^{-1}]: 3054 (m), 3026 (m) [($=\text{C}-\text{H}$) $_{\text{Valenz}}$]; 1601 (m), 1495 (m), 1436 (m), 1381 (m), [($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{aromat}}$]; 1072 (m), 1025 (m); 843 (m), 761 (m), 698 (s) [($=\text{C}-\text{H}$) $_{\text{out of plane}}$]; 570 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} [nm]: 255, 274, 378

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{288}\text{H}_{322}\text{N}_2$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 90.75 | 8.51 | 0.73 |
| gefunden | 91.18 | 8.59 | 0.68 |

Azo(p)-G3-C $_{12}$ ₈ (2-37)

Nach AAV 6.1. werden 20 mg ($7.5 \cdot 10^{-3}$ mmol) **2-13** und 130 mg (181 mmol) **2-34** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 5 Tage bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus

Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus zwei Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 51 mg ($6.2 \cdot 10^{-3}$ mmol, 83 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.89-6.35 (m, 274H, H_{arom}); 2.62-2.27 (m, 16H, $\text{H}_{\text{CH}_2-\alpha}$); 1.66-0.74(m, 168H, H_{aliph})

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_{C} (ppm) = 150.9 (C_a); 142.3, 140.6, 139.8, 139.5, 139.1, 138.9, 137.9, 137.5, 131.6, 130.3, 130.0, 129.5, 128.8, 127.7, 127.0, 126.1, 121.9; 35.6($\text{C}_{\text{aliph}\alpha}$); 32.2, 31.5, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.0, 27.5, 26.8, 23.0(C_{aliph}); 14.6 ($\text{C}_{\text{aliph}\beta}$)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 8206 (100%, M^+)

m/z [ue^{-1}]: 8312 (100%, $\text{M}+\text{Ag}^+$)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3054 (m), 3026 (m) [($=\text{C-H}$) $_{\text{Valenz}}$]; 1601 (m), 1495 (m), 1436 (m), 1381 (m), [($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{aromat}}$]; 1072 (m), 1025 (m); 843 (m), 761 (m), 698 (s) [($=\text{C-H}$) $_{\text{out of plane}}$]; 570 (w)

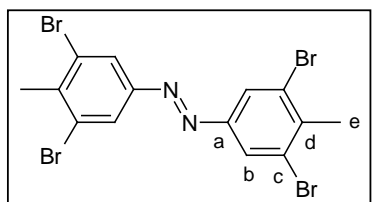
UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} [nm]: 255, 274, 378

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{288}\text{H}_{322}\text{N}_2$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 91.38 | 8.28 | 0.34 |
| gefunden | 91.57 | 8.41 | 0.32 |

3,3',5,5'-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-azobenzol (2-39)



Unter Argonatmosphäre werden 2 g (7.55 mmol) **2-38** in 25 mL Benzol gelöst und 4.92 g (56.59 mmol) aktivierter Braunstein hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden refluxiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird über Celite filtriert und mit Dichlormethan

nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das resultierende Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus vier Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan aufgereinigt.

Ausbeute: 1.58 g (3 mmol, 79.6 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 250 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 413 K):

δ_{H} (ppm) = 8.04 (s, 4H, H_b); 2.64 (s, 6H, H_e)

(300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.10 (s, 4H, H_b); 2.65 (s, 6H, H_e)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 149.9 (C_a); 146.6 (C_d); 127.3, 124.4, 123.7 (C_b); 82.7, 82.3, 81.2 (C_c);
19.1 (C_e)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 525.9 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

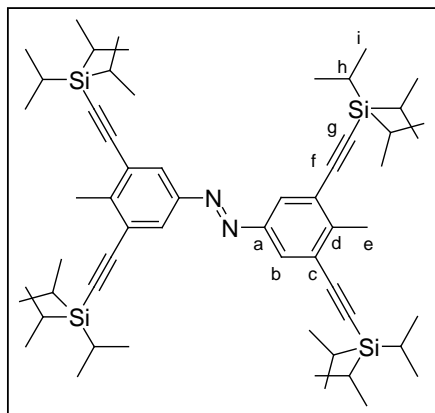
ν [cm⁻¹]: 3080 (w), 3066 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2923 (m), 2853 (m) [(-CH₃)_{Valenz}];
1577 (w) [(-N=N-)]; 1535 (m), 1434 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1367 (m) [(-CH₃)_{Out of plane}];
1225 (m), 1172 (s); 1042 (w) [(Aryl-Br)_{Gerüst}]; 993 (w), 919 (w), 884 (s) [(C-H)_{Out of plane}];
742 (s), 689 (s), 669 (s); 578 (s) [(C-Br)_{Valenz}]

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 256, 262, 349, 451

Elementaranalyse:

| C ₁₄ H ₁₀ Br ₄ N ₂ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 31.98 | 1.92 | 5.33 |
| gefunden | 33.58 | 2.17 | 5.23 |

3,3',5,5'-Tetra(triisopropylsilylethynyl)-4,4'-dimethyl-azobenzol (2-40)

Nach AAV 1.2. werden 500 mg (0.95 mmol) **2-39**, 232.5 mg (0.33 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, 127.5 mg (0.66 mmol) Kupfer(I)iodid und 175 mg (0.66 mmol) Triphenylphosphin in 50 mL Piperidin bei 80 °C umgesetzt. Hierzu tropft man langsam 2 mL (1.62 g, 9.3 mmol) Triisopropylsilylacetylen hinzu. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel dient ein tiefsiedender Petrolether.

Ausbeute: 644 mg (0.691 mmol, 72.3 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 256 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 306 K):

δ_{H} (ppm) = 7.88 (s, 4H, H_b); 2.65 (s, 6H, H_e); 1.08 (s, 84H, H_{h,i})

(300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.96 (s, 4H, H_b); 2.70 (s, 6H, H_e); 1.16 (s, 84H, H_{h,i})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 149.8 (C_a); 146.4 (C_d); 126.4, 124.9, 124.4 (C_{b,c}); 104.5, 96.5 (C_g); 94.1 (C_f); 19.9 (C_e); 18.9 (C_i); 11.4 (C_h)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 930.5 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

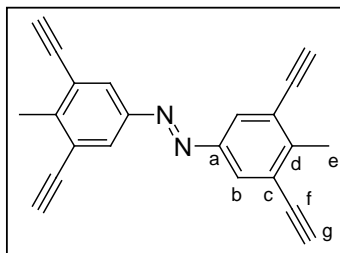
ν [cm⁻¹]: 3079 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2943 (m), 2891 (m), 2865 (m) [(-CH₃)_{Valenz}]; 2151 (m), 2062 (m) [(-C - C-)_{Valenz}]; 1567 (w) [(-N=N-)]; 1460 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1382 (m), 1366 (m) [(-CH₃)_{Deformation}]; 1073 (m), 1017 (w), 994 (w), 919 (w); 882 (s) 722 (s), 679 (s) [(C-H)_{out of plane}]; 633 (s); 505 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 259, 286, 303, 367, 450

Elementaranalyse:

| C ₅₈ H ₉₄ N ₂ Si ₄ | C: | H: | N: |
|--|-------|-------|------|
| berechnet | 74.77 | 10.17 | 3.01 |
| gefunden | 74.83 | 10.13 | 2.94 |

3,3',5,5'-Tetra(ethinyl)-4,4'-dimethyl-azobenzol (2-41)

Nach der AAV 7 werden 667 mg (0.72 mmol) **2-40** in 40 mL frisch destilliertem THF gelöst und 226 mg (0.72 mmol) Bu_4NF hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird nach 3 Minuten mit 50 mL destilliertem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 50 mL Dichlormethan wird die organische Phase dreimal mit Wasser extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Silicagel als stationäre Phase und einer Mischung aus einem Teile tiefsiedendem Petrolether und zwei Teilen Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute: 181 mg (0.59 mmol, 83 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: $>300\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum (500 MHz, C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4, 413\text{ K):}$

δ_{H} (ppm) = 7.96 (s, 4H, H_b); 3.35 (s, 4H, H_g); 2.65 (s, 6H, H_e)

(250 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2, 300\text{ K):}$

δ_{H} (ppm) = 8.01 (s, 4H, H_b); 3.35 (s, 4H, H_g); 2.66 (s, 6H, H_e)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (75 MHz, C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4, 300\text{ K):}$

δ_{C} (ppm) = 150.3 (C_a); 146.6 (C_d); 127.5 (C_b); 123.9 (C_c); 82.6 (C_g); 81.8 (C_f); 19.4 (C_e)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 306.1 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

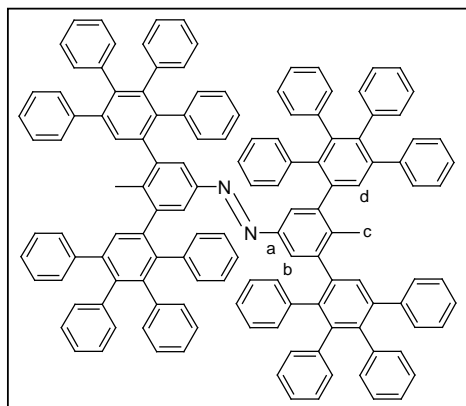
ν [cm^{-1}]: 3277 (s) [$(-\text{C}-\text{H})_{\text{Valenz}}$]; 3074 (w) [$(=\text{C}-\text{H})_{\text{Valenz}}$]; 2962 (w), 2865 (w) [$(-\text{CH}_3)_{\text{Valenz}}$]; 2103 (w) [$(-\text{C}-\text{C})_{\text{Valenz}}$]; 1570 (w) [$(-\text{N}=\text{N}-)$]; 1440 (m) [$(\text{C}=\text{C})_{\text{aromat}}$], 1376 (w) [$(-\text{CH}_3)_{\text{Deformation}}$]; 1279 (w), 1208 (w), 1116 (w); 898 (s), 685 (m), 668 (m), 648 (m), 624 (m), 612 (m) [$(=\text{C}-\text{H})_{\text{out of plane}}$]; 537 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} [nm]: 270, 351, 448

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 86.25 | 4.61 | 9.14 |
| gefunden | 85.95 | 4.81 | 8.98 |

Azo(m)-G1 (2-42)

Nach AAV 6.1. werden 33 mg (108 μmol) **2-41** und 182 mg (474 μmol) **1-7** in 15 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 2 Tage bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Hexan ausgefällt und säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus einem Teil tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 173 mg (99.8 μmol , 92.6 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 306 K):

δ_{H} (ppm) = 7.51-7.26 (m, 6H, $\text{H}_{\text{b+d}}$); 7.05-6.65 (m, 84H, H_{arom}); 2.06-1.51 (m, 6H, H_{c})

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 149.2, 149.0 (C_{a}); 143.9, 142.9, 142.6, 142.0, 141.9, 141.8, 141.6, 140.6, 140.5, 140.4, 140.3, 140.2, 140.1, 140.0, 139.7, 139.3, 137.8, 137.5, 131.9, 131.3, 130.3, 127.8, 127.7, 127.1, 126.9, 126.8, 126.3, 125.7, 125.4, 123.9; 30.0 (C_{c})

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [$\text{u}e^{-1}$]: 1732.8 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

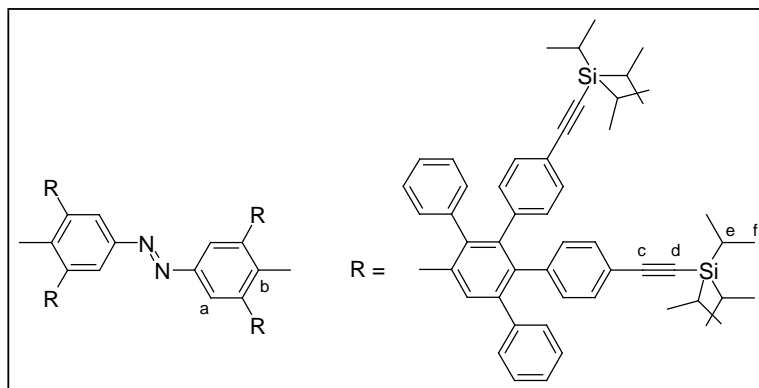
ν [cm^{-1}]: 3081 (w), 3056 (w), 3025 (w) [($=\text{C-H}$) $_{\text{Valenz}}$]; 2928 (m), 2868 (m) [($-\text{CH}_3$) $_{\text{Valenz}}$]; 1600(w), 1496 (m), 1441 (m) [($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{aromat}}$]; 1072 (w), 1028 (w); 902 (w), 763 (m), 698 (s), 669 (w) [($=\text{C-H}$) $_{\text{out of plane}}$]; 542 (m)

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} [nm]: 266, 363, 451

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{134}\text{H}_{94}\text{N}_2$ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 92.91 | 5.47 | 1.62 |
| gefunden | 92.53 | 5.79 | 1.53 |

Azo(m)-G1-TiPS₈ (2-43)

Nach AAV 6.1. werden 60 mg (196 μmol) **2-41** und 1.47 g (1.96 μmol) **1-10** in 40 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über zwei Tage bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und

säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus 2.5 Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 608 mg (191.5 μmol , 97.8 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

$$\delta_{\text{H}} (\text{ppm}) = 7.45\text{-}6.76 (\text{m}, 80\text{H}, \text{H}_{\text{arom}}); 2.15, 1.90 (\text{m}, 6\text{H}, \text{H}_{\text{b}}); 1.09 (\text{br}, 168\text{H}, \text{H}_{\text{e,f}})$$

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

$$\delta_{\text{C}} (\text{ppm}) = 148.9, 148.6 (\text{C}_{\text{a}}); 142.6, 141.6, 141.5, 140.8, 140.7, 140.6, 140.4, 139.7, 139.5, 139.2, 138.4, 131.6, 130.9, 130.2, 127.9, 127.1, 126.6, 120.8, 120.5, 120.4; 107.6 (\text{C}_{\text{c}}); 90.5, 90.3 (\text{C}_{\text{d}}); 30.1 (\text{C}_{\text{b}}); 19.0 (\text{C}_{\text{f}}); 11.6 (\text{C}_{\text{e}})$$

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$$m/z [\text{ue}^{-1}]: 3176 (100\%, \text{M}^+)$$

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

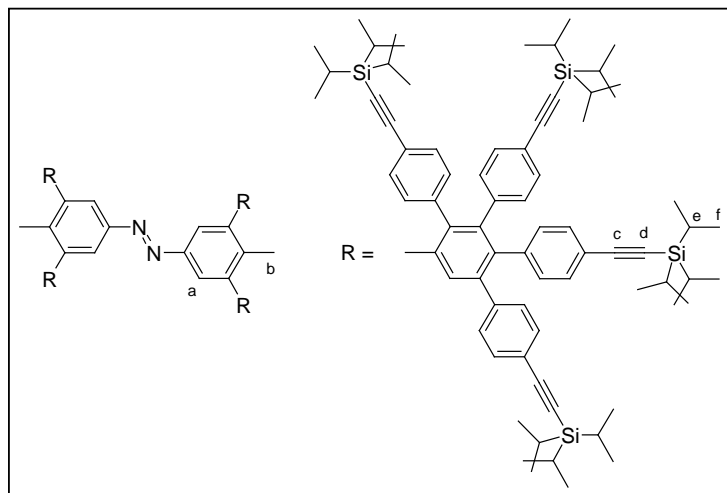
$$\nu [\text{cm}^{-1}]: 3058 (\text{w}), 3031 (\text{w}) [(\text{C}=\text{H})_{\text{Valenz}}]; 2943 (\text{m}), 2891 (\text{m}), 2865 (\text{m}) [(\text{C}-\text{H})_{\text{Valenz}}]; 2154 (\text{m}) [(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{Valenz}}]; 1508 (\text{m}), 1463 (\text{m}) [(\text{C}=\text{C})_{\text{aromat}}]; 1382 (\text{w}) [(\text{C}-\text{H})_{\text{Deformation}}]; 1019 (\text{m}), 996 (\text{m}); 882 (\text{m}), 835 (\text{m}), 699 (\text{s}), 678 [(\text{C}=\text{H})_{\text{out of plane}}]; 620 (\text{w}); 579 (\text{w})$$

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

$$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]: 256, 284, 361$$

Elementaranalyse:

| C ₂₂₂ H ₂₅₄ N ₂ Si ₈ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 83.98 | 8.06 | 0.88 |
| gefunden | 83.71 | 8.11 | 0.80 |

Azo(p)-G1-TiPS₁₆ (2-44)

Nach AAV 6.1. werden 30 mg (97.9 mmol) **2-41** und 1.08 g (979 mmol) **1-11** in 30 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 2 Tage bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus zwei

Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 407 mg (88.1 mmol, 90 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.45-6.69 (m, 72H, H_{arom}); 2.02-1.85 (m, 6H, H_b); 1.12-1.05 (m, 336H, H_{e+f})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 149.4 (C_a); 141.5, 141.1, 140.9, 140.0, 139.9, 139.7, 139.2, 138.6, 137.2, 132.6, 131.9, 131.5, 131.0, 130.0 ; 107.5, 107.1 (C_c); 91.5, 90.7, 90.5 (C_d); 30.0 (C_b); 19.0, 18.9 (C_f); 11.6 (C_e)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 4618 (M⁺), 4641 (M+Na⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

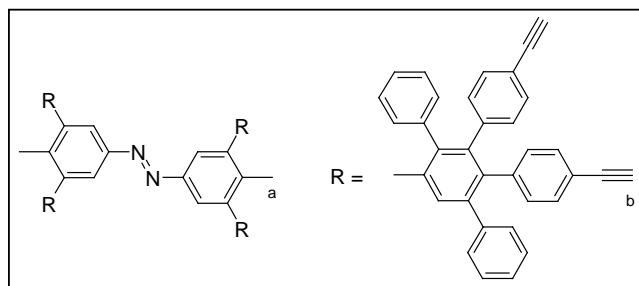
ν [cm⁻¹]: 3078 (w), 3036 (w) [(=C-H)_{Valenz}]; 2943 (m), 2892 (m), 2865 (m) [(C-CH₃)_{Valenz}]; 2154 (m) [(-C-C-)_{Valenz}]; 1508 (w), 1463 (w) [(C=C)_{aromat}]; 1018 (w), 996 (w); 882 (m), 833 (s), 677 (s), 669 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 580 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 290, 367

Elementaranalyse:

| C ₃₁₀ H ₄₁₄ N ₂ Si ₁₆ | C: | H: | N: |
|---|-------|-------|------|
| berechnet | 80.63 | 9.04 | 0.61 |
| gefunden | 79.80 | 10.12 | 0.56 |

Azo(m)-G1-Ethin₈ (2-45)

Nach AAV 7. werden 300 mg (0.09 mmol) **2-43** in 25 mL frisch destilliertem Tetrahydrofuran gelöst und mit 474 mg (1.5 mmol) Bu₄NF versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach 3 Minuten mit 20 mL

destilliertem Wasser versetzt. Nach Zugabe von 40 mL Dichlormethan wird die organische Phase dreimal mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Silicagel als stationäre Phase und einer Mischung aus 1.5 Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute: 165 mg (85.7 mmol, 91% d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300K):

δ_{H} (ppm) = 7.48-7.26 (m, 5H, H_{arom}); 7.10-6.91 (m, 40H, H_{arom}); 6.84-6.57 (m, 35H, H_{arom}); 2.97, 2.95, 2.94, 2.93 (4s, 8H, H_b); 2.00-1.73 (m, 6H, H_a)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 149.1, 149.0 (C_a); 142.5, 142.4, 141.4, 141.3, 141.2, 140.9, 140.8, 140.6, 140.5, 140.4, 139.8, 139.7, 139.3, 139.0, 138.3, 137.7, 137.4, 131.8, 131.6, 131.3, 130.9, 130.2, 128.0, 128.0, 127.1, 126.7, 126.2, 124.0, 119.2, 118.9, 118.8; 84.5, 84.4 (C_c); 77.7, 77.5 (C_d); 20.0 (C_b)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 1923 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

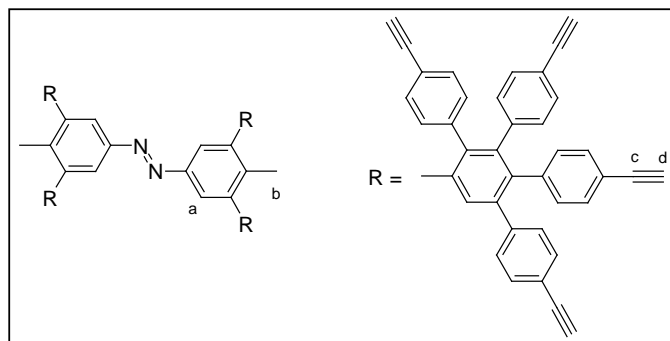
ν [cm⁻¹]: 3296 (s) [(C - C-H)_{Valenz}]; 3081 (w), 3057 (w), 3032 (w) [(=C-H)_{Valenz}]; 2927 (w) [(-CH₃)_{Valenz}]; 2108 (w) [(C - C-)_{Valenz}]; 1508 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1105 (w), 1073 (w), 1022 (w); 847 (s), 699 (s), 668 (s), 649 (m) [(=C-H)_{out of plane}]

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 258, 277, 361

Elementaranalyse:

| $C_{150}H_{94}N_2$ | C: | H: | N: |
|--------------------|-------|------|------|
| berechnet | 93.62 | 4.92 | 1.46 |
| gefunden | 92.02 | 5.47 | 1.30 |

Azo(m)-G1-Ethin₁₆ (2-46)

Nach AAV 7. werden 310 mg (0.067 mmol) **2-44** in 25 mL frisch destilliertem Tetrahydrofuran gelöst und mit 628 mg (2.15 mmol) Bu_4NF versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach 3 Minuten mit 20 mL destilliertem Wasser versetzt. Nach

Zugabe von 20 mL Dichlormethan wird die organische Phase dreimal mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Silicagel als stationäre Phase und einer Mischung aus gleichen Teilen tiefsiedendem Petrolether und Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute: 120 mg (0.06 mmol, 84 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: $>300\text{ }^{\circ}C$

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_2$, 300 K):

δ_H (ppm) = 7.52-7.21 (m, 14H, H_{arom}); 7.03-6.56 (m, 58H, H_{arom}); 3.06-2.95 (m, 16H, H_d); 2.00-1.62 (m, 6H, H_b)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 300 K):

δ_C (ppm) = 149.3 (C_a); 140.3, 140.2, 140.0, 139.2, 138.5, 132.0, 131.9, 131.6, 131.5, 131.2, 131.4, 130.1, 120.3, 120.2, 119.6, 119.4, 119.3; 84.2, 84.1, 83.9 (C_c); 78.3, 77.9, 77.8 (C_d); 30.0 (C_b)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

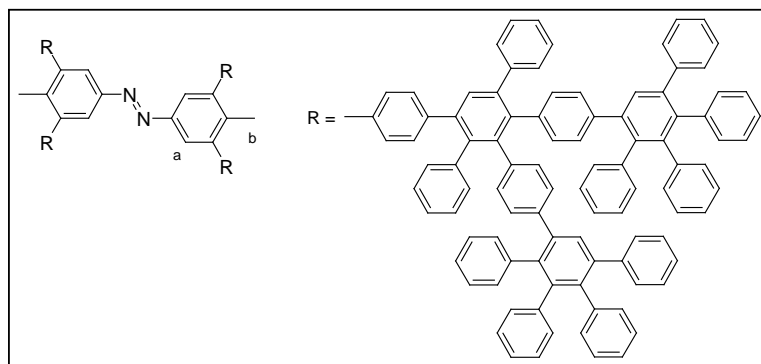
m/z [ue^{-1}]: 2116 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3295 (s) [$(-C - C-H)_{Valenz}$]; 3079 (w), 3035 (w) [$(=C-H)_{Valenz}$]; 2953 (w), 2924 (w), 2824(w) [$(-CH_3)_{Valenz}$]; 2108 (w) [$(-C - C-)_{Valenz}$]; 1509 (m), 1448 (w) [$(C=C)_{aromat}$]; 1400 (w) [$(-CH_3)_{Deformation}$]; 1261 (w), 1107 (w), 1019 (w); 851 (s), 832 (s), 668 (m), 655 (m), 617 (m) [$(=C-H)_{out\ of\ plane}$]; 588 (w), 548 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):
 $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]:$ 262, 284, 363
Elementaranalyse:

| C ₁₆₆ H ₉₄ N ₂ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 94.20 | 4.48 | 1.32 |
| gefunden | 93.63 | 4.41 | 1.24 |

Azo(m)-G2 (2-47)

Nach AAV 6.1. werden 35 mg (0.02 mmol) **2-45** und 123 mg (0.32 mmol) **1-7** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 4 Tage bei 170 °C gehalten. Das Rohprodukt wird aus Hexan ausgefällt und abfiltriert. Der

Filterkuchen wird gründlich mit Hexan nachgewaschen. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus eineinhalb Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 242 mg (0.045 mmol, 93.4 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300K):

δ_{H} (ppm) = 7.43-7.32 (m, 10H, H_{arom}); 7.24-6.37 (m, 248H, H_{arom}); 1.98-1.62 (m, 6H, H_b)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 149.0, 148.9 (C_a); 142.8, 142.1, 141.9, 141.1, 140.7, 140.3, 140.3, 140.1, 139.7, 139.4, 139.3, 139.2, 139.1, 138.7, 138.7, 138.3, 138.0, 131.8, 131.4, 130.2, 128.9, 128.6, 127.8, 127.1, 126.8, 126.4, 125.7, 125.4; 32.2 (C_b)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

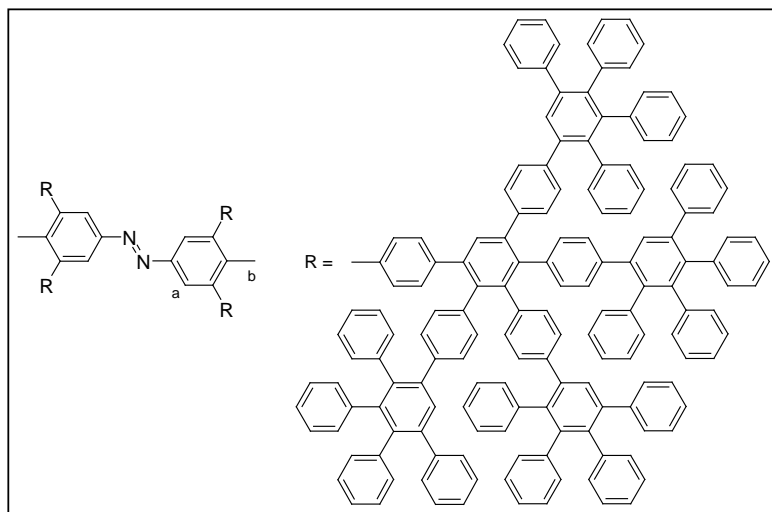
m/z [ue⁻¹]: 4776 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3081 (w), 3056 (w), 3024 (w) [(C-H)_{valenz}]; 2931 (w) [(-CH₃)_{valenz}]; 1600 (w), 1541 (w), 1441 (w) [(C=C)_{aromat}]; 1072 (w), 1024 (w); 899 (w), 847 (w), 762 (m), 698 (s), 669 (s), 649 (m), 617 (w) [(C-H)_{out of plane}]; 550 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):
 $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]:$ 257, 272, 368
Elementaranalyse:

| C₃₇₄H₂₅₄N₂ | C: | H: | N: |
|--|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 94.05 | 5.36 | 0.59 |
| gefunden | 93.81 | 5.25 | 0.52 |

Azo(m)-G2-A₄B (2-48)

Nach AAV 6.1. werden 80 mg (0.037 mmol) **2-46** und 2.32 g (6.03 mmol) **1-7** in 10 mL entgastem o-Xylol gelöst und über 4 Tage bei 170 °C gehalten. Das Rohprodukt wird aus Hexan ausgefällt und abfiltriert. Der Filterkuchen wird gründlich mit Hexan nachgewaschen. Das

Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel als stationäre Phase mit einem Gemisch aus gleichen Teilen tiefsiedendem Petrolether und Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

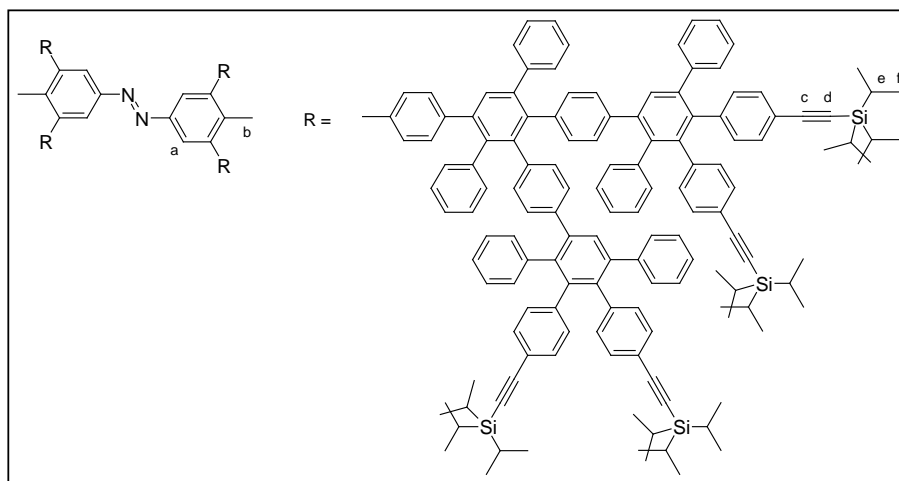
Ausbeute: 187 mg (0.024 mmol, 63.3 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300K):
 $\delta_{\text{H}}(\text{ppm}) =$ 7.72-6.22 (m, 408H, H_{arom}); 1.91-1.65 (m, 6H, H_b)
¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):
 $\delta_{\text{C}}(\text{ppm}) =$ 149.8(C_a); 141.9, 140.8, 140.7, 14.3, 140.1, 139.4, 139.2, 138.4, 131.8, 130.2, 128.8, 127.8, 127.1, 126.8, 126.4, 125.6; 31.9 (C_b)
MALDI-TOF-Massenspektrum:
 $m/z [\text{ue}^{-1}]:$ 7814 (100%, M⁺)
IR-Spektrum (KBr-Pressling):
 $\nu [\text{cm}^{-1}]:$ 3081 (w), 3056 (w), 3024 (w) [(=C-H)_{valenz}]; 2928 (w) [(-CH₃)_{valenz}]; 1600 (m), 1496 (m), 1442 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1072 (w), 1028 (w); 899 (w), 842 (w), 761 (m), 698 (s), 669 (w) [(=C-H)_{out of plane}]; 570 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):
 λ_{max} [nm]: 256, 269, 295, 370
Elementaranalyse:

| C₆₁₄H₄₁₄N₂ | C: | H: | N: |
|--|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 94.31 | 5.34 | 0.36 |
| gefunden | 93.58 | 5.19 | 0.36 |

Azo(m)-G2-TiPS₁₆ (2-49)

Nach AAV 6.1. werden 100 mg (0.052 mmol) **2-45** und 1.55g (2.08 mmol) **1-10** in 20 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 4 Tage bei 170 °C gehalten.

Das Rohprodukt wird aus Methanol ausgefällt und abfiltriert. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel als stationäre Phase mit einem Gemisch aus gleichen Teilen tiefsiedendem Petrolether und Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute : 315 mg (0.041 mmol, 79 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.45-6.38 (m, 232H, H_{arom}); 1.92-1.65 (m, 6H, H_b); 1.01, 1.00 (2s, 336H, H_f)

¹³C-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 149.5 (C_a); 141.5, 141.1, 140.9, 140.0, 139.9, 139.7, 139.2, 138.6, 137.2, 132.6, 131.9, 131.5, 131.0, 130.0; 107.5, 107.1 (C_c); 91.5, 90.7, 90.5 (C_d); 31.4 (C_b); 19.0, 18.9 (C_f); 11.4 (C_e)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 7655 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

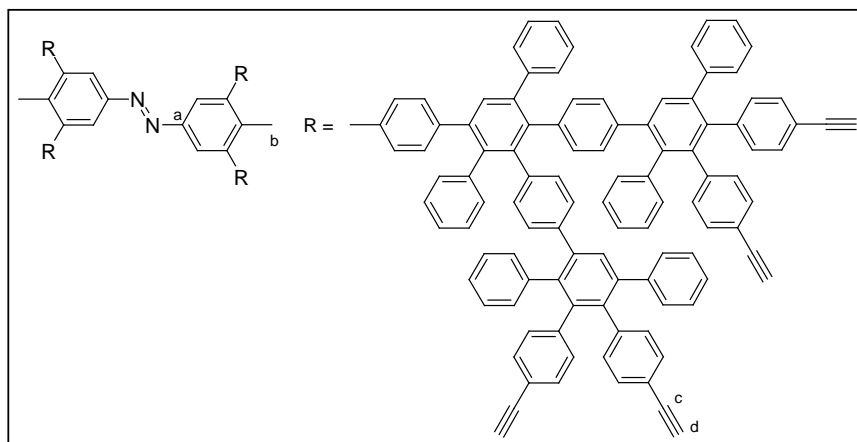
ν [cm^{-1}]: 3080 (w), 3056 (w), 3030 (w) [($=\text{C-H}$)_{valenz}]; 2942 (m), 2891 (m), 2865 (m) [($-\text{CH}_3$)_{valenz}]; 2153 (m) [($-\text{C} \equiv \text{C}-$)_{valenz}]; 1601 (w), 1509 (w), 1463 (w) [($\text{C}=\text{C}$)_{aromat}]; 1219 (w), 1073 (w), 1020 (w), 996 (w); 882 (m), 837 (m), 762 (w), 699 (s), 676 (m) [($=\text{C-H}$)_{out of plane}]; 585 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} [nm]: 283, 368

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{550}\text{H}_{574}\text{N}_2\text{Si}_{16}$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 86.22 | 7.55 | 0.37 |
| gefunden | 86.04 | 7.29 | 0.29 |

Azo(m)-G2-Ethin₁₆ (2-50)

Nach AAV 7 werden 250 mg (0.033 mmol) **2-49** in 25 mL frisch destilliertem THF gelöst und mit 328 mg (1.04 mmol) Bu_4NF versetzt. Die Reaktionsmischung wird

nach 3 Minuten mit 20 mL destilliertem Wasser versetzt. Nach Zugabe von Dichlormethan wird die organische Phase dreimal mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Silicagel als stationäre Phase und einer Mischung aus 1.2 Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute : 134 mg (0.22 mmol, 79.9 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.39-7.17 (m, 12H, H_{arom}); 7.13-6.30 (m, 220H, H_{arom}); 2.95, 2.94, 2.93, 2.92, 2.91 (5s, 16H, H_{b}); 1.97-1.69 (m, 6H, H_{a})

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 148.9 (C_a); 142.6, 141.7, 141.4, 141.0, 140.9, 140.8, 140.5, 139.7, 139.6, 139.2, 139.1, 138.7, 138.6, 138.2, 138.1, 131.0, 131.1, 130.8, 130.5, 129.9, 128.6, 128.3, 127.8, 127.6, 127.1, 126.6, 126.3, 125.9, 119.4, 119.1; 83.5 (C_c); 77.1, 77.0 (C_d); 31.8 (C_b)

MALDI-TOF-Massenspektrum

m/z [ue^{-1}]: 5161 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

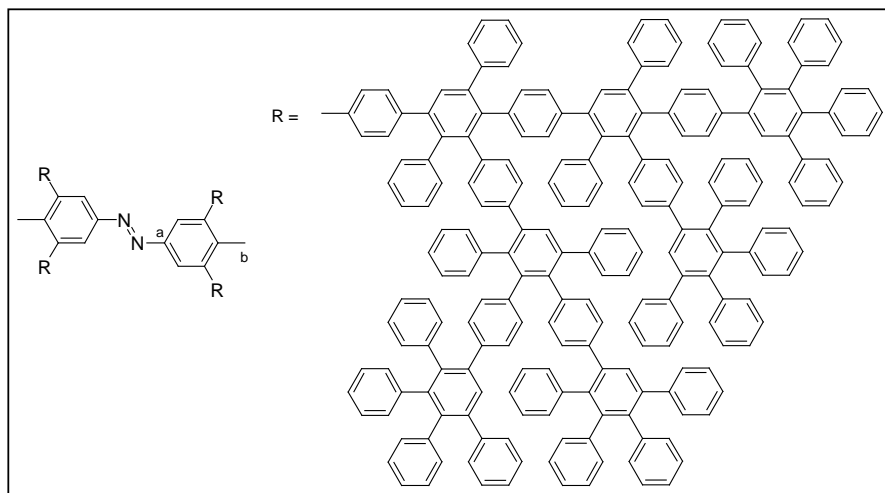
ν [cm^{-1}]: 3294 (s) [$(-\text{C}-\text{H})_{\text{Valenz}}$]; 3076 (w), 3034 (w) [$(=\text{C}-\text{H})_{\text{Valenz}}$]; 2952 (w), 2927 (w), 2825(w) [$(-\text{CH}_3)_{\text{Valenz}}$]; 2109 (w) [$(-\text{C}-\text{C}-)_{\text{Valenz}}$]; 1506 (m), 1446 (w) [$(\text{C}=\text{C})_{\text{aromat}}$]; 1402 (w) [$(-\text{CH}_3)_{\text{Deformation}}$]; 1259 (w), 1106 (w), 1021 (w); 853 (s), 833 (s), 668 (m), 655 (m), 618 (m) [$(=\text{C}-\text{H})_{\text{out of plane}}$]; 589 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} [nm]: 262, 284, 363

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{166}\text{H}_{94}\text{N}_2$ | C: | H: | N: |
|---|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 94.20 | 4.48 | 1.32 |
| gefunden | 93.75 | 4.42 | 1.22 |

Azo(m)-G3 (2-51)

Nach AAV 6.1. werden 60 mg (0.012 mmol) **2-50** und 715 mg (1.86 mmol) **1-7** in 10 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 6 Tage bei 170 °C gehalten. Das Rohprodukt

wird aus Hexan ausgefällt und abfiltriert. Der Filterkuchen wird gründlich mit Hexan nachgewaschen. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel als stationäre Phase mit einem Gemisch aus gleichen Teilen tiefsiedendem Petrolether und Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 89 mg ($8.2 \cdot 10^{-3}$ mmol, 70.5 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300K):

δ_{H} (ppm) = 7.38-6.37 (m, 568H, H_{arom}); 1.92-1.63 (m, 6H, H_a)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 149.4 (C_a); 142.1, 141.9, 141.3, 140.7, 140.6, 140.2, 140.1, 139.3, 139.2, 138.8, 138.4, 138.0, 131.8, 131.4, 130.2, 128.6, 127.8, 127.1, 126.8, 126.4, 125.7, 125.4; 31.9(C_b)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 10858 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3081 (w), 3055 (w), 3024 (w) [($=\text{C-H}$) $_{\text{Valenz}}$]; 2931 (w) [($-\text{CH}_3$) $_{\text{Valenz}}$]; 1600 (m), 1496 (m), 1441 (m) [($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{aromat}}$]; 1072 (w), 1023 (w); 898 (w), 845 (w), 762 (m), 698 (s), 669 (w) [($=\text{C-H}$) $_{\text{Deformation}}$]; 572 (w), 540 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

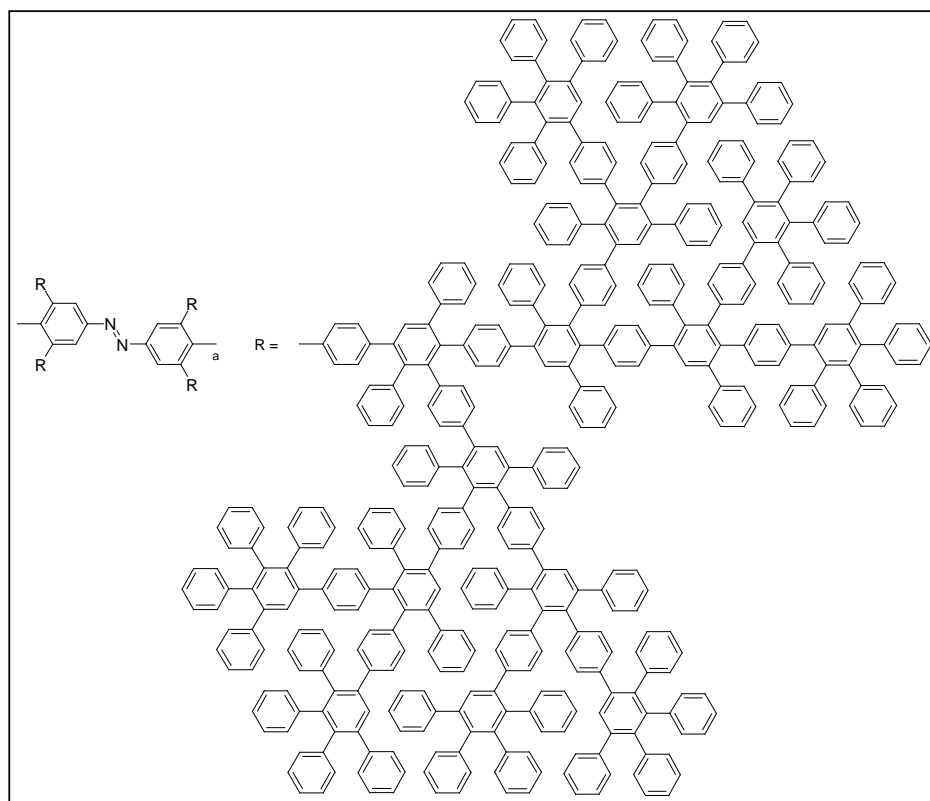
λ_{max} [nm]: 273, 368

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{854}\text{H}_{574}\text{N}_2$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 94.42 | 5.33 | 0.26 |
| gefunden | 93.90 | 5.23 | 0.19 |

Azo(m)-G4 (2-52)

Nach AAV 6.1. werden 30 mg (0.006 mmol) **2-50** und 534 mg (0.47 mmol) **2-7** in 10 mL einer entgasten Mischung aus gleichen Teilen *o*-Xylol und Diphenylether gelöst und über 6 Tage bei 190 °C gehalten. Das Rohprodukt wird aus Methanol ausgefällt und abfiltriert. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel als stationäre Phase aufgereinigt. Das Dendron wird mit einem Gemisch aus gleichen Teilen tiefsiedendem Petrolether und Dichlormethan abgetrennt und das Produkt anschließend mit Dichlormethan eluiert.



Ausbeute: 72 mg ($3.1 \cdot 10^{-3}$ mmol, 53.8 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.41-6.43 (m, 1208H, H_{arom}); 1.99-1.82 (6H, H_a)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 149.0, 148.9 (C_a); 142.8, 142.1, 141.9, 141.1, 140.7, 140.3, 140.3, 140.1, 139.7, 139.4, 139.3, 139.2, 139.1, 138.7, 138.7, 138.3, 138.0, 131.8, 131.4, 130.2, 128.9, 128.6, 127.8, 127.1, 126.8, 126.4, 125.7, 125.4; 32.2 (C_b)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 23036 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

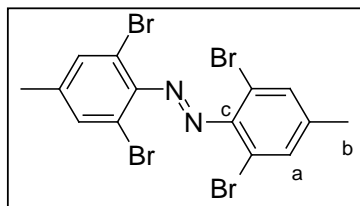
ν [cm^{-1}]: 3082 (w), 3054(w), 3026 (w) [($=\text{C-H}$) $_{\text{valenz}}$]; 2929 (w) [($-\text{CH}_3$) $_{\text{valenz}}$]; 1599 (m), 1495 (m), 1441 (m) [($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{aromat}}$], 1072 (w), 1024 (w); 898 (w), 846 (w), 763 (m), 698 (s), 669 (w) [($=\text{C-H}$) $_{\text{out of plane}}$]; 570 (w), 542 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} [nm]: 269, 366

Elementaranalyse:

| $C_{18}H_{14}N_2$ | C: | H: | N: |
|-------------------|-------|------|------|
| berechnet | 94.57 | 5.31 | 0.12 |
| gefunden | 94.11 | 5.28 | 0.12 |

2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-azobenzol (2-54)

Unter Argonatmosphäre werden 3.18 g (12 mmol) 2,6-Dibrom-4-methylanilin (**2-53**) in 40 mL Benzol gelöst und 7.82 g (89.98 mmol) aktivierter Braunstein hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden refluxiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird über Celite filtriert und

mit Dichlormethan nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das resultierende Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus vier Teilen tiefsiedendem Petrolether und einem Teil Dichlormethan aufgereinigt.

Ausbeute: 2.62 g (4.98 mmol, 83 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 187 °C

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 300 K):

$$\delta_H \text{ (ppm)} = 7.54 \text{ (s, 4H, } H_a\text{)}; 2.38 \text{ (s, 6H, } H_b\text{)}$$

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 300 K):

$$\delta_C \text{ (ppm)} = 149.8 \text{ (} C_c\text{)}; 146.4, 126.4, 124.9, 124.4, 104.5, 96.5, 94.1; 18.9 \text{ (} C_b\text{)}$$

FD-Massenspektrum (8 kV):

$$m/z \text{ [ue}^{-1}\text{]}: 526.2 \text{ (100\%, } M^+\text{)}$$

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

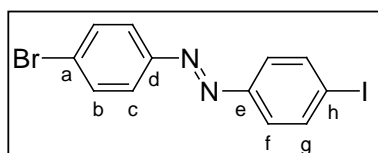
$$\begin{aligned} \nu \text{ [cm}^{-1}\text{]}: & 3053 \text{ (w) [(C-H)}_{\text{Valenz}}\text{]}; 2959 \text{ (m), } 2921 \text{ (m), } 2854 \text{ (w) [(-CH}_3\text{)}_{\text{Valenz}}\text{]}; \\ & 1585 \text{ (w) [(-N=N-)}\text{]}; 1540 \text{ (m), } 1436 \text{ (m) [(C=C)}_{\text{aromat}}\text{]}; 1380 \text{ (m) [(-CH}_3\text{)}_{\text{Deformation}}\text{]}; \\ & 1206 \text{ (w), } 1192 \text{ (w), } 1060 \text{ (w), } 1034 \text{ (w) [(Aryl-Br)}_{\text{Gerüst}}\text{]}; 923 \text{ (w), } 893 \text{ (w), } 850 \text{ (s),} \\ & 742 \text{ (s), } 669 \text{ (m) [(C-H)}_{\text{out of plane}}\text{]}; 587 \text{ (w)} \end{aligned}$$

UV/VIS-Spektrum ($CHCl_3$):

$$\lambda_{\text{max}} \text{ [nm]}: 255, 285, 311, 468$$

Elementaranalyse:

| $C_{14}H_{10}Br_4N_2$ | C: | H: | N: |
|-----------------------|-------|------|------|
| berechnet | 31.98 | 1.92 | 5.33 |
| gefunden | 32.24 | 2.08 | 5.33 |

4-Brom-4'-iod-azobenzol (2-59)

2.5 g (12.3 mmol) 4-Bromnitrobenzol (**2-57**) werden in 50 mL Methoxyethanol gelöst und sorgfältig entgast. Hierzu werden 7.9 mL einer 11%igen Ammoniumchloridlösung gegeben und anschließend nochmals mehrfach evakuiert und mit Argon belüftet. Die Reaktionsmischung wird auf 30 °C gebracht und im Argongegenstrom portionsweise mit 2.1 g (32.2 mmol) fein gepulvertem Zink versetzt. Die Reaktionsmischung rührt zwei Stunden bei 30 °C und wird anschließend filtriert. Das Filtrat wird danach so schnell wie möglich in eine – 5°C kalte Lösung aus 4.9 g (30.4 mmol) Eisen(II)chlorid, 55 mL Wasser und 14 mL Ethanol gegeben und eine halbe Stunde bei der Temperatur nachgerührt, bevor die Reaktionsmischung in das doppelte Volumen von eiskaltem Wasser gegeben wird. Das ausgefallene 4-Bromnitrosobenzol wurde massenspektroskopisch nachgewiesen und ohne weitere Reinigung nach Trocknung im Hochvakuum wie erhalten eingesetzt.

Das im vorherigen Schritt erhaltene 4-Bromnitrosobenzol wird mit 3.7 g (12.9 mmol) Iodanilin (**2-3**) in einer Lösung aus 6.5 g Trichloressigsäure in 43 mL Eisessig gelöst und unter Lichtausschluss für vier Stunden bei 100°C gehalten. Man lässt die Reaktionsmischung auf 30°C abkühlen und gibt sie auf Wasser. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether isoliert.

Ausbeute: 3.74 g (9.7 mmol, 79% d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 206 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.89 (d, 2H, ³J = 8.78 Hz, H_g); 7.81 (d, 2H, ³J = 8.77 Hz, H_b); 7.67 (d, 2H, ³J = 8.77 Hz, H_f); 7.66 (d, 2H, ³J = 8.78 Hz, H_c)

(300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.84 (d, 2H, ³J = 8.52 Hz, H_g); 7.74 (d, 2H, ³J = 8.53 Hz, H_b); 7.62, 7.59 (2d, 4H, H_{c,f})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 151.9 (C_d); 151.3 (C_e); 138.6, 132.5; 125.8 (C_a); 124.5; 98.1 (C_h)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 386.8 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

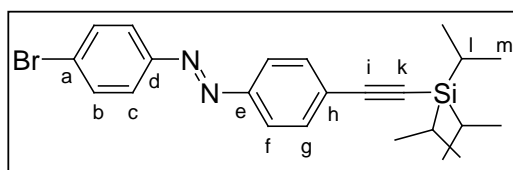
ν [cm^{-1}]: 3068 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 1575 (m) [(-N=N-)]; 1565 (m), 1471 (m), 1395 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1153 (m), 1095 (m), 1061 (m), 1049 (m), 1003 (m) [(Aryl-Hal)_{Gerüst}]; 833 (s), 709 (s), 669 (m) [(C-H)_{out of plane}]; 536 (s), 526 (m) [(C-Hal)_{Valenz}]

UV/VIS-Spektrum (X):

λ_{max} [nm]: 257, 355, 454

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrIN}_2$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 37.24 | 2.08 | 7.24 |
| gefunden | 37.23 | 2.15 | 7.22 |

4-Brom-4'-trisisopropylsilyl-ethinyl-azobenzol (2-60)

Nach AAV 1.1. werden 1.69 g (3.8 mmol) **2-59** mit 558 mg (0.76 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, 292 mg (1.52 mmol) Kupfer(I)-iodid und 400 mg (1.52 mmol)

Triphenylphosphin mit 1.5 mL (136 mg, 7.8 mmol) Triisopropylsilylacetylen (**2-22**) in 10 mL THF und 20 mL Triethylamin zur Reaktion gebracht. Die Reaktion ist nach fünf Stunden beendet. Eine Isolation des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether als Eluent.

Ausbeute: 1.34 g (3 mmol, 79 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 55 °C

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K):

δ_{H} (ppm) = 7.80 (d, 2H, $^3\text{J} = 8.25$ Hz, H_c); 7.75 (d, 2H, $^3\text{J} = 8.8$ Hz, H_f); 7.61, 7.56 (2d, 4H, $\text{H}_{b,g}$); 1.12 (s, 21H, $\text{H}_{l,m}$)

 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 151.9, 151.6 ($\text{C}_{d,e}$); 132.9, 132.4 ($\text{C}_{a,h}$); 126.7, 125.6 ($\text{C}_{b,g}$); 124.5, 122.9 ($\text{C}_{c,i}$); 106.8 (C_j); 94.4 (C_k); 18.8 (C_m); 11.5 (C_l)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 442.1 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3084 (w), 3070 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2955 (m), 2941 (m), 2864 (m) [(-CH₃)_{Valenz}]; 2154 (s) [(C≡C)]; 1574 (m) [(-N=N-)]; 1490 (m), 1465 (m) [(C=C)_{aromat}],

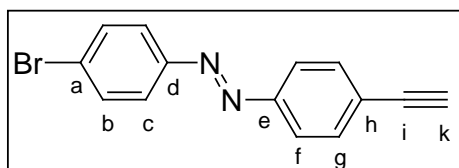
1217 (m), 1150 (m), 1064 (m), 1006 (m), 993 (m); 882 (m), 845 (s), 828 (m), 689 (m),
676 (m), 657 (m) [(C-H)_{Out of plane}]; 610 (m), 557 (m) [(C-Hal)_{valenz}]

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 260, 366, 454

Elementaranalyse:

| C₂₃H₂₉BrN₂Si | C: | H: | N: |
|--|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 62.57 | 6.62 | 6.35 |
| gefunden | 62.50 | 6.59 | 6.21 |

4-Brom-4'-ethinyl-azobenzol (2-62)

Nach AAV 7. werden 900 mg (2.04 mmol) **2-60** mit 321 mg (1 mmol) *n*-Bu₄NF in 10 mL THF umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion durch Wasserzugabe und Extraktion der Wasserphase mit Dichlormethan

werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Die Isolation des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/Dichlormethan (4:1) als mobile Phase.

Ausbeute : 534 mg (1.9 mmol, 92% d. Th.) gelber Feststoff

Zersetzungstemperatur: 178°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.81 (d, 2H, ³J = 8.53 Hz, H_c); 7.74 (d, 2H, ³J = 8.53 Hz, H_f); 7.61–7.55 (2d, 4H, H_{b,g}); 3.23 (s, 1H, H_k)

(300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.82 (d, 2H, ³J = 8.52 Hz, H_g); 7.75 (d, 2H, ³J = 8.53 Hz, H_b); 7.63, 7.60 (2d, 4H, H_{c,f}); 3.21 (s, 1H, H_k)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 152.5, 151.6 (C_{d,e}); 132.9, 132.3, 125.6, 124.4, 122.8; 79.7 (C_k)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 286.4 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

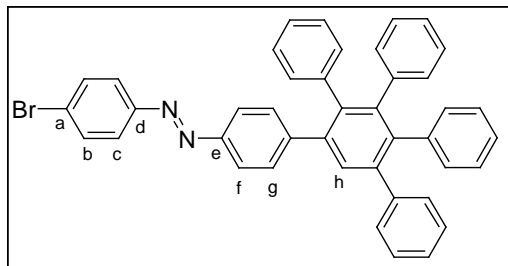
ν [cm⁻¹]: 3272 (m), 3260 (m) [(C-H)_{valenz}]; 1572 (m) [(N=N-)]; 1476 (m), 1393 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1062 (m), 1006 (m), 885 (s), 830 (m), 550 (s)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 257, 356, 457

Elementaranalyse:

| $C_{14}H_9BrN_2$ | C: | H: | N: |
|------------------|-------|------|------|
| berechnet | 58.97 | 3.18 | 9.82 |
| gefunden | 58.83 | 4.35 | 9.00 |

Azo(p)Br-G1 (2-63)

Nach AAV 6.1. werden 75 mg (0.26 mmol) **2-62** mit 202 mg (0.53 mmol) **1-7** in 8 mL refluxierendem *o*-Xylol umgesetzt. Die Reaktion ist nach 4 Stunden beendet. Das Produkt wird aus Petrolether ausgefällt und säulenchromatographisch an Kieselgel mit

Petrolether/Dichlormethan (3:1) als Eluent isoliert.

Ausbeute: 151 mg (0.24 mmol, 89 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 303 °C

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 300 K):

δ_H (ppm) = 7.72-7.55 (m, 7H, $H_{c,f,h}$); 7.32 (d, 2H, $^3J = 8.25$, H_g); 7.20-7.11 (m, 5H, H_{arom}); 6.90-6.81 (m, 16 H, H_{arom})

(500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 306 K):

δ_H (ppm) = 7.71 (d, 2H, $^3J = 8.55$, H_c); 7.68 (d, 2H, H_f); 7.60 (d, 2H, $^3J = 8.54$, H_b); 7.32 (s, 1H, H_h); 7.18-7.09 (m, 5H, H_{arom}); 6.90-6.80 (m, 15H, H_{arom})

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 300 K):

δ_C (ppm) = 151.7, 150.8 ($C_{d,e}$); 142.1, 141.8, 140.9, 140.2, 140.0, 139.9, 139.7, 139.4; 132.4, 131.6, 131.0, 130.9, 130.0, 127.6, 127.1, 126.9, 126.6, 126.3, 125.8, 125.6, 125.3, 125.1, 124.3, 122.3

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 642.4 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

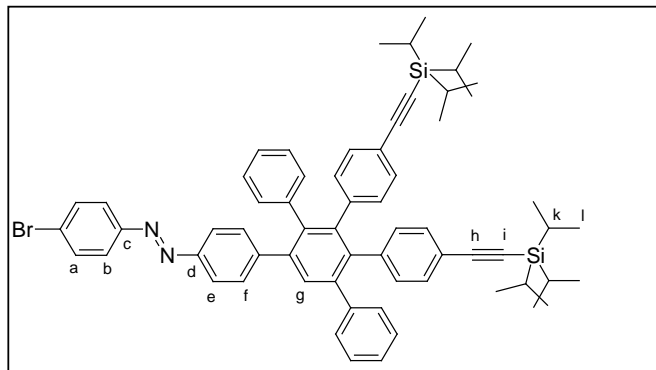
ν [cm^{-1}]: 3055 (m), 3023 (m) [($=C-H$) $_{valenz}$]; 1600 (m), 1497 (m), 1442 (m) [($C=C$) $_{aromat}$]; 1156 (m), 1066 (m), 1028 (m), 1007 (m); 848 (m), 763 (m), 728 (m), 698 (s) [($=C-H$) $_{out\ of\ plane}$]; 561 (m), 543 (m)

UV/VIS-Spektren ($CHCl_3$):

λ_{max} (ϵ): 267 (41100), 366 (25700), 445 (1810) nm

Elementaranalyse:

| $C_{42}H_{29}BrN_2$ | C: | H: | N: |
|---------------------|-------|------|------|
| berechnet | 78.62 | 4.56 | 4.37 |
| gefunden | 78.61 | 4.56 | 4.35 |

Azo(p)Br-G1-TiPS₂ (2-64)

Nach AAV 6.1 werden 100 mg (0.35 mmol) **2-62** mit 523 mg (0.7 mmol) **1-10** in 10 mL refluxierendem *o*-Xylol umgesetzt. Die Reaktion ist nach 4 Stunden beendet. Das Produkt wird aus Petrolether ausgefällt und säulen-chromatographisch an Kieselgel mit PE/Dichlormethan (3:1)

als Eluent isoliert.

Ausbeute: 324 mg (0.32 mmol, 92 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 303 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_H (ppm) = 7.71 (d, 2H, ³J = 8.8, H_b); 7.68 (d, 2H, H_e); 7.53 (s, 1H, H_g); 7.60 (d, 2H, ³J = 8.8, H_a); 7.30 (d, 2H, ³J = 8.24, H_f); 7.18-7.12 (m, 5H, H_{arom}); 7.05 (d, 2H, ³J = 8.25, H_{arom}); 6.99 (d, 2H, ³J = 8.25, H_{arom}); 7.00-6.86 (m, 5H, H_{arom}); 6.79 (d, 2H, ³J = 8.25, H_g); 6.73 (d, 2H, ³J = 8.25, H_g); 1.11, 1.09 (2s, 42H, H_{k,l})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_C (ppm) = 151.7, 150.9 (C_{d,e}); 141.4, 141.2, 141.0, 140.4, 140.2, 140.1, 139.5, 139.4, 139.1, 132.4, 131.5, 131.3, 130.8, 130.8, 130.6, 129.9, 127.8, 127.3, 126.6, 126.2, 125.2, 124.3, 122.3, 121.0, 120.8; 107.7, 107.6 (C_h); 90.4, 90.2 (C_i); 18.7 (C_k); 11.5 (C_l)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 1001.7 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3058 (w), 3029 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2941 (m), 2889 (m), 2863 (m) [(C-H₃)_{Valenz}]; 2154 [(C≡C)_{Valenz}]; 1600 (m), 1572 (m), 1508 (m), 1460 (m), 1440 (m),

1382 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1221 (m), 1155 (m), 1066 (m), 1007 (m); 882 (s), 840 (s) 762 (m), 752 (m), 699 (s), 677 (s) [(C-H)_{Out of plane}]; 566 (m)

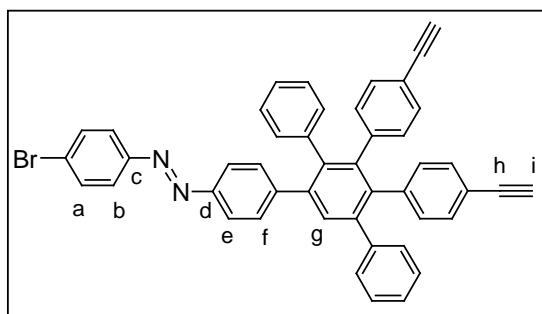
UV/VIS-Spektren (CHCl₃):

$\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$: 267 (41100), 366 (25700), 445 (1810) nm

Elementaranalyse:

| C ₆₄ H ₆₉ BrN ₂ Si ₂ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 76.69 | 6.94 | 2.79 |
| gefunden | 76.75 | 6.92 | 2.76 |

Azo(p)Br-G1-Ethin₂ (2-65)



Nach AAV 7. werden 200 mg (0.19 mmol) (2-64) mit 120 mg *n*-BuNH₄ (0.38 mmol) in 20 mL THF umgesetzt. Die Reaktion wird nach 5 Minuten durch Zugabe von 30 mL destilliertem Wasser abgebrochen. Die Wasserphase wird bis zur Farblosigkeit mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten

organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:1.5) als Eluent isoliert.

Ausbeute: 0.13 mg (0.19 mmol, 90 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 303 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.79-7.61 (m, 7H, H_{arom}); 7.32 (d, 2H, ³J = 8.38, H_{arom}); 7.22-7.78 (m, 18H, H_{arom}); 3.05, 3.02 (2s, 2H, H_g)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 151.5, 150.8 (C_{c+e}); 145.1, 141.3, 141.2, 141.1, 141.0, 140.9, 140.3, 139.4, 138.9; 84.5, 84.4 (C_h); 77.7, 77.6 (C_i)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 688.4 (100%, M⁺), 344.3 (9%, M²⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3287 (m) [(C≡C-H)_{Valenz}]; 3079 (w), 3051 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2107 [(C≡C)_{Valenz}]; 1601 (m), 1572 (m), 1508 (m), 1497 (m), 1477 (m), 1439 (m), 1398 (m)

$[(C=C_{\text{aromat}})]$; 11567 (m), 1066 (m), 1007 (m); 846 (s), 837 (s), 755 (m), 702 (s), 657 (m), 610 (m) $[(=C-H)_{\text{out of plane}}]$; 565 (m)

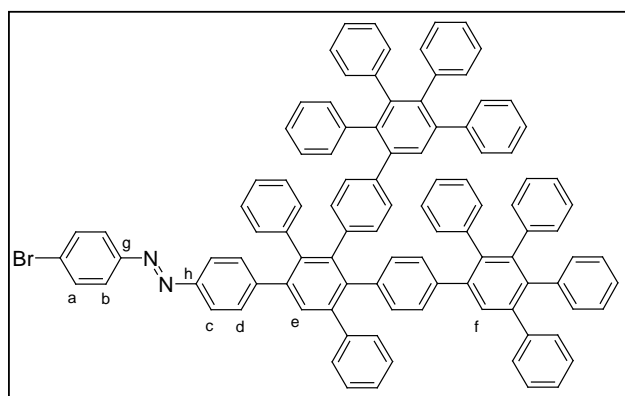
UV/VIS-Spektren (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$: 267 (41100), 366 (25700), 445 (1810) nm

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{BrN}_2$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 80.11 | 4.24 | 4.06 |
| gefunden | 79.34 | 4.34 | 3.84 |

Azo(p)Br-G2 (2-66)



70 mg (0.1 mmol) **2-65** werden nach AAV 6.1. mit 193 mg (0.5 mmol) **1-7** in 10 mL über Nacht umgesetzt. Das Rohprodukt wird in Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus Dichlormethan/PE (1:1) isoliert.

Ausbeute: 121 mg (0.09 mmol, 85 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 303 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.69, 7.64, 7.56 (3d, 6H, $\text{H}_{\text{a,b,c}}$); 7.45 (s, 1H, H_{e}); 7.41, 7.37 (2s, 2H, H_{f}); 7.19 (d, 2H, $^3J = 8.21$, H_{a}); 7.10-7.01 (m, 15H, H_{arom}); 6.90-6.58 (m, 39H, H_{arom}); 6.47, 6.42 (2d, 4 H, H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektra (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 151.4, 150.4 ($\text{C}_{\text{g,h}}$); 145.5, 141.9, 141.7, 141.4, 140.5, 140.4, 140.2, 140.0, 139.8, 139.6, 139.3, 139.2, 138.9, 138.7, 137.8, 137.6, 132.5, 131.7, 131.6, 131.1, 130.1, 130.0, 128.8, 128.5, 127.6, 127.2, 126.9, 126.6, 126.2, 125.5, 125.2, 124.4, 122.4

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 1402.6 (100%, M^+); 701.0 (23%, M^{2+})

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

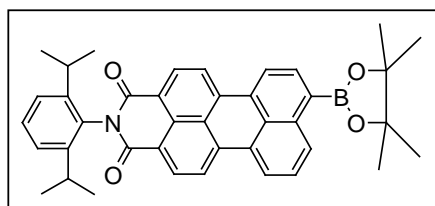
ν [cm^{-1}]: 3080 (m), 3055 (m), 3024 (m) [(C-H)_{valenz}]; 1600 (m), 1497 (m), 1441 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1155 (m), 1071 (m), 1024 (m), 1007 (m); 845 (m), 762 (m), 728 (w), 698 (s), 669 (m) [(C-H)_{out of plane}]; 566 (m), 550 (w)

UV/VIS-Spektren (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$: 267 (41100), 366 (25700), 445 (1810) nm

Elementaranalyse:

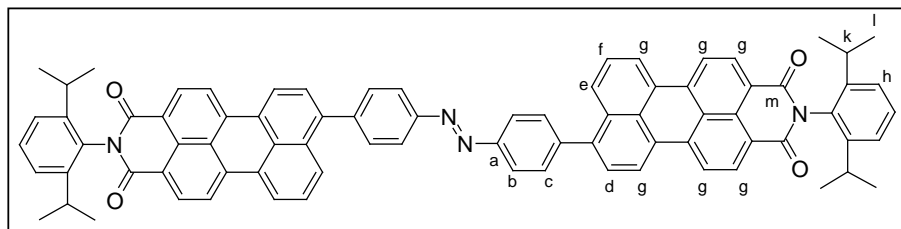
| $\text{C}_{102}\text{H}_{69}\text{BrN}_2$ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 87.35 | 4.96 | 2.00 |
| gefunden | 86.16 | 5.00 | 1.89 |

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-[4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl]-3,4-dicarbon-säureimid (3-4)^[7, 8]

2.00 g (3.58 mmol) *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-brom-3,4-dicarbon-säureimid (**3-15**) 2.00 g (8.35 mmol) Bis(pinacolato)-diboron (**3-16**) und 1.66 g (16.9 mmol) Kaliumacetat werden nacheinander in einen 250 mL 2 -

Hals - Kolben eingewogen, dieser evakuiert und mit Argon befüllt. Nach der anschließenden Zugabe von 100 mL Dioxan wird erneut evakuiert und inertisiert. Zum Schluss werden 191 mg (261 mmol) Pd(dppf) zugegeben und der Kolben ein letztes Mal evakuiert und inertisiert. Die Reaktion wird unter Argonatmosphäre 15 Stunden bei 75 °C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan versetzt und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Anschließend folgt eine Filtration an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent. Dieses Produkt wurde ohne Aufreinigung bei den nächsten Reaktionen eingesetzt. Zur genauen Charakterisierung des reinen Produktes siehe Dissertation E. REUTHER.^[7]

Ausbeute: 2.72 g dunkel roter Feststoff

Azo(p)-PMI₂ (3-6)

Nach AAV 4. werden 267 mg (0.69 mmol) **2-4** und 1.26 g (2.07 mmol) **3-4** in 28

mL Toluol, 5.5 mL Ethanol und wässriger K₂CO₃-Lösung (4.53 g in mL Wasser) gelöst und mit 80 mg Tetrakispladiumkatalysator versetzt. Die Reaktion wird 20 Stunden bei 80°C gehalten und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wird mehrfach mit Wasser extrahiert und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Solvens isoliert.

Ausbeute : 218 mg (0.18 mmol, 28 % d. Th.) roter amorpher Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum : (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.60-8.47 (m, 12H, H_g); 8.12 (d, 4H, ³J = 8.4, H_b); 8.04 (d, 2H, ³J = 8.77 Hz, H_e); 7.74-7.60 (m, 8H, H_{c,d,f}); 7.40 (t, 2H, ³J = 8.02 Hz, H_i); 7.26 (d, 4H, ³J = 8.01 Hz, H_h); 2.66 (sept, 4H, ³J = 6.87 Hz, H_k); 1.09 (d, 24H, ³J = 6.87 Hz, H_l)

¹³C-NMR-Spektrum (75MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K):

δ_{C} (ppm) = 164.0 (C_m); 152.7 (C_a); 146.1, 143.0, 142.6, 137.9, 137.6, 132.9, 132.1, 131.7, 131.2, 130.8, 130.0, 129.9, 129.4, 128.8, 128.6, 127.7, 127.3, 124.3, 124.1, 123.8, 123.5, 121.6, 120.9, 120.7, 119.2, 29.4 (C_k); 24.2 (C_l)

MALDI-TOF-Massenspektrum :

m/z [ue⁻¹]: 1140 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹] : 3067 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2960 (w), 2927(w), 2867[(C-H)_{Valenz}]; 1701 (s), 1664 (m) [C=O]; 1591 (m), 1577 (m), 1357 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1293 (m), 1243 (m), 1178 (w); 841 (m), 811 (m), 753 (m) [(C-H)_{out of plane}]

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

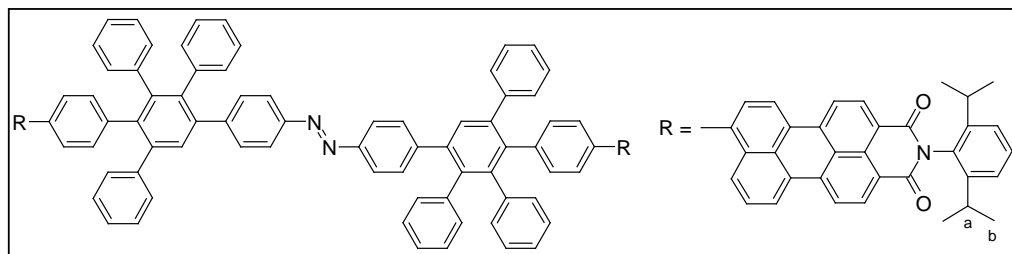
λ_{max} [nm]: 254, 283, 367, 511, 530

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 530 nm):

λ_{max} = 574 nm

Elementaranalyse:

| $C_{80}H_{60}N_4O_4$ | C: | H: | N: |
|----------------------|-------|------|------|
| berechnet | 84.19 | 5.30 | 4.91 |
| gefunden | 81.96 | 5.47 | 4.50 |

Azo(p)-G1-PMI₂ (3-7)

Nach AAV 6.1. werden 50 mg (0.22 mmol) **2-6** und 563 mg (0.65 mmol) **3-5** in 20 mL entgastem *o*-Xylol gelöst und über 12 Stunden bei 170 °C gehalten. Das Produkt wird aus Methanol ausgefällt und säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus gleichen Teilen von tiefsiedendem Petrolether und Dichlormethan als mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 194 mg (0.1 mmol, 47 % d. Th.) roter amorpher Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum: (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_H (ppm) = 8.55 (d, 4H, ³J = 7.62 Hz, H_{arom}); 8.43-8.37 (m, 8H, H_{arom}); 7.66-6.83 (m, 60H, H_{arom}); 2.64 (sep., 4H, ³J = 6.87 Hz, H_a); 1.07 (d, 24H, ³J = 6.49 Hz, H_b)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_C (ppm) = 164.2, 151.1, 145.9, 143.8, 142.3, 141.8, 141.0, 140.9, 140.6, 140.5, 140.3, 140.2, 140.1, 139.9, 139.5, 138.1, 138.0, 136.9, 136.6, 132.9, 132.3, 131.9, 131.5, 131.1, 130.8, 130.5, 130.3, 130.0, 129.4, 128.9, 128.6, 128.4, 128.3, 128.1, 127.6, 127.5, 127.4, 127.3, 127.1, 126.7, 126.2, 125.7, 124.3, 123.9, 123.7, 122.6, 122.4, 121.0, 120.8, 120.7, 120.4, 120.3; 29.4 (C_a); 24.4 (C_b)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 1903 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3053 (w), 3024 (w) [(=C-H)_{Valenz}]; 2960 (w), 2926(w), 2868[(-CH₃)_{Valenz}]; 1702 (s), 1665 (m) [C=O]; 1592 (m), 1576 (m), 1357 (m) [(C=C)_{aromat}];

1293 (m), 1244 (m), 1196 (w), 1178 (w); 931 (w), 899 (w), 841 (m), 812 (m), 764 (m),
754 (m), 670 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 568 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} [nm]: 254, 274, 386, 508, 526

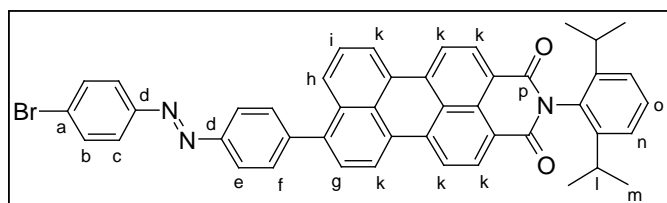
Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 526 nm):

$\lambda_{\text{max}} = 576 \text{ nm}$

Elementaranalyse:

| C ₁₄₀ H ₁₀₀ N ₄ O ₄ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 88.39 | 5.30 | 2.95 |
| gefunden | 88.22 | 5.23 | 2.85 |

Azo(p)Br-PMI (3-9)



Nach AAV 4. werden 500 mg (1.29 mmol) **2-59** mit 1.02 g (1.68 mmol) **3-4** in einer Mischung aus 28 mL Toluol, 5.5 mL Ethanol und einer

Lösung aus 4.53 g (45.7 mmol) K₂CO₃ in 9 mL Wasser mit 80 mg (0.07 mmol) Pd(PPh₃)₄-Katalysator umgesetzt. Die Reaktionsdauer bei 40 °C beträgt 5 Stunden. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 40 mL Wasser versetzt und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent isoliert.

Ausbeute: 603 mg (0.81 mmol, 63 % d. Th.) roter amorpher Feststoff

Schmelzpunkt: 202 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.58-8.42 (m, 6H, H_k); 8.05 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz, H_c); 7.97 (d, 1H, ³J = 8.39 Hz, H_h); 7.81 (d, 1H, ³J = 8.77 Hz, H_e); 7.68-7.56 (m, 6H, H_{b,f,g,i}); 7.39 (t, 1H, ³J = 7.63, H_o); 7.25 (d, 2H, ³J = 7.63, H_n); 2.66 (sept, 2H, ³J = 6.87, H_l); 1.09 (d, 12H, ³J = 6.87, H_m)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 164.1 (C_p); 152.1, 151.6 (C_d); 145.8, 143.0, 142.5, 137.9, 137.7, 132.7, 132.6, 132.3, 131.5, 131.3, 130.7, 129.7, 129.5, 129.2, 128.7, 128.6, 127.7, 127.1, 125.9, 124.8, 124.5, 124.3, 123.9, 123.6, 121.2, 120.9, 120.7; 29.4 (C_i); 24.4 (C_m)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 741.1 (100%, M^+); 370.8 (4%, M^{2+})

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3049 (w) [($=C-H$)_{Valenz}]; 2961 (w), 2922 (w), 1866 (w), 1850 (w) [($-CH_3$)_{Valenz}]; 1698 (s), 1662 (s) [$C=O$]; 1591 (s), 1569 (m), 1358 (s) [($C=C$)_{aromat}]; 1295 (w), 1245 (w), 1178 (w), 1064 (w), 1006 (w); 839 (m), 810 (m), 753 (m), 718 (w) [($=C-H$)_{out of plane}]

UV/VIS-Spektrum ($CHCl_3$):

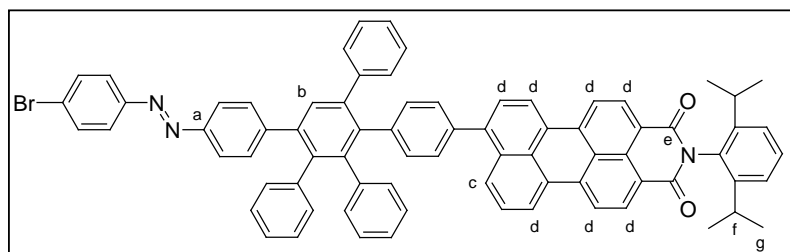
λ_{max} [nm]: 257, 283, 344, 365, 505, 526

Fluoreszenz ($CHCl_3$, Anregung: 526 nm):

$\lambda_{max} =$ 570 nm

Elementaranalyse:

| $C_{46}H_{34}BrN_3O_2$ | C: | H: | N: |
|------------------------|-------|------|------|
| berechnet | 74.59 | 4.63 | 5.67 |
| gefunden | 72.03 | 4.58 | 5.23 |

Azo(p)Br-G1-PMI (3-10)

Unter Argonatmosphäre werden 100 mg (0.35 mmol) **2-62** und 455 mg (0.53 mmol) **3-5** nach AAV 6.1. im 10 mL *o*-Xylol über Nacht

umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Methanol ausgefällt, abfiltriert und kurz im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/Dichlormethan (1:2) als Eluent isoliert.

Ausbeute: 155 mg (0.14 mmol, 67 % d. Th.) roter amorpher Feststoff

Schmelzpunkt: 236 °C

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 300 K):

δ_H (ppm) = 8.55-8.38 (m, 6H, H_h); 7.72-7.67 (m, 4H, H_{arom}); 7.59-6.81 (m, 30H, H_{arom}); 2.64 (sept, 2H, $^3J = 6.87$ Hz, H_i); 1.07 (d, 12H, $^3J = 6.89$ Hz, H_k)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 164.1 (C_e); 151.6, 150.7 (C_d); 145.8, 143.8, 142.3, 141.8, 140.4, 140.1, 139.9, 139.6, 138.1, 140.0, 136.9, 132.7, 132.3, 131.9, 131.5, 131.2, 130.8, 130.4, 130.3, 129.4, 128.9, 128.4, 128.1, 127.5, 127.1, 125.6, 124.6, 124.3, 123.9, 122.7, 121.0, 120.9, 120.7; 29.4 (C_f); 24.4 (C_g)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 1121.4 (100%, M^+); 559.5 (8%, M^{2+}); 391.2 (2%, M^{3+})

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3059 (w), 3035 (w) [($=\text{C}-\text{H}$) $_{\text{valenz}}$]; 2962 (w), 2931 (w) [($-\text{CH}_3$) $_{\text{valenz}}$]; 1701 (m), 1664 (m) [$\text{C}=\text{O}$]; 1594 (m), 1577 (m), 1560 (m), 1358 (m) [($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{aromat}}$]; 1244 (w), 1069 (w), 1008 (w); 842 (m), 812 (m), 752 (m), 669 (s) [($=\text{C}-\text{H}$) $_{\text{Out of plane}}$]; 538 (m)

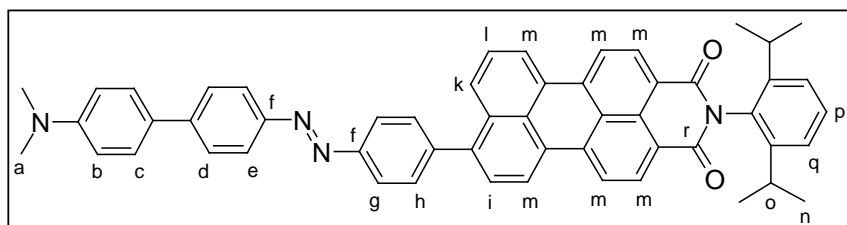
UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} [nm]: 258, 269, 281, 366, 506, 526

$\lambda_{\text{max}} = 576 \text{ nm}$

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{76}\text{H}_{54}\text{BrN}_3\text{O}_2$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 81.42 | 4.85 | 3.75 |
| gefunden | 80.70 | 5.02 | 3.68 |

Azo(p)-PMI-amin (3-11)

150 mg (0.2 mmol) **3-9** werden mit 101 mg (0.6 mmol) 4-(Dimethyl-amino)-benzol-boron-säure

werden nach AAV 4. zur Reaktion gebracht. Es werden 11 mL Toluol, 1 mL Ethanol und eine Lösung aus 5.05 g (51 mmol) K_2CO_3 in 17 mL Wasser mit 71 mg (0.06 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -Katalysator verwendet. Nach 15 Stunden bei 75 °C ist die Reaktion beendet. Die organische Phase wird mit Dichlormethan versetzt und mehrfach mit destilliertem Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent isoliert.

Ausbeute: 148 mg (0.19 mmol, 94 % d. Th.) roter amorpher Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.59-8.44 (m, 6H, H_m); 8.06-7.95 (m, 5H, H_{e,g,k}); 7.71-7.55 (m, 8H, H_{c,d,i,l}); 7.40 (t, 1H, ³J = 7.63 Hz, H_p); 7.26 (d, 2H, ³J = 7.63 Hz, H_q); 6.76 (d, 2H, ³J = 7.63 Hz, H_b); 2.96 (s, 6H, H_a); 2.69 (sept, 2H, ³J = 6.87 Hz, H_o); 1.10 (d, 12H, ³J = 6.87 Hz, H_n)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 164.1, 151.1, 145.9, 144.8, 143.8, 142.3, 141.8, 140.9, 140.5, 140.3, 140.2, 139.9, 139.5, 138.1, 137.9, 136.9, 132.9, 132.3, 131.9, 131.5, 131.1, 130.8, 130.5, 130.3, 129.4, 128.9, 128.1, 127.5, 127.3, 127.1, 126.7, 126.2, 125.6, 124.2, 123.7, 122.4, 121.1, 120.9, 120.6, 120.4, 112.9; 40.7 (C_a); 29.4 (C_d); 24.4 (C_c)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 778.0 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3070 (w), 3050 (w) [(=C-H)_{Valenz}]; 2960 (m), 2927 (w), 2867 (w)[(-CH₃)_{Valenz}]; 1701 (s), 1662 (s) [C=O]; 1609 (m), 1593 (s), 1569 (m), 1492 (w), 1357 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1260 (m), 1245 (m), 1126 (m), 1095 (m), 1028 (w); 843 (m), 809 (m), 729 (m), 698 (m) [(=C-H)_{out of plane}]; 481 (w), 453 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

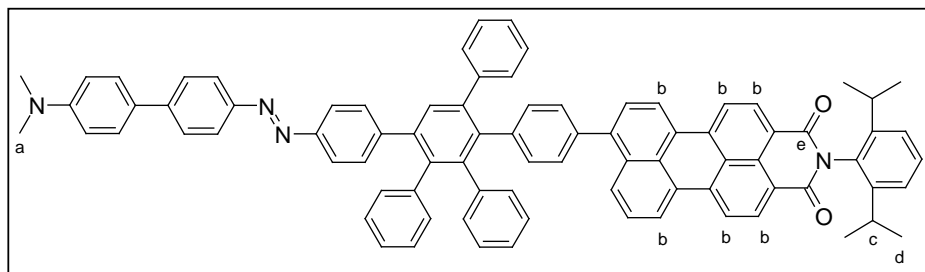
λ_{max} (ε) = 357 (6847), 503 (25697), 521 (25586) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 521 nm):

λ_{max} = 579 nm

Elementaranalyse:

| C ₅₄ H ₄₄ N ₄ O ₂ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 83.05 | 5.68 | 7.17 |
| gefunden | 82.38 | 5.49 | 6.62 |

Azo Br-G1-PMI (3-12)

150 mg (0.13
mmol) **3-10**
werden mit
66 mg (0.4
mmol) 4-4-
(Dimethylamin

o)-benzolboronsäure nach AAV 4. zur Reaktion gebracht. Es werden 7 mL Toluol, 0.6 mL Ethanol und eine Lösung aus 3.3 g (33 mmol) K_2CO_3 in 11 mL Wasser mit 47 mg (0.04 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ -Katalysator verwendet. Nach 15 Stunden bei 75 °C ist die Reaktion beendet. Die organische Phase wird mit Dichlormethan versetzt und mehrfach mit destilliertem Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent isoliert.

Ausbeute: 141 mg (0.12 mmol, 91 % d. Th.) roter amorpher Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 300 K):

δ_H (ppm) = 8.56-8.35 (m, 6H, H_b); 7.87 (d, 2H, $^3J = 6.86$ Hz, H_{arom}); 7.88-6.82 (m, 36H, H_{arom}); 2.95 (s, 6H, H_a); 2.65 (sept, 2H, $^3J = 6.86$ Hz, H_c); 1.08 (d, 12H, $^3J = 6.87$ Hz, H_d)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 300 K):

δ_C (ppm) = 164.1, 151.1, 145.9, 144.8, 143.8, 142.3, 141.8, 140.9, 140.5, 140.3, 140.2, 139.9, 139.5, 138.1, 137.9, 136.9, 132.9, 132.3, 131.9, 131.5, 131.1, 130.8, 130.5, 130.3, 129.4, 128.9, 128.1, 127.5, 127.3, 127.1, 126.7, 126.2, 125.6, 124.2, 123.7, 122.4, 121.1, 120.9, 120.6, 120.4, 112.9; 40.7 (C_a); 29.4 (C_d); 24.4 (C_c)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 1158.6 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3035 (w) [(C-H) $_{valenz}$]; 2961 (m), 2925 (w), 2869 (w) [(-CH $_3$) $_{valenz}$]; 1702 (s), 1664 (s) [C=O]; 1609 (m), 1593 (s), 1575 (m), 1532 (w), 1492 (w), 1357 (s) [(C=C) $_{aromat}$]; 1292 (w), 1245 (w), 1197 (w); 841 (m), 812 (m), 753 (m), 700 (m), 669 (m) [(C-H) $_{out\ of\ plane}$]; 539 (w)

UV/VIS-Spektrum ($CHCl_3$):

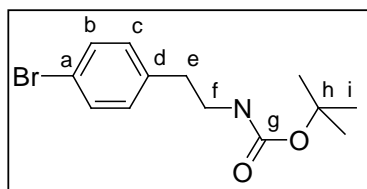
λ_{max} (ϵ) = 339 (15419), 356 (15364), 499 (37561), 519 (34939) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 519 nm):

$$\lambda_{\max} = 574 \text{ nm}$$

Elementaranalyse:

| C ₈ H ₆ N ₄ O ₂ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 86.87 | 5.55 | 4.82 |
| gefunden | 86.77 | 5.53 | 4.78 |

4-(N-Boc-ethylamin)-brombenzol (3-19)

10 g (50.0 mmol) 4-Bromphenylethylamin (**3-18**) werden in einem 500 mL 2 – Hals - Kolben mit Rückflusskühler und Septum durch Zugabe von 200 mL THF gelöst. Im Argongegenstrom werden portionsweise 11 g (50.4 mmol)

Di-*tert.*-butyldicarbonat (**3-19**) hinzugefügt. Die Lösung wird auf 0 °C herabgekühlt und durch das Septum werden 4.7 g KOH in 100 mL Wasser gelöst hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gehalten. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase nochmals mit Wasser extrahiert und im Vakuum reduziert. Das Produkt wird über eine kurze säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent isoliert.

Ausbeute: 12.5 g (41.64 mmol, 83.4 % d.Th.) weißes Pulver

Schmelzpunkt: 63°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.42 (d, 2H, ³J = 8.53 Hz, H_c); 7.09 (d, 2H, ³J = 8.53 Hz, H_b); 4.59 (s, 1H, NH); 3.31 (quad., 2H, ³J = 6.64 Hz, H_f); 2.74 (t, 2H, ³J = 7.11 Hz, H_e); 1.40 (s, 9H, H_i)

¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 155.7 (C_g); 138.5, 131.5, 130.7, 120.0; 78.9(C_f); 41.6 (C_g); 35.7 (C_h); 28.2 (C_i)

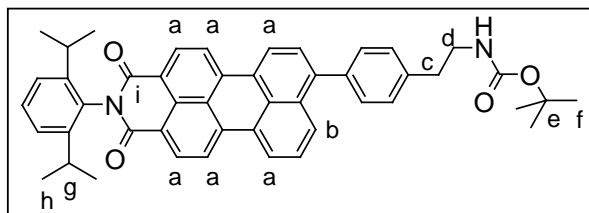
FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 300.4 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

| C ₁₃ H ₁₈ BrNO ₂ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 52.01 | 6.04 | 4.67 |
| gefunden | 52.08 | 6.02 | 4.69 |

**N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-[4-(2-(N-tert.-butoxycarbonyl)-aminoethyl)-phenyl]-
perylene-3,4-dicarbonsäureimid (3-20)**



Nacheinander werden zuerst 1.74 g (2.87 mmol) **3-17** und 1.40 g (4.56 mmol) **3-20** in einem Kolben vorgelegt. Es werden 95 mL Toluol, 7 mL Ethanol, sowie 8.35 g (60.4 mmol) Kaliumcarbonat gelöst in 38

mL dest. Wasser zugegeben. Zum Schluss werden 185 mg (0.160 mmol) Pd(PPh₃)₄ hinzugefügt. Nach jeder Zugabe wird der Kolben evakuiert und mit Argon befüllt. Die Reaktion wird unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss für 16 Stunden bei 75 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Dichlormethan aufgefüllt und dreimal mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und anschließend im Vakuum eingedampft. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Lösungsmittelgemisch: Dichlormethan Aceton 100:1).

Ausbeute: 1.24 g (1.77 mmol, 61.9 % d.Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: 201 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.48–8.43 (m, 2H, H_a); 8.25–8.11 (m, 4H, H_a); 7.96 (d, ³J = 8.53 Hz, 1H, H_b); 7.55–7.36 (m, 9H, H_{arom}); 4.79 (s, 1H, NH); 3.46 (q, ³J = 6.68 Hz, 2H, H_d); 2.92 (t, ³J = 8.37 Hz, 2H, H_c); 2.78 (sep, ³J = 6.87 Hz, 2H, H_g); 1.47 (s, 9H, H_f); 1.15 (d, 12H, ³J = 6.9 Hz, H_h)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 164.1, 155.8 (C_i); 146.2, 143.3, 139.4, 137.9, 137.6, 137.3, 132.4, 131.8, 131.7, 130.4, 130.2, 129.4, 129.2, 129.0, 128.2, 128.1, 126.8, 126.7, 124.1, 124.0, 123.6, 120.8, 120.6, 120.2, 119.9; 78.7 (C_e) 41.9 (C_d); 36.2 (C_c); 29.2 (C_g) 28.3 (C_f); 23.9 (C_h)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 700.0 (100 %, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3379 [NH_{Valenz}]; 3062 [(=C-H)_{Valenz}]; 2963, 2868 [(-CH₃)_{Valenz}]; 1701, 1661 [C=O]; 1593, 1575, 1501 [(C=C)_{aromat}]; 1294, 1246, 1177, 841, 811, 754 [(=C-H)_{out of plane}]

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

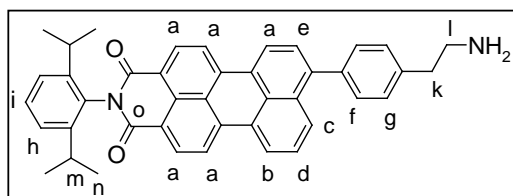
$\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 506 (39673), 526 (38721) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 526 nm):

$$\lambda_{\max} = 569 \text{ nm}$$

Elementaranalyse:

| C₄₇H₄₄N₂O₄ | C: | H: | N: |
|---|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 80.54 | 6.33 | 4.00 |
| gefunden | 80.50 | 6.30 | 4.00 |

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4-ethylaminophenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (3-21)

1.24 g (1.77 mmol) **3-21** werden in einem 100 mL Kolben vorgelegt und mit 10 mL Dichlormethan versetzt. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt.

Anschließend werden 10 mL TFA langsam durch das Septum zugespritzt und die Reaktion eine Stunde bei 0 °C und noch weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gehalten. Die Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende Rückstand wird in Dioxan unter Zugabe von 25%iger wässriger Ammoniaklösung gelöst und wieder im Vakuum bis zur Hälfte des Volumens eingengt. Durch erneute Zugabe von 25%iger wässriger Ammoniaklösung wird das Produkt ausgefällt und über eine Glasfritte filtriert. Der Niederschlag wird solange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral ist. Der pulvrige Niederschlag wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.07 g (0.178 mmol, 94.6% d.Th.) dunkelrotes Pulver

Zersetzungstemperatur: 207 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, d⁸-THF, 311 K):

δ_{H} (ppm) = 8.66-8.57 (m, 6H, H_{a,b}); 8.01 (d, 1H, ³J = 8.55 Hz, H_c); 7.60–7.58 (m, 2H, H_{d,e}); 7.47 (d, 2H, ³J = 8.55 Hz, H_f); 7.41–7.32 (m, 3H, H_{g,h}); 7.28 (d, 2H, ³J = 7.7 Hz, H_i); 2.99 (t, ³J = 5.99 Hz, 2H, H_k); 2.82–2.79 (m, 3H, H_{l,m}); 2.06 (br, 2H, NH); 1.14 (d, 12H, ³J = 5.98 Hz, H_n)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 164.1 (C_o); 146.2, 143.5, 140.4, 137.7, 137.5, 132.5, 131.8, 130.5, 130.1, 129.5, 129.4, 129.2, 128.3, 128.1, 126.9, 126.8, 124.1, 123.7, 120.9, 120.7, 120.3, 119.9; 43.76 (C_i); 43.13 (C_k); 29.2 (C_m); 23.8 (C_n)

H,H-COSY-NMR:

Kopplung von δ (ppm) = (7.61 – 7.34, 8.49 – 8.40, 8.03), (2.88 – 2.71, 3.03, 1.15)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 600.3 (100 %, M^+), 1202.3 (2 M^+), 1802.5 (3 M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3430 [NH_{Valenz}]; 3063 [$(=C-H)_{\text{Valenz}}$]; 2961, 2868 [$(-CH_3)_{\text{Valenz}}$]; 1670, 1661 [$C=O$]; 1592, 1573 [$(C=C)_{\text{aromat}}$]; 1359, 1249, 1246, 1179, 841, 812, 755 [$(=C-H)_{\text{out of plane}}$]

UV/VIS-Spektrum ($CHCl_3$):

$\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) = 507 (37733), 526 (36920)

(DMF):

$\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) = 514 (51183)

(Wasser):

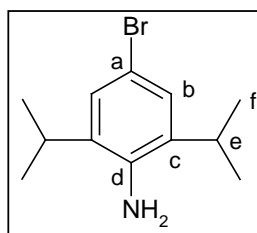
$\lambda_{\text{max.}}$ (ϵ) = 514 (14240)

Fluoreszenz ($CHCl_3$, Anregung: 526 nm):

$\lambda_{\text{max.}} = 569$ nm

Elementaranalyse:

| $C_{42}H_{36}BrN_2O_2$ | C: | H: | N: |
|------------------------|-------|------|------|
| berechnet | 83.97 | 6.04 | 4.66 |
| gefunden | 83.90 | 6.09 | 4.62 |

2,6-Diisopropyl-4-bromanilin (3-23)

40.02 g (182 mmol) 4-Brom-2,6-diisopropylanilin Hydrochlorid (**3-22**) werden in einem 3 – Hals - Kolben, versehen mit einem KPG-Rührer, Argon-Zufuhr und Tropftrichter, vorgelegt. Nach der Zugabe von 833 mL Essigsäure wird der Kolben evakuiert und inertisiert. Anschließend werden 9.6 mL (187 mmol) Brom unter Lichtausschluss und ständigem Rühren, langsam zugetropft. Die Reaktanden werden bei Raumtemperatur 2 Stunde zur Reaktion gebracht. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und einmal aus sehr wenig Benzol umkristallisiert. Der daraus erhaltene Feststoff wird solange mit wässriger NaOH und tert.-Butylmethylether geschüttelt, bis er sich vollständig gelöst hat. Die organische Phase wird anschließend abgetrennt und im Vakuum eingeeengt.

Ausbeute: 28.57 g (0.11 mol, 59.6 % d.Th.) braunes Öl

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.09 (s, 2H, H_b); 3.75 (s, 2H, NH₂); 2.88 (hep, 2H, ³J = 6.79 Hz, H_e);
1.26 (d, 12H, ³J = 6.63 Hz, H_f)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

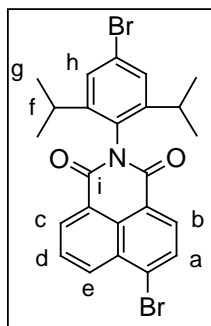
δ_{C} (ppm) = 139.6 (C_a); 134.8 (C_d); 125.7 (C_b); 110.9 (C_c); 28.1 (C_e); 22.1 (C_f)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 254.9 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

| C ₁₂ H ₁₈ BrN | C: | H: | N: |
|-------------------------------------|-------|------|------|
| berechnet | 56.26 | 7.08 | 5.47 |
| gefunden | 56.32 | 7.12 | 5.42 |

***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (3-25)**

5.29 g (19.1 mmol) 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (**3-24**) und 9.34 g (36.5 mmol) 2,6-Diisopropyl-4-bromanilin (**3-23**) werden in 196 mL Propionsäure suspendiert. Der Kolben wird anschließend evakuiert und inertisiert und die Reaktanden 15 Stunde bei 115 °C zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan versetzt und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das

Lösemittel im Vakuum abdestilliert. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Petrolether (1:1) als mobile Phase.

Ausbeute: 5.63 g (10.9 mmol, 57.2 % d. Th.) beiger Feststoff

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.69 (d, 2H, ³J = 7.90 Hz, H_{c,e}); 8.46 (d, 1H, ³J = 7.90 Hz, H_b); 8.13 (d, 1H, ³J = 7.90 Hz, H_a); 7.93 (t, 1H, ³J = 7.90 Hz, H_d); 7.45 (s, 2H, H_h) 2.68 (hep, 2H, ³J = 6.84 Hz, H_f); 1.10 (d, 12H, ³J = 6.95 Hz, H_g)

H,H-COSY-NMR:

Kopplung von δ (ppm) = (8.69, 7.93); (8.46, 8.13)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 163.7 (C_i); 148.6, 133.9, 132.6, 131.8, 131.4, 131.0, 130.9, 130.4, 129.8, 128.4, 127.6, 123.8, 123.1, 122.2; 29.3 (C_f); 23.6 (C_g)

FD-Massenspektrum (8 kV):

$$m/z [\text{ue}^{-1}] = 513.5 (100 \% \text{M}^+)$$

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$$\nu [\text{cm}^{-1}]: \quad 3071 [(\text{C-H})_{\text{Valenz}}]; 2966, 2870 [(-\text{CH}_3)_{\text{Valenz}}]; 1710, 1675 [\text{C=O}]; \\ 1588, 1571, 1360, 1345[(\text{C=C})_{\text{aromat}}]; 1234, 1191, 844, 784 [(\text{C-H})_{\text{out of plane}}]$$

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

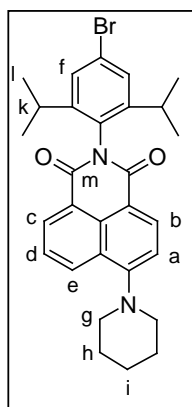
$$\lambda_{\text{max.}} (\epsilon) = 357 (20089), 372 (17009) \text{ nm}$$

Fluoreszenzspektrum (CHCl₃, Anregung: 372 nm) :

$$\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$$

Elementaranalyse:

| C₂₄H₂₁Br₂NO₂ | C: | H: | N: |
|---|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 55.95 | 4.11 | 2.72 |
| gefunden | 54.36 | 4.38 | 2.61 |

***N*-(4-Brom-2,6-diisopropylphenyl)-4-piperidinylnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (3-28)**

In einem 25 mL Schlenkrohr werden 1.63 g (3.16 mmol) **3-26** in 3.5 mL DMF vorgelegt. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hat, werden 2 mL Piperidin (**3-27**) hinzugegeben, der Kolben evakuiert und mit Argon befüllt. Die Reaktion wird unter ständigem Rühren, 17 Stunden bei 80 °C erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird mit Dichlormethan und Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel. Als Laufmittel wird Petrolether/Dichlormethan (1:1) verwendet.

Ausbeute: 1.54 g (2.96 mmol, 93.9 % d.Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 230 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

$$\delta_{\text{H}} (\text{ppm}) = 8.58 (\text{d}, 1\text{H}, {}^3\text{J} = 7.27 \text{ Hz}, \text{H}_e); 8.52\text{--}8.48 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}_{b,c}); 7.74 (\text{t}, 1\text{H}, {}^3\text{J} = 7.90 \text{ Hz}, \text{H}_d); 7.44 (\text{s}, 2\text{H}, \text{H}_f); 7.25 (\text{d}, 1\text{H}, {}^3\text{J} = 8.21 \text{ Hz}, \text{H}_a); 3.29 (\text{t}, 4\text{H}, {}^3\text{J} = 5.21 \text{ Hz}, \text{H}_g); 2.70 (\text{sept}, 2\text{H}, {}^3\text{J} = 6.84 \text{ Hz}, \text{H}_k); 1.95\text{--}1.87 (\text{m}, 4\text{H}, \text{H}_h); 1.78\text{--}1.74 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}_i); 1.10 (\text{d}, 12\text{H}, {}^3\text{J} = 6.95 \text{ Hz}, \text{H}_l)$$

H,H-COSY-NMR:

Kopplung von δ (ppm) = (8.58, 7.74); (8.52–8.48, 7.74, 7.25); (3.29, 1.95–1.87); (2.70, 1.10); (1.95–1.87, 1.78–1.74)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_{C} (ppm) = 164.6, 164.0 (C_m); 158.0, 148.8, 133.2, 131.5, 131.4, 131.1, 127.4, 126.5, 125.5, 123.4, 123.1, 115.5, 114.8; 54.6 (C_g); 29.2 (C_k); 26.3 (C_h); 24.4 (C_i); 23.5 (C_l)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [u e^{-1}]: 517.9 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3070 [($=\text{C}-\text{H}$) $_{\text{Valenz}}$]; 2964, 2869, 2846 [($-\text{CH}_3$) $_{\text{Valenz}}$]; 1704, 1667 [$\text{C}=\text{O}$]; 1514, 1467, 1396, 1367, 1365 [($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{aromat}}$]; 1234, 1187, 844, 833 [($=\text{C}-\text{H}$) $_{\text{out of plane}}$]

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 422 (15641)

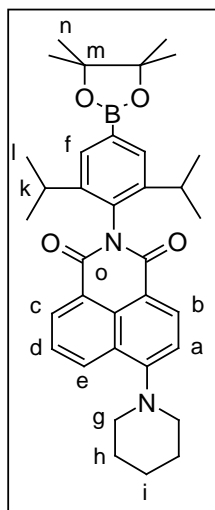
Fluoreszenz (CHCl_3 , Anregung: 422 nm):

λ_{max} = 510 nm

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{BrN}_2\text{O}_2$ | C: | H: | N: |
|--|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 67.05 | 6.01 | 5.39 |
| gefunden | 67.48 | 6.72 | 5.27 |

***N*-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)]-2,6-diisopropylphenyl]-4-piperidyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (3-28)**



898 mg (1.73 mmol) **3-27**, 778 mg (3.06 mmol) **3-16** und 572 mg (5.83 mmol) Kaliumacetat werden nacheinander in einen 100 mL 2 – Hals - Kolben eingewogen und dieser anschließend evakuiert und mit Argon befüllt. Nach der Zugabe von 50 mL Dioxan wird erneut evakuiert und inertisiert. Zum Schluss werden 69 mg (94.3 mmol) Pd(dddpf) zugegeben und der Kolben ein letztes Mal evakuiert und inertisiert. Die Reaktion wird unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss 17.5 Stunde bei 75°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan aufgefüllt und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und anschließend im Vakuum eingedampft. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit

Dichlormethan als Eluent.

Ausbeute: 977 mg (1.73 mmol, 98.9 % d.Th.) hellgelbes Pulver

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.58 (d, 1H, ³J = 7.25 Hz, H_e); 8.50 (2d, 2H, ³J = 8.39 Hz, H_{b,c}); 7.77–7.71 (m, 3H, H_{d,f}); 7.25 (d, 1H, ³J = 8.01 Hz, H_a); 3.28 (t, 4H, ³J = 5.0 Hz, H_g); 2.73 (hep, 2H, ³J = 6.87 Hz, H_k); 1.89 (pent, 4H, ³J = 5.0 Hz H_h); 1.73 (pent, 2H, ³J = 5.0 Hz, H_i); 1.13 (d, 12H, ³J = 6.86 Hz, H_l) 1.22 (s, 12H, H_n)

¹³C-NMR-Spektrum (75MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 164.6, 164.1 (C_o); 157.9, 145.4, 134.7, 133.0, 131.3, 131.2, 130.7, 130.3, 126.6, 125.5, 123.2, 115.8, 114.8; 83.9, 83.3 (C_m); 54.6 (C_g); 29.1 (C_k); 26.3 (C_h); 24.9, 24.7 (C_n); 24.5 (C_i); 23.7 (C_l)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 566.1 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3070 [(=C-H)_{valenz}]; 2974 2871 [(-CH₃)_{valenz}]; 1705, 1665 [C=O]; 1587, 1464, 1377, 1356 [(C=C)_{aromat}]; 1234, 1143, 850, 785 [(=C-H)_{out of plane}]

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

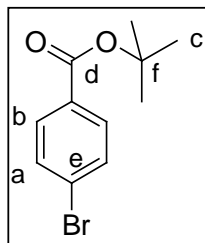
λ_{max} (ε) = 425 (13948)

Fluoreszenzspektrum (CHCl₃, Anregung: 425 nm):

λ_{max} = 507 nm

Elementaranalyse:

| $C_{35}H_{43}BN_2O_4$ | C: | H: | N: |
|-----------------------|-------|--------|------|
| berechnet | 74.20 | H 7.65 | 4.94 |
| gefunden | 73.57 | 8.04 | 4.60 |

4-Brom-*tert.*-butylbenzoat (3-31)

25 mL trockenes Dichlormethan werden in einem 100 mL 2-Hals-Kolben unter Argon-Gegenstrom vorgelegt und der Kolben mit einem Septum verschlossen. Es werden 10 mL trockenes Pyridin, sowie 12 mL (128 mmol) trockenes *tert.*-Butanol durch das Septum zugespritzt. Anschließend werden 13.62 g (57.8 mmol) p-Brombenzoesäurechlorid (**3-30**), gelöst in 35 mL trockenem Dichlormethan, langsam zugespritzt. Die Reaktion wird 48 Stunden bei Raumtemperatur rühren gelassen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Pentan nachgewaschen. Das Filtrat wird mit Dichlormethan aufgefüllt und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Petrolether/Dichlormethan-Gemisch (1:1.5) als mobile Phase.

Ausbeute: 11.96 g (46.5 mmol, 74.9 % d.Th) farbloses Öl

 1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C):

$$\delta_H (\text{ppm}) = 7.71 (\text{d}, 2\text{H}, {}^3J = 8.53 \text{ Hz}, H_b), 7.56 (\text{d}, 2\text{H}, {}^3J = 8.53 \text{ Hz}, H_a), 1.57 (\text{s}, 9\text{H}, H_c)$$

 ^{13}C -NMR (spinechoexperiment, 75 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C):

$$\delta_C (\text{ppm}) = 164.8 (C_d), 131.5, 131.3, 131.0, 127.3 (C_e), 81.4 (C_f), 27.9 (C_c)$$

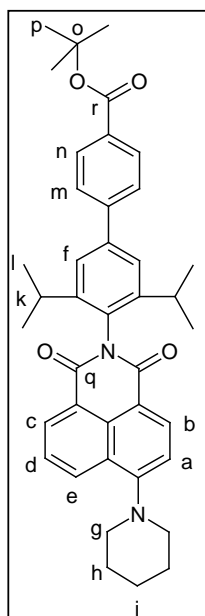
FD-Massenspektrum (8 kV):

$$m/z [\text{ue}^{-1}]: 257.1 (100\%, M^+)$$

Elementaranalyse:

| $C_{11}H_{13}BrO_2$ | C: | H: |
|---------------------|-------|------|
| berechnet | 51.38 | 5.10 |
| gefunden | 51.37 | 5.13 |

***N*-(4-Benzoesäure-*tert*.-butylether-2,6-diisopropylphenyl)-4-piperidinylnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (3-32)**



Nacheinander werden zuerst 100 mg (0.177 mmol) **3-28** und 703 mg (0.273 mmol) **3-31** in einem Kolben vorgelegt. Es werden 13 mL Toluol, 1 mL Ethanol sowie 487 mg (3.52 mmol) Kaliumcarbonat gelöst in 5.5 mL Wasser zugegeben. Zum Schluss werden 20 mg (0.0173 mmol) Pd(PPh₃)₄ hinzugefügt. Nach jeder Zugabe wird der Kolben evakuiert und mit Argon befüllt. Die Reaktion wird unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss 6 Stunden bei 75°C erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird mit Dichlormethan aufgefüllt und dreimal mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Die Reinigung erfolgt an Kieselgel mit Dichlormethan als mobile Phase.

Ausbeute: 105 mg (0.17 mmol, 97.0% d.Th.) hellgelber

Feststoff

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.61 (dd, 1H, ³J=7.25 Hz, H_e); 8.55–8.49 (m, 2H, H_{b,c}); 8.09 (d, 2H, ³J = 8.22, H_n); 7.79–7.72 (m, 3H, H_{d,m}); 7.56 (s, 2H, H_f); 7.26 (d, 1H, ³J = 8.21 Hz, H_a); 3.29 (t, 4H, ³J = 5.06 Hz, H_g); 2.80 (sept, 2H, ³J = 6.83 Hz, H_k); 1.96–1.87 (m, 4H, H_h); 1.76–1.70 (m, 2H, H_i) 1.62 (s, 9H, H_p); 1.17 (d, 12H, ³J = 6.95 Hz, H_l)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 165.5, 164.2, 164.2 (C_{q,r}); 158.0, 146.9, 145.3, 141.1, 133.1, 132.0, 131.4, 131.3, 131.2, 130.8, 129.8, 127.3, 126.6, 125.5, 123.5, 115.7, 114.9; 81.0 (C_o); 54.7 (C_g); 29.3 (C_k); 28.0 (C_p); 26.3 (C_h); 24.4 (C_i); 23.7 (C_l)

H,H-COSY-NMR:

Kopplung von δ (ppm) = (7.79–7.72, 8.55–8.49, 8.61); (8.55–8.49, 7.26); (7.79–7.72, 8.09, 7.56)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 616.4 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3071 [(C-H)_{Valenz}]; 2977, 1713 [(-CH₃)_{Valenz}]; 1673 [C=O]; 1590, 1571, 1460, 1366 [(C=C)_{aromat}]; 1292, 1237, 1118, 1165, 780 [(C-H)_{out of plane}]

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 422 (13397)

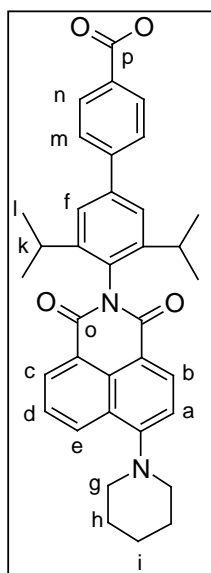
Fluoreszenzspektrum (CHCl₃ Anregung: 425 nm):

λ_{max} = 508 nm

Elementaranalyse:

| C₄₀H₄₄BrN₂O₄ | C: | H: | N: |
|---|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 77.89 | 7.19 | 4.54 |
| gefunden | 77.86 | 7.61 | 4.50 |

***N*-(4-Benzoesäure-2,6-diisopropylphenyl)-4-piperidyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (3-33)**



613 mg (0.994 mmol) **3-32** werden in einem 50 mL Kolben vorgelegt, mit 8 mL Dichlormethan versetzt, der Kolben mit einem Septum verschlossen und in einem Eisbad auf 0 °C herabgekühlt. Anschließend spritzt man 8 mL TFA langsam durch das Septum zu und lässt die Reaktion 1 Stunde bei 0 °C und noch weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur rühren. Die verbleibende Lösung wird im Vakuum abdestilliert. Die Reinigung erfolgt chromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Aceton (100:1).

Ausbeute: 541mg (0.96 mmol, 97.1 % d. Th.) dunkelgelbes Pulver

Schmelzpunkt: 319°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.62 (2d, 1H, ³J = 7.27, H_e); 8.56–8.50 (m, 2H, H_{b,c}); 8.23 (d, 2H, ³J = 8.53 Hz, H_n); 7.84–7.73 (m, 3H, H_{d,m}); 7.59 (s, 2H, H_f); 7.27 (d, 1H, ³J = 8.21 Hz, H_a); 3.30 (t, 4H, ³J = 5.06 Hz, H_g); 2.82 (sept, 2H, ³J = 6.83 Hz, H_k); 1.96–1.88 (m, 4H, H_h); 1.79–1.73 (m, 2H, H_i); 1.19 (d, 12H, ³J = 6.63 Hz, H_l)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_{C} (ppm) = 170.4, 164.8, 164.3 ($\text{C}_{\text{O,p}}$); 158.0, 147.0, 146.7, 140.9, 133.2, 132.3, 131.5, 131.3, 130.8, 130.6, 128.2, 127.6, 126.6, 125.6, 123.3, 123.2, 115.6, 114.9; 29.8 (C_{g}); 29.3 (C_{k}); 26.4 (C_{h}); 24.5 (C_{i}); 23.8 (C_{l})

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 561.4 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3464 [$\text{NH}_{\text{Valenz}}$]; 3069 [$(=\text{C}-\text{H})_{\text{Valenz}}$]; 2962, 2869 [$(-\text{CH}_3)_{\text{Valenz}}$]; 1705, 1663 [$\text{C}=\text{O}$]; 1587, 1366 [$(\text{C}=\text{C})_{\text{aromat}}$]; 1296, 1232, 850, 784 [$(=\text{C}-\text{H})_{\text{out of plane}}$]

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3):

λ_{max} (ϵ) = 422 (12636)

(DMF):

λ_{max} (ϵ) = 413 (13631)

(Wasser):

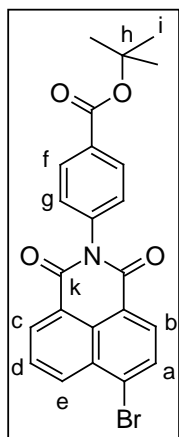
λ_{max} (ϵ) = 430 (9164)

Fluoreszenzspektrum (CHCl_3):

λ_{max} = 509 nm

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 77.12 | 6.47 | 5.00 |
| gefunden | 77.08 | 6.51 | 4.98 |

***N*-(4-*tert.*-Butylbenzoat)-1,8-dicarbonsäureimid (3-35)**

502 mg (1.81 mmol) **3-25** und 1.74 g (9.02 mmol) 4-(*tert.*-Butyl)aminobenzoat (**3-34**) werden in 10 mL Propionsäure und 5 mL *tert.*-Butanol suspendiert. Der Kolben wird evakuiert und inertisiert und die Reaktanden 3 Stunde bei 110 °C zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan aufgefüllt und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Dichlormethan/Petrolether-Gemisch (1:1) Gemisch als mobile Phase.

Ausbeute: 819 mg (1.81 mmol, 60.9 %) hellbrauner Feststoff

Schmelzpunkt: 254 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.68–8.64 (m, 2H, H_{c,e}); 8.43 (d, 1H, ³J = 7.90 Hz, H_b); 8.18–8.10 (m, 3H, H_{f,a}); 7.91 (t, 1H, ³J = 8.06 Hz, H_d); 7.40–7.36 (m, 2H, H_g); 1.62 (s, 9H, H_i)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 164.9, 163.5 (C_k); 139.3, 133.8, 132.6, 132.3, 131.5, 131.4, 130.9, 130.8, 130.3, 129.4, 128.8, 128.3, 123.3, 122.4; 81.4 (C_h); 28.0 (C_i)

H,H-COSY-NMR:

Kopplung von δ = (7.35, 8.68 – 8.64), (8.43, 8.18 – 8.10), (8.18 – 8.10, 7.40 – 7.36)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 452.2 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3071 [(C-H)_{Valenz}]; 2977 [(-CH₃)_{Valenz}]; 1714, 1673 [C=O]; 1590, 1366, 1347 [(C=C)_{aromat}]; 1292, 1237, 1165, 1117 [(C-H)_{out of plane}]

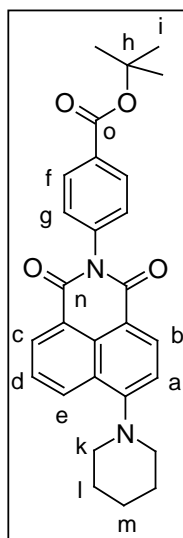
UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (f): 357 (21345), 371 (18222)

Elementaranalyse:

| C ₂₃ H ₁₈ BrNO ₄ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 61.08 | 4.01 | 3.10 |
| gefunden | 61.14 | 4.20 | 3.03 |

N-(4-tert.-Butylbenzoat)-4-piperidyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (3-36)



In einem Kolben werden 498 mg (1.10 mmol) **3-35** in 18 mL DMF gelöst. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hat, werden 550 μ L Piperidin (**3-27**) hinzugegeben und der Kolben evakuiert und mit Argon befüllt. Die Reaktion wird unter ständigem Rühren 15 Stunden bei 80 °C erhitzt. Der beim Abkühlen der Reaktionslösung ausfallende Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wird mit Dichlormethan versetzt und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Petrolether/Dichlormethan-Gemisch (1:1).

Ausbeute: 465 mg (1.02 mmol, 92.4%) hellgelber Feststoff

Schmelzpunkt: 238 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.56 (d, 1H, ³J = 7.27 Hz, H_c); 8.48 (d, 2H, ³J = 8.21 Hz, H_e); 8.13 (d, 2H, ³J = 8.53 Hz, H_f); 7.72 (t, 1H, ³J = 7.90 Hz, H_b); 7.35 (d, 2H, ³J = 8.53 Hz, H_g), 7.23 (d, 1H, ³J = 7.9 Hz, H_a), 3.28 (t, 4H, ³J = 5.06 Hz, H_k), 1.89 (m, 4H, H_l), 1.74 (m, 2H, H_m), 1.61 (s, 9H, H_i)

H,H-COSY-NMR:

Kopplung von δ (ppm) = (7.35, 8.56, 8.48), (8.48, 7.23), (8.13, 7.35)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*⁸-DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 165.0, 163.9, 157.9 (C_n); 140.0, 132.9, 132.3, 131.3, 131.2, 130.5, 130.2, 129.0, 126.5, 125.5, 123.3, 115.7, 114.9; 81.3 (C_h); 54.6, 44.6 (C_k); 28.0 (C_i); 26.3 (C_l); 24.5 (C_m)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 455.7 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹] 3070 [(=C-H)_{Valenz}]; 2962, 2870 [(-CH₃)_{Valenz}]; 1705, 1663 [C=O]; 1587, 1366 [(C=C)_{aromat}]; 1296, 1233, 1166, 1116 [(=C-H)_{out of plane}]

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

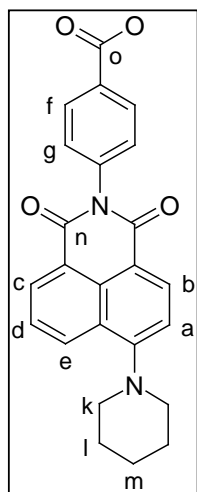
λ_{max} (ε): 425 (14015)

Fluoreszenzspektrum (CHCl₃, Anregung: X nm):

λ_{max} = 514 nm

Elementaranalyse:

| C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₄ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 73.66 | 6.18 | 6.14 |
| gefunden | 73.05 | 5.92 | 6.20 |

***N*-(4-Benzoesäure)-4-piperidynaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (3-37)**

413 mg (0.905 mmol) **3-36** werden in einem 100 mL Kolben vorgelegt und mit 8 mL Dichlormethan versetzt. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und in einem Eisbad auf 0 °C herabgekühlt. Anschließend werden 8 mL TFA langsam durch das Septum zugespritzt und die Reaktion 1 Stunde bei 0 °C und noch weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur rühren gelassen. Die Lösung wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 362 mg (0.90 mmol, 100%) gelber Feststoff

Zersetzungstemperatur: 275 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.46 (d, 2H, ³J = 8.06 Hz, H_x); 8.38 (d, 1H, ³J = 7.9, H_x), 8.06 (d, 2H, ³J = 8.53, H_f), 7.83 (t, 1H, ³J = 7.90, H_d), 7.49 (d, 2H, ³J = 8.53 Hz, H_g); 7.33 (d, 1H, ³J = 8.22, H_x), 3.29 (m, 4H, H_k), 1.90 (m, 4H, H_l), 1.75–1.73 (m, 2H, H_m)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 166.9, 163.7, 163.1 (C_{n,o}); 160.0, 140.3, 132.3, 130.9, 130.7, 130.5, 129.8, 129.6, 125.8, 125.6, 122.9, 115.3, 114.9; 54.0 (C_k), 25.7 (C_l), 23.8 (C_m)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 400.5 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3451 [OH_{Valenz}], 3074 [(=C-H)_{Valenz}]; 2934 [(-CH₃)_{Valenz}]; 1708, 1656 [C=O]; 1586, 1368, 1356 [(C=C)_{aromat}]; 1276, 1234, 784 [(=C-H)_{out of plane}]

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ): 423 (11221)

(Wasser):

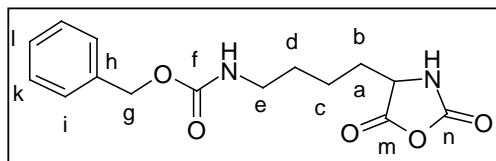
λ_{max} (ϵ): 425 (7194)

Fluoreszenzspektrum (CHCl₃, Anregung: 423 nm):

λ_{max} = 515 nm

Elementaranalyse:

| C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 71.99 | 5.03 | 7.00 |
| gefunden | 71.09 | 5.19 | 6.65 |

ϵ -Z-L-Lysin-NCA (3-40)

In einem trockenen Kolben werden unter Argonatmosphäre 10.0 g (35.7 mmol) N-Z-Lysin (**3-39**) in 350 mL Ethylacetat suspendiert und auf 110 °C erhitzt. Sobald die Reaktionsmischung die Temperatur erreicht hat, werden 3.50 g (11.8 mmol) Triphosgen (**3-38**) zugegeben. Die Temperatur wird solange bei 110 °C gehalten, bis die Lösung klar geworden ist. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie einmal mit je 500 mL dest. H₂O und wässriger NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. Die Lösung wird anschließend über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum bis auf etwa 100 mL eingengt. Durch Zugabe von Hexan wird das Anhydrid ausgefällt. Die Fällung wird im Kühlschrank bei 4 °C komplettiert, der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Umkristallisation erfolgt durch Lösen der NCA in Ethylacetat und Ausfällen mit Hexan. Diese Lösung wird erneut für einige Stunden in den Kühlschrank gestellt und anschließend filtriert und getrocknet.

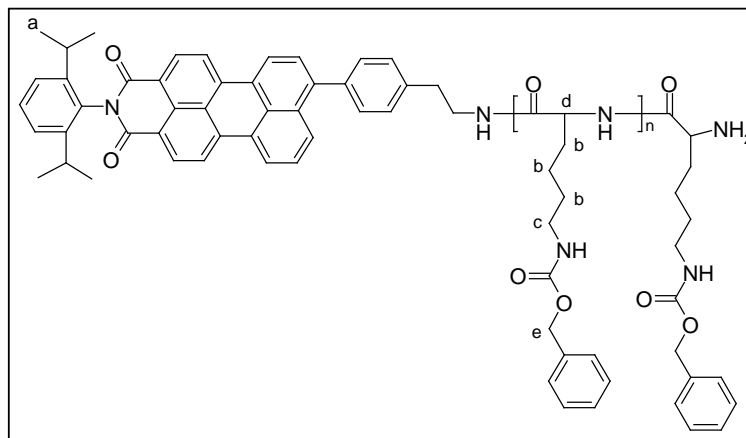
Ausbeute: 7.00 g (22.85 mmol, 64.1 %) weißes Pulver

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆, 25 °C):

δ_{H} (ppm) = 9.08 (s, 1H, NH); 7.39–7.24 (m, 6H, H_{i,k,l}, NH); 4.99 (s, 2H, H_g); 4.41 (t, 1H, ³J = 6.16, H_a), 2.97 (q, 2H, J = 6.08 Hz, H_e), 1.73–1.61 (m, 2H, H_b), 1.42–1.24 (m, 4H, H_{c,d})

¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-d₆, 25 °C):

δ_{C} (ppm) = 171.9 (C_m), 156.3 (C_n), 152.2 (C_f), 137.5 (C_h), 128.5 (C_i), 127.9 (C_{k,l}), 65.3 (C_g), 57.2 (C_a), 30.8 (C_e), 29.0 (C_b), 21.8 (C_c)

PMI-Z-Lysin (3-41)

In einem Schlenkkolben, versehen mit einem Trockenrohr, werden 700 mg (2.28 mmol) NCA, gelöst in 3 mL DMF vorgelegt. Zu dieser Lösung wird N-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-(4-ethylaminophenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid als Initiator in entsprechender stöchiometrischer Menge, ebenfalls gelöst in 3 mL DMF, durch einen Filter zugespritzt. Die Reaktion wird 5 Tage unter Lichtausschluss rühren gelassen. Anschließend wird das Polymer in einem Überschuss an Wasser ausgefällt. Das erhaltene Polymer wird über Nacht gefriergetrocknet.

| Nr | n _{theo} | Z-Lysin | PMI (Initiator) | Ausbeute |
|--------------|-------------------|---|---|-------------------|
| 3-41a | 10 | 700.3 mg (2.29*10 ⁻³ mol) | 137.4 mg (2.28*10 ⁻⁴ mol) | 610 mg (82.8%) |
| 3-41b | 20 | 700.0 mg (2.26*10 ⁻³ mol) | 68.9 mg (1.15 *10 ⁻⁴ mol) | 544 mg (82.2%) |
| 3-41c | 40 | 700.2 mg (2.29*10 ⁻³ mol) | 34.5 mg (5.74*10 ⁻⁵ mol) | 520 mg (81.9%) |
| 3-41d | 60 | 700.4 mg (2.29*10 ⁻³ mol) | 22.9 mg (3.81*10 ⁻⁵ mol) | 519 mg (83.2%) |

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 25 °C):

δ_{H} (ppm) = 4.95 (d, 20H, ³J = 8.22, H_e), 4.19–3.81 (m, 10H, H_d), 2.93 (s, 20H, H_c),
1.35 (m, 60H, H_b), 1.07 (d, 12H, ³J = 6.64 Hz, H_a)

UV-Vis (DMF):

n = 10 $\lambda_{\text{max.}}$ (ε) = 519 (48919 M⁻¹ cm⁻¹)

n = 20 $\lambda_{\text{max.}}$ (ε) = 519 (35376 M⁻¹ cm⁻¹)

n = 40 $\lambda_{\text{max.}}$ (ε) = 522 (32101 M⁻¹ cm⁻¹)

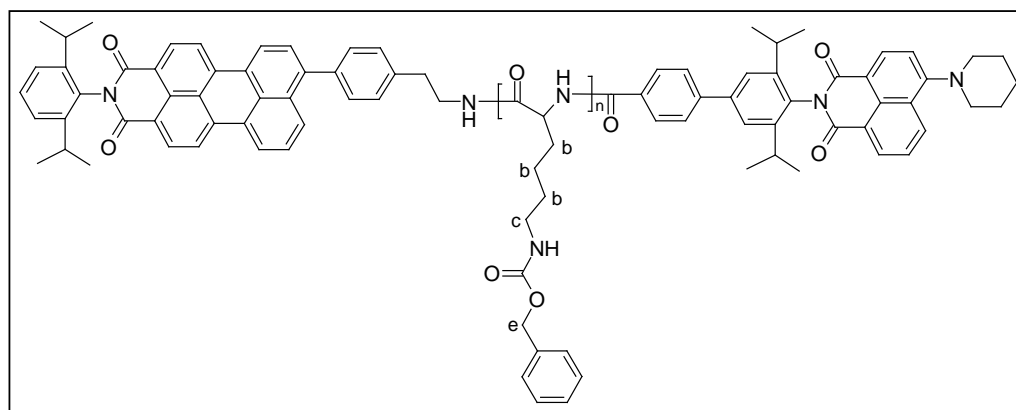
n = 60 $\lambda_{\text{max.}}$ (ε) = 522 (23515 M⁻¹ cm⁻¹)

GPC-Analyse: (DMF, Detektor: UV 560 nm, Standard:)

| | Theoretische Kettenlänge | Mn | Mw | D | Kettenlänge berechnet |
|--------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------|-----------------------|
| 3-41a | 10 | 1.0510*10 ³ | 1.6421*10 ³ | 1.56 | 10.5 |
| 3-41b | 20 | 1.4425*10 ³ | 2.5535*10 ³ | 1.77 | 18.3 |
| 3-41c | 40 | 2.8099*10 ³ | 4.7457*10 ³ | 1.69 | 33.2 |
| 3-41d | 60 | 3.8685*10 ³ | 7.0297*10 ³ | 1.81 | 50.7 |

PMI-Z-Lysin-NMI-Diade (3-42)

In einem Rundkolben mit Septum werden 1 eq PMI-Z-Lysin Polymer **3-41**, 10 eq **3-33**, 40 eq HOBT und 40 eq HBTU in 10 mL trockenem DMF gelöst. Es werden 100 eq DIPEA zugefügt und die Reaktion unter Lichtausschluss für 5 Tage rühren gelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum reduziert und das Produkt in Wasser ausgefällt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit reichlich Wasser nachgewaschen und gefriergetrocknet. Nach dem Trocknen wird der Feststoff mit Ether suspendiert und nach der Filtration getrocknet. Die Trennung des Polymers von nicht reagiertem NMI erfolgt durch eine Dialyse in DMF über 4 Tage.



| | n_{theo} | PMI-Polymer | NMI-Säure | HOBT | HBTU | DIPEA | Ausbeute |
|---------------|-------------------|---|---|---|---|---|----------------------|
| 3-42 a | 10 | 63.8 mg ($2.13 \cdot 10^{-5}$ mol) | 121.5 mg ($2.17 \cdot 10^{-4}$ mol) | 132.2 mg ($8.63 \cdot 10^{-4}$ mol) | 329.4 mg ($8.68 \cdot 10^{-4}$ mol) | 279.2 mg ($2.16 \cdot 10^{-3}$ mol) | 58.4 mg (77.6 %) |
| 3-42 b | 20 | 155.0 mg ($2.87 \cdot 10^{-5}$ mol) | 160.7 mg ($2.87 \cdot 10^{-4}$ mol) | 178.2 mg ($1.16 \cdot 10^{-3}$ mol) | 435.6 mg ($1.51 \cdot 10^{-3}$ mol) | 371.0 mg ($2.87 \cdot 10^{-3}$ mol) | 144.3 mg (84.6 %) |
| 3-42 c | 40 | 172.4 mg ($1.85 \cdot 10^{-5}$ mol) | 104.0 mg ($1.85 \cdot 10^{-4}$ mol) | 116.5 mg ($7.61 \cdot 10^{-4}$ mol) | 281.0 mg ($7.41 \cdot 10^{-4}$ mol) | 238.5 mg ($1.85 \cdot 10^{-3}$ mol) | 149.8 mg (82.2 %) |
| 3-42 d | 60 | 182.6 mg ($1.31 \cdot 10^{-5}$ mol) | 73.7 mg ($1.31 \cdot 10^{-4}$ mol) | 81 mg ($5.29 \cdot 10^{-4}$ mol) | 197.2 mg ($5.20 \cdot 10^{-4}$ mol) | 170.0 mg ($1.32 \cdot 10^{-3}$ mol) | 159.9 mg (84.3 %) |

¹H-NMR (500 MHz, d⁶-DMF, 25 °C):

δ = 8.15-7.16 (m, 77 H_{arom}+ 20 NH) 5.05 (s, 20H, H_e), 4.34–4.00 (m, 10H, H_d), 3.12 (s, 20H, H_c), 2.08–1.45 (m, 60 H, H_b), 1.20–1.15 (m, 24H, H_a)

UV-Vis (DMF)

n = 10 $\lambda_{\text{max.}} (\epsilon) = 413 (11832), 515 (30324 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
 n = 20 $\lambda_{\text{max.}} (\epsilon) = 413(12656), 515 (34594 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
 n = 40 $\lambda_{\text{max.}} (\epsilon) = 411(11329), 517 (31376 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
 n = 60 $\lambda_{\text{max.}} (\epsilon) = 412 (10546), 513 (31097 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

MALDI-TOF-Massenspektrum: C₇₈H₇₀N₄O₅ + n*(C₁₄H₁₈N₂O₃)

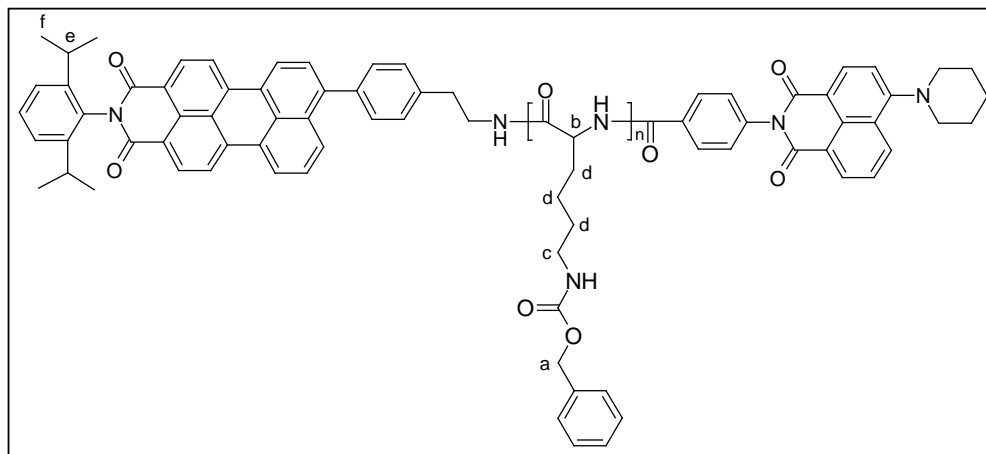
m/z [ue⁻¹]: 1428.76 (C₉₂H₈₈N₆O₈), 1691.07 (C₁₀₆H₁₀₆N₈O₁₁), 1953.38 (C₁₂₀H₁₂₄N₁₀O₁₄), 2215.69 (C₁₃₄H₁₄₂N₁₂O₁₇), 2478.00 (C₁₄₈H₁₆₀N₁₄O₂₀), 2740.31 (C₁₆₂H₁₇₈N₁₆O₂₃), 3002.62 (C₁₇₆H₁₉₆N₁₈O₂₆), 3264.93 (C₁₉₀H₂₁₄N₂₀O₂₉), 3527.24 (C₂₀₄H₂₃₂N₂₂O₃₂), 3789.55 (C₂₁₈H₂₅₀N₂₄O₃₅), 4051.86 (C₂₃₂H₂₆₈N₂₆O₃₈), 4314.17 (C₂₄₆H₂₈₆N₂₈O₄₁), 4576.48 (C₂₆₀H₃₀₄N₃₀O₄₄)

GPC-Analyse: (Detektor: UV 515 nm, Standard: PEO)

| | Theoretische Kettenlänge | Mn | Mw | D |
|---------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------|
| 3-42 a | 10 | 1.0192*10 ³ | 1.5064*10 ³ | 1.48 |
| 3-42 b | 20 | 1.4898*10 ³ | 2.5689*10 ³ | 1.72 |
| 3-42 c | 40 | 4.4005*10 ³ | 5.6946*10 ³ | 1.29 |
| 3-42 d | 60 | 6.1761*10 ³ | 8.3245*10 ³ | 1.35 |

PMI-Polylysin-NMI-Diade (3-43)

Das Polymer **3-42** wird in einem 100 mL Kolben in so wenig TFA wie möglich gelöst und der Kolben mit einem Septum verschlossen. Es werden 4 eq 33%iger HBr-Lösung pro Lysineinheit zugespritzt und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 50 Minute rühren gelassen. Das entschützte Polymer wird durch Zugabe von Ether ausgefällt. Durch Abfiltrieren und Waschen des Feststoffes mit Ether wird nach dem Trocknen das entschützte Polymer erhalten.

NMI-Z-Lysin-PMI (Diadef, 3-48)

In einem Rundkolben mit Septum werden 435 mg ($7.70 \cdot 10^{-2}$ mmol) 3-47, 596.5 mg (0.992 mmol) 3-22, 49.7 mg (0.324 mmol) HOBT und 122 mg (0.322 mmol) HBTU in 20 mL trockenem DMF gelöst. Es werden 138 μ L (0.808 mmol) DIPEA zugefügt und die Reaktion unter Lichtausschluss für 5 Tage rühren gelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum reduziert und das Produkt in Wasser ausgefällt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit reichlich Wasser nachgewaschen und gefriergetrocknet. Nach dem Trocknen wird der Feststoff mit Ether suspendiert und nach der Filtration getrocknet. Die Trennung des Polymers von nicht reagiertem PMI erfolgt durch eine Dialyse in DMF über 4 Tage.

 $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, d^6 -DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.75-6.74 (m, 151H, NH und H_{arom}); 4.99-4.89 (m, 40H, H_a); 4.32-3.81 (m, 20H, H_b); 2.98-2.88 (m, 40H, H_c); 2.68 (sept, 2H, H_e); 1.90-1.16 (m, 120H, H_d); 1.07(br, 12H, H_f)

 $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, d^6 -DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 175.2, 174.0, 171.4, 171.3, 171.1, 170.4, 163.3, 162.2, 156.3, 155.9, 155.4, 145.4, 142.8, 139.3, 137.4, 137.1, 136.9, 131.7, 131.2, 129.7, 128.9, 128.7, 128.2, 128.1, 127.6, 127.2, 126.9, 126.2, 124.9, 124.6, 123.6, 121.2, 120.9, 120.0, 119.9; 65.0 (C_a); 30.9, 29.6, 29.0, 28.9, 28.7, 28.5, 27.3, 27.3, 23.6, 23.0, 22.5, 22.5, 21.3

GPC-Analyse: (UV-Detektor 413 nm, Standard: PEO)

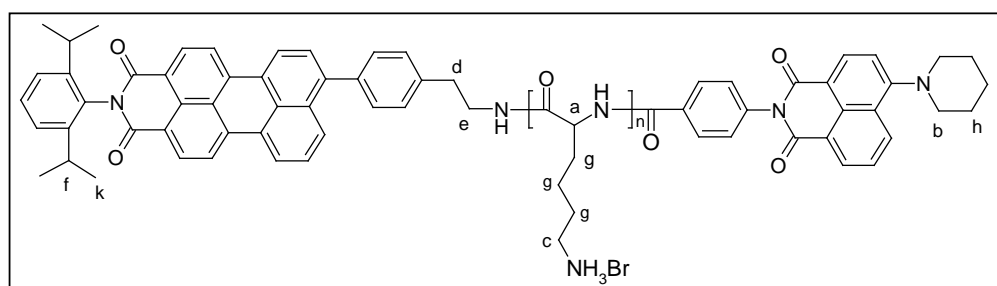
| Kettenlänge | Mn | Mw | D |
|-------------|---------------------|---------------------|------|
| 20 | $2.6881 \cdot 10^3$ | $3.1779 \cdot 10^3$ | 1.18 |

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 6235 [$M+Na^+$]

Elementaranalyse:

| $C_{346}H_{414}N_{44}O_{65}$ | C: | H: | N: |
|------------------------------|-------|------|-------|
| berechnet | 66.71 | 6.70 | 9.89 |
| gefunden | 65.10 | 6.75 | 10.02 |

NMI-Lysin-PMI (Diade_{def}, 3-49)

Das Polymer **3-48** wird in einem 100 mL Kolben in so wenig TFA wie möglich gelöst und der Kolben mit einem Septum verschlossen. Es werden 4 eq 33%iger HBr-Lösung pro Lysineinheit zugespritzt und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 50 Minuten rühren gelassen. Das entschützte Polymer wird durch Zugabe von Ether ausgefällt. Durch Abfiltrieren und Waschen des Feststoffes mit Ether wird nach dem Trocknen das entschützte Polymer erhalten.

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_H (ppm) = 8.59-7.33 (m, 25H, H_{arom}); 4.29 (s, 20H, H_a); 3.26 (t, 4H, H_b); 2.89 (t, 2H, H_d); 2.80-2.71 (m, 42H, $H_{c,e}$); 2.68 (sep, 2H, H_f); 1.85-1.36 (m, 125H, $H_{g,h,i}$); 1.08 (br, 12H, H_k)

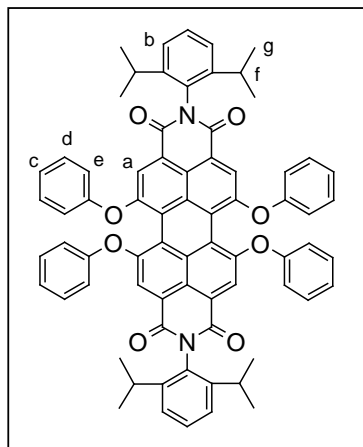
 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_C (ppm) = 163.5, 162.4, 156.1, 155.6, 145.6, 142.9, 139.5, 137.6, 137.1, 131.9, 131.4, 129.9, 129.8, 129.2, 128.9, 128.4, 128.3, 127.8, 127.4, 127.1, 126.4, 125.1, 124.8, 123.8, 121.4, 121.1, 120.2, 120.1, 65.2, 31.2, 29.8, 29.2, 29.1, 28.9, 28.7, 27.5, 23.8, 23.2, 22.7, 22.6, 21.5

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 3569 [$M+Na^+$]

N,N'-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxy-perylen-3,4,9,10-tetra-carbon-säurediimid (4-7)



4 g (4.7 mmol) **4-1**, 3.55 g (37.7 mmol) **4-6** und 2.6 g (18.85 mmol) K_2CO_3 werden in 100 mL NMP gelöst und unter Argonatmosphäre bei 100°C für 16 h umgesetzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 1L Methanol gegeben, mit 100 mL halbkonzentrierter HCl versetzt und für 2 Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Fritte isoliert und mit wenig Methanol/Wasser (1:1) nachgewaschen. Eine Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/DCM

(2:1).

Ausbeute: 4.47 g (4.14 mmol, 88 % d. Th.) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_H (ppm) = 8.23 (s, 4H, H_a); 7.51-7.43 (m, 10H, H_c und H_d); 7.32 (d, 4H, $^3J = 8.8$ Hz, H_e); 6.90 (d, 4H, $^3J = 8.4$ Hz, H_b); 2.69 (sep, 4H, $^3J = 6.9$ Hz, H_f); 1.11 (d, 24H, $^3J = 6.9$ Hz, H_g)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_C (ppm) = 163.3 (C=O); 155.9, 155.5, 146.1, 133.2, 131.1, 130.1, 129.5, 124.7, 124.1, 123.0, 120.9, 120.5, 120.3, 120.0; 29.1 (C_f); 23.8 (C_g)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 1079.1 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3066 (w), 3040 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2960 (m), 2928 (w), 2868 [(C-CH₃)_{Valenz}]; 1707 (s), 1673 (s) [C=O]; 1586 (s), 1508 (m), 1487 (s), 1408 (s), 1341 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1310 (m), 1284 (m), 1199 (s), 1162 (m); 877 (m), 814 (m), 750 (s), 737 (m), 691 (w) [(C-H)_{out of plane}]; 582 (w), 523 (m)

UV/VIS-Spektrum ($CHCl_3$):

λ_{max} (ϵ) = 258 (53890), 384 (36385), 298 (37265), 454 (13838), 542 (26161) 579 (41205) nm

(THF):

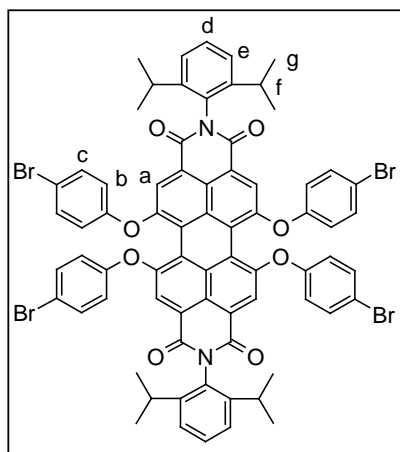
λ_{max} (ϵ) = 439 (17449), 530 (33470) 567 (51735) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 570 nm):

$$\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$$

Elementaranalyse:

| C ₇₂ H ₅₈ N ₂ O ₈ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 80.13 | 5.42 | 2.60 |
| gefunden | 78.97 | 5.57 | 2.41 |

N,N'-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra-[4-bromphenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (4-3)

10 g (11.78 mmol) **4-1**, 16.31 g (94.27 mmol) **4-2** und 6.52 g (47.17 mmol) Kaliumcarbonat werden in 250 mL NMP gelöst und unter Argonatmosphäre bei 100°C für 16 Stunden umgesetzt. Nach Abkühlung auf RT wird die Lösung auf 1L Methanol gegeben, mit 100 mL halbkonzentrierter Salzsäure versetzt und für 2 Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4 Fritte isoliert und mit wenig Methanol/Wasser (1:1) nachgewaschen. Eine Aufreinigung erfolgt

säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/DCM (1:1).

Ausbeute: 14.24 g (10.21 mmol, 86.6 % d. Th.) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 260 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.23 (s, 4H, H_a); 7.51-7.43 (m, 10H, H_{c,d}); 7.32 (d, 4H, ³J = 8.8 Hz, H_e); 6.90 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz, H_b); 2.69 (sep, 4H, ³J = 6.9 Hz, H_f); 1.11 (d, 24H, ³J = 6.9 Hz, H_g)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 163.1 (C=O); 155.4, 154.7, 146.0, 133.2, 133.1, 130.9, 129.6, 124.1, 123.3, 121.5, 121.0, 120.8, 120.6, 117.4; 29.2 (C_f); 23.8 (C_g)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 1397.4 (100% M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3066 (w), 3031 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2962 (m), 2928 (w), 2868 [(C-CH₃)_{Valenz}]; 1707 (s), 1672 (s) [C=O]; 1595 (m), 1508 (m), 1481 (s), 1409 (m), 1340 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1310 (m), 1283 (m), 1200 (s), 1163 (w); 1168 (m), 1008 (m); 875 (m), 831 (m), 731 (m), 737 (m), 669 (w) [(C-H)_{out of plane}]; 527 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 256 (77644), 300 (53342), 452 (17440), 536 (29816) 574 (47191) nm

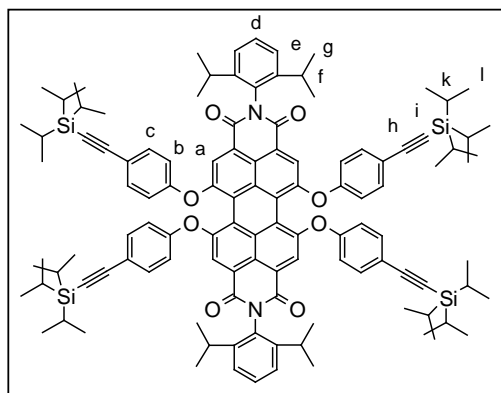
Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 573 nm):

λ_{max} = 607 nm

Elementaranalyse:

| C₇₂H₅₄Br₄N₂O₈ | C: | H: | N: |
|---|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 62.00 | 3.90 | 2.01 |
| gefunden | 61.58 | 3.96 | 1.91 |

N,N'-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra-[4-(triisopropylsilylacetylen)phenoxy]-perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (4-4)



Nach AAV 1.2. werden 5 g (3.59 mmol) **4-3** mit 488 mg (0.72 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-di-chlorid, 273 mg (1.43 mmol) Kupfer(I)-iodid und 371 mg (1.43 mmol) Triphenylphosphin mit 4.88 mL (3.93 g, 21.52 mmol) Triisopropylsilylacetylen in 100 mL Toluol und 25 mL Triethylamin zur Reaktion gebracht. Die Reaktion ist nach 15 Stunden beendet. Eine

Isolation des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/DCM (2:1) als Eluent.

Ausbeute: 4.3 g (2.39 mmol, 56 % d. Th.) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.21 (s, 4H, H_a); 7.51-7.45 (m, 10H, H_{c,d}); 7.31 (d, 4H, ³J = 8.0 Hz, H_e); 6.93 (d, 4H, ³J = 8.8 Hz, H_b); 2.69 (sep, 4H, ³J = 6.9 Hz, H_f); 1.13 (br, 84H, H_{k,l}); 1.11 (d, 24H, ³J = 6.9 Hz, H_g)

¹³C-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 163.1 (C=O); 155.6, 155.5, 146.0, 134.0, 133.1, 131.0, 129.6, 124.1, 123.3, 121.1, 120.9, 120.0, 119.7; 106.2 (C_c); 90.9 (C_d); 29.2 (C_f); 23.8 (C_g); 18.5 (C_i); 11.4 (C_k)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue^{-1}]: 1799.7 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3066 (w), 3031 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2962 (m), 2928 (w), 2868 [(C-H)₃Valenz]; 2157 (s) [(C≡C)]; 1707 (s), 1672 (s) [C=O]; 1590 (m), 1498 (m), 1405 (s), 1337 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1311 (m), 1282 (m), 1203 (s), 1162 (w); 1013 (m); 880 (m), 837 (m), 820 (m), 669 (w) [(C-H)_{out of plane}]; 539 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

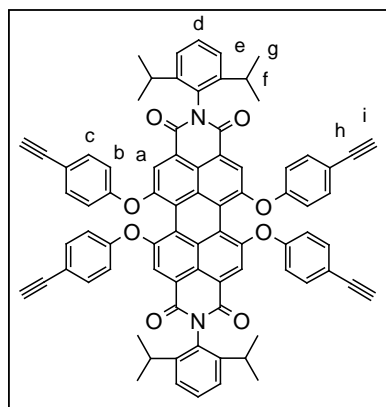
λ_{max} (ϵ) = 272 (111257), 308 (95483), 457 (23208), 539 (34661), 577 (55982) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 576 nm):

λ_{max} = 606 nm

Elementaranalyse:

| C ₁₁₆ H ₁₃₈ N ₂ O ₈ Si ₄ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 77.37 | 7.72 | 1.56 |
| gefunden | 77.35 | 7.82 | 1.51 |

N,N'-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra-[4-(acetylen)phenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (4-5)

1 g (0.56 mmol) **4-4** werden nach der AAV 7. in 50 mL frisch destilliertem und entgastem THF gelöst und 175 mg (0.56 mmol) Bu₄NF in 10 mL THF werden zugespritzt. Die Reaktionslösung wird unter Argon bei Raumtemperatur für 3 Minuten gerührt und durch Zugabe von ca. 150 mL Wasser beendet. Die Reaktionslösung wird mit DCM dreimal mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird an Kieselgel mit PE/DCM im Verhältnis 1:2 säulenchromatographisch getrennt.

Ausbeute: 574.4 mg (0.49 mmol, 88 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300MHz, d⁸-THF, 298 K):

δ_{H} (ppm) = 8.24 (s, 4H, H_a); 7.45 (d, 8H, ³J = 8.80 Hz, H_c); 7.38 (t, 2H, ³J = 7.69 Hz, H_d); 7.26 (d, 4H, ³J = 7.69 Hz, H_e); 6.98 (d, 8H, ³J = 8.80 Hz, H_b); 3.54 (s, 4H, H_i); 2.73 (sept, 4H, ³J = 6.87 Hz, H_f); 1.09 (d, 24H, ³J = 6.60 Hz, H_g)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, d⁸-THF, 298 K):

δ_{C} (ppm) = 163.86 (C=O); 157.35, 156.62, 147.17, 135.21, 134.48, 132.35, 130.45, 125.10, 124.89, 122.37, 122.19, 122.06, 120.81, 120.31; 83.89 (C_h); 79.34 (C_i); 30.44 (C_f); 24.73 (C_g)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 1176.2 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3298 (w), 3273 (m) [(C≡C-H)_{Valenz}]; 3069 (w), 3042 (w) [(=C-H)_{Valenz}]; 2961 (m), 2939 (w), 2864 [(-CH₃)_{Valenz}]; 2109 (w) [(C≡C)]; 1708 (s), 1671 (s) [C=O]; 1590 (s), 1498 (s), 1467 (m), 1406 (m), 1339 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1311 (m), 1285 (m), 1206 (s), 1182 (w), 1164 (w); 1014 (w); 879 (m), 840 (m), 740 (m) [(=C-H)_{out of plane}]; 676 (w), 658 (w), 546 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

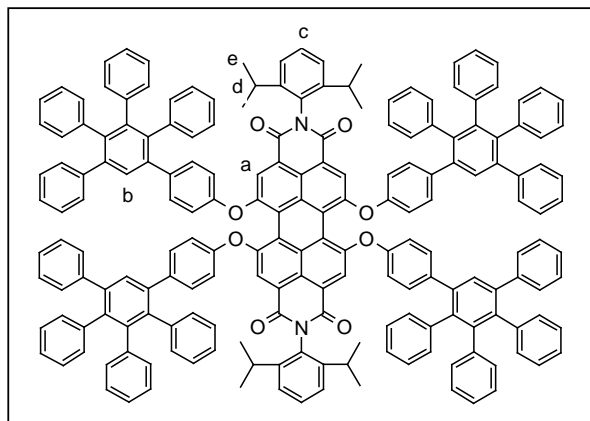
λ_{max} (ε) = 257 (107156), 304 (68844), 455 (19882), 536 (31756), 573 (49769) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 572 nm):

λ_{max} = 606 nm

Elementaranalyse:

| C ₈₀ H ₅₈ N ₂ O ₈ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 81.75 | 4.97 | 2.38 |
| gefunden | 81.49 | 5.44 | 2.21 |

PDI-G1 (4-8)

Nach der AAV 4. werden 70 mg (0.06 mmol) **4-5** und 115 mg (0.3 mmol) **1-7** in 10 mL *o*-Xylol gelöst und 20 Stunden unter Argon bei 170 °C gehalten. Die Reaktionslösung wird auf ca. 50 mL Methanol gegeben, der ausgefallene Feststoff abgetrennt und mit Pentan nachgewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Das Rohprodukt wird über Kieselgel

säulenchromatographisch (Lauf-mittel Petrolether/Dichlormethan 1:1) gereinigt.

Ausbeute: 150 mg (0.058 mmol, 96.8 % d. Th.) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

¹H-NMR-Spektrum (300MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.16 (s, 4H, H_a); 7.59 (s, 4H, H_b); 7.51 (t, 2H, ³J = 8.01 Hz, H_c); 7.35 (d, 4H, ³J = 8.01 Hz, H_{arom}); 7.25 – 7.11 (m, 30H, H_{arom}); 6.97 – 6.82 (m, 62H, H_{arom}); 6.71 (d, 8H, ³J = 8.77 Hz, H_{arom}); 2.72 (sep, 4H, ³J = 6.87 Hz, H_d); 1.13 (d, ³J = 6.87 Hz, 24H, H_e)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 163.3 (C=O); 155.8, 154.1, 146.1, 141.9, 141.8, 141.0, 140.5, 140.2, 140.1, 139.9, 139.6, 139.4, 138.2, 133.0, 131.6, 131.3, 131.2, 130.2, 130.0, 129.5, 129.3, 128.7, 128.4, 128.0, 127.7, 127.1, 126.9, 126.7, 126.4, 125.9, 125.7, 125.5, 124.1, 123.1, 121.0, 120.9, 120.5, 119.1; 29.2 (C_d); 23.8 (C_e)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 2708 (100%, M+Ag⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3057 (w), 3026 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2962 (m), 2928 (w), 2869 [(C-CH₃)_{Valenz}]; 1708 (s), 1676 (s) [C=O]; 1591 (s), 1560 (m), 1507 (m), 1501 (m), 1458 (s), 1406 (s), 1388 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1339 (m), 1309 (m), 1282 (m), 1204 (s), 1169 (m); 877 (m), 842 (m), 763 (s), 738 (m), 699 (s) [(C-H)_{out of plane}]; 669 (w), 547 (m)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 268 (186105), 464 (18933), 543 (25457), 583 (42480) nm

(THF):

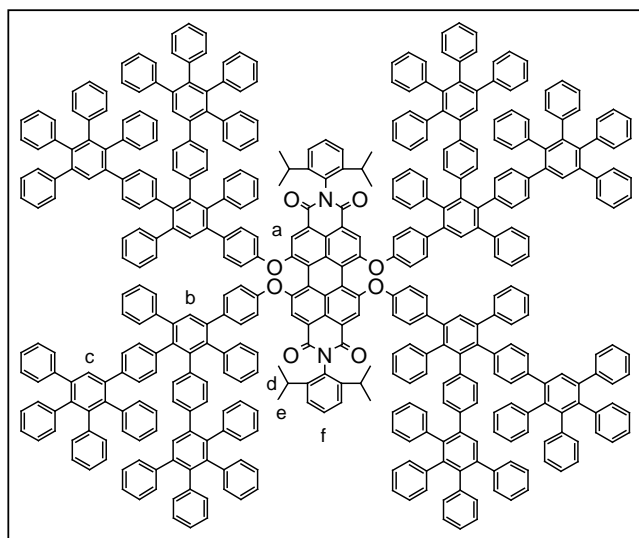
λ_{max} (ϵ) = 450 (19826), 533 (26923), 573 (44163) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 570 nm):

$$\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$$

Elementaranalyse:

| C ₁₉₂ H ₁₃₈ N ₂ O ₈ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 88.66 | 5.35 | 1.08 |
| gefunden | 88.62 | 5.41 | 1.06 |

PDI-G2 (4-9)

Nach der AAV 4. werden 42 mg (0.036 mmol) **4-5** und 325 mg (0.284 mmol) **2-7** in 10 mL *o*-Xylol gelöst und 3 Tage unter Argon bei 170 °C gehalten. Die Reaktionslösung wird auf ca. 50 mL Methanol gegeben, um das Produkt auszufällen. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Zuerst wird unreactiertes Dendron mit einem Lösungsmittelgemisch aus zwei Teilen Petrolether und einem Teil Dichlormethan abgetrennt und dann das Produkt mit gleichen Teilen Petrolether und Dichlormethan eluiert.

Ausbeute: 190.8 mg (0.034 mmol, 94.6 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.16 (s, 4H, H_a); 7.59 (s, 4H, H_b); 7.51 (t, 2H, ³J = 8.01, H_f); 7.35 (d, 4H, ³J = 8.01, H_{arom}); 7.25-7.11 (m, 30H, H_{arom}); 6.97-6.82 (m, 62H, H_{arom}); 6.71 (d, 8H, ³J = 8.77, H_{arom}); 2.72 (sep, 4H, ³J = 6.48 Hz, H_d); 1.13 (d, 24H, ³J = 5.72 Hz, H_e)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 163.3 (C=O); 155.7, 154.1, 146.1, 142.0, 141.8, 141.3, 141.0, 140.8, 140.7, 140.5, 140.5, 140.3, 140.1, 140.0, 139.3, 139.2, 139.1, 139.0, 138.6, 138.3, 138.2, 138.0, 133.0, 131.6, 131.1, 130.0, 128.7, 128.4, 127.7, 127.6, 127.1, 126.9, 126.6, 126.3, 125.6, 125.3, 124.1, 123.0, 121.0, 120.5, 119.0; 29.2(C_e); 23.8 (C_d)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 5646 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3057 (w), 3025 (w) [($=C-H$)_{valenz}]; 2962 (m), 2928 (w) [($-CH_3$)_{valenz}]; 1708 (s), 1676 (s) [$C=O$]; 1598 (s), 1561 (m), 1508 (m), 1499 (m), 1458 (s), 1440 (s), 1400 (m) [($C=C$)_{aromat}]; 1338 (m), 1279 (m), 1204 (s), 1073 (m), 1024 (m); 845 (m), 761 (s), 698 (s) [($=C-H$)_{out of plane}]; 669 (m), 563 (m)

UV/VIS-Spektrum ($CHCl_3$):

λ_{max} (ϵ) = 464 (21084), 543 (27161), 584 (45413) nm

(THF):

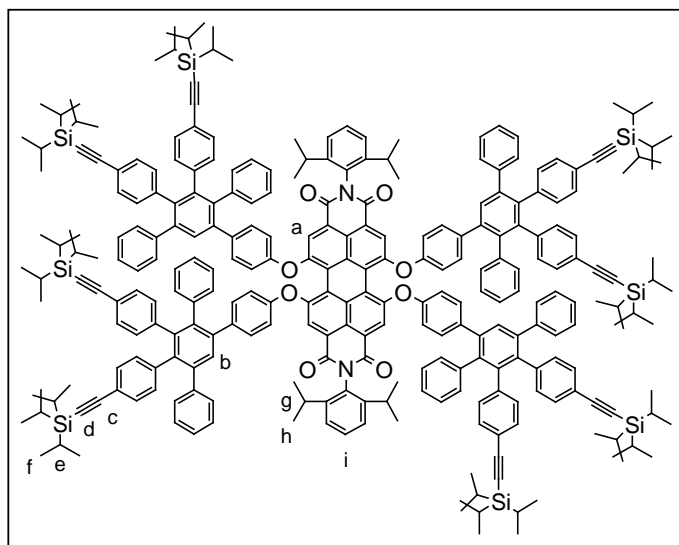
λ_{max} (ϵ) = 450 (24813), 534 (29550), 574 (45303) nm

Fluoreszenz ($CHCl_3$, Anregung: 570 nm):

λ_{max} = 610 nm

Elementaranalyse:

| $C_{432}H_{298}N_2O_8$ | C: | H: | N: |
|------------------------|-------|------|------|
| berechnet | 91.92 | 5.32 | 0.50 |
| gefunden | 91.83 | 5.17 | 0.42 |

PDI-G1-TiPS₈ (4-10)

Nach der AAV 4. werden 100 mg (0.085 mmol) **4-5** und 330 mg (0.44 mmol) **1-10** in 15 mL *o*-Xylol gelöst und 20 Stunden unter Argon bei 170 °C gehalten. Die Reaktionslösung wird auf ca. 50 mL Methanol gegeben, um das Produkt auszufällen. Anschließend erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung des Rohprodukts an Kieselgel

(Laufmittel Petrolether/Dichlormethan 2:1).

Ausbeute: 323 mg (0.08 mmol, 94 % d. Th.) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.14 (s, 4H, H_a); 7.58 (s, 4H, H_b); 7.50 (t, 2H, ³J = 8.0 Hz, H_i); 7.34 (d, 4H, ³J = 7.6 Hz, H_{arom}); 7.20-7.78 (m, 80H, H_{arom}); 6.69 (d, 8H, ³J = 8.8 Hz, H_{arom}); 2.71 (sep, 4H, ³J = 6.9 Hz, H_g); 1.13-1.09 (br, 192H, H_{e,f,h})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 163.3 (C=O); 155.8, 154.2, 146.1, 141.4, 141.1, 140.9, 140.7, 140.4, 140.3, 139.7, 139.3, 138.6, 137.9, 133.0, 131.6, 131.5, 131.1, 130.8, 130.6, 129.9, 129.8, 127.8, 127.3, 126.6, 126.2, 124.1, 123.1, 121.0, 120.7, 119.1; 107.0 (C_c); 90.7, 90.6 (C_d); 29.2 (C_g); 23.8 (C_h); 18.5 (C_f); 11.4 (C_e)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 4042 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3057 (w), 3031 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2958 (m), 2942 (w), 2864 [(C-CH₃)_{Valenz}]; 2153 (s) [(C≡C)]; 1709 (s), 1676 (s) [C=O]; 1591 (m), 1501 (s), 1463 (m), 1403 (m), 1337 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1309 (m), 1280 (m), 1205 (s), 1167 (w); 1016 (m); 882 (m), 836 (m), 762 (m), 700 (m), 676 (w) [(C-H)_{out of plane}]; 560 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

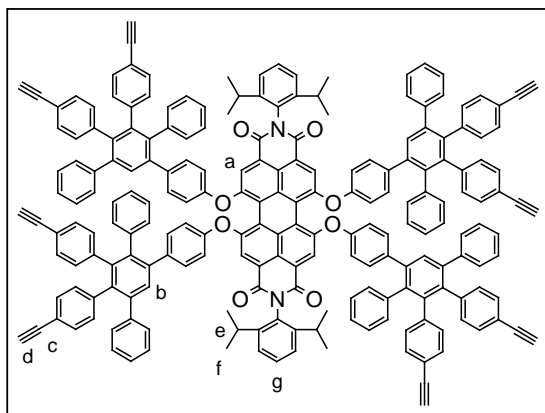
λ_{max} (ε) = 284 (281152), 464 (22299), 544 (28141), 583 (46779) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 583 nm):

λ_{max} = 612 nm

Elementaranalyse:

| C ₂₈₀ H ₂₉₈ N ₂ O ₈ Si ₈ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 83.16 | 7.43 | 0.68 |
| gefunden | 82.62 | 7.57 | 0.61 |

PDI-G1-Ethin₈ (4-11)

Nach der AAV 7. werden 635 mg (0.16 mmol) **4-10** in 60 mL frisch destilliertem THF gelöst und entgast. Danach werden 396 mg (1.26 mmol) Bu₄NF in THF zugespritzt und die Reaktionslösung 5 Minuten bei RT gerührt. Durch Zugabe von Wasser wird die Reaktion abgebrochen, mit Dichlormethan versetzt und das Gemisch dreimal mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und das

Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die Isolation des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Dichlormethan 1:1).

Ausbeute: 421 mg (0.15 mmol, 96 % d. Th.) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 300°C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.15 (s, 4H, H_a); 7.60 (s, 4H, H_b); 7.50 (t, 2H, ³J = 8.0 Hz, H_i); 7.34 (d, 2H, ³J = 7.6 Hz, H_{arom}); 7.19-7.76 (m, 80H, H_{arom}); 6.70 (d, 8H, ³J = 8.4 Hz, H_{arom}); 3.04, 3.02 (2s, 8H, H_d); 2.71 (sep, 4H, ³J = 6.9 Hz, H_e); 1.12 (d, 24H, ³J = 6.9 Hz, H_f)

¹³C-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 163.3 (C=O); 155.7, 154.2, 146.1, 141.3, 141.2, 141.0, 140.9, 140.8, 140.3, 139.6, 139.3, 138.5, 137.9, 132.9, 131.6, 131.1, 130.9, 130.7, 1239.9, 127.8, 127.3, 126.6, 126.2, 124.1, 123.1, 121.0, 120.5, 119.5, 119.3, 119.1; 83.5(C_c); 77.1(C_d); 29.2 (C_e); 23.8 (C_f)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 2794 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3295 [(C≡C-H)_{Valenz}]; 3032 (w) [(=C-H)_{Valenz}]; 2961 (m), 2923 (w), 2869 [(-CH₃)_{Valenz}]; 2107 (s) [(C≡C)]; 1709 (s), 1674 (s) [C=O]; 1592 (m), 1501 (s), 1440 (m), 1405 (m), 1338 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1309 (m), 1280 (m), 1205 (s), 1167 (w); 1016 (m); 876 (m), 846 (m), 753 (m), 701 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 560 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

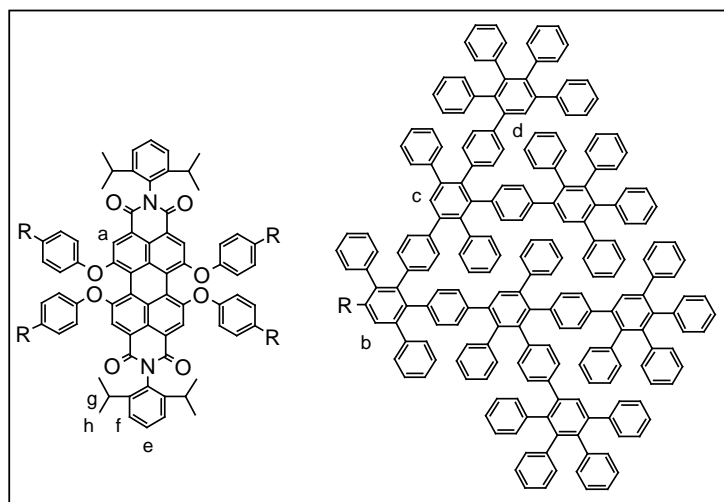
λ_{max} (ε) = 257 (240279), 278 (283405), 464 (24460), 542 (31008), 582 (51506)
nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 582 nm):

$$\lambda_{\max} = 611 \text{ nm}$$

Elementaranalyse:

| C₂₀₈H₁₃₈N₂O₈ | C: | H: | N: |
|---|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 89.44 | 4.98 | 1.00 |
| gefunden | 88.13 | 5.05 | 0.90 |

PDI-G3 (4-12)

Nach der AAV 4. werden 50 mg (0.018 mmol) **4-11** und 242 mg (0.21 mmol) **2-7** in 10 mL *o*-Xylol gelöst und 5 Tage unter Argon bei 170 °C gehalten. Die Reaktionslösung wird auf ca. 50 mL Methanol gegeben, um das Produkt auszufällen. Anschließend wird der Feststoff abgetrennt, mit Pentan

nachgewaschen, erneut in THF aufgenommen und aus Methanol gefällt und abgetrennt. Die Trocknung erfolgt im Vakuum.

Ausbeute: 180.6 mg (0.015 mmol, 86 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.16 (s, 4H, H_a); 7.59 (s, 4H, H_b); 7.51 (t, ³J = 8.01, 2H, H_c); 7.35 (d, 4H; ³J = 8.01, H_f); 7.25–7.11 (m, 30H, H_{arom}); 6.97–6.82 (m, 62H, H_{arom}); 6.71 (d, 8H, ³J = 8.77); 2.72 (sep, ³J = 6.48, 4H, H_g); 1.13 (d, ³J = 6.48, 24H, H_h)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 147.4, 142.0, 141.8, 140.8, 140.7, 140.5, 140.3, 140.1, 139.2, 138.4, 131.6, 131.1, 130.0, 128.7, 128.4, 127.6, 126.9, 126.6, 126.3, 125.6, 125.3; 23.8 (C_h)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 11735 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3057 (w), 3025 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2962 (m), 2928 (w) [(-CH₃)_{Valenz}];
1708 (s), 1676 (s) [C=O]; 1598 (s), 1561 (m), 1508 (m), 1499 (m), 1458 (s), 1440 (s),
1400 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1338 (m), 1279 (m), 1204 (s), 1073 (m), 1024 (m); 845 (m),
761 (s), 698 (s) [(C-H)_{out of plane}]; 669 (m), 563 (m)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 464 (22321), 544 (27903), 584 (46113) nm

(THF):

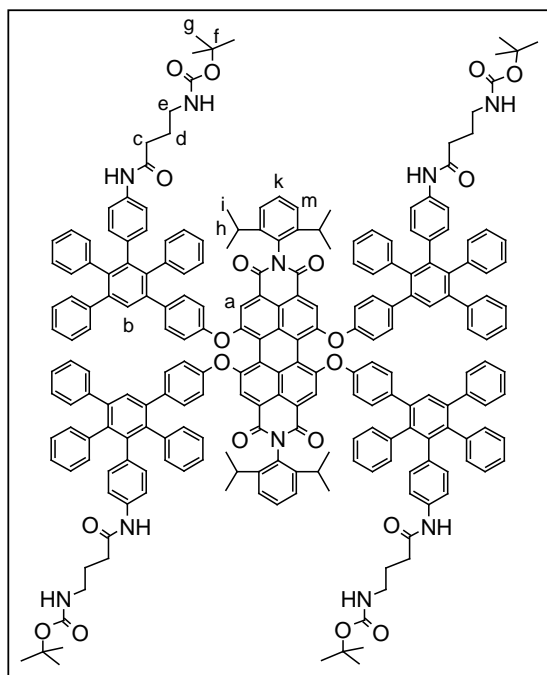
λ_{max} (ϵ) = 450 (24351), 533 (29547), 573 (46404) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 570 nm):

λ_{max} = 610 nm

Elementaranalyse:

| C₉₁₂H₆₁₈N₂O₈ | C: | H: | N: |
|---|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 93.36 | 5.31 | 0.24 |
| gefunden | 93.08 | 5.31 | 0.16 |

PDI-G1-GABA-boc₄ (4-30)

Nach der AAV 4.2. werden 100 mg (0.085 mmol) **4-5** und 597 mg (1.02 mmol) **4-25** in 31.5 mL Lösungsmittelgemisch gelöst und auf 150 °C gebracht und dort für 3 Tage gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Petrolether gegeben und die überstehende Lösung abgetrennt. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Aceton 2:1 als Eluent isoliert.

Ausbeute: 202 mg (0.06 mmol, 70 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: 245 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 9.65, 9.59 (2s, NH); 7.91 (s, 4H, H_a); 7.42 (s, 4H, H_b); 7.33-6.66 (m, 98H, H_{arom}); 2.89 (q, 8H, ³J = 6.63 Hz, H_e); 2.69 (sept, 4H, ³J = 6.32 Hz, H_h); 2.17 (q, 8H, ³J = 7.27 Hz, H_c); 1.59 (p, 8H, ³J = 7.27 Hz, H_d); 1.34 (s, 36H, H_g); 1.02 (d, 24H, ³J = 5.68 Hz, H_i)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, *d*⁶-DMSO, 306 K):

δ_{C} (ppm) = 170.4, 170.3, 170.3 (C=O); 162.4, 155.3, 154.9, 153.2, 145.5, 141.3, 141.2, 141.1, 141.0, 140.4, 140.2, 139.8, 139.5, 139.4, 139.3, 139.2, 139.1, 139.0, 138.9, 138.8, 138.7, 137.5, 136.7, 136.6, 136.4, 136.3, 134.3, 134.0, 132.3, 131.0, 131.0, 131.0, 130.9, 130.8, 130.5, 130.2, 130.1, 129.3, 129.0, 127.3, 127.3, 126.6, 126.5, 126.3, 126.0, 125.4, 125.3, 125.2, 123.4, 122.5, 119.9, 119.7, 119.3, 118.5, 117.3, 117.0; 77.3 (C_e); 33.6 (C_e); 28.1 (C_g); 25.2 (C_d); 23.3 (C_f)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 3426 (100%, M+Na⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3401 (br) [NH_{valenz}]; 3055 (w), 3029 (w) [(=C-H)_{valenz}]; 2964 (m), 2929 (w), 2870 (w) [(-CH₃)_{valenz}]; 1706 (s), 1674 (m) [C=O]; 1593 (m), 1515 (m), 1502 (m), 1450 (m), 1404 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1338 (m), 1283 (m), 1205 (w), 1168 (w), 1073 (m), 1017 (m); 878 (m), 843 (m), 761 (s), 738 (w), 700 (s), 669 (m) [(=C-H)_{out of plane}]; 553 (m)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ε) = 255 (228630), 274 (246730), 462 (24802), 544 (32695), 582 (54198)
nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 583 nm):

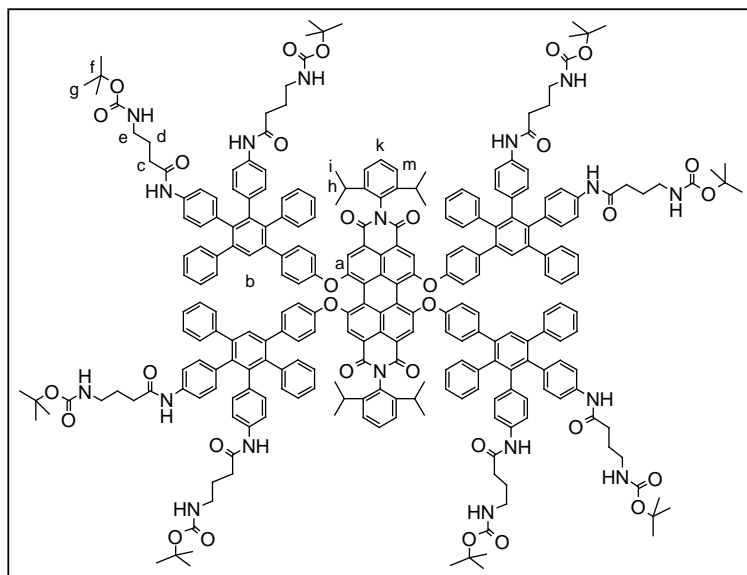
λ_{max} = 610 nm

(Methanol, Anregung: 585 nm):

λ_{max} = 618 nm

Elementaranalyse:

| C₂₂₈H₂₀₂N₁₀O₂₀ | C: | H: | N: |
|---|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 80.49 | 5.98 | 4.12 |
| gefunden | 79.93 | 6.55 | 3.79 |

PDI-G1-GABA-boc₈ (4-31)

Nach der AAV 4.2. werden 100 mg (0.085 mmol) **4-5** und 1.07 mg (2.04 mmol) **4-27** in 42 mL Lösungsmittelgemisch gelöst und auf 150 °C gebracht und dort für drei Tage gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Petrolether gegeben und die

überstehende Lösung abgetrennt. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Aceton 1:1 als Eluent isoliert.

Ausbeute: 315 mg (0.075 mmol, 88.1 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: 180 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 9.66, 9.61 (2s, NH); 7.90 (s, 4H, H_a); 7.43-6.68 (m, 94H, H_{arom}); 2.88 (q, 16H, ³J = 6.32 Hz, H_e); 2.69 (sept, 4H, ³J = 6.31 Hz, H_h); 2.17 (q, 16H, ³J = 7.27 Hz, H_c); 1.60 (p, 16H, ³J = 7.27 Hz, H_d); 1.34 (s, 72H, H_g); 1.02 (d, 24H, ³J = 5.68 Hz, H_i)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, *d*⁶-DMSO, 306 K):

δ_{C} (ppm) = 170.4, 170.3, 170.2 (C=O); 162.4, 155.3, 154.9, 153.2, 145.5, 141.2, 140.4, 139.4, 139.1, 139.0, 137.6, 136.7, 136.6, 136.4, 136.3, 134.4, 134.1, 132.3, 131.0, 131.0, 130.9, 130.5, 130.1, 129.3, 129.0, 127.3, 126.6, 126.0, 125.9, 125.4, 123.4, 122.5, 119.9, 119.7, 119.3, 118.5, 117.4, 117.1, 117.0; 77.3 (C_c); 33.6 (C_e); 28.2(C_g); 25.2 (C_d); 23.4 (C_f)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 4225 (100%, M+Na⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3415 (br), 3326 (br) [NH_{Valenz}]; 3109 (w), 3055 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2969 (m), 2929 (w), 2870 (w) [(-CH₃)_{Valenz}]; 1704 (s), 1674 (m) [C=O]; 1594 (m), 1518 (m), 1502 (m), 1449 (m), 1402 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1365 (m), 1338 (m), 1284 (m), 1250 (w),

1204 (w), 1166 (m), 1075 (m), 1017 (w); 879 (m), 843 (s), 763 (w), 751 (w), 738 (w),
701 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 552 (m)

UV/VIS-Spektrum (Methanol):

λ_{\max} (ϵ) = 221 (465144), 275 (309625), 466 (23118), 546 (32819), 585 (53087)
nm

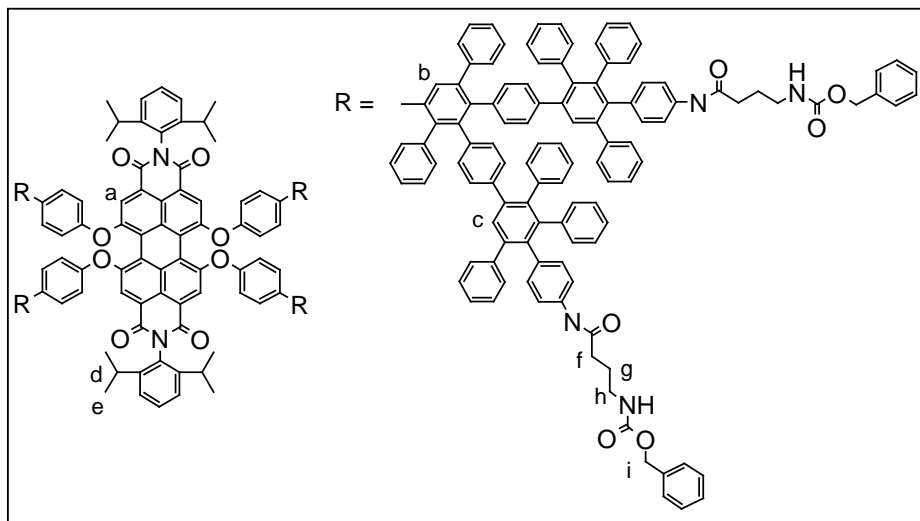
Fluoreszenzspektrum (Methanol, Anregung: 585 nm):

λ_{\max} = 616 nm

Elementaranalyse:

| C₂₆₄H₂₆₆N₁₈O₃₂ | C: | H: | N: |
|---|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 75.44 | 6.38 | 6.00 |
| gefunden | 73.88 | 6.67 | 5.75 |

PDI-G2-GABA-Z₈ (4-32)



Nach der AAV 4. werden 100 mg (0.036 mmol) **4-11** und 797 mg (1.29 mmol) **4-26** in 16 mL Diphenylether/Tetraethylenglycol gelöst und 24 Stunden unter Argon bei 170 °C gehalten. Die Reaktionslösung wird auf ca. 50 mL Methanol gegeben, um das Produkt auszufällen. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Zuerst wird unreactiertes Cyclopentadienon mit einem Lösungsmittelgemisch aus vier Teilen Aceton und einem Teil Dichlormethan abgetrennt und dann das Produkt mit Aceton eluiert.

Ausbeute: 197 mg ($2.6 \cdot 10^{-3}$ mmol, 73 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 9.64, 9.58 (2s, NH); 7.92 (s, 4H, H_a); 7.37-6.69 (m, 298H, H_{arom}); 4.98 (s, 16H, H_i); 2.97 (br, 16H, H_h); 2.72 (sept, 4H, ³J = 6.31 Hz, H_d); 2.20 (br, 16H, H_f); 1.63 (br, 16H, H_g); 1.02 (br, 24H, H_e)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 170.5, 156.3, 156.1, 141.4, 141.2, 141.0, 140.4, 139.8, 139.3, 139.0, 138.4, 137.6, 137.1, 136.7, 136.6, 134.6, 134.2, 131.5, 131.1, 131.0, 129.5, 128.3, 127.8, 126.8, 126.4, 117.3, 116.8; 60.2, 60.1 (C_i); 33.7 (C_f); 28.8 (C_d); 25.3 (C_g); 23.9 (C_e)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 7640 (100%, M+Na⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3415 (br) [NH_{valenz}]; 3057 (w), 3025 (w) [(C-H)_{valenz}]; 2960 (m), 2929 (w), 2870 (w) [(-CH₃)_{valenz}]; 1702 (s), 1672 (m) [C=O]; 1598 (m), 1518 (m), 1499 (m), 1405 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1284 (m), 1205 (w), 1179 (w), 1073 (m), 1022 (m); 843 (m), 756 (s), 739 (w), 699 (s) [(C-H)_{out of plane}]; 561 (m)

UV/VIS-Spektrum (DMF):

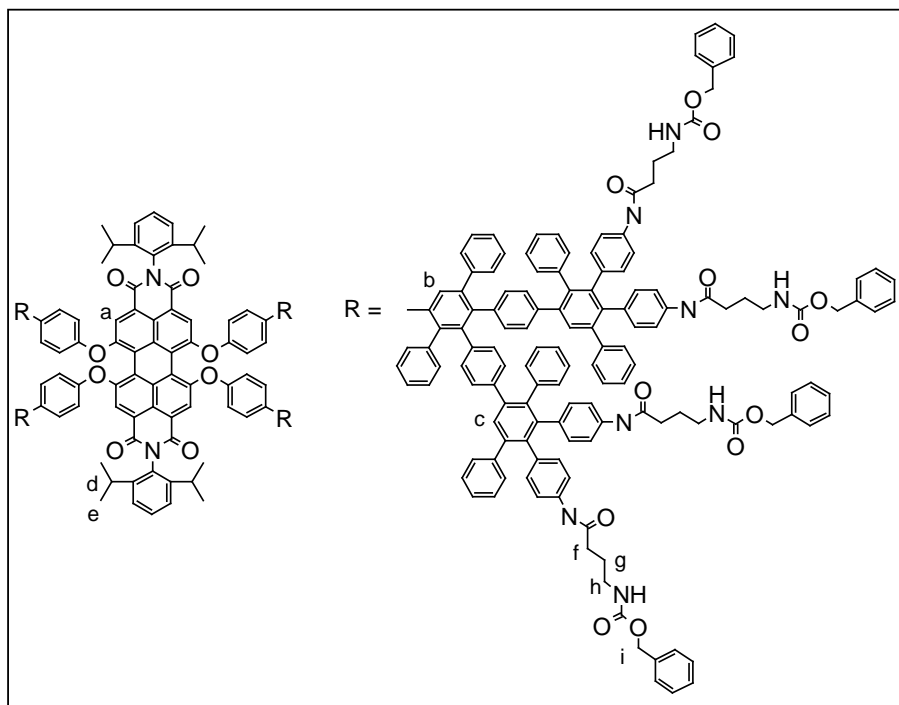
λ_{max} (ε) = 454 (11134.6), 539 (16455), 578 (28433) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 578 nm):

λ_{max} = 610 nm

Elementaranalyse:

| C₅₂₈H₄₁₀N₁₈O₃₂ | C: | H: | N: |
|---|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 84.34 | 5.50 | 3.35 |
| gefunden | 79.98 | 5.93 | 3.10 |

PDI-G2-GABA-Z₁₆ (4-33)

Nach der AAV 4. werden 120 mg (0.043 mmol) PDI G1 ethin8 und 879 mg (1.03 mmol) **4-27** in 18 mL Diphenylether/Tetra- ethylenglycol gelöst und 24 Stunden unter Argon bei 170 °C gehalten. Die Reaktionslösung wird auf ca. 50 mL Methanol gegeben, um das Produkt auszufällen. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Zuerst wird unreactiertes Cyclopentadienon mit einem Lösungsmittelgemisch aus vier Teilen Aceton und einem Teil Dichlormethan abgetrennt und dann das Produkt mit Aceton eluiert.

Ausbeute: 286 mg (0.03 mmol, 71 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 9.65, 9.59 (2s, NH); 7.90 (s, 4H, H_a); 7.31-6.43 (m, 298H, H_{arom}); 4.98 (s, 32H, H_i); 2.98 (br, 32H, H_h); 2.71 (sept, 4H, ³J = 6.31 Hz, H_d); 2.20 (br, 32H, H_f); 1.64 (br, 32H, H_g); 1.02 (br, 24H, H_e)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 170.6, 156.1, 156.0, 141.5, 141.3, 140.9, 140.3, 139.7, 139.4, 139.0, 138.4, 137.5, 137.2, 136.8, 136.5, 134.6, 134.2, 131.6, 131.2, 130.9, 129.5, 128.3, 127.7, 126.7, 126.3, 117.3, 116.9; 60.2, 60.1 (C_i); 33.6 (C_f); 28.9 (C_d); 25.2 (C_g); 23.8 (C_e)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 9434 (100%, $M+Na^+$)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3409 (br), 3319 (br) [NH_{Valenz}]; 3057 (w), 3032 (w) [$(=C-H)_{\text{Valenz}}$]; 2928 (m), 2871 (w) [$(-CH_3)_{\text{Valenz}}$]; 1702 (s), 1672 (m) [$C=O$]; 1598 (m), 1524 (s), 1500 (m), 1404 (m) [$(C=C)_{\text{aromat}}$]; 1309 (m), 1286 (m), 1251 (w), 1180 (w), 1074 (m), 1021 (m); 843 (m), 751 (m), 700 (s) [$(=C-H)_{\text{out of plane}}$]; 563 (m)

UV/VIS-Spektrum (DMF):

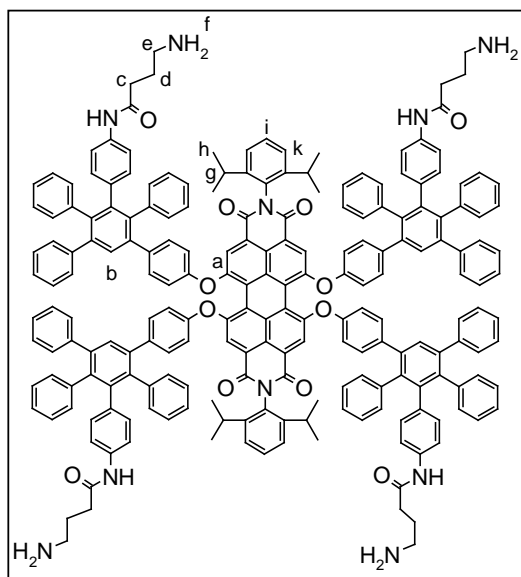
λ_{max} (ϵ) = 453 (11228), 538 (17350), 579 (30697) nm

Fluoreszenz ($CHCl_3$, Anregung: 579nm):

λ_{max} = 609 nm

Elementaranalyse:

| $C_{528}H_{410}N_{18}O_{32}$ | C: | H: | N: |
|------------------------------|-------|------|------|
| berechnet | 79.78 | 5.63 | 5.06 |
| gefunden | 74.03 | 6.21 | 4.28 |

PDI-G1-GABA₄ (4-34)

Nach AAV 8.1. werden 200 mg (0.06 mmol) **4-30** in zwei mL Dichlormethan mit zwei mL Tri-fluoroessigsäure versetzt. Die erhaltene Lösung wird nach zwei Stunden Reaktionszeit in Natrium-hydrogencarbonatlösung gegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 172 mg (0.06 mmol, 98 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: $>300\text{ }^{\circ}C$

 1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d^6 -DMSO, 413 K):

δ_H (ppm) = 7.93 (s, 4H, H_a); 7.45-7.42 (m, 6H, H_{b+i}); 7.31 (d, 4H, $^3J = 7.62$ Hz, H_k); 7.17-6.68 (m, 92H, H_{arom}); 2.70 (sept, 4H, $^3J = 6.41$ Hz, H_g); (~ 2.49 H_e , unter dem

Lösungsmittelsignal); 2.23 (q, 8H, $^3J = 7.63$ Hz, H_c); 1.60 (p, 8H, $^3J = 6.72$ Hz, H_d);
1.24 (s, H_f); 1.04 (d, 24H, $^3J = 6.41$ Hz, H_h)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^6 -DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 177.2, 171.0, 162.7, 155.0, 153.3, 145.5, 141.8, 141.2, 141.1, 140.5,
140.4, 139.9, 139.7, 139.6, 139.5, 139.4, 139.1, 138.9, 138.8, 137.6, 136.9, 134.3,
134.0, 133.5, 132.5, 131.2, 131.0, 130.6, 129.5, 127.7, 127.0, 126.7, 126.4, 125.8,
123.8, 122.6, 120.1, 119.5, 119.4, 118.9, 117.3, 116.9; 53.0 (C_c), 44.3 (C_e), 33.9 (C_d),
28.4 (C_g), 23.7 (C_h)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 3023 (100%, M+Na⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3415 (br) [NH_{valenz}]; 3055 (w), 3028(w) [(=C-H)_{valenz}]; 2961 (m), 2928
(w), 2869 (w) [(-CH₃)_{valenz}]; 1706 (s), 1674 (m) [C=O]; 1593 (m), 1515 (m), 1502 (m),
1404 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1338 (m), 1310 (m), 1284 (m), 1203 (m), 1181 (w), 1073 (w),
1017 (w); 879 (m), 842 (m), 760 (w), 700 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 551 (m)

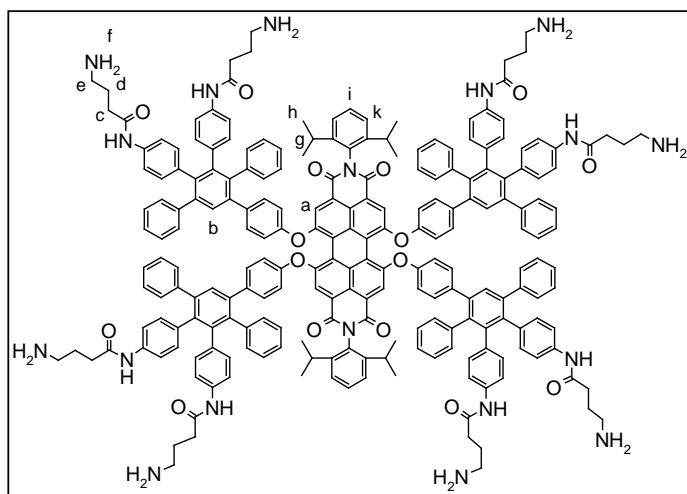
UV/VIS-Spektrum (Methanol):

λ_{max} (ϵ) = 270 (176277), 465 (16985), 546 (23564), 585 (37347) nm

Fluoreszenzspektrum (Methanol, Anregung: 586 nm):

λ_{max} = 617 nm

PDI-G1-GABA₈ (4-35)



Nach AAV 8.1. werden 200 mg (0.05 mmol) **4-31** in zwei mL Dichlormethan mit zwei mL Trifluoressigsäure versetzt. Die erhaltene Lösung wird nach zwei Stunden Reaktionszeit in Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 158 mg (0.05 mmol, 98 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: 148 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.92 (s, 4H, H_a); 7.44 (t, ³J = 7.62 Hz, 2H, H_i); 7.39 (s, 4H, H_b); 7.31 (d, ³J = 7.62 Hz, 4H, H_k); 7.19-6.69 (m, 88H, H_{arom}); 2.70 (sept, ³J = 6.72 Hz, 16H, H_e); (~2.49 H_e, unter dem Lösungsmittelsignal); 2.23 (q, ³J = 7.63 Hz, 8H, H_c); 1.60 (p, ³J = 6.72 Hz, 8H, H_d); 1.24 (s, H_f); 1.04 (d, 24H, ³J = 6.41 Hz, H_h)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 170.8, 166.8, 162.7, 155.0, 153.3, 145.5, 141.4, 141.2, 140.5, 140.0, 139.6, 139.1, 137.6, 136.9, 136.8, 136.6, 134.5, 134.2, 132.4, 131.3, 130.8, 130.6, 129.5, 129.3, 127.7, 126.9, 126.4, 125.7, 125.6, 123.8, 122.6, 120.1, 119.9, 119.3, 118.9, 117.3, 117.0, 114.0, 66.9 (C_c), 33.6 (C_e), 31.3 (C_d), 28.4 (C_g), 23.8 (C_h)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 3423 (100%, M+Na⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

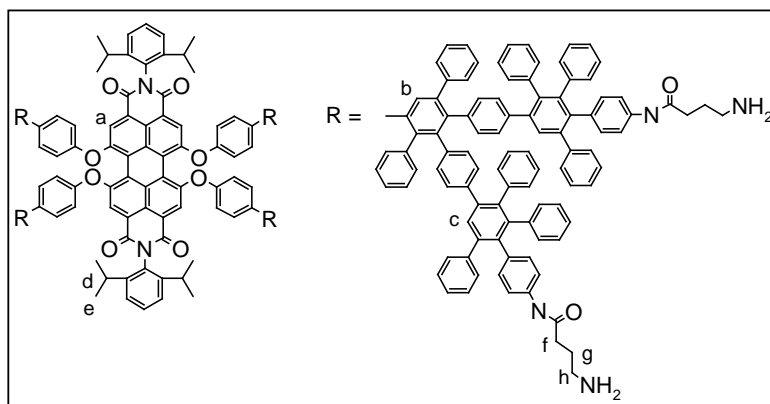
ν [cm^{-1}]: 3442 (br) [NH_{Valenz}]; 3051 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2960 (m), 2929 (w), 2868 (w) [(-CH₃)_{Valenz}]; 1700 (s), 1676 (m) [C=O]; 1595 (m), 1518 (m), 1500 (m), 1405 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1340 (m), 1311 (m), 1287 (m), 1205 (s), 1183 (m), 1135 (m), 1016 (m); 841 (m), 801 (m), 724 (m), 701 (m) [(C-H)_{out of plane}]; 552 (m)

UV/VIS-Spektrum (Methanol):

λ_{max} (ϵ) = 274 (330352), 465 (24411), 546 (34475) 585 (37347) nm

Fluoreszenz (Methanol, Anregung: 585 nm):

λ_{max} = 613 nm

PDI-G2-GABA₈ (4-36)

Nach AAV 8.2. werden 260 mg (0.035 mmol) **4-32** in 6 mL Tri-fluoressigsäure gelöst und mit 210 μL (0.091 mmol, 5.7 M) HBr in Essigsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden gerührt und

das Produkt anschließend in gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgefällt und filtriert. Der Filterkuchen wird mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagiert.

Ausbeute: 215 mg (0.033 mmol, 97 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.95 (s, 4H, H_a); 7.03-7.80 (m, 246H, H_{arom}); (~2.49 H_h, unter dem Lösungsmittelsignal); 2.04 (br, 16H, H_g); 1.82 (br, 16H, H_f); 1.43 (br, NH); 1.01 (br, 24H, H_e)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 170.0, 162.7, 158.3, 157.8, 155.0, 153.3, 145.5, 141.8, 141.3, 140.9, 140.3, 140.1, 139.9, 139.6, 139.3, 138.9, 138.6, 138.4, 137.9, 137.6, 137.1, 136.7, 136.2, 134.6, 134.3, 132.5, 131.9, 131.3, 130.9, 130.7, 130.6, 129.9, 129.5, 129.2, 129.0, 128.7, 128.3, 128.0, 127.7, 126.8, 126.6, 126.4, 125.5, 123.8, 122.6, 120.1, 119.3, 118.9, 117.3, 116.9, 115.3, 49.9 (C_h), 32.8 (C_f), 28.3 (C_d), 23.7 (C_g), 22 (C_e)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

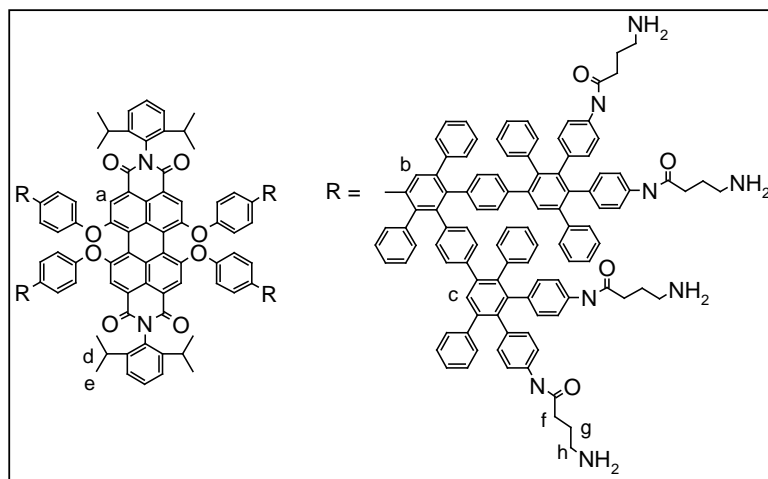
ν [cm⁻¹]: 3436 (br) [NH_{Valenz}]; 3054 (w), 3026 (w) [(=C-H)_{Valenz}]; 2962 (m), 2929 (w) [(-CH₃)_{Valenz}]; 1701(s), 1672 (m) [C=O]; 1597 (m), 1517 (m), 1498 (m), 1405 (w) [(C=C)_{aromat}]; 1337 (w), 1310 (w), 1283 (w), 1203 (m), 1182 (m), 1136 (m); 842 (m), 801 (w), 756 (w), 721 (w), 699 (m) [(=C-H)_{out of plane}]; 538 (m)

UV/VIS-Spektrum (DMF):

λ_{max} (ε) = 452 (14778), 538 (20830), 578 (34515)

Fluoreszenz (DMF, Anregung: 578 nm):

λ_{max} = 611 nm

PDI-G2-GABA₁₆ (4-37)

Nach AAV 8.2. werden 230 mg (0.025 mmol) **4-33** in 6 mL Trifluoressigsäure gelöst und mit 280 μ L (0.12 mmol, 5.7M) HBr in Essigsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden gerührt und das Produkt anschließend in gesättigter

Natriumhydrogen-carbonatlösung ausgefällt und filtriert. Der Filterkuchen wird mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagiert.

Ausbeute: 170 mg (0.023 mmol, 96 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 7.90 (s, 4H, H_a); 7.69-6.44 (m, 238H, H_{arom}); (~2.49 H_h, unter dem Lösungsmittelsignal); 2.29 (br, 32H, H_g); 1.76 (br, 32H, H_f); 1.40 (br, NH); 1.18 (br, 24H, H_e)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, *d*⁶-DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 170.7, 170.1, 162.7, 161.0, 158.8, 158.4, 157.9, 157.5, 153.3, 145.5, 141.3, 140.9, 140.3, 139.7, 139.4, 139.0, 138.4, 138.0, 137.6, 136.6, 136.1, 134.8, 134.4, 134.2, 132.5, 131.3, 130.6, 129.5, 128.6, 12.5, 128.2, 128.1, 128.0, 127.9, 127.7, 126.8, 126.4, 124.2, 123.2, 122.6, 120.2, 119.7, 119.3, 118.9, 118.7, 117.4, 117.0, 115.3, 47.6 (C_h), 33.9, 32.9 (C_f), 28.9 (C_d), 23.8 (C_g), 22.9 (C_e)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

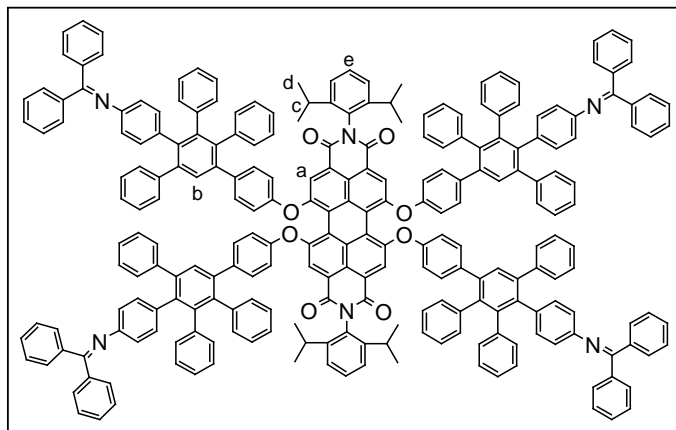
ν [cm⁻¹]: 3409 (br), 3294 (br) [NH_{Valenz}]; 3026 (w) [(=C-H)_{Valenz}]; 2958 (m), 2926 (w), 2868 (w) [(-CH₃)_{Valenz}]; 1700 (s), 1674 (m) [C=O]; 1598 (m), 1518 (m), 1434 (w), 1402 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1336 (m), 1309 (m), 1284 (m), 1201 (s), 1132 (m), 1072 (m), 1018 (m); 840 (s), 800 (m), 721 (w), 699 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 561 (m)

UV/VIS-Spektrum (DMF):

λ_{max} (ϵ) = 453 (9755), 538 (13484), 578 (23219) nm

Fluoreszenz (DMF, Anregung: 578 nm):

λ_{max} = 610 nm

PDI-G1-Imin₄

150 mg (0.13 mmol) PDI ethin₄ werden mit 374 mg (0.66 mmol) Cpimin in 15 mL in refluxierendem *o*-Xylol über Nacht unter Argonatmosphäre umgesetzt. Das Produkt wird durch mehrfaches Ausfällen aus Methanol isoliert.

Ausbeute: 310 mg (0.09 mmol, 73 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.16 (s, 4H, H_a); 7.66–6.58 (m, 130H, H_{arom}); 6.32–6.24 (m, 8H, H_{arom}), 2.72 (sept, 4H, ³J = 6.78 Hz, H_b); 1.13 (d, 24H, ³J = 6.22 Hz, H_c)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 167.8, 167.6, 163.3, 155.7, 154.1, 148.9, 148.6, 146.1, 142.0, 141.9, 141.8, 141.6, 141.1, 140.9, 140.5, 140.2, 140.1, 139.8, 139.7, 139.5, 139.3, 139.2, 138.2, 136.0, 135.9, 135.4, 135.0, 132.9, 131.6, 131.2, 130.6, 130.0, 129.4, 129.2, 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 128.0, 127.7, 127.6, 127.1, 127.0, 126.7, 126.3, 125.9, 125.8, 125.7, 125.5, 124.1, 123.0, 121.0, 120.5, 119.6, 119.4, 119.0; 29.1 (C_c); 23.8 (C_d)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 3425 (100%, M+Ag⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3055 (w), 3025 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 2962 (m), 2929 (w), 2869 (w) [(C-H)₃Valenz]; 1708 (s), 1674 (s) [C=O]; 1592 (s), 1501 (w), 1443 (w), 1404 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1337 (m), 1309 (w), 1279 (m), 1203 (m), 1168 (m), 1073 (w), 1016 (w); 877 (m), 842 (m), 761 (s), 698 (s) [(C-H)_{out of plane}]; 552 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ε) = 265 (280164), 298 (213138), 358 (34737), 464 (26081), 543 (34014)
586 (56006) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 584 nm):

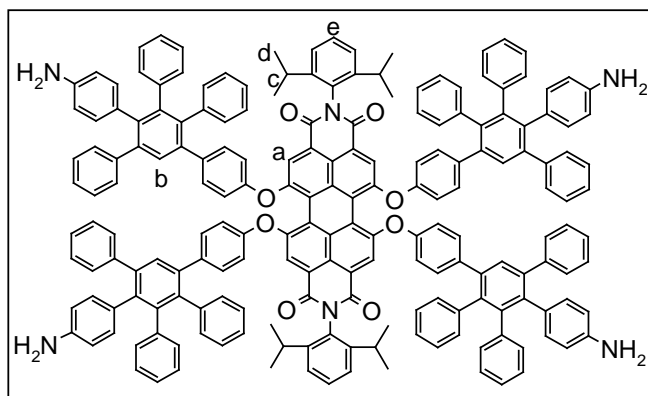
λ_{max} = 612 nm

(Methanol, Anregung: 585 nm):

$$\lambda_{\max} = 616 \text{ nm}$$

Elementaranalyse:

| $\text{C}_{244}\text{H}_{174}\text{N}_6\text{O}_8$ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 88.32 | 5.29 | 2.53 |
| gefunden | 87.57 | 5.39 | 2.47 |

PDI-G1-Amin₄

250 mg (0.07 mmol) PDI-G1-Imin₄ werden in 2 mL THF unter Argonatmosphäre gelöst und mit 5 mL halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden gerührt. Anschließend wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Pentan nachgewaschen, bis

das Filtrat farblos ist.

Ausbeute: 194 mg (0.07 mmol, 96.5 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*⁸-DMSO, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 9.40 (br, NH); 7.93 (s, 4H, H_a); 7.72-6.71 (m, 120H, H_{arom}); 2.69 (sept, 4H, ³J = 4.9 Hz, H_b); 1.03 (d, 24H, ³J = 4.52 Hz, H_c)

¹³C-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 195.8, 162.7, 155.0, 153.3, 145.5, 141.7, 141.0, 140.9, 140.7, 140.4, 139.7, 139.4, 139.2, 138.9, 138.3, 137.4, 136.9, 132.7, 132.4, 132.1, 131.0, 130.5, 129.6, 129.4, 128.5, 127.7, 127.6, 127.1, 126.7, 126.5, 125.9, 125.7, 123.8, 122.6, 120.1, 119.9, 119.5, 118.8, 118.0; 28.4 (C_c); 23.7 (C_d)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 2660 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3478 (br) [OH_{valenz}]; 3054 (w), 3024 (w) [(=C-H)_{valenz}]; 2962 (m), 2927 (w), 2869 (w) [(-CH₃)_{valenz}]; 1706 (s), 1672 (s) [C=O]; 1591 (s), 1501 (s), 1442 (w),

1406 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1338 (m), 1310 (w), 1279 (m), 1205 (m), 1167 (m); 877 (m),
839 (m), 761 (m), 700 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 550 (w)

UV/VIS-Spektrum (DMF):

λ_{\max} (ϵ) = 451 (9761), 539 (14511), 578 (23387) nm

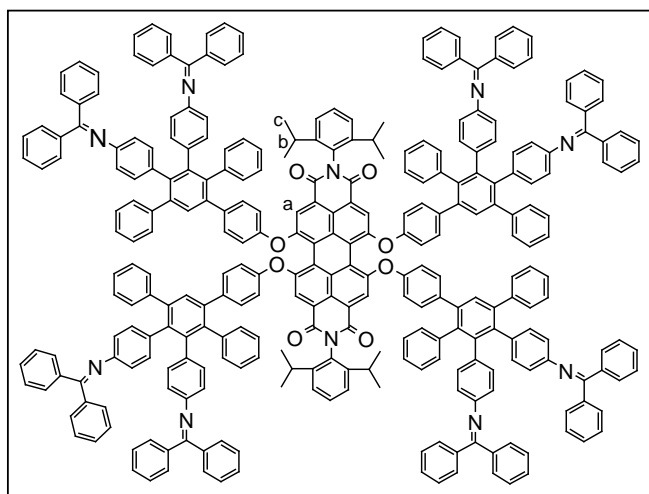
Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 584 nm):

λ_{\max} = 612 nm

(Methanol, Anregung: 585 nm):

λ_{\max} = 616 nm

PDI-G1-Imin₈



In inertisierter Atmosphäre werden 220 mg (0.19 mmol) **3-5** mit 834 mg (1.1 mmol) Cpimin₂ in 15 mL *o*-Xylol über Nacht bei 170°C umgesetzt. Das Produkt wird durch mehrfaches Ausfällen aus Methanol isoliert.

Ausbeute: 670 mg (0.17 mmol, 89 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Zersetzungstemperatur: 261-

263°C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, d⁸-THF, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.14 (s, 4H, H_a); 7.79–6.22 (m, 178H, H_{arom}); 2.77 (sept, 4H, ³J = 6.96 Hz, H_b); 1.13 (d, 24H, ³J = 6.32 Hz, H_c)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, d⁸-THF, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 168.8, 163.5, 154.9, 153.0, 149.7, 149.4, 142.5, 140.3, 140.2, 137.0, 132.4, 132.2, 131.4, 130.8, 130.6, 130.2, 129.9, 129.8, 129.4, 129.1, 128.8, 128.6, 129.4, 127.6, 125.2, 121.0, 120.5, 120.4; 29.9 (C_b); 24.2 (C_c)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 4036 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹): 3055 (w), 3025 (w) [(=C-H)_{Valenz}]; 2962 (m), 2928 (w), 2869 (w) [(C-H)_{Valenz}]; 1708 (s), 1674 (s) [C=O]; 1592 (s), 1500 (w), 1445 (w), 1404 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1336 (m), 1309 (w), 1279 (m), 1203 (m), 1167 (m), 1073 (w), 1016 (w); 957 (m), 877 (m), 841 (m), 763 (s), 697 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 567 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{\max} (ϵ) = 266 (254319), 359 (46696), 465 (20579), 543 (26974), 583 (43457) nm

(Methanol):

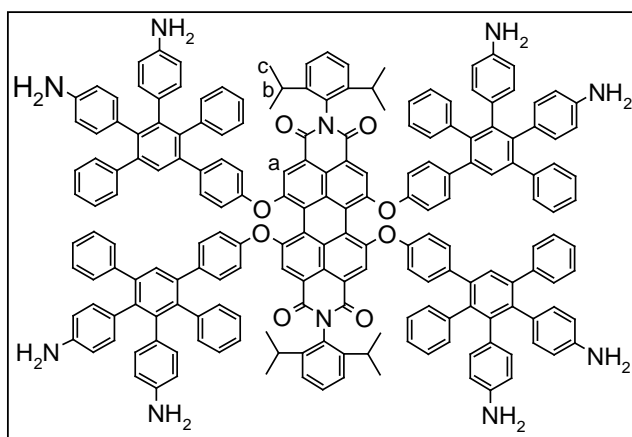
λ_{\max} (ϵ) = 362 (64807), 543 (22368), 583 (33679) nm

Fluoreszenz (Toluol, Anregung: 583 nm):

λ_{\max} = 607 nm

Elementaranalyse:

| C ₂₉₆ H ₂₁₀ N ₁₀ O ₈ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 88.11 | 5.25 | 3.47 |
| gefunden | 87.85 | 5.39 | 3.40 |

PDI-G1-Amin₈

500 mg (0.12 mmol) PDI-G1-Imin₈ werden in 5 mL THF unter Argonatmosphäre gelöst und mit 10 mL halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden gerührt. Anschließend wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Pentan nachgewaschen, bis das Filtrat farblos ist.

Ausbeute: 317 mg (0.12 mmol, 94 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, d⁸-THF, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.05 (s, 4H, H_a); 7.78–6.79 (m, 98H, H_{arom}); 2.78 (sept, 4H, ³J = 6.68 Hz, H_b); 1.18 (d, 24H, ³J = 6.49, H_c)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d^8 -THF, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 199.8, 156.4, 155.8, 149.0, 135.6, 134.9, 133.5, 133.1, 132.4, 132.1, 130.7, 130.3, 130.2, 130.1, 130.0, 129.7, 129.2, 128.4, 124.1, 123.9, 123.6; 31.6 (C_b); 25.5 (C_c)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 2724 (100%, M^+)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

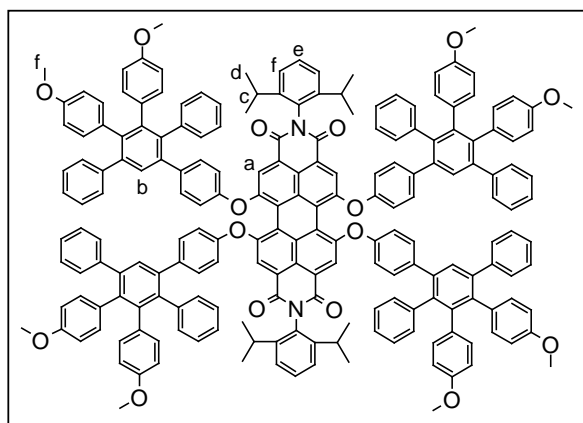
ν [cm^{-1}]: 3433 ($\text{NH}_{\text{Valenz}}$); 3062 (w), 3025 (w) [$(=\text{C}-\text{H})_{\text{Valenz}}$]; 2962 (m), 2928 (w), 2881 (w) [$(-\text{CH}_3)_{\text{Valenz}}$]; 1704 (s), 1660 (s) [$\text{C}=\text{O}$]; 1597 (s), 1504 (w), 1447 (w), 1409 (m) [$(\text{C}=\text{C})_{\text{aromat}}$]; 1339 (m), 1318 (w), 12819 (m), 1207 (m), 1178 (m); 841 (m), 761 (w), 703 (s) [$(=\text{C}-\text{H})_{\text{out of plane}}$]; 638 (w)

UV/VIS-Spektrum (Methanol):

λ_{max} (ϵ) = 442 (15142), 536 (17016), 572 (23069) nm

Fluoreszenz (Methanol, Anregung: 572 nm):

λ_{max} = 611 nm

PDI-G1-OMe₈

Nach der AAV 4.1. werden 150 mg (0.085 mmol) **4-5** und 190 mg (0.425 mmol) CpOMe_2 in 10 mL *o*-Xylol gelöst und 24 Stunden unter Argon bei 170 °C gehalten. Die Reaktionslösung wird auf ca. 50 mL Methanol gegeben, um das Produkt auszufällen. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel isoliert (Laufmittel

Petrolether/Dichlormethan 1:3).

Ausbeute: 221 mg (0.078 mmol, 91.4 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: 280-284 °C

 ^1H -NMR-Spektrum (300MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.15 (s, 4H, H_a); 7.54 (s, 4H, H_b); 7.50 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.27$ Hz, H_e); 7.34 (d, 4H, $^3\text{J} = 7.89$ Hz, H_f); 7.08-6.66 (m, 72H, H_{arom}); 6.54-6.43 (m, 16H, H_{arom}); 3.65, 3.63 (2s, 24H, H_f); 2.71 (sep, 4H, $^3\text{J} = 6.64$ Hz, H_c); 1.12 (d, 24H, $^3\text{J} = 6.64$ Hz, H_d)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_C (ppm) = 163.9, 158.2, 157.9, 156.4, 154.6, 146.7, 142.7, 142.3, 140.9, 140.3, 140.1, 139.0, 137.2, 133.5, 133.2, 133.1, 132.2, 131.7, 130.6, 130.1, 128.2, 127.7, 126.8, 126.3, 124.6, 123.6, 121.5, 119..6, 113.0, 112.7, 55.5 (C_f), 29.7 (C_c), 24.3 (C_d)

FD-Massenspektrum (8 kV):

m/z [ue⁻¹]: 2842.1 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3056 (w), 3032 (w) [(=C-H)_{Valenz}]; 2961 (m), 2931 (w), 2908 (w), 2869 (w)[(-CH₃)_{Valenz}]; 2834 (w) [(-O-CH₃)_{Valenz}]; 1708 (s), 1675 (s) [C=O]; 1591 (s), 1515 (s), 1501 (w), 1439 (w), 1406 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1337 (m), 1309 (m), 1285 (m), 1245 (s), 1204 (m), 1174 (m), 1032 (m); 877 (m), 833 (m), 758 (s), 700 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 552 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

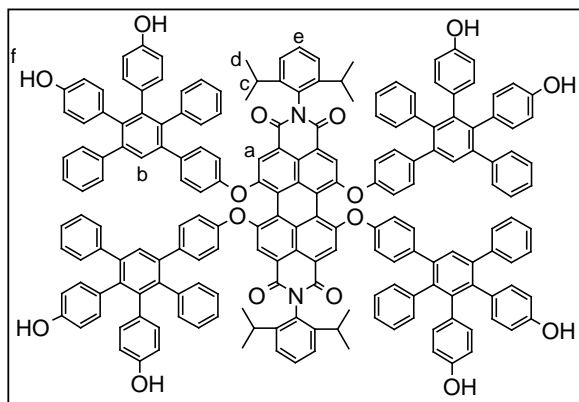
λ_{\max} (ε) = 255 (205763), 302 (155595), 464 (20710), 546 (28159), 584 (47663)
nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 584 nm):

λ_{\max} = 612 nm

Elementaranalyse:

| C ₂₀₀ H ₁₅₄ N ₂ O ₁₆ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 84.54 | 5.46 | 0.99 |
| gefunden | 84.50 | 5.32 | 0.95 |

PDI-G1-OH₈

In einem Schlenkrohr mit Septum und Argonatmosphäre werden 150 mg (0.053 mmol) PDI-G1-OMe₈ in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird auf - 78 °C gekühlt. Hierzu werden 2.2 mL (2.06 mmol) 1 Molare Bortribromidlösung in Dichlormethan gespritzt. Nach 48 Stunden wird die Reaktion mit einer 5%igen

Salzsäurelösung beendet. Der ausgefallene dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert und mit reichlich destilliertem Wasser gewaschen.

Ausbeute: 137 mg (0.05 mmol, 95.1 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500Hz, d⁸-DMSO, 353K):

δ_{H} (ppm) = 7.76 (s, 8H, OH); 7.93 (s, 4H, H_a); 7.44 (t, 2H, ³J = 7.63 Hz, H_e); 7.35 (s, 4H, H_b); 7.31 – 6.26 (92H, H_{arom}); 2.71 (sep, 4H, ³J = 6.87 Hz, H_c); 1.05 (d, 24H, ³J = 7.32 Hz, H_d)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, d⁸-DMSO, 298K):

δ_{C} (ppm) = 163.9, 156.3, 156.1, 155.8, 154. 146.8, 143. 2, 142.9, 141.8, 141.2, 14.8, 140.5, 140.1, 139.2, 133.7, 133.3, 132.6, 132.0, 131.6, 131.5, 130.8, 128.9, 128.1, 127.4, 126.8, 125.0, 123.9, 121.4, 121.1, 120.6, 120.1, 115.3, 115.0, 29.6 (C_c), 25.0 (C_d)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 2730 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3422 (br) [OH_{valenz}]; 3056 (w), 3028 (w) [(=C-H)_{valenz}]; 2963 (m), 2929 (w), 2870 (w) [(-CH₃)_{valenz}]; 1706 (s), 1664 (s) [C=O]; 1611 (m), 1590 (s), 1517 (s), 1500 (w), 1439 (w), 1407 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1338 (m), 1311 (w), 1281 (m), 1203 (m), 1169 (m), 1098 (w), 1015 (w); 877 (m), 835 (m), 761 (s), 701 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 540 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

λ_{max} (ε) = 255 (228523), 302 (173532), 464 (23924), 543 (32196), 584 (53879) nm

(Methanol):

λ_{max} (ε) = 301 (173434), 465 (22097), 548 (32776), 585 (52820) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 584 nm):

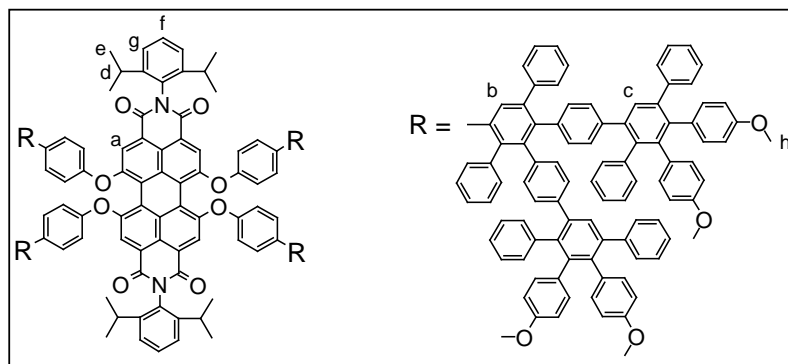
λ_{max} = 612 nm

(Methanol, Anregung: 585 nm):

λ_{max} = 616 nm

Elementaranalyse:

| C ₁₉₂ H ₁₃₈ N ₂ O ₁₆ | C: | H: | N: |
|--|-------|------|------|
| berechnet | 84.50 | 5.10 | 1.03 |
| gefunden | 82.12 | 5.38 | 0.97 |

PDI-G2-OMe₁₆

Nach der AAV 4.1. werden 200 mg (0.072 mmol) **4-11** und 318 mg (0.72 mmol) CpOMe₂ in 20 mL *o*-Xylol gelöst und 48 Stunden unter Argon bei 170 °C gehalten. Die Reaktionslösung wird auf

ca. 50 mL Methanol gegeben, um das Produkt auszufällen. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel isoliert (Laufmittel Petrolether/Dichlormethan 1:2).

Ausbeute: 390 mg (0.064 mmol, 88.9 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.15 (s, 4H, H_a); 7.49 (s, 4H, H_b); 7.37-7.32 (m, 14H, H_{c,f,g}); 7.15-6.63 (m, 184H, H_{arom}); 6.55-6.39 (m, 48H, H_{arom}); 3.65, 3.62, 3.60 (3s, 48H, H_h); 2.70 (sep, 4H, ³J = 6.63, H_d); 1.11 (d, 24H, ³J = 6.32, H_e)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 163.3 (C=O); 157.6, 157.3, 155.8, 154.0, 146.1, 142.1, 141.7, 141.2, 140.4, 139.7, 139.6, 139.5, 138.4, 132.9, 132.9, 132.6, 132.5, 131.6, 131.2, 130.0, 129.5, 127.7, 127.1, 126.2, 125.8, 124.1, 123.0, 121.0, 120.9, 120.5, 119.0, 112.4, 112.1; 54.96 (C_d); 29.2 (C_h); 23.8 (C_e)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 6129 (100%, M⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm⁻¹]: 3054 (w), 3025 (w) [(=C-H)_{Valenz}]; 2958 (m), 2930 (w), 2909 (w), 2870 (w) [(-CH₃)_{Valenz}]; 2833 (w) [-O-CH₃]_{Valenz}]; 1708 (s), 1673 (s) [C=O]; 1608 (m), 1515 (s), 1501 (w), 1439 (w), 1406 (m) [(C=C)_{aromat}]; 1337 (m), 1285 (m), 1245 (s), 1203 (m), 1175 (m), 1031 (m); 833 (m), 758 (s), 699 (s) [(=C-H)_{out of plane}]; 559 (w)

UV/VIS-Spektrum (CHCl₃):

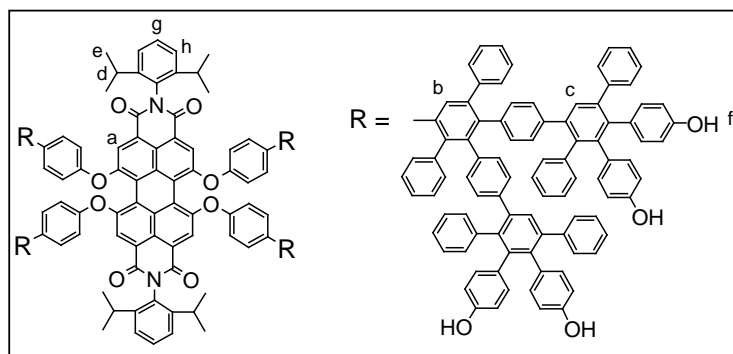
λ_{max} (ϵ) = 256 (492356), 276 (459459), 302 (392304), 464 (25523), 542 (32254)
586 (52295) nm

Fluoreszenz (CHCl₃, Anregung: 583 nm):

$$\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$$

Elementaranalyse:

| C₄₄₈H₃₃₀N₂O₂₄ | C: | H: | N: |
|--|-----------|-----------|-----------|
| berechnet | 87.84 | 5.43 | 0.46 |
| gefunden | 86.82 | 5.33 | 0.46 |

PDI-G2-OH₁₆

In einem Schlenkrohr mit Septum und Argonatmosphäre werden 213 mg (0.035 mmol) PDI-G2-OMe₁₆ in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird auf –78 °C gekühlt. Hierzu werden

2.8 mL (2.62 mmol) einer einmolaren Bortribromidlösung in Dichlormethan gespritzt. Nach 48 Stunden wird die Reaktion mit einer 5%igen Salzsäurelösung beendet. Der ausgefallene dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert und mit reichlich destilliertem Wasser gewaschen.

Ausbeute: 183.2 mg (0.031 mmol, 89.3 % d. Th.) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: >300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300MHz, d⁸-THF, 300 K):

δ_{H} (ppm) = 8.11 (s, 4H, H_a); 7.76, 7.68, 7.67 (3s, 16H, H_f); 7.50 (s, 4H, H_b); 7.38-7.26 (m, 14H, H_{c,g,h}); 7.09-6.22 (m, 232H, H_{arom}); 2.75 (sep, 4H, ³J = 6.48, H_d); 1.11 (d, 24H, ³J = 6.49, H_e)

¹³C-NMR-Spektrum (700 MHz, d⁶-DMSO, 300 K):

δ_{C} (ppm) = 163.9, 156.3, 156.1, 155.8, 154. 146.8, 143. 2, 142.9, 141.8, 141.2, 14.8, 140.5, 140.1, 139.2, 133.7, 133.3, 132.6, 132.0, 131.6, 131.5, 130.8, 128.9, 128.1, 127.4, 126.8, 125.0, 123.9, 121.4, 121.1, 120.6, 120.1, 115.3, 115.0, 29.6 (C_c), 25.0 (C_d)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 6010 (100%, M+Ag⁺)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

ν [cm^{-1}]: 3538, 3421(br) [$\text{OH}_{\text{valenz}}$]; 3054 (w), 3026 (w) [$(=\text{C}-\text{H})_{\text{valenz}}$]; 2963 (m), 2929 (w), 2870 (w) [$(-\text{CH}_3)_{\text{valenz}}$]; 1706 (s), 1670 (s) [$\text{C}=\text{O}$]; 1611 (m), 1590 (s), 1517 (s), 1499 (w), 1440 (w), 1406 (m) [$(\text{C}=\text{C})_{\text{aromat}}$]; 1338 (m), 1311 (w), 1261 (m), 1204 (m), 1170 (m), 1098 (w), 1017 (w); 836 (m), 762 (s), 700 (s) [$(=\text{C}-\text{H})_{\text{out of plane}}$]; 560 (w), 540 (w)

UV/VIS-Spektrum (Methanol):

λ_{max} (ϵ) = 222 (496830), 272 (259215), 304 (208755), 465 (13232), 541 (18072)
590 (33886) nm

Fluoreszenz (CHCl_3 , Anregung: 583 nm):

λ_{max} = 610 nm

(Methanol, Anregung: 580 nm):

λ_{max} = 615 nm

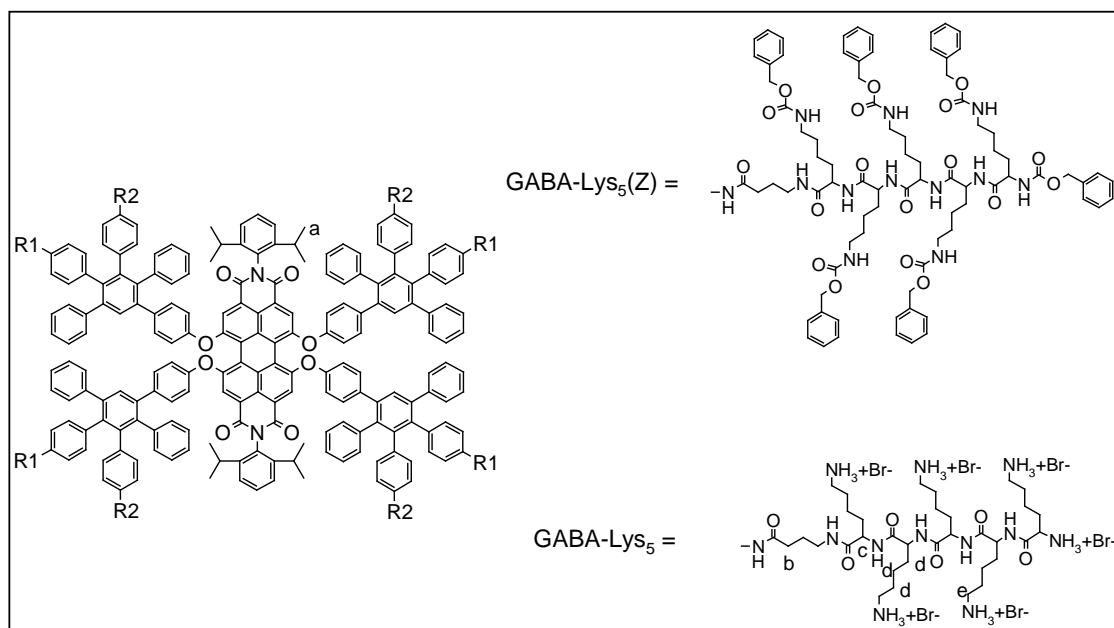
Elementaranalyse:

| $\text{C}_{432}\text{H}_{298}\text{N}_2\text{O}_{24}$ | C: | H: | N: |
|---|-------|------|------|
| berechnet | 87.93 | 5.09 | 0.47 |
| gefunden | 87.28 | 5.14 | 0.45 |

PDI-G1-Lysin-Konjugate

Nach der AAV 5. wird das Dendrimer (**4-34** oder **4-35**) mit fünf Äquivalenten **4-39** und jeweils 20 Äquivalenten HOBT und HBTU pro GABA-Funktion in maximal 30 mL DMF gelöst und mit 50 Äquivalenten pro GABA-Funktion versetzt. Die Mischung wird eine Woche bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Das Produkt wird durch eingeben der Reaktionsmischung in Wasser ausgefällt und durch Filtration abgetrennt. Das Rohprodukt wird nach der Trocknung im Hochvakuum der Entschützung zugeführt.

Nach AAV 8.2. wird **4-40** bzw. **4-41** in 20 mL Trifluoressigsäure gelöst und pro Z-Gruppe mit vier Äquivalenten HBr in Essigsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden gerührt und das Produkt anschließend mit Diethylether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Ether nachgewaschen. Das Rohprodukt wird durch Ultrafiltration (MWCO 10.000) aufgereinigt und gefriergetrocknet.



| Verbindung | Name | R1 | R2 |
|------------|---|---------------------------|---------------------------|
| 4-40 | PDI-G1-GABA-Lys ₅ (Z) ₄ | GABA-Lys ₅ (Z) | - H |
| 4-41 | PDI-G1-GABA-Lys ₅ (Z) ₈ | GABA-Lys ₅ (Z) | GABA-Lys ₅ (Z) |
| 4-44 | PDI-G1-GABA-(Lys ₅) ₄ | GABA-Lys ₅ | - H |
| 4-45 | PDI-G1-GABA-(Lys ₅) ₈ | GABA-Lys ₅ | GABA-Lys ₅ |

GPC-Analyse: Detektor: UV, $\lambda = 280$ nm; Standard: Polystyrol (PS) oder Polyethylenoxid (PEO))

| Verbindung | M [g/mol] berechnet | M _n | M _w /M _n | M _n | M _w /M _n |
|------------|------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|
| | | PS | PS | PEO | PEO |
| 4-40 | 8785 | 15700 | 1.10 | 5500 | 1.15 |
| 4-41 | 14968 | 20100 | 1.10 | 7400 | 1.14 |

¹H-NMR-Spektrum 4-50 (700MHz, d⁶-DMSO, 333 K):

δ_{H} (ppm) = 7.91-6.70 (m, 130H, H_{arom} + NH); 4.26-4.23(br, 20H, H_c); 3.96-3.10 (m, NH); 2.69 (br, 40H, H_e); 2.22 (br, 8H, H_b); 1.67-1.23 (m, 120H, H_d); 1.05 (br, 24H, H_a)

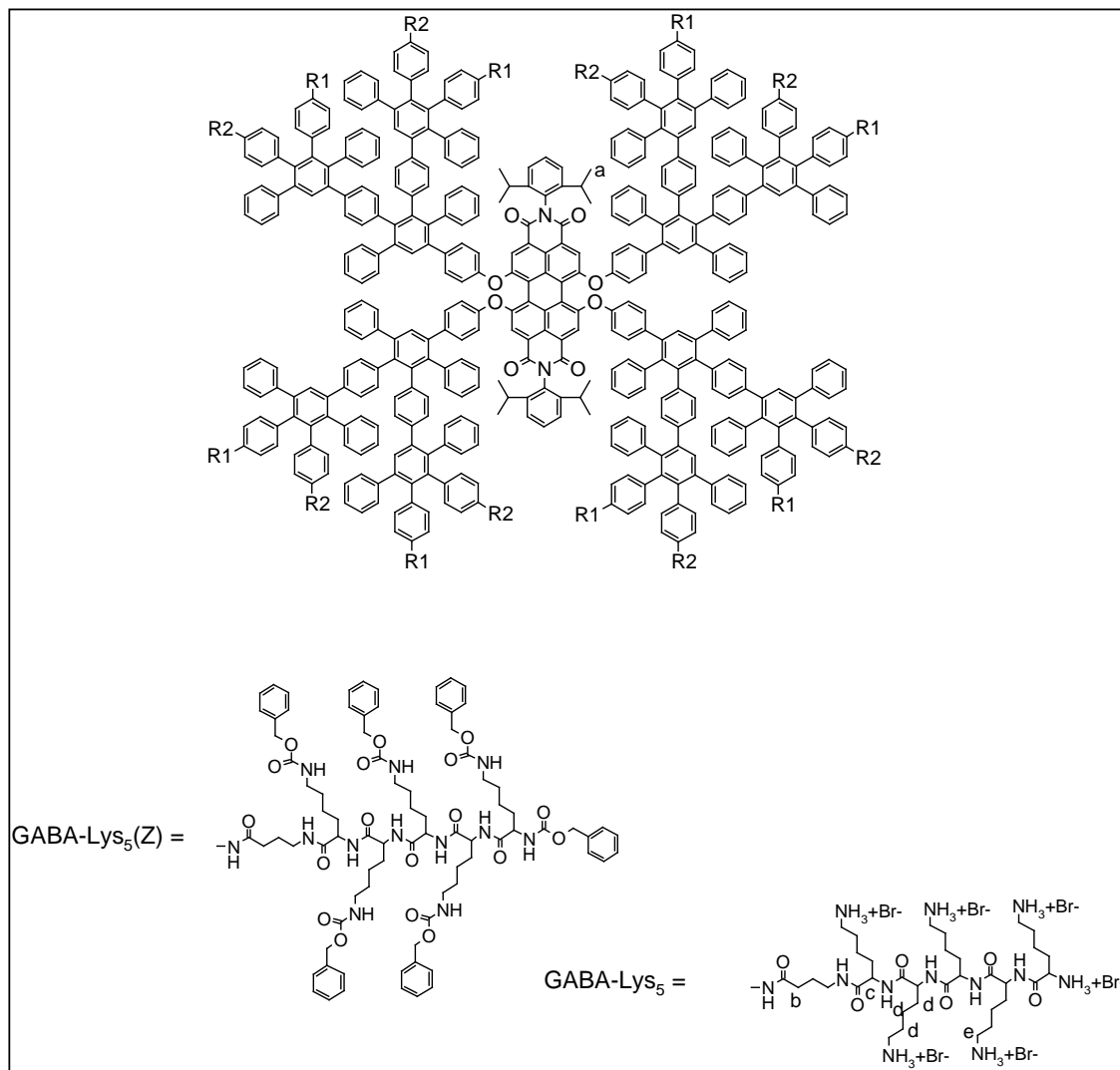
¹H-NMR-Spektrum 4-51 (700MHz, d⁶-DMSO, 333 K):

δ_{H} (ppm) = 7.90-6.71 (m, 150H, H_{arom} + NH); 4.26-4.19 (br, 40H, H_c); 3.51-3.0 (m, NH); 2.71 (br, 80H, H_e); 2.24 (br, 16H, H_b); 1.67-1.24 (m, 240H, H_d); 1.05 (br, 24H, H_a)

PDI G2 – Lysin-Konjugate

Nach der AAV 5. wird das Dendrimer (**4-36** oder **4-37**) mit fünf Äquivalenten **4-39** und jeweils 20 Äquivalenten HOBT und HBTU pro GABA-Funktion in maximal 30 mL DMF gelöst und mit 50 Äquivalenten pro GABA-Funktion versetzt. Die Mischung wird eine Woche bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Das Produkt wird durch eingeben der Reaktionsmischung in Wasser ausgefällt und durch Filtration abgetrennt. Das Rohprodukt wird nach der Trocknung im Hochvakuum der Entschützung zugeführt.

Nach AAV 8.2. wird **4-42** bzw. **4-43** in 20 mL Trifluoressigsäure gelöst und pro Z-Gruppe mit vier Äquivalenten HBr in Essigsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden gerührt und das Produkt anschließend mit Diethylether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Ether nachgewaschen. Das Rohprodukt wird durch Ultrafiltration (MWCO 10.000) aufgereinigt und gefriergetrocknet.



GPC-Analyse: Detektor: UV, $\lambda = 280$ nm; Standard: Polystyrol (PS) oder Polyethylenoxid (PEO)

| Verbindung | Name | R1 | R2 |
|------------|--|---------------------------|---------------------------|
| 4-42 | PDI-G2-GABA-Lys ₅ (Z) ₈ | GABA-Lys ₅ (Z) | - H |
| 4-43 | PDI-G2-GABA-Lys ₅ (Z) ₁₆ | GABA-Lys ₅ (Z) | GABA-Lys ₅ (Z) |
| 4-46 | PDI-G2-GABA-(Lys ₅) ₈ | GABA-Lys ₅ | - H |
| 4-47 | PDI-G2-GABA-(Lys ₅) ₁₆ | GABA-Lys ₅ | GABA-Lys ₅ |

| Verbindung | M [g/mol] | M _n | M _w /M _n | M _n | M _w /M _n |
|------------|-----------|----------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|
| | berechnet | PS | PS | PEO | PEO |
| 4-42 | 18012 | 28600 | 1.16 | 11300 | 1.24 |
| 4-43 | 30378 | 35800 | 1.12 | 14900 | 1.16 |

¹H-NMR-Spektrum 4-52 (700MHz, d⁶-DMSO, 333 K):

δ_{H} (ppm) = 7.95-6.49 (m, 300H, H_{arom} + NH); 4.26-4.20 (br, 40H, H_c); 3.64-3.08 (m, NH); 2.75 (br, 80H, H_e); 2.24 (br, 16H, H_b); 1.68-1.24 (m, 240H, H_d); 1.04 (br, 24H, H_a)

¹H-NMR-Spektrum 4-53 (700MHz, d⁶-DMSO, 333 K):

δ_{H} (ppm) = 7.95-6.45 (m, 340H, H_{arom} + NH); 4.30-4.15 (br, 80H, H_c); 3.35 (br, NH); 2.74 (br, 160H, H_e); 2.26 (br, 32H, H_b); 1.68-1.04 (m, 504H, H_{d+a})

7.4. Bibliographie

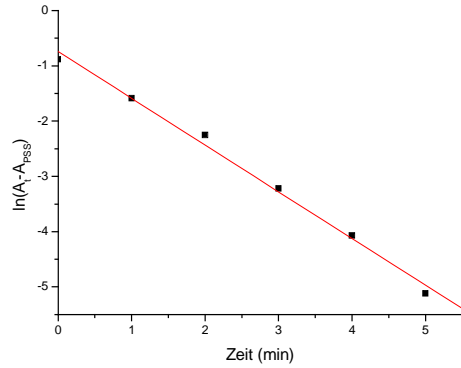
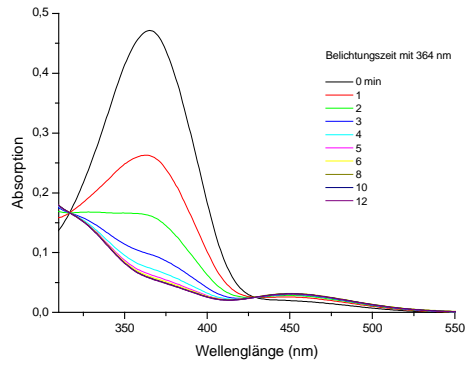
- [1] L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.
- [2] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.
- [3] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, *8*, 627.
- [4] F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15349.
- [5] F. Morgenroth, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **1998**.
- [6] N. A. Noureldin, J. W. Bellegrade, *Synthesis* **1999**, *6*, 939.
- [7] E. Reuther, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.
- [8] T. Weil, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**.

8. SPEKTROSKOPISCHER ANHANG

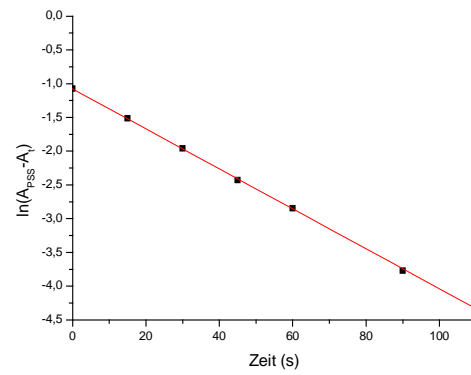
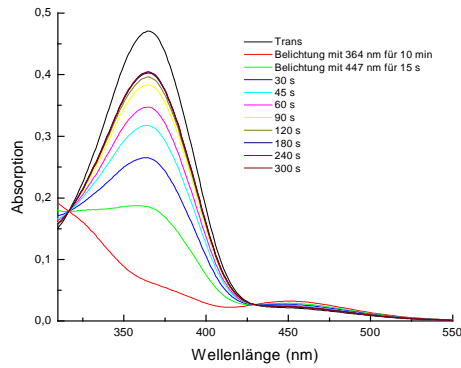
Auf den folgenden Seiten sind die UV-Vis Spektren und die linearen Regressionen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Azobenzol gekernten Verbindungen zusammenfassend abgebildet.

Azo(p)-G1 (2-8)

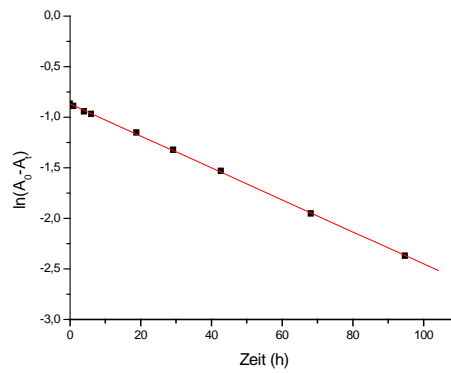
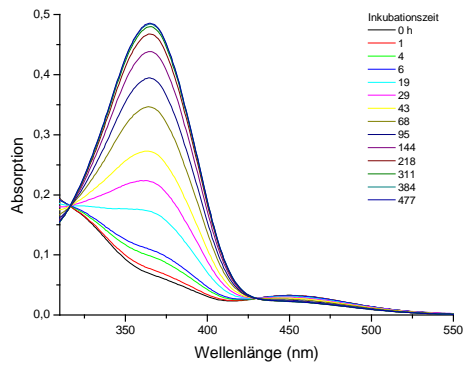
trans-cis-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm



cis-trans-Isomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm

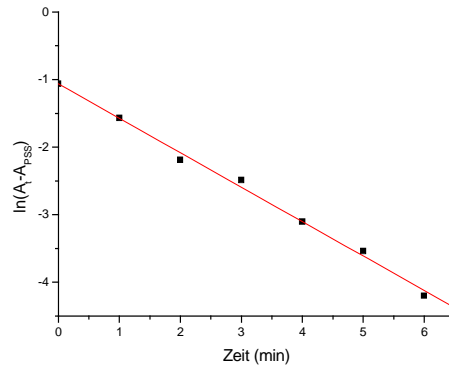
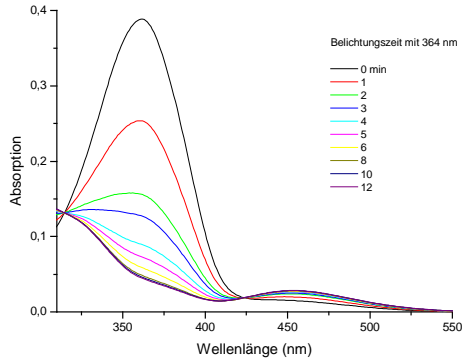


cis-trans-Isomerisation thermisch

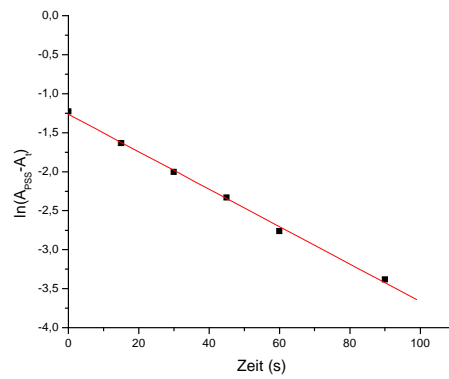
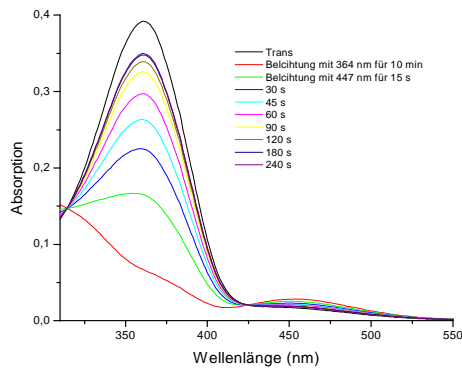


Azo(p)-G1-hex (2-33)

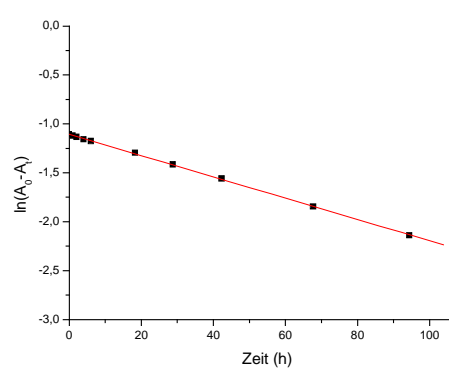
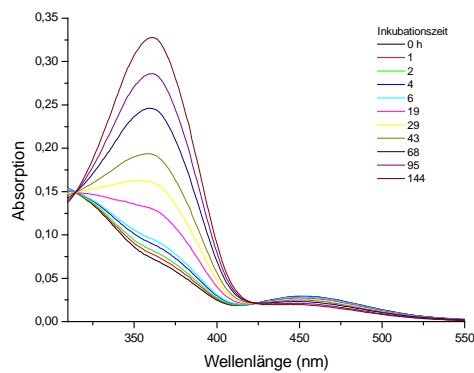
trans-cis-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm



cis-trans-Isomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm

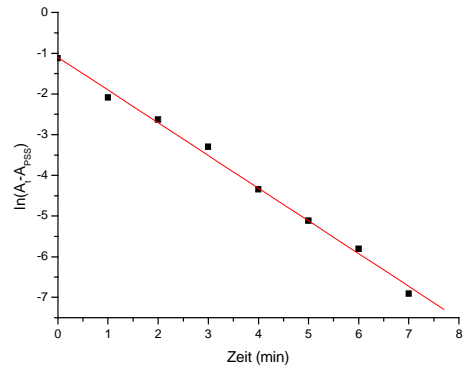
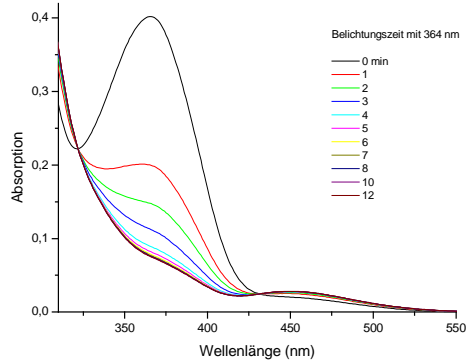


cis-trans-Isomerisation thermisch

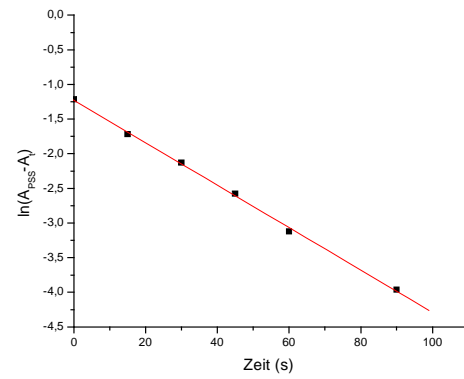
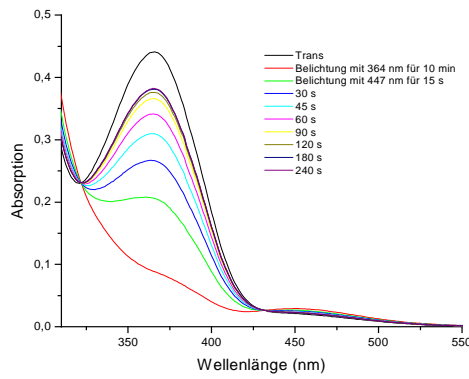


Azo(p)-G2-AB (2-30)

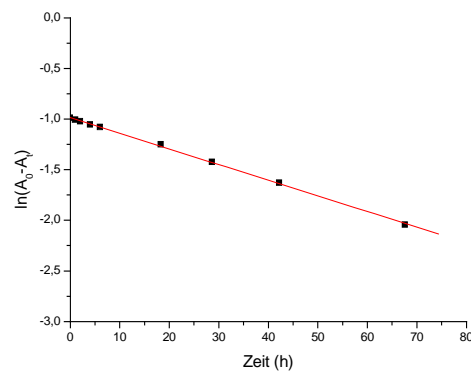
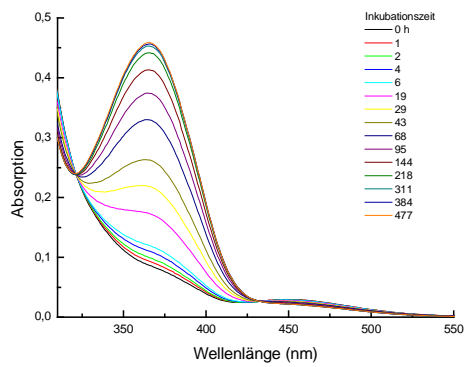
trans-cis-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm



cis-trans-Isomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm

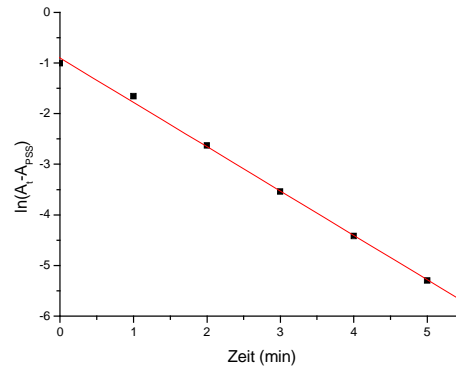
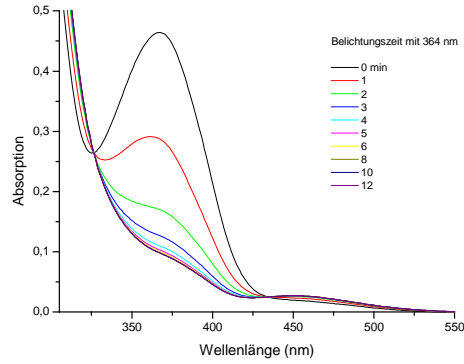


cis-trans-Isomerisation thermisch

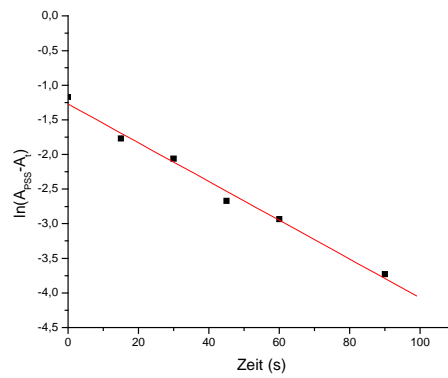
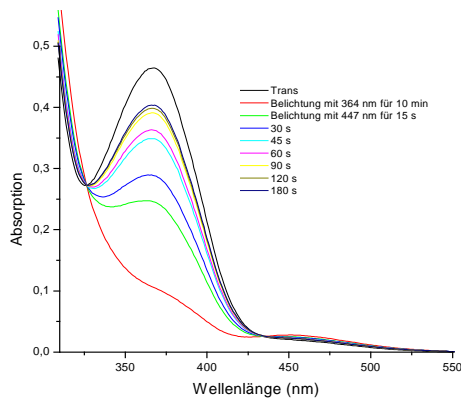


Azo(p)-G2-A₂B

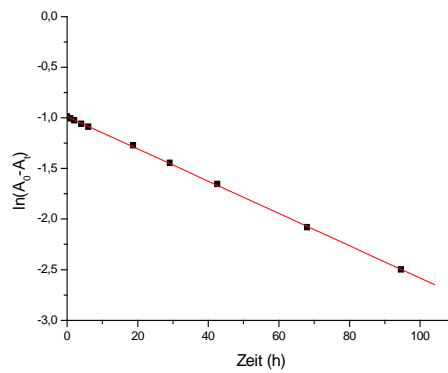
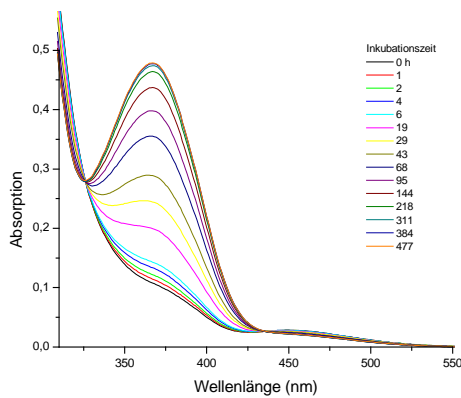
trans-cis-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm

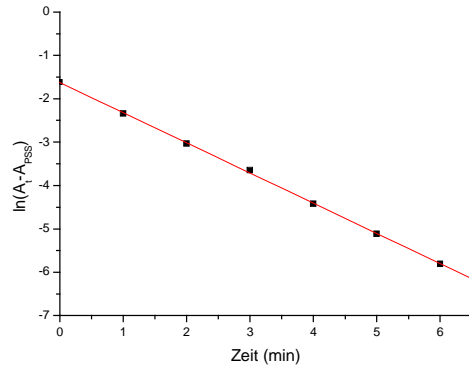
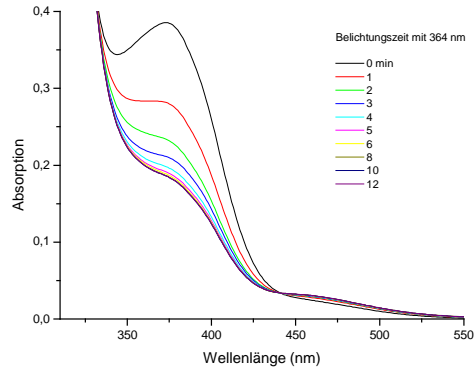
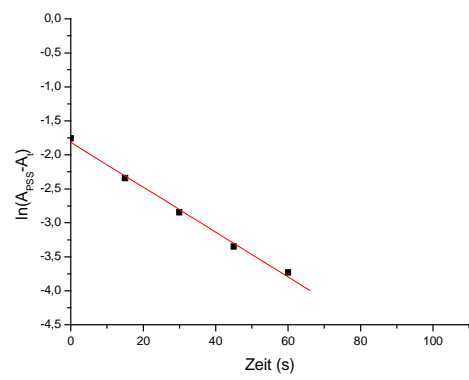
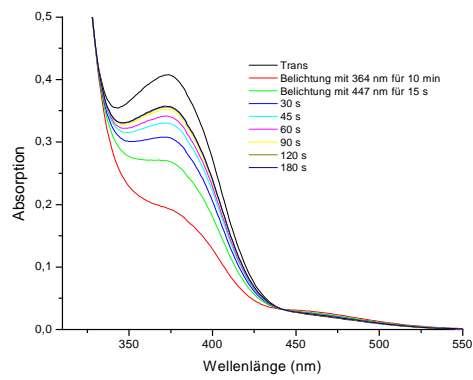
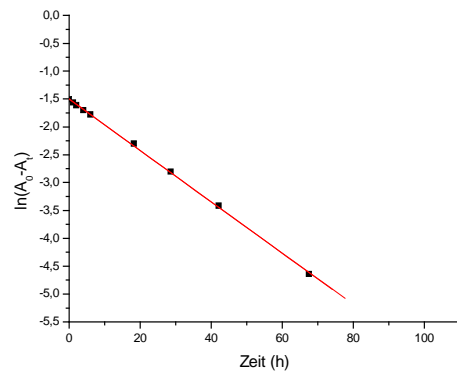
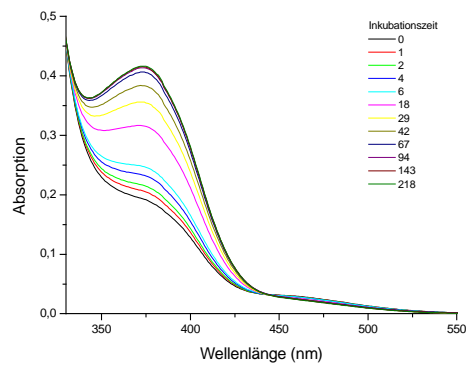


cis-trans-Isomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm



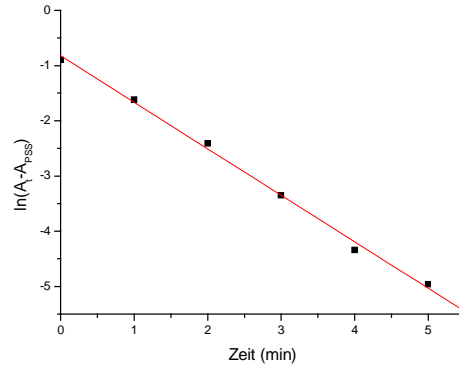
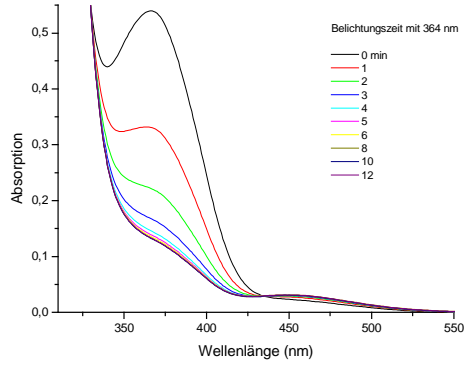
cis-trans-Isomerisation thermisch



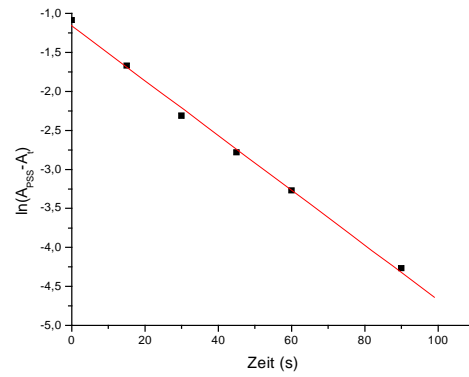
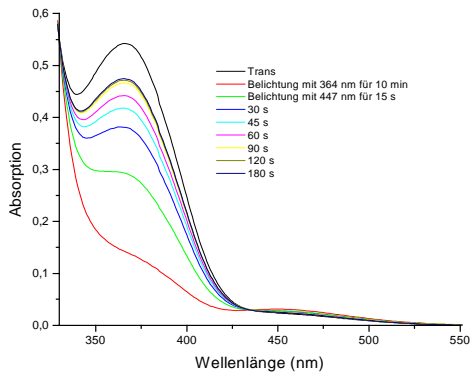
Azo(p)-G2-A₄B*trans-cis*-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm*cis-trans*-Isomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm*cis-trans*-Isomerisation thermisch

Azo(p)-G3

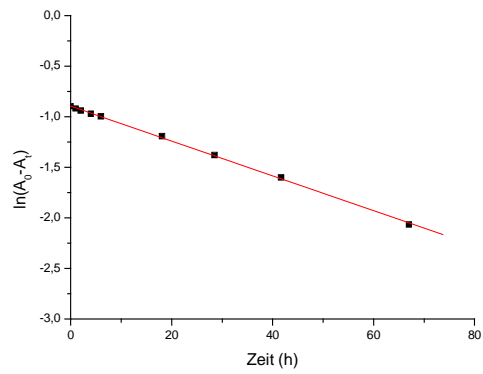
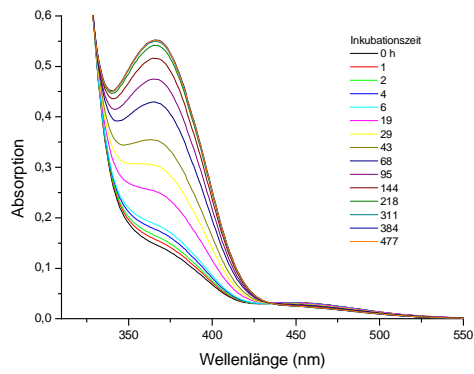
trans-cis-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm



cis-trans-Isomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm

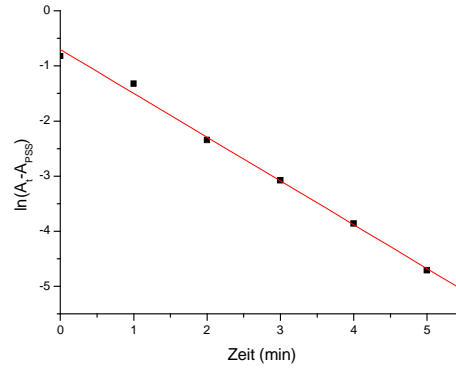
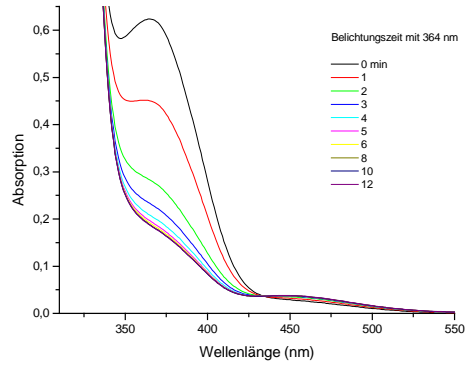


cis-trans-Isomerisation thermisch

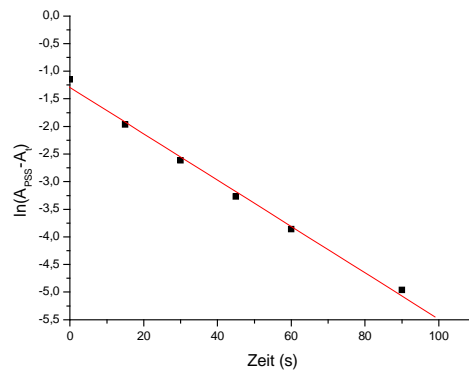
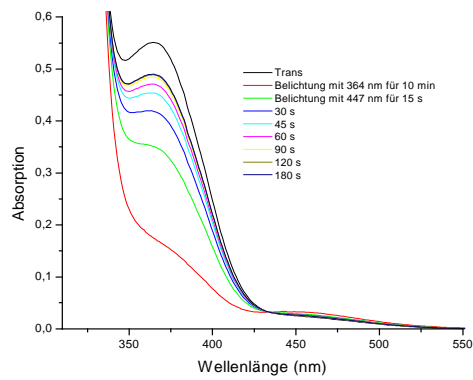


Azo(p)-G4

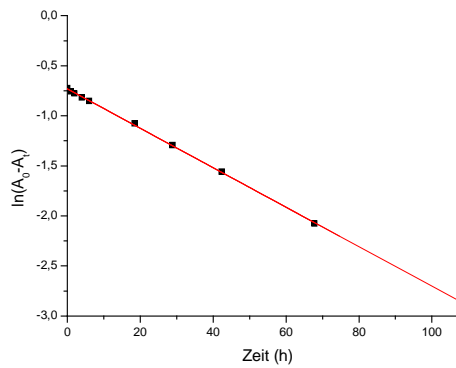
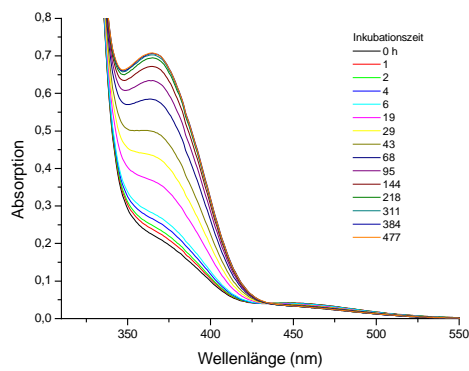
trans-cis-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm

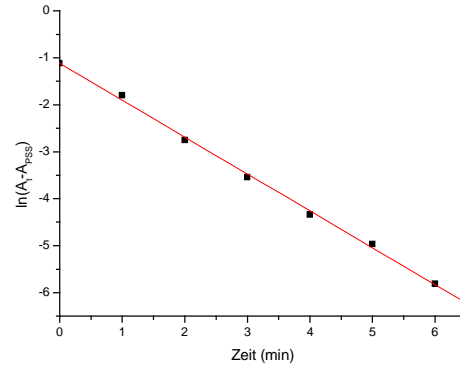
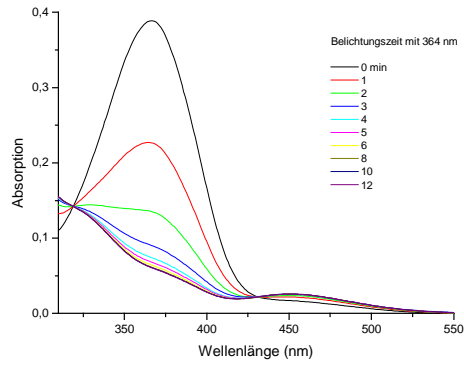
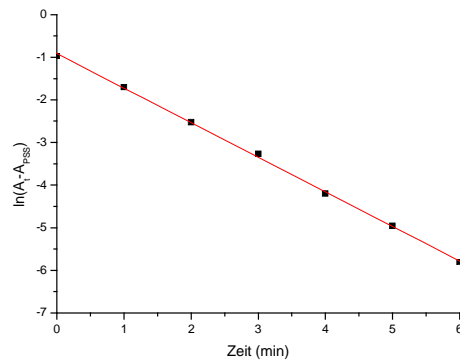
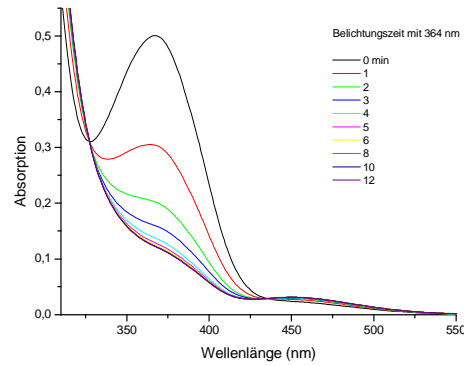


cis-trans-Isomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm



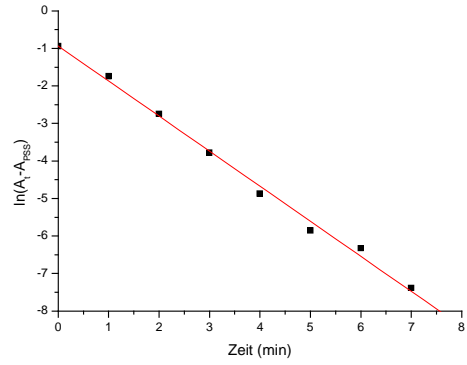
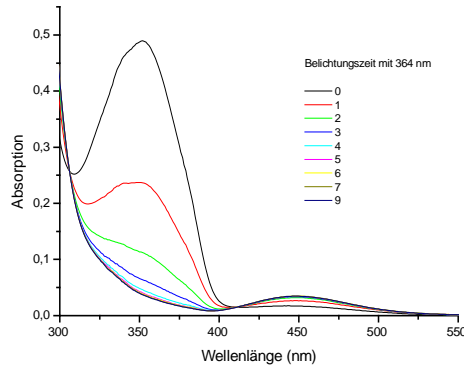
cis-trans-Isomerisation thermisch



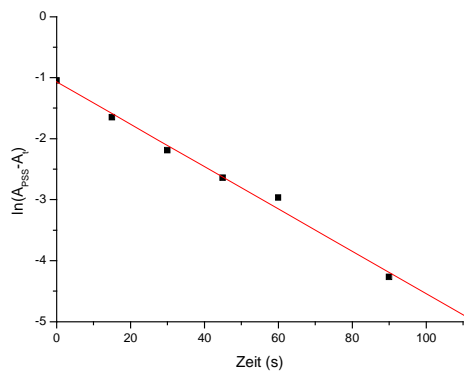
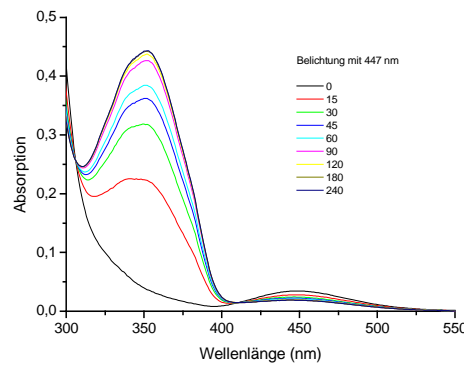
Azo(p)-G1-(C12)₄*trans-cis*-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nmAzo(p)-G2-(C12)₈*trans-cis*-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm

Azo(m)-G1

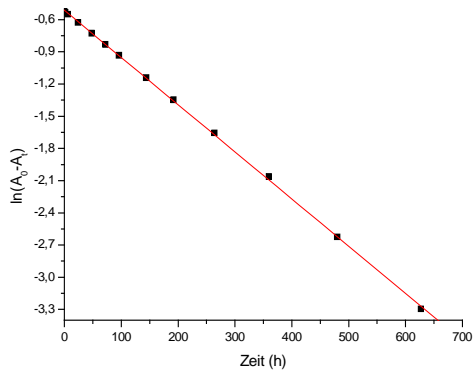
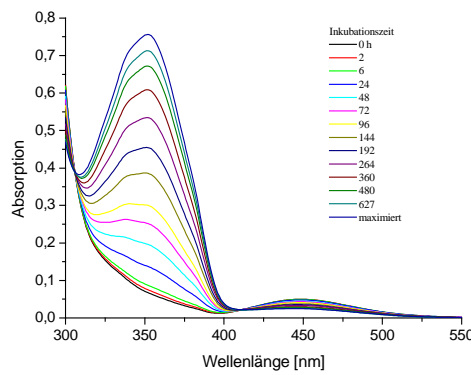
trans-cis-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm



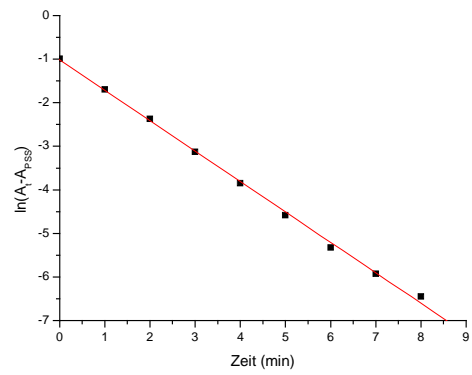
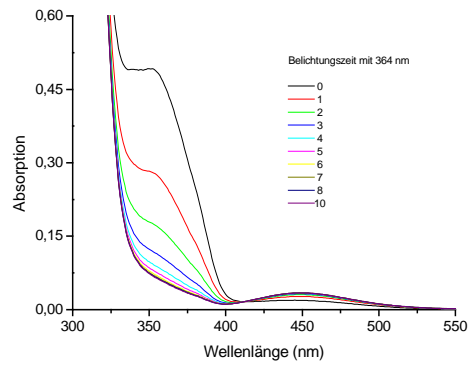
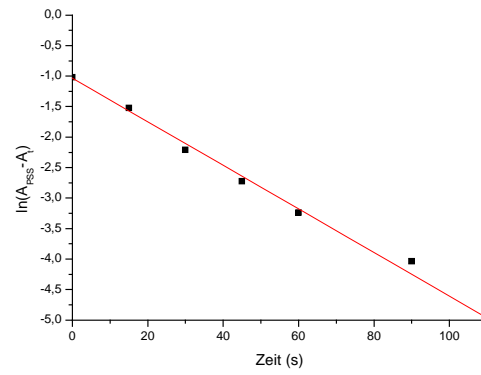
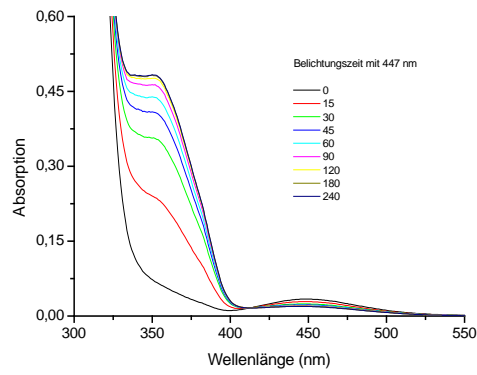
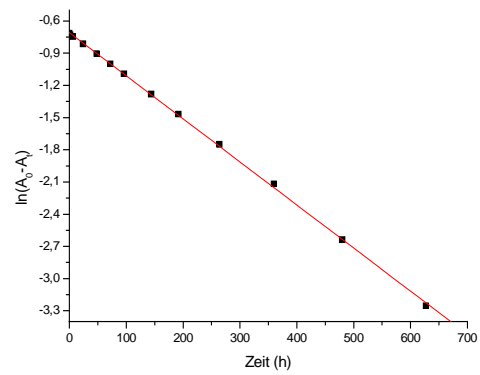
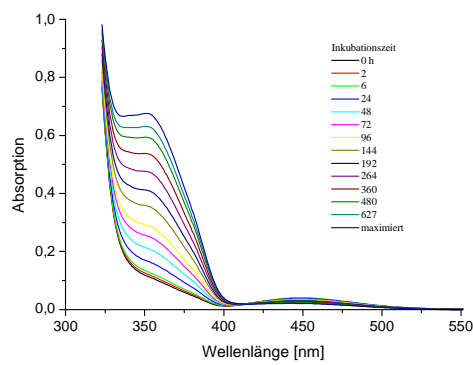
cis-trans-Isomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm



cis-trans-Isomerisation thermisch

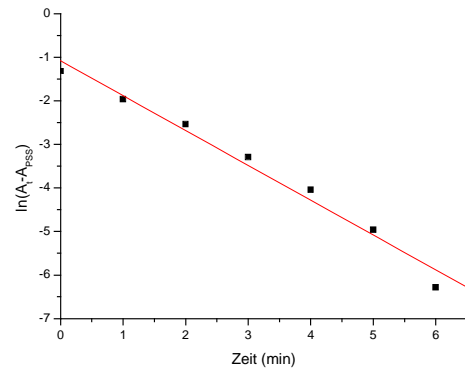
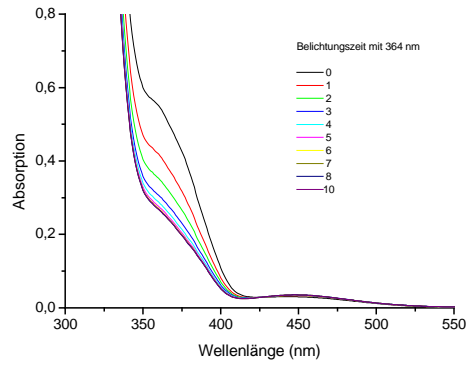


Azo(m)-G2

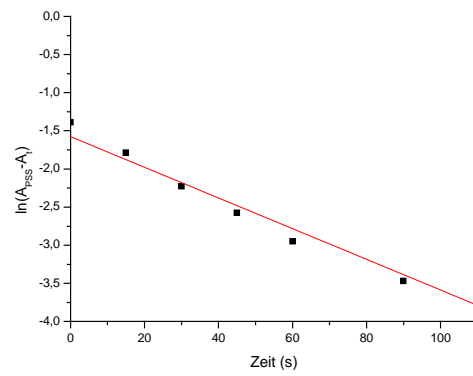
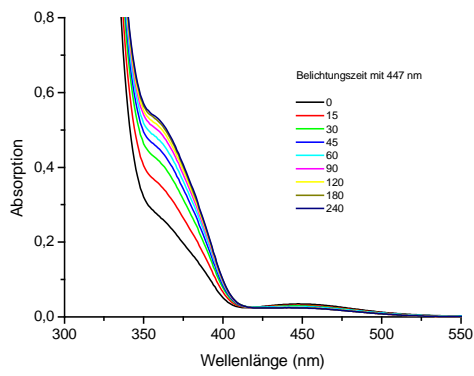
trans-cis-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm*cis-trans*-Isomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm*cis-trans*-Isomerisation thermisch

Azo(m)-G2-A₄B

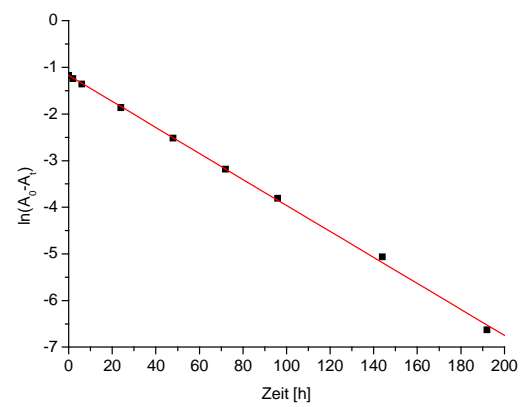
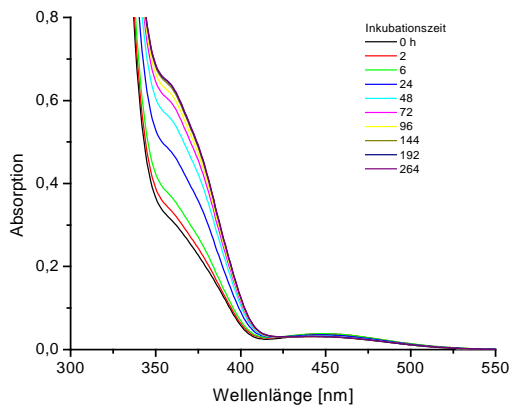
trans-cis-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm



cis-trans-Isomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm

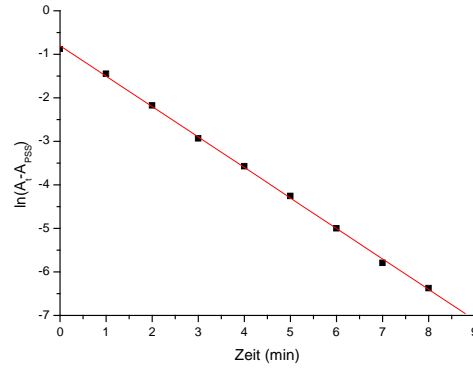
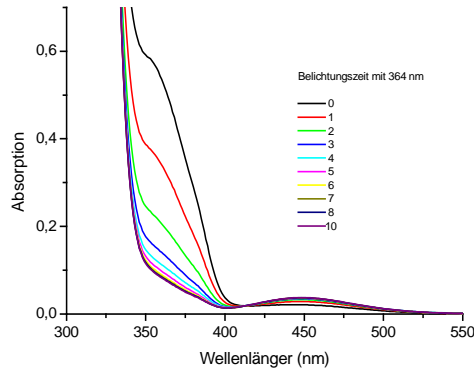


cis-trans-Isomerisation thermisch

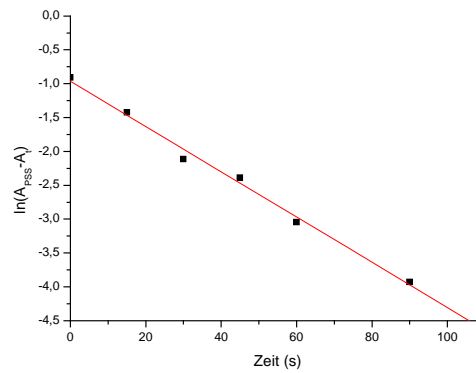
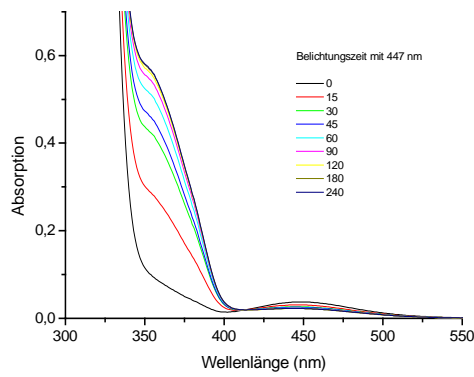


Azo(m)-G3

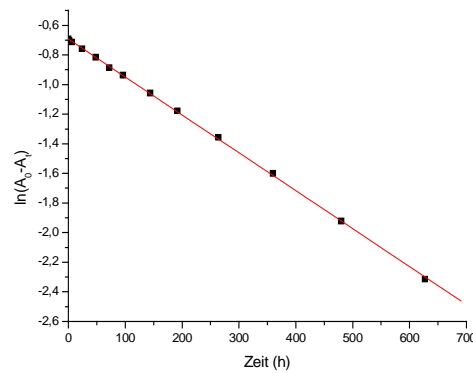
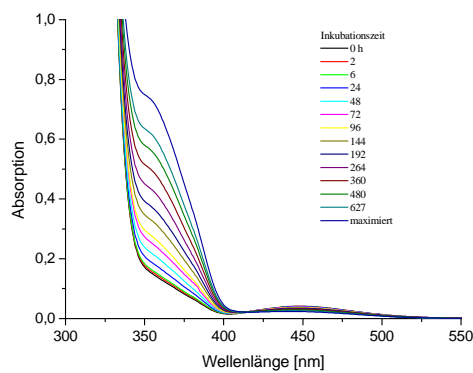
trans-cis-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm



cis-trans-Isomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm

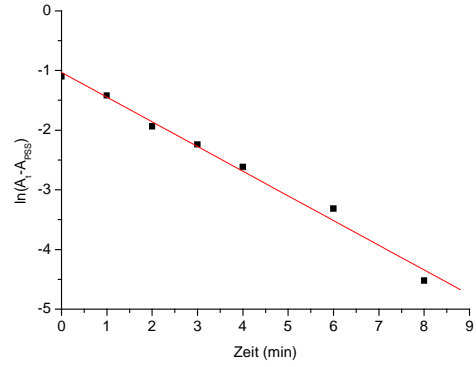
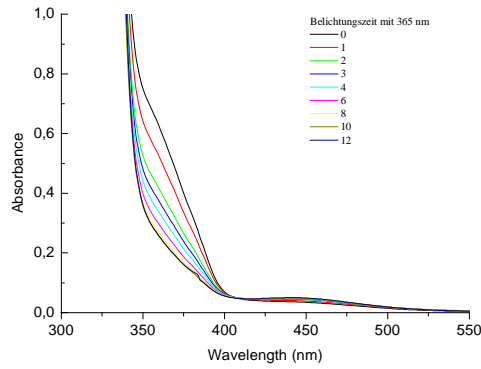


cis-trans-Isomerisation thermisch

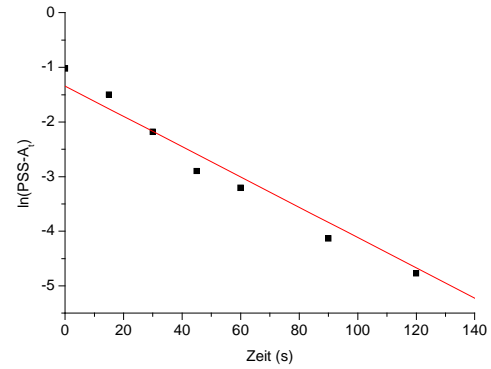
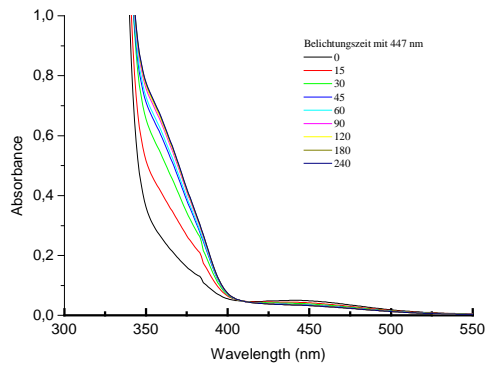


Azo(m)-G4

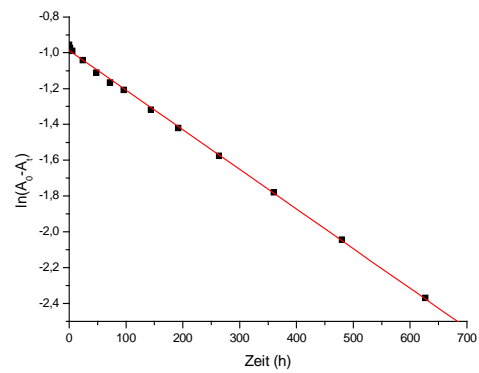
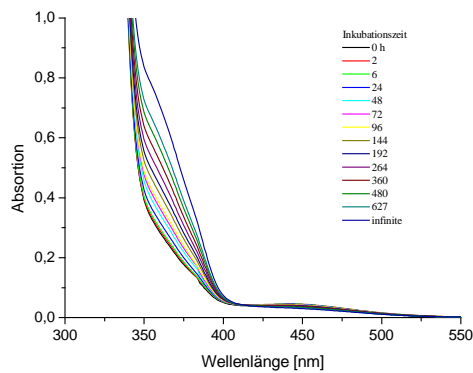
trans-cis-Isomerisation bei Bestrahlung mit 364 nm



cis-trans-Isomerisation bei Bestrahlung mit 447 nm



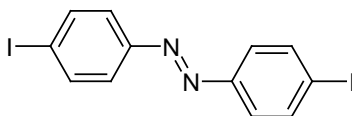
cis-trans-Isomerisation thermisch



9. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

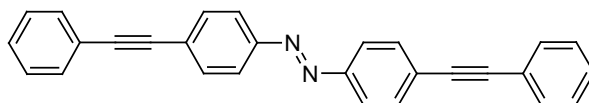
Die Einkristallstrukturen wurden auf einem Nonius-KCCD Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71023 \text{ \AA}$) bei einer Temperatur von $T = 120 \text{ K}$, sofern nicht anders angeführt, durchgeführt. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte durch Kleiste-Quadrate-Analysen der Winkel der beobachteten Reflexe eines ω -scans über 180° . Die Struktur wurde durch direkte Methoden mit Hilfe der Programme SIR 97 oder Shelxs 97 gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoff-, Silicium- und Stickstoffatome verfeinert. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte mit festen isotropen Temperaturfaktoren in einem Riding-Modell. Folgende Programme wurden zur Lösung der Einkristallstrukturen angewandt: ORTEP, CRYSTALS, SIR 97.

4,4'-Diiodoazobenzol (2-4)



| | |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| a [Å] | 6.0067(6) |
| b [Å] | 7.3265(6) |
| c [Å] | 28.4091(10) |
| $\alpha = \beta = \gamma$ [°] | 90 |
| V [Å ³] | 1250.2 |
| Z | 8 |
| D _x [gcm ⁻³] | 2.306 |
| μ [cm ⁻¹] | 49.520 |
| # Reflexe | 10300 / 2536 |
| # Reflexe (beobachtet) | 7730 / 1589 |
| R[%] | 3.812 |
| R _w [%] | 1.993 |
| Raumgruppe | Pnaa (= Pccn, Nr.56 int. Tables) |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|-------|------------|------------|-------------|--------|
| I(1) | 0.54097(4) | 0.46083(2) | 0.202659(5) | 0.0209 |
| N(1) | -0.0345(4) | 0.5394(3) | 0.01817(8) | 0.0204 |
| C(1) | 0.3500(4) | 0.4813(3) | 0.14086(9) | 0.0166 |
| C(4) | 0.1064(4) | 0.5167(3) | 0.05836(8) | 0.0170 |
| C(2) | 0.4418(5) | 0.4189(4) | 0.09805(7) | 0.0169 |
| C(3) | 0.3204(5) | 0.4368(4) | 0.05686(8) | 0.0172 |
| C(5) | 0.0186(5) | 0.5785(4) | 0.10060(8) | 0.0182 |
| C(6) | 0.1400(5) | 0.5596(4) | 0.14258(9) | 0.0184 |
| H(21) | 0.5847(5) | 0.3633(4) | 0.09760(7) | 0.0650 |
| H(31) | 0.3815(5) | 0.3970(4) | 0.02778(8) | 0.0650 |
| H(51) | -0.1245(5) | 0.6337(4) | 0.10119(8) | 0.0650 |
| H(61) | 0.0795(5) | 0.5998(4) | 0.17167(9) | 0.0650 |

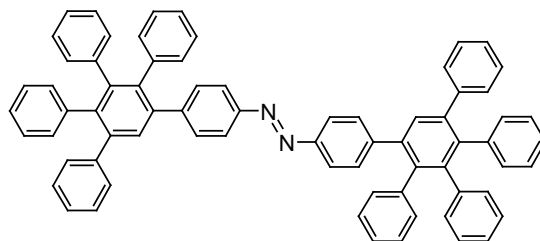
4,4'-Di(phenylethynyl)azobenzol (2-32)

| | |
|-------------------------------------|------------|
| a [Å] | 6.012(3) |
| b [Å] | 9.5956(4) |
| c [Å] | 18.2563(7) |
| α [°] | 77.783(1) |
| β [°] | 85.438(1) |
| γ [°] | 75.872(1) |
| V [Å ³] | 1005.9 |
| Z | 2 (*) |
| D _x [gcm ⁻³] | 1.263 |
| μ [cm ⁻¹] | 0.689 |
| # Reflexe | 3692 |
| # Reflexe (beobachtet) | 2223 |
| R[%] | 7.527 |
| R _w [%] | 5.892 |
| Raumgruppe | P-1 |

(*) 2 symmetrieunabhängige Hälften in 2 symmetrischen Zentren

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|------------|-----------|--------------|--------|
| N(1) | 1.0138(5) | 0.5425(3) | 0.02049(14) | 0.0199 |
| N(21) | 0.9115(5) | 0.0316(3) | -0.01109(19) | 0.0441 |
| C(1) | 0.8316(6) | 0.5773(4) | 0.07147(18) | 0.0179 |
| C(4) | 0.4826(6) | 0.6670(3) | 0.17379(18) | 0.0172 |
| C(7) | 0.3074(6) | 0.7125(3) | 0.22659(19) | 0.0185 |
| C(8) | 0.1645(6) | 0.7492(4) | 0.2727(2) | 0.0193 |
| C(9) | -0.0142(6) | 0.7958(3) | 0.32522(17) | 0.0167 |
| C(21) | 0.7784(7) | 0.0793(4) | 0.0589(2) | 0.0333 |
| C(24) | 0.4706(6) | 0.1688(3) | 0.17012(18) | 0.0174 |
| C(27) | 0.3088(6) | 0.2150(3) | 0.2273(2) | 0.0210 |
| C(28) | 0.1685(6) | 0.2568(3) | 0.27308(19) | 0.0183 |
| C(29) | -0.0039(6) | 0.3011(3) | 0.32583(18) | 0.0189 |
| C(2) | 0.8438(6) | 0.6862(3) | 0.11020(18) | 0.0200 |
| C(3) | 0.6684(6) | 0.7328(3) | 0.16014(17) | 0.0169 |
| C(5) | 0.4729(5) | 0.5561(3) | 0.13503(16) | 0.0170 |
| C(6) | 0.6445(6) | 0.5113(3) | 0.08525(17) | 0.0181 |
| C(10) | -0.0167(6) | 0.9169(3) | 0.35785(17) | 0.0190 |
| C(11) | -0.1974(6) | 0.9657(3) | 0.40414(18) | 0.0236 |
| C(12) | -0.3760(6) | 0.8972(3) | 0.41905(18) | 0.0252 |
| C(13) | -0.3741(6) | 0.7754(4) | 0.38805(18) | 0.0254 |
| C(14) | -0.1930(6) | 0.7249(3) | 0.34232(17) | 0.0206 |
| C(22) | 0.8526(6) | 0.0637(3) | 0.1299(2) | 0.0312 |
| C(23) | 0.7008(6) | 0.1078(3) | 0.18643(19) | 0.0245 |
| C(25) | 0.3998(6) | 0.1837(3) | 0.09707(17) | 0.0217 |
| C(26) | 0.5514(7) | 0.1407(4) | 0.04184(19) | 0.0313 |
| C(30) | 0.0429(6) | 0.2888(3) | 0.40147(18) | 0.0232 |
| C(31) | -0.1350(6) | 0.3291(4) | 0.45232(18) | 0.0272 |
| C(32) | -0.3566(6) | 0.3795(3) | 0.42883(18) | 0.0266 |
| C(33) | -0.4047(6) | 0.3932(3) | 0.35436(18) | 0.0238 |
| C(34) | -0.2301(6) | 0.3558(3) | 0.30345(18) | 0.0214 |
| H(21) | 0.9723(6) | 0.7284(3) | 0.10234(18) | 0.0572 |
| H(31) | 0.6750(6) | 0.8095(3) | 0.18478(17) | 0.0572 |
| H(51) | 0.3465(5) | 0.5120(3) | 0.14379(16) | 0.0572 |
| H(61) | 0.6364(6) | 0.4359(3) | 0.05990(17) | 0.0572 |
| H(101) | 0.1052(6) | 0.9650(3) | 0.34794(17) | 0.0572 |
| H(111) | -0.1996(6) | 1.0476(3) | 0.42596(18) | 0.0572 |
| H(121) | -0.5008(6) | 0.9321(3) | 0.45046(18) | 0.0572 |
| H(131) | -0.4964(6) | 0.7277(4) | 0.39848(18) | 0.0572 |
| H(141) | -0.1906(6) | 0.6411(3) | 0.32210(17) | 0.0572 |
| H(221) | 1.0089(6) | 0.0235(3) | 0.1403(2) | 0.0572 |
| H(231) | 0.7524(6) | 0.0965(3) | 0.23561(19) | 0.0572 |
| H(251) | 0.2442(6) | 0.2239(3) | 0.08555(17) | 0.0572 |
| H(261) | 0.5018(7) | 0.1537(4) | -0.00773(19) | 0.0572 |
| H(301) | 0.1948(6) | 0.2531(3) | 0.41799(18) | 0.0572 |
| H(311) | -0.1031(6) | 0.3220(4) | 0.50327(18) | 0.0572 |
| H(321) | -0.4769(6) | 0.4047(3) | 0.46378(18) | 0.0572 |
| H(331) | -0.5570(6) | 0.4285(3) | 0.33821(18) | 0.0572 |
| H(341) | -0.2635(6) | 0.3667(3) | 0.25230(18) | 0.0572 |

Azo(p)-G1 (2-8) * aus Methylchlorid



| | |
|-------------------------------------|------------|
| a [Å] | 11.4007(3) |
| b [Å] | 12.3161(4) |
| c [Å] | 27.1975(8) |
| α [°] | 96.196(1) |
| β [°] | 97.992(1) |
| γ [°] | 113.470(1) |
| V [Å ³] | 2785.1 |
| Z | 2 |
| D _x [gcm ⁻³] | 1.226 |
| μ [cm ⁻¹] | 1.593 |
| # Reflexe | 10470 |
| # Reflexe (beobachtet) | 7365 |
| R[%] | 6.789 |
| R _w [%] | 6.135 |
| Raumgruppe | P-1 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|-------------|-------------|-------------|--------|
| Cl(1) | 0.56022(14) | 0.05618(11) | 0.23800(5) | 0.0633 |
| Cl(2) | 0.72574(13) | 0.27036(11) | 0.19538(7) | 0.0664 |
| C(81) | 0.5788(4) | 0.1393(4) | 0.1780(2) | 0.0480 |
| H(811) | 0.5779(4) | 0.0908(4) | 0.1415(2) | 0.0589 |
| H(812) | 0.5082(4) | 0.1619(4) | 0.1712(2) | 0.0589 |
| N(1) | -0.7354(2) | -0.2996(2) | 0.25139(11) | 0.0196 |
| N(2) | -0.7851(2) | -0.2251(2) | 0.25871(11) | 0.0189 |

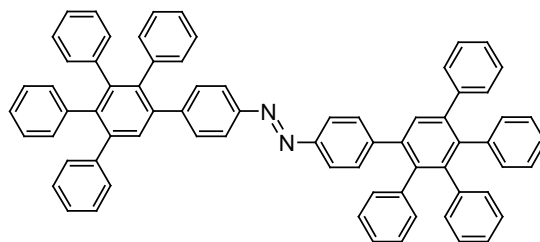
| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|-------|------------|------------|-------------|--------|
| C(1) | -0.6008(3) | -0.2520(3) | 0.28174(13) | 0.0156 |
| C(4) | -0.3356(3) | -0.1706(3) | 0.33181(13) | 0.0158 |
| C(7) | -0.1920(3) | -0.1206(3) | 0.35639(13) | 0.0165 |
| C(9) | 0.0192(3) | 0.0504(3) | 0.36787(13) | 0.0170 |
| C(10) | 0.0813(3) | -0.0144(3) | 0.39707(13) | 0.0150 |
| C(11) | 0.0059(3) | -0.1324(3) | 0.40528(13) | 0.0165 |
| C(12) | -0.1310(3) | -0.1871(3) | 0.38398(13) | 0.0147 |
| C(13) | 0.0883(3) | 0.1737(3) | 0.35509(15) | 0.0202 |
| C(19) | 0.2269(3) | 0.0374(3) | 0.41520(13) | 0.0165 |
| C(25) | 0.0681(3) | -0.2046(3) | 0.43570(14) | 0.0185 |
| C(31) | -0.2106(3) | -0.3148(3) | 0.38889(14) | 0.0207 |
| C(41) | -0.9190(3) | -0.2704(3) | 0.22832(14) | 0.0195 |
| C(44) | -1.1807(3) | -0.3423(3) | 0.17448(13) | 0.0163 |
| C(47) | -1.3237(3) | -0.3870(3) | 0.14835(13) | 0.0175 |
| C(49) | -1.5397(3) | -0.5488(3) | 0.13680(13) | 0.0165 |
| C(50) | -1.5954(3) | -0.4817(3) | 0.10682(13) | 0.0152 |
| C(51) | -1.5147(3) | -0.3653(3) | 0.09847(13) | 0.0159 |
| C(52) | -1.3783(3) | -0.3183(3) | 0.11864(13) | 0.0165 |
| C(53) | -1.6172(3) | -0.6704(3) | 0.15053(14) | 0.0183 |
| C(59) | -1.7413(3) | -0.5335(2) | 0.08501(13) | 0.0151 |
| C(65) | -1.5718(3) | -0.2865(3) | 0.07190(14) | 0.0166 |
| C(71) | -1.2897(3) | -0.1970(3) | 0.10818(14) | 0.0169 |
| C(2) | -0.5376(3) | -0.1459(3) | 0.32480(14) | 0.0188 |
| C(3) | -0.4062(3) | -0.1057(3) | 0.34861(14) | 0.0178 |
| C(5) | -0.4019(3) | -0.2794(3) | 0.29002(14) | 0.0187 |
| C(6) | -0.5338(3) | -0.3201(3) | 0.26509(14) | 0.0198 |
| C(8) | -0.1167(3) | -0.0039(3) | 0.34974(13) | 0.0185 |
| C(14) | 0.0510(3) | 0.1985(3) | 0.29745(16) | 0.0313 |
| C(15) | 0.1061(4) | 0.3140(4) | 0.28461(19) | 0.0415 |
| C(16) | 0.1989(4) | 0.4064(3) | 0.3289(2) | 0.0416 |
| C(17) | 0.2373(3) | 0.3838(3) | 0.38631(19) | 0.0340 |
| C(18) | 0.1830(3) | 0.2684(3) | 0.39943(16) | 0.0239 |
| C(20) | 0.3030(3) | 0.0666(3) | 0.37043(14) | 0.0184 |
| C(21) | 0.4375(3) | 0.1153(3) | 0.38590(15) | 0.0219 |
| C(22) | 0.4996(3) | 0.1361(3) | 0.44673(16) | 0.0258 |
| C(23) | 0.4259(3) | 0.1074(3) | 0.49198(16) | 0.0291 |
| C(24) | 0.2900(3) | 0.0585(3) | 0.47679(14) | 0.0217 |
| C(26) | 0.1501(3) | -0.2432(3) | 0.40744(16) | 0.0258 |
| C(27) | 0.1968(4) | -0.3191(3) | 0.43355(19) | 0.0383 |
| C(28) | 0.1633(4) | -0.3571(3) | 0.4871(2) | 0.0434 |
| C(29) | 0.0863(4) | -0.3161(4) | 0.51689(19) | 0.0436 |
| C(30) | 0.0387(3) | -0.2407(3) | 0.49115(16) | 0.0286 |
| C(32) | -0.1946(4) | -0.4090(3) | 0.35546(17) | 0.0326 |
| C(33) | -0.2741(4) | -0.5272(3) | 0.3572(2) | 0.0517 |
| C(34) | -0.3707(4) | -0.5531(4) | 0.3916(2) | 0.0564 |
| C(35) | -0.3861(4) | -0.4610(4) | 0.4254(2) | 0.0482 |
| C(36) | -0.3077(3) | -0.3419(3) | 0.42404(16) | 0.0302 |
| C(43) | -1.1166(3) | -0.4152(3) | 0.16147(15) | 0.0216 |
| C(45) | -1.1118(3) | -0.2328(3) | 0.21445(13) | 0.0184 |
| C(46) | -0.9815(3) | -0.1966(3) | 0.24100(14) | 0.0189 |
| C(48) | -1.4049(3) | -0.5000(3) | 0.15723(14) | 0.0183 |
| C(54) | -1.6097(3) | -0.6858(3) | 0.21223(17) | 0.0296 |
| C(55) | -1.6795(4) | -0.7969(4) | 0.2269(2) | 0.0427 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|-------|------------|------------|--------------|--------|
| C(56) | -1.7547(4) | -0.8945(4) | 0.1807(2) | 0.0463 |
| C(57) | -1.7612(3) | -0.8808(3) | 0.1193(2) | 0.0381 |
| C(58) | -1.6934(3) | -0.7695(3) | 0.10422(16) | 0.0245 |
| C(60) | -1.8251(3) | -0.5752(3) | 0.12538(15) | 0.0199 |
| C(61) | -1.9598(3) | -0.6292(3) | 0.10450(16) | 0.0236 |
| C(62) | -2.0119(3) | -0.6416(3) | 0.04284(17) | 0.0283 |
| C(63) | -1.9301(3) | -0.6005(3) | 0.00182(16) | 0.0263 |
| C(64) | -1.7957(3) | -0.5461(3) | 0.02284(14) | 0.0197 |
| C(66) | -1.6444(3) | -0.2435(3) | 0.10489(15) | 0.0236 |
| C(67) | -1.6884(3) | -0.1622(3) | 0.08413(18) | 0.0340 |
| C(68) | -1.6628(3) | -0.1225(3) | 0.0301(2) | 0.0387 |
| C(69) | -1.5936(4) | -0.1665(3) | -0.00380(18) | 0.0395 |
| C(70) | -1.5485(3) | -0.2485(3) | 0.01635(16) | 0.0301 |
| C(72) | -1.2861(3) | -0.0909(3) | 0.13878(17) | 0.0276 |
| C(73) | -1.1980(3) | 0.0195(3) | 0.1303(2) | 0.0378 |
| C(74) | -1.1121(3) | 0.0260(3) | 0.09050(19) | 0.0373 |
| C(75) | -1.1158(3) | -0.0786(3) | 0.05978(17) | 0.0326 |
| C(76) | -1.2028(3) | -0.1895(3) | 0.06864(15) | 0.0237 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|------------|------------|-------------|------------|
| H(21) | -0.5845(3) | -0.1014(3) | 0.33709(14) | 0.0259(14) |
| H(31) | -0.3626(3) | -0.0323(3) | 0.37748(14) | 0.0195(14) |
| H(51) | -0.3555(3) | -0.3248(3) | 0.27814(14) | 0.0269(14) |
| H(61) | -0.5787(3) | -0.3944(3) | 0.23706(14) | 0.0258(14) |
| H(81) | -0.1595(3) | 0.0414(3) | 0.33274(13) | 0.0236(14) |
| H(141) | -0.0124(3) | 0.1351(3) | 0.26642(16) | 0.0393(14) |
| H(151) | 0.0798(4) | 0.3298(4) | 0.24521(19) | 0.0529(14) |
| H(161) | 0.2355(4) | 0.4857(3) | 0.3203(2) | 0.0524(14) |
| H(171) | 0.3014(3) | 0.4477(3) | 0.41688(19) | 0.0414(14) |
| H(181) | 0.2106(3) | 0.2533(3) | 0.43881(16) | 0.0317(14) |
| H(201) | 0.2614(3) | 0.0516(3) | 0.32832(14) | 0.0257(14) |
| H(211) | 0.4878(3) | 0.1356(3) | 0.35475(15) | 0.0281(14) |
| H(221) | 0.5921(3) | 0.1695(3) | 0.45762(16) | 0.0302(14) |
| H(231) | 0.4683(3) | 0.1217(3) | 0.53390(16) | 0.0369(14) |
| H(241) | 0.2399(3) | 0.0385(3) | 0.50805(14) | 0.0255(14) |
| H(261) | 0.1748(3) | -0.2165(3) | 0.37065(16) | 0.0319(14) |
| H(271) | 0.2514(4) | -0.3464(3) | 0.41383(19) | 0.0489(14) |
| H(281) | 0.1931(4) | -0.4116(3) | 0.5037(2) | 0.0538(14) |
| H(291) | 0.0662(4) | -0.3393(4) | 0.55498(19) | 0.0509(14) |
| H(301) | -0.0151(3) | -0.2131(3) | 0.51138(16) | 0.0346(14) |
| H(321) | -0.1283(4) | -0.3916(3) | 0.33170(17) | 0.0405(14) |
| H(331) | -0.2637(4) | -0.5914(3) | 0.3343(2) | 0.0636(14) |
| H(341) | -0.4261(4) | -0.6343(4) | 0.3923(2) | 0.0648(14) |
| H(351) | -0.4509(4) | -0.4795(4) | 0.4501(2) | 0.0535(14) |
| H(361) | -0.3198(3) | -0.2787(3) | 0.44688(16) | 0.0373(14) |
| H(421) | -0.9434(3) | -0.4298(3) | 0.17789(15) | 0.0284(14) |
| H(431) | -1.1635(3) | -0.4907(3) | 0.13455(15) | 0.0270(14) |
| H(451) | -1.1538(3) | -0.1818(3) | 0.22358(13) | 0.0223(14) |
| H(461) | -0.9347(3) | -0.1213(3) | 0.26809(14) | 0.0217(14) |
| H(481) | -1.3673(3) | -0.5455(3) | 0.17802(14) | 0.0232(14) |
| H(541) | -1.5561(3) | -0.6196(3) | 0.24432(17) | 0.0364(14) |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|------------|------------|--------------|------------|
| H(551) | -1.6761(4) | -0.8062(4) | 0.2689(2) | 0.0535(14) |
| H(561) | -1.8017(4) | -0.9709(4) | 0.1909(2) | 0.0529(14) |
| H(571) | -1.8121(3) | -0.9480(3) | 0.0873(2) | 0.0453(14) |
| H(581) | -1.6992(3) | -0.7605(3) | 0.06207(16) | 0.0298(14) |
| H(601) | -1.7897(3) | -0.5664(3) | 0.16791(15) | 0.0230(14) |
| H(611) | -2.0163(3) | -0.6582(3) | 0.13244(16) | 0.0312(14) |
| H(621) | -2.1038(3) | -0.6774(3) | 0.02842(17) | 0.0363(14) |
| H(631) | -1.9654(3) | -0.6105(3) | -0.04082(16) | 0.0364(14) |
| H(641) | -1.7398(3) | -0.5166(3) | -0.00526(14) | 0.0262(14) |
| H(661) | -1.6631(3) | -0.2708(3) | 0.14236(15) | 0.0302(14) |
| H(671) | -1.7371(3) | -0.1333(3) | 0.10759(18) | 0.0434(14) |
| H(681) | -1.6934(3) | -0.0666(3) | 0.0159(2) | 0.0466(14) |
| H(691) | -1.5748(4) | -0.1388(3) | -0.04116(18) | 0.0448(14) |
| H(701) | -1.5025(3) | -0.2791(3) | -0.00801(16) | 0.0361(14) |
| H(721) | -1.3441(3) | -0.0949(3) | 0.16620(17) | 0.0346(14) |
| H(731) | -1.1967(3) | 0.0915(3) | 0.1513(2) | 0.0485(14) |
| H(741) | -1.0516(3) | 0.1018(3) | 0.08470(19) | 0.0422(14) |
| H(751) | -1.0583(3) | -0.0749(3) | 0.03216(17) | 0.0395(14) |
| H(761) | -1.2028(3) | -0.2613(3) | 0.04819(15) | 0.0295(14) |

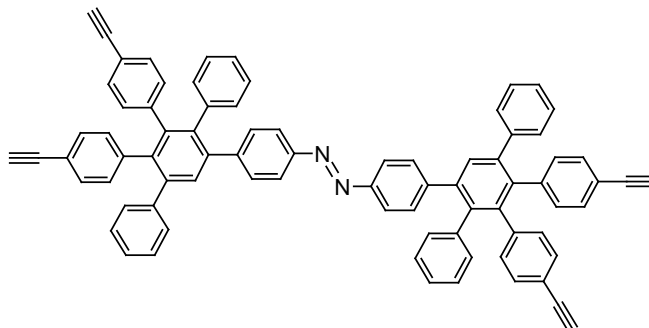
Azo(p)-G1 (2-8) * aus Tetrahydrofuran



| | |
|-------------------------------------|-------------|
| a [Å] | 11.4818(10) |
| b [Å] | 11.4923(10) |
| c [Å] | 12.2369(12) |
| α [°] | 103.457(1) |
| β [°] | 114.423(1) |
| γ [°] | 97.427(1) |
| V [Å ³] | 1382.7 |
| Z | 2 |
| D _x [gcm ⁻³] | 1.306 |
| μ [cm ⁻¹] | 0.718 |
| # Reflexe | 8889 / 4257 |
| # Reflexe (beobachtet) | 3553 / 1274 |
| R[%] | 5.912 |
| R _w [%] | 7.490 |
| Raumgruppe | P1 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) | Occ |
|--------|-------------|-------------|-------------|--------|--------|
| N(1) | 0.9716(9) | -0.008(1) | 0.5328(9) | 0.0435 | |
| O(51) | 0.542(2) | 0.1417(19) | 0.0848(18) | 0.0819 | 0.5000 |
| C(1) | 0.8657(12) | 0.0508(11) | 0.5139(12) | 0.0432 | |
| C(4) | 0.6528(12) | 0.1515(11) | 0.489(1) | 0.0416 | |
| C(7) | 0.5373(11) | 0.204(1) | 0.469(1) | 0.0347 | |
| C(9) | 0.3310(12) | 0.231(1) | 0.316(1) | 0.0359 | |
| C(10) | 0.302(1) | 0.289(1) | 0.4126(9) | 0.0283 | |
| C(11) | 0.3962(11) | 0.307(1) | 0.539(1) | 0.0330 | |
| C(12) | 0.512(1) | 0.264(1) | 0.565(1) | 0.0326 | |
| C(13) | 0.240(1) | 0.2044(11) | 0.176(1) | 0.0354 | |
| C(19) | 0.1811(11) | 0.3332(11) | 0.3825(9) | 0.0298 | |
| C(25) | 0.3673(12) | 0.3643(13) | 0.6449(11) | 0.0412 | |
| C(31) | 0.6090(11) | 0.2833(11) | 0.700(1) | 0.0380 | |
| C(2) | 0.8353(12) | 0.1316(11) | 0.4440(12) | 0.0514 | |
| C(3) | 0.7279(11) | 0.1780(12) | 0.4293(12) | 0.0487 | |
| C(5) | 0.6858(11) | 0.073(1) | 0.5611(11) | 0.0422 | |
| C(6) | 0.7935(12) | 0.0248(12) | 0.5739(11) | 0.0477 | |
| C(8) | 0.4469 | 0.1875 | 0.3431 | 0.0382 | |
| C(14) | 0.1969(15) | 0.0847(13) | 0.0956(12) | 0.0751 | |
| C(15) | 0.123(2) | 0.066(2) | -0.0298(15) | 0.1306 | |
| C(16) | 0.0937(16) | 0.162(2) | -0.0765(14) | 0.0901 | |
| C(17) | 0.1364(14) | 0.2810(16) | 0.0042(14) | 0.0670 | |
| C(18) | 0.2121(11) | 0.3035(12) | 0.1310(11) | 0.0419 | |
| C(20) | 0.0586(11) | 0.251(1) | 0.3050(9) | 0.0306 | |
| C(21) | -0.0562(11) | 0.2895(12) | 0.273(1) | 0.0368 | |
| C(22) | -0.0510(13) | 0.4128(13) | 0.3183(11) | 0.0446 | |
| C(23) | 0.0697(13) | 0.4932(12) | 0.3951(11) | 0.0341 | |
| C(24) | 0.1879(12) | 0.4596(11) | 0.430(1) | 0.0352 | |
| C(26) | 0.2657(12) | 0.3007(12) | 0.6589(11) | 0.0437 | |
| C(27) | 0.2476(15) | 0.3525(15) | 0.7635(14) | 0.0640 | |
| C(28) | 0.3276(17) | 0.4603(16) | 0.8508(12) | 0.0656 | |
| C(29) | 0.4249(14) | 0.5251(13) | 0.8332(12) | 0.0581 | |
| C(30) | 0.4462(13) | 0.4767(13) | 0.7306(12) | 0.0508 | |
| C(32) | 0.5811(12) | 0.231(1) | 0.7802(11) | 0.0372 | |
| C(33) | 0.6780(14) | 0.2494(12) | 0.9006(11) | 0.0536 | |
| C(34) | 0.8024(14) | 0.3181(13) | 0.9417(12) | 0.0592 | |
| C(35) | 0.8329(12) | 0.3731(12) | 0.8660(11) | 0.0520 | |
| C(36) | 0.7347(12) | 0.354(1) | 0.745(1) | 0.0369 | |
| H(21) | 0.8880(12) | 0.1517(11) | 0.4050(12) | 0.0550 | |
| H(31) | 0.7089(11) | 0.2347(12) | 0.3829(12) | 0.0546 | |
| H(51) | 0.6346(11) | 0.054(1) | 0.6018(11) | 0.0516 | |
| H(61) | 0.8177(12) | -0.0278(12) | 0.6246(11) | 0.0635 | |
| H(81) | 0.4641(11) | 0.151(1) | 0.277(1) | 0.0496 | |
| H(141) | 0.2190(15) | 0.0194(13) | 0.1291(12) | 0.0987 | |
| H(151) | 0.090(2) | -0.016(2) | -0.0880(15) | 0.1156 | |
| H(161) | 0.0402(16) | 0.147(2) | -0.1644(14) | 0.1082 | |
| H(171) | 0.1193(14) | 0.3468(16) | -0.0299(14) | 0.0626 | |
| H(181) | 0.2429(11) | 0.3849(12) | 0.1891(11) | 0.0433 | |
| H(201) | 0.0540(11) | 0.166(1) | 0.2723(9) | 0.0409 | |
| H(211) | -0.1396(11) | 0.2316(12) | 0.220(1) | 0.0458 | |
| H(221) | -0.1290(13) | 0.4416(13) | 0.2956(11) | 0.0494 | |
| H(231) | 0.0741(13) | 0.5779(12) | 0.4282(11) | 0.0482 | |
| H(241) | 0.2709(12) | 0.5182(11) | 0.483(1) | 0.0504 | |
| H(261) | 0.2091(12) | 0.2242(12) | 0.5973(11) | 0.0576 | |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) | Occ |
|--------|------------|------------|------------|--------|--------|
| H(271) | 0.1809(15) | 0.3081(15) | 0.7760(14) | 0.0757 | |
| H(281) | 0.3133(17) | 0.4934(16) | 0.9216(12) | 0.0756 | |
| H(291) | 0.4773(14) | 0.6036(13) | 0.8935(12) | 0.0713 | |
| H(301) | 0.5152(13) | 0.5202(13) | 0.7203(12) | 0.0612 | |
| H(321) | 0.4944(12) | 0.182(1) | 0.7520(11) | 0.0434 | |
| H(331) | 0.6588(14) | 0.2113(12) | 0.9544(11) | 0.0649 | |
| H(341) | 0.8684(14) | 0.3278(13) | 1.0245(12) | 0.0646 | |
| H(351) | 0.9183(12) | 0.4256(12) | 0.8971(11) | 0.0586 | |
| H(361) | 0.7546(12) | 0.390(1) | 0.689(1) | 0.0438 | |
| C(51) | 0.575(4) | 0.025(3) | 0.083(3) | 0.0701 | 0.5000 |
| H(511) | 0.665(4) | 0.027(3) | 0.105(3) | 0.1000 | 0.5000 |
| H(512) | 0.548(4) | -0.014(3) | 0.133(3) | 0.1000 | 0.5000 |
| C(52) | 0.467(4) | -0.044(4) | -0.054(4) | 0.0849 | 0.5000 |
| H(521) | 0.515(4) | -0.026(4) | -0.098(4) | 0.1000 | 0.5000 |
| H(522) | 0.441(4) | -0.131(4) | -0.072(4) | 0.1000 | 0.5000 |
| C(53) | 0.362(4) | 0.022(4) | -0.100(4) | 0.1152 | 0.5000 |
| H(531) | 0.328(4) | 0.020(4) | -0.186(4) | 0.1000 | 0.5000 |
| H(532) | 0.293(4) | -0.020(4) | -0.088(4) | 0.1000 | 0.5000 |
| C(54) | 0.426(3) | 0.148(3) | -0.014(3) | 0.0748 | 0.5000 |
| H(541) | 0.442(3) | 0.204(3) | -0.055(3) | 0.1000 | 0.5000 |
| H(542) | 0.372(3) | 0.175(3) | 0.023(3) | 0.1000 | 0.5000 |

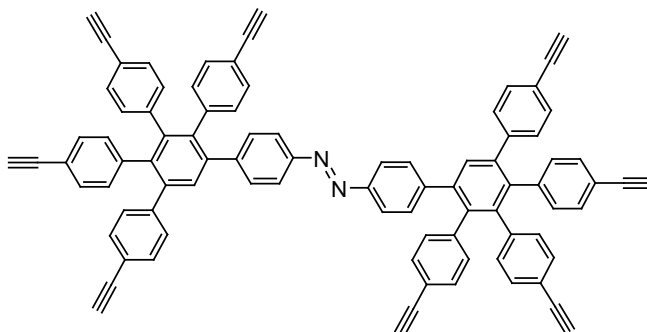
Azo(p)-G1-Ethin₄ (2-10)

| | |
|-------------------------------------|--------------------|
| a [Å] | 12.4152(5) |
| b [Å] | 21.8085(9) |
| c [Å] | 21.0188(8) |
| $\alpha = \gamma$ [°] | 90 |
| β [°] | 99.4787(10) |
| V [Å ³] | 6900.2 |
| Z | 4 |
| D _x [gcm ⁻³] | 1.325 |
| μ [cm ⁻¹] | 3.739 |
| # Reflexe | 29578 / 10.539 |
| # Reflexe (beobachtet) | 12226 / 2609 |
| R[%] | 7.466 |
| R _w [%] | 3.348 |
| Raumgruppe | P2 ₁ /a |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|--------------|------------|--------------|--------|
| N(1) | -0.6477(1) | 0.30537(5) | 0.02089(6) | 0.0260 |
| C(1) | -0.73671(12) | 0.29698(5) | -0.03217(7) | 0.0210 |
| C(4) | -0.91828(12) | 0.28784(5) | -0.12867(7) | 0.0205 |
| C(7) | -1.0131(1) | 0.28268(5) | -0.18049(6) | 0.0150 |
| C(9) | -1.13548(11) | 0.22775(5) | -0.25029(7) | 0.0174 |
| C(10) | -1.19724(11) | 0.26865(5) | -0.27661(7) | 0.0169 |
| C(11) | -1.1689(1) | 0.31575(5) | -0.25446(6) | 0.0155 |
| C(12) | -1.07496(11) | 0.32379(5) | -0.20617(6) | 0.0155 |
| C(13) | -1.16103(11) | 0.17536(5) | -0.27090(7) | 0.0211 |
| C(19) | -1.29589(11) | 0.26004(5) | -0.32608(7) | 0.0157 |
| C(22) | -1.4777(1) | 0.24334(5) | -0.42146(7) | 0.0174 |
| C(25) | -1.23575(11) | 0.35882(5) | -0.28142(6) | 0.0165 |
| C(28) | -1.36380(12) | 0.44110(5) | -0.32736(8) | 0.0272 |
| C(31) | -1.0454(1) | 0.37431(5) | -0.18427(6) | 0.0138 |
| C(37) | -1.57224(12) | 0.23348(5) | -0.46994(6) | 0.0185 |
| C(39) | -1.42586(14) | 0.48439(6) | -0.34933(11) | 0.0454 |
| C(2) | -0.73000(11) | 0.26902(5) | -0.08513(8) | 0.0238 |
| C(3) | -0.81897(11) | 0.26448(6) | -0.13193(7) | 0.0210 |
| C(5) | -0.92304(12) | 0.31565(5) | -0.07491(7) | 0.0219 |
| C(6) | -0.83259(13) | 0.32021(6) | -0.02807(7) | 0.0246 |
| C(8) | -1.04352(11) | 0.23650(5) | -0.20348(7) | 0.0187 |
| C(14) | -1.16755(11) | 0.13964(5) | -0.22727(8) | 0.0239 |
| C(15) | -1.19409(12) | 0.09122(6) | -0.24456(9) | 0.0305 |
| C(16) | -1.21157(12) | 0.07868(6) | -0.30690(9) | 0.0331 |
| C(17) | -1.20273(11) | 0.11300(6) | -0.35158(8) | 0.0267 |
| C(18) | -1.17691(11) | 0.16111(6) | -0.33405(8) | 0.0257 |
| C(20) | -1.38132(11) | 0.22968(5) | -0.31594(7) | 0.0173 |
| C(21) | -1.47085(11) | 0.22154(5) | -0.36237(7) | 0.0201 |
| C(23) | -1.39366(12) | 0.27224(5) | -0.43336(7) | 0.0216 |
| C(24) | -1.3037(1) | 0.28198(5) | -0.38655(6) | 0.0154 |
| C(26) | -1.3447(1) | 0.36340(5) | -0.27267(7) | 0.0207 |
| C(27) | -1.40422(12) | 0.40506(6) | -0.29413(8) | 0.0281 |
| C(29) | -1.25618(14) | 0.43677(5) | -0.33745(8) | 0.0302 |
| C(30) | -1.19377(11) | 0.39505(5) | -0.31410(7) | 0.0213 |
| C(32) | -1.11505(13) | 0.40234(6) | -0.15358(7) | 0.0278 |
| C(33) | -1.08384(13) | 0.44773(6) | -0.12870(9) | 0.0360 |
| C(34) | -0.98350(16) | 0.46599(6) | -0.13110(9) | 0.0427 |
| C(35) | -0.91306(13) | 0.43991(6) | -0.16081(8) | 0.0284 |
| C(36) | -0.94412(12) | 0.39461(5) | -0.18599(7) | 0.0217 |
| C(38) | -1.64882(12) | 0.22703(7) | -0.50870(8) | 0.0314 |
| C(40) | -1.47601(19) | 0.51938(7) | -0.36727(14) | 0.0688 |
| H(21) | -0.66378(11) | 0.25334(5) | -0.08865(8) | 0.0224 |
| H(31) | -0.81426(11) | 0.24565(6) | -0.16815(7) | 0.0276 |
| H(51) | -0.98860(12) | 0.33234(5) | -0.07244(7) | 0.0269 |
| H(61) | -0.83651(13) | 0.34017(6) | 0.00733(7) | 0.0311 |
| H(81) | -1.00360(11) | 0.20904(5) | -0.18410(7) | 0.0270 |
| H(141) | -1.15267(11) | 0.14792(5) | -0.18400(8) | 0.0326 |
| H(151) | -1.19892(12) | 0.06669(6) | -0.21403(9) | 0.0326 |
| H(161) | -1.23071(12) | 0.04569(6) | -0.31889(9) | 0.0426 |
| H(171) | -1.21409(11) | 0.10367(6) | -0.39447(8) | 0.0271 |
| H(181) | -1.17098(11) | 0.18510(6) | -0.36504(8) | 0.0319 |
| H(201) | -1.37643(11) | 0.21454(5) | -0.27609(7) | 0.0171 |
| H(211) | -1.52959(11) | 0.20229(5) | -0.35394(7) | 0.0247 |
| H(231) | -1.39941(12) | 0.28650(5) | -0.47378(7) | 0.0200 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|--------------|------------|--------------|--------|
| H(241) | -1.2463(1) | 0.30141(5) | -0.39632(6) | 0.0180 |
| H(261) | -1.3752(1) | 0.33804(5) | -0.25141(7) | 0.0239 |
| H(271) | -1.47630(12) | 0.40847(6) | -0.28722(8) | 0.0316 |
| H(291) | -1.22756(14) | 0.46133(5) | -0.36086(8) | 0.0417 |
| H(301) | -1.12125(11) | 0.39199(5) | -0.32038(7) | 0.0248 |
| H(321) | -1.18360(13) | 0.38936(6) | -0.14945(7) | 0.0283 |
| H(331) | -1.13178(13) | 0.46630(6) | -0.10885(9) | 0.0390 |
| H(341) | -0.96234(16) | 0.49758(6) | -0.11422(9) | 0.0506 |
| H(351) | -0.84323(13) | 0.45268(6) | -0.16251(8) | 0.0286 |
| H(361) | -0.89536(12) | 0.37669(5) | -0.20597(7) | 0.0195 |
| H(381) | -1.71136(12) | 0.22182(7) | -0.54042(8) | 0.0378 |
| H(401) | -1.51802(19) | 0.54757(7) | -0.38220(14) | 0.0748 |
| N(2) | -0.56182(11) | 0.28554(5) | 0.01330(7) | 0.0298 |
| C(41) | -0.47646(13) | 0.29365(5) | 0.06865(7) | 0.0230 |
| C(44) | -0.29821(11) | 0.30713(5) | 0.16318(7) | 0.0175 |
| C(47) | -0.20057(12) | 0.31743(5) | 0.21477(7) | 0.0209 |
| C(49) | -0.04646(11) | 0.28590(5) | 0.28875(7) | 0.0197 |
| C(50) | -0.02109(11) | 0.33387(5) | 0.31102(7) | 0.0179 |
| C(51) | -0.08867(11) | 0.37346(5) | 0.28817(7) | 0.0149 |
| C(52) | -0.17785(12) | 0.36486(5) | 0.23815(7) | 0.0189 |
| C(53) | 0.02223(12) | 0.24221(5) | 0.31586(7) | 0.0196 |
| C(59) | 0.07959(11) | 0.34273(5) | 0.36086(7) | 0.0161 |
| C(62) | 0.27079(12) | 0.35968(6) | 0.44618(8) | 0.0281 |
| C(65) | -0.0712(1) | 0.42228(5) | 0.31728(6) | 0.0149 |
| C(68) | -0.03351(11) | 0.51442(5) | 0.37770(7) | 0.0209 |
| C(71) | -0.25067(11) | 0.40727(5) | 0.21124(7) | 0.0186 |
| C(77) | 0.36945(14) | 0.36894(6) | 0.49307(8) | 0.0315 |
| C(79) | -0.01320(12) | 0.56073(5) | 0.40948(7) | 0.0212 |
| C(42) | -0.37469(14) | 0.27957(7) | 0.05913(8) | 0.0375 |
| C(43) | -0.28476(13) | 0.28677(7) | 0.10732(8) | 0.0355 |
| C(45) | -0.39895(12) | 0.31967(5) | 0.17202(6) | 0.0179 |
| C(46) | -0.49028(11) | 0.31270(5) | 0.12454(8) | 0.0228 |
| C(48) | -0.13283(11) | 0.27835(5) | 0.24026(7) | 0.0174 |
| C(54) | -0.02807(12) | 0.20550(6) | 0.34342(9) | 0.0312 |
| C(55) | 0.03349(15) | 0.16486(6) | 0.3734(1) | 0.0417 |
| C(56) | 0.13939(13) | 0.16322(5) | 0.37205(8) | 0.0272 |
| C(57) | 0.19289(11) | 0.19954(6) | 0.34342(7) | 0.0235 |
| C(58) | 0.13230(12) | 0.23906(6) | 0.31517(7) | 0.0216 |
| C(60) | 0.09478(11) | 0.32265(5) | 0.41970(7) | 0.0185 |
| C(61) | 0.18750(12) | 0.33131(5) | 0.46309(8) | 0.0249 |
| C(63) | 0.25621(12) | 0.37993(6) | 0.38765(8) | 0.0284 |
| C(64) | 0.15849(12) | 0.37217(5) | 0.34489(8) | 0.0231 |
| C(66) | -0.04631(12) | 0.46366(5) | 0.28515(7) | 0.0207 |
| C(67) | -0.02580(12) | 0.50885(5) | 0.31549(7) | 0.0201 |
| C(69) | -0.05869(12) | 0.47345(5) | 0.40923(8) | 0.0231 |
| C(70) | -0.07843(11) | 0.42856(5) | 0.38031(7) | 0.0189 |
| C(72) | -0.25453(16) | 0.42072(6) | 0.14842(8) | 0.0346 |
| C(73) | -0.32687(18) | 0.45797(7) | 0.12195(8) | 0.0429 |
| C(74) | -0.39331(16) | 0.48006(6) | 0.15637(9) | 0.0417 |
| C(75) | -0.39097(13) | 0.46698(6) | 0.21679(9) | 0.0332 |
| C(76) | -0.31676(13) | 0.43070(5) | 0.24504(8) | 0.0250 |
| C(78) | 0.44919(16) | 0.37709(8) | 0.53104(9) | 0.0461 |
| C(80) | 0.00482(14) | 0.59942(6) | 0.43466(9) | 0.0337 |
| H(421) | -0.36577(14) | 0.26734(7) | 0.01950(8) | 0.0400 |

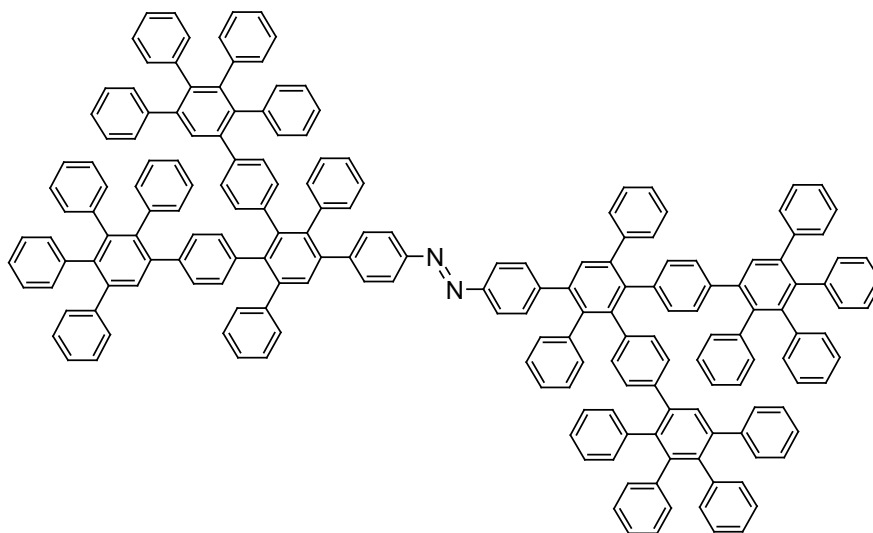
| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) | |
|--------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------|
| H(431) | -0.21455(13) | 0.27623(7) | 0.10274(8) | 0.0417 | |
| H(451) | -0.40746(12) | 0.33352(5) | 0.21090(6) | 0.0193 | |
| H(461) | -0.56099(11) | 0.32146(5) | 0.13025(8) | 0.0255 | |
| H(481) | -0.14665(11) | 0.24624(5) | 0.22314(7) | 0.0209 | |
| H(541) | -0.10471(12) | 0.20599(6) | 0.33975(9) | 0.0318 | |
| H(551) | -0.00025(15) | 0.14116(6) | 0.3955(1) | 0.0432 | |
| H(561) | 0.18087(13) | 0.13602(5) | 0.39100(8) | 0.0345 | |
| H(571) | 0.26873(11) | 0.19794(6) | 0.34417(7) | 0.0253 | |
| H(581) | 0.16494(12) | 0.26291(6) | 0.29271(7) | 0.0240 | |
| H(601) | 0.03948(11) | 0.30231(5) | 0.43037(7) | 0.0230 | |
| H(611) | 0.19693(12) | 0.31777(5) | 0.50409(8) | 0.0306 | |
| H(631) | 0.31103(12) | 0.40062(6) | 0.37710(8) | 0.0316 | |
| H(641) | 0.14757(12) | 0.38682(5) | 0.30447(8) | 0.0274 | |
| H(661) | -0.04159(12) | 0.46061(5) | 0.24223(7) | 0.0232 | |
| H(671) | -0.00771(12) | 0.53632(5) | 0.29243(7) | 0.0205 | |
| H(691) | -0.06468(12) | 0.47669(5) | 0.45193(8) | 0.0285 | |
| H(701) | -0.09390(11) | 0.40072(5) | 0.40359(7) | 0.0185 | |
| H(721) | -0.20915(16) | 0.40454(6) | 0.12450(8) | 0.0346 | |
| H(731) | -0.32772(18) | 0.46815(7) | 0.08005(8) | 0.0609 | |
| H(741) | -0.44339(16) | 0.50437(6) | 0.13722(9) | 0.0390 | |
| H(751) | -0.43821(13) | 0.48280(6) | 0.23985(9) | 0.0375 | |
| H(761) | -0.31320(13) | 0.42219(5) | 0.28778(8) | 0.0283 | |
| H(781) | 0.51035(16) | 0.38416(8) | 0.56299(9) | 0.0553 | |
| H(801) | 0.01895(14) | 0.63040(6) | 0.45496(9) | 0.0445 | |
| Cl(1) | -0.72662(7) | 0.12878(5) | -0.01658(4) | 0.1168 | |
| Cl(2) | -0.90719(5) | 0.10888(3) | -0.11710(3) | 0.0770 | |
| C(91) | -0.8641(3) | 0.1251(4) | -0.04602(17) | 0.2570 | |
| H(911) | -0.9069(3) | 0.1153(4) | -0.01659(17) | 0.1324 | |
| H(912) | -0.8740(3) | 0.1593(4) | -0.05439(17) | 0.1324 | |
| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) | Occ |
| C(101) | 0.3305(2) | 0.49961(11) | 0.50129(17) | 0.0290(6) | 0.5000 |
| C(102) | 0.3180(5) | 0.49915(17) | 0.5265(3) | 0.0197(11) | 0.2500 |
| Cl(11) | 0.20311(5) | 0.47564(2) | 0.47372(4) | 0.05033(15) | 0.7500 |
| Cl(12) | 0.31440(8) | 0.56556(3) | 0.51394(4) | 0.06728(18) | 0.7500 |
| Cl(13) | 0.2122(2) | 0.46832(13) | 0.50340(18) | 0.0907(9) | 0.2500 |
| Cl(14) | 0.3617(2) | 0.5583(1) | 0.50285(13) | 0.0742(6) | 0.2500 |
| C(111) | 0.0924(3) | 0.32510(13) | 0.15982(16) | 0.0396(8) | 0.5000 |
| Cl(21) | 0.21738(13) | 0.34830(5) | 0.18033(7) | 0.0832(3) | 0.5000 |
| Cl(22) | 0.00522(15) | 0.3600(1) | 0.09795(9) | 0.1095(5) | 0.5000 |
| C(112) | 0.0078(5) | 0.3331(3) | 0.1106(3) | 0.0887(17) | 0.5000 |
| Cl(23) | 0.0236(3) | 0.39549(14) | 0.08529(14) | 0.162(1) | 0.5000 |
| Cl(24) | 0.1391(3) | 0.32618(14) | 0.16668(18) | 0.1807(15) | 0.5000 |
| C(121) | 0.3564(5) | 0.4292(2) | 0.0576(3) | 0.1587(18) | |
| C(122) | 0.289(1) | 0.4262(4) | 0.0063(4) | 0.267(4) | |
| Cl(31) | 0.42653(19) | 0.43454(8) | -0.00436(11) | 0.1265(6) | 0.5000 |
| Cl(32) | 0.21955(18) | 0.45932(8) | 0.0269(1) | 0.1182(5) | 0.5000 |
| Cl(33) | 0.30714(15) | 0.48511(6) | 0.04497(8) | 0.1003(5) | 0.5000 |
| Cl(34) | 0.38301(14) | 0.42090(6) | -0.04203(8) | 0.1657(5) | |
| C(131) | 0.3229(12) | 0.4246(5) | 0.1866(6) | 0.356(7) | |
| Cl(41) | 0.2454(2) | 0.4633(1) | 0.21960(12) | 0.1455(7) | 0.5000 |
| Cl(42) | 0.38145(15) | 0.38265(7) | 0.24307(9) | 0.1062(5) | 0.5000 |
| Cl(44) | 0.3260(6) | 0.4891(2) | 0.1868(3) | 0.329(3) | 0.5000 |

Azo(p)-G1-Ethin₈ (2-29)

| | |
|-------------------------------------|--------------------|
| a [Å] | 10.7935 |
| b [Å] | 28.1841 |
| c [Å] | 13.8509 |
| $\alpha = \gamma$ [°] | 90 |
| β [°] | 94.123 |
| V [Å ³] | 4182.0 |
| Z | 4 |
| D _x [gcm ⁻³] | 1.307 |
| μ [cm ⁻¹] | 4.450 |
| # Reflexe | 5244 |
| # Reflexe (beobachtet) | 4720 |
| R[%] | 8.048 |
| R _w [%] | 7.917 |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|-------|-----------|--------------|-----------|--------|
| N(1) | 0.0445(3) | -0.01449(11) | 0.0006(2) | 0.0211 |
| C(1) | 0.1602(3) | 0.00371(12) | 0.0395(3) | 0.0194 |
| C(4) | 0.3955(3) | 0.03316(13) | 0.1139(3) | 0.0201 |
| C(7) | 0.5201(3) | 0.05192(13) | 0.1511(3) | 0.0223 |
| C(9) | 0.6544(4) | 0.12186(13) | 0.1666(3) | 0.0233 |
| C(10) | 0.7496(3) | 0.09427(13) | 0.2133(3) | 0.0206 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|-----------|--------------|------------|--------|
| C(11) | 0.7282(3) | 0.04604(13) | 0.2308(3) | 0.0207 |
| C(12) | 0.6148(3) | 0.02443(12) | 0.2002(3) | 0.0204 |
| C(13) | 0.6690(3) | 0.17393(13) | 0.1518(3) | 0.0262 |
| C(16) | 0.6959(5) | 0.27148(15) | 0.1271(4) | 0.0504 |
| C(19) | 0.8749(3) | 0.11631(12) | 0.2384(3) | 0.0225 |
| C(22) | 1.1081(4) | 0.15804(14) | 0.2796(4) | 0.0374 |
| C(25) | 0.8304(3) | 0.01611(12) | 0.2792(3) | 0.0204 |
| C(28) | 1.0234(4) | -0.03944(14) | 0.3648(3) | 0.0268 |
| C(31) | 0.5947(3) | -0.02815(12) | 0.2125(3) | 0.0203 |
| C(34) | 0.5369(4) | -0.12490(13) | 0.2119(3) | 0.0299 |
| C(37) | 0.7133(7) | 0.32236(18) | 0.1169(5) | 0.0797 |
| C(39) | 1.2303(5) | 0.17911(18) | 0.2994(5) | 0.0632 |
| C(41) | 1.1214(4) | -0.07005(18) | 0.4060(3) | 0.0411 |
| C(43) | 0.5064(4) | -0.17497(16) | 0.2103(4) | 0.0407 |
| C(2) | 0.1748(3) | 0.04801(13) | 0.0848(3) | 0.0224 |
| C(3) | 0.2905(3) | 0.06192(13) | 0.1219(3) | 0.0225 |
| C(5) | 0.3796(3) | -0.01080(13) | 0.0679(3) | 0.0215 |
| C(6) | 0.2618(3) | -0.02533(13) | 0.0320(3) | 0.0215 |
| C(8) | 0.5432(3) | 0.10022(13) | 0.1358(3) | 0.0220 |
| C(14) | 0.6945(4) | 0.20357(14) | 0.2315(3) | 0.0296 |
| C(15) | 0.7074(4) | 0.25185(15) | 0.2189(4) | 0.0431 |
| C(17) | 0.6679(5) | 0.24262(16) | 0.0475(4) | 0.0528 |
| C(18) | 0.6538(4) | 0.19373(15) | 0.0601(3) | 0.0406 |
| C(20) | 0.9271(4) | 0.11820(14) | 0.3332(3) | 0.0297 |
| C(21) | 1.0432(4) | 0.13886(14) | 0.3529(4) | 0.0373 |
| C(23) | 1.0555(4) | 0.15635(14) | 0.1854(4) | 0.0353 |
| C(24) | 0.9400(4) | 0.13589(13) | 0.1656(3) | 0.0273 |
| C(26) | 0.9393(3) | 0.00904(13) | 0.2329(3) | 0.0232 |
| C(27) | 1.0344(4) | -0.01867(13) | 0.2751(3) | 0.0265 |
| C(29) | 0.9163(4) | -0.03111(15) | 0.4131(3) | 0.0303 |
| C(30) | 0.8204(4) | -0.00392(14) | 0.3699(3) | 0.0293 |
| C(32) | 0.6609(3) | -0.06013(13) | 0.1595(3) | 0.0231 |
| C(33) | 0.6317(4) | -0.10808(13) | 0.1587(3) | 0.0282 |
| C(35) | 0.4742(4) | -0.09325(14) | 0.2687(3) | 0.0308 |
| C(36) | 0.5019(3) | -0.04503(14) | 0.2680(3) | 0.0259 |
| C(38) | 0.7287(9) | 0.36390(19) | 0.1139(6) | 0.1140 |
| C(40) | 1.3272(6) | 0.1969(2) | 0.3128(7) | 0.1014 |
| C(42) | 1.2008(5) | -0.0955(2) | 0.4373(4) | 0.0608 |
| C(44) | 0.4849(5) | -0.21631(16) | 0.2067(5) | 0.0594 |
| H(21) | 0.1048(3) | 0.06805(13) | 0.0901(3) | 0.0313 |
| H(31) | 0.3008(3) | 0.09170(13) | 0.1536(3) | 0.0300 |
| H(51) | 0.4496(3) | -0.03074(13) | 0.0617(3) | 0.0298 |
| H(61) | 0.2515(3) | -0.05553(13) | 0.0020(3) | 0.0278 |
| H(81) | 0.4799(3) | 0.11904(13) | 0.1036(3) | 0.0312 |
| H(141) | 0.7024(4) | 0.19014(14) | 0.2945(3) | 0.0393 |
| H(151) | 0.7262(4) | 0.27169(15) | 0.2735(4) | 0.0537 |
| H(171) | 0.6591(5) | 0.25620(16) | -0.0154(4) | 0.0630 |
| H(181) | 0.6344(4) | 0.17388(15) | 0.0057(3) | 0.0510 |
| H(201) | 0.8826(4) | 0.10550(14) | 0.3840(3) | 0.0406 |
| H(211) | 1.0791(4) | 0.13971(14) | 0.4175(4) | 0.0466 |
| H(231) | 1.0994(4) | 0.16941(14) | 0.1346(4) | 0.0460 |
| H(241) | 0.9043(4) | 0.13495(13) | 0.1009(3) | 0.0356 |
| H(261) | 0.9472(3) | 0.02317(13) | 0.1714(3) | 0.0285 |

Azo(p)-G2 (2-11)

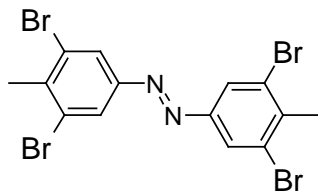
| | |
|-------------------------------------|---------------|
| a [Å] | 13.0580 (5) |
| b [Å] | 18.5028 (6) |
| c [Å] | 19.1421 (8) |
| α [°] | 92.9764 (12) |
| β [°] | 106.4213 (14) |
| γ [°] | 102.5628 (13) |
| V [Å ³] | 4298.1 (6) |
| Z | 2 |
| D _x [gcm ⁻³] | 1.69 |
| μ [cm ⁻¹] | 1.834 |
| # Reflexe | 14704 |
| # Reflexe (beobachtet) | 5270 |
| R[%] | 6.836 |
| R _w [%] | 7.485 |
| Raumgruppe | P-1 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|-----------|-------------|-------------|--------|
| N(1) | 0.9737(3) | 0.49441(19) | 0.52309(18) | 0.0375 |
| C(1) | 0.8809(3) | 0.5269(2) | 0.5095(2) | 0.0370 |
| C(4) | 0.6963(3) | 0.5841(2) | 0.4914(2) | 0.0360 |
| C(7) | 0.5977(3) | 0.6152(2) | 0.4836(2) | 0.0362 |
| C(9) | 0.5011(3) | 0.6828(2) | 0.5417(2) | 0.0365 |
| C(10) | 0.4246(3) | 0.6860(2) | 0.4725(2) | 0.0373 |
| C(11) | 0.4349(3) | 0.6493(2) | 0.4117(2) | 0.0372 |
| C(12) | 0.5217(3) | 0.6134(2) | 0.4136(2) | 0.0371 |
| C(13) | 0.4935(4) | 0.7187(3) | 0.6122(3) | 0.0452 |
| C(19) | 0.3445(3) | 0.7344(2) | 0.4668(2) | 0.0392 |
| C(22) | 0.2057(3) | 0.8314(2) | 0.4315(2) | 0.0377 |
| C(55) | 0.3570(4) | 0.6504(3) | 0.3379(3) | 0.0531 |
| C(58) | 0.2194(4) | 0.6529(3) | 0.1955(3) | 0.0530 |
| C(91) | 0.5317(4) | 0.5750(3) | 0.3490(3) | 0.0478 |
| C(2) | 0.8115(3) | 0.5053(2) | 0.5517(2) | 0.0373 |
| C(3) | 0.7155(3) | 0.5324(2) | 0.5410(2) | 0.0380 |
| C(5) | 0.7670(3) | 0.6063(2) | 0.4497(2) | 0.0367 |
| C(6) | 0.8608(3) | 0.5780(2) | 0.4582(2) | 0.0356 |
| C(8) | 0.5859(3) | 0.6487(2) | 0.5449(2) | 0.0374 |
| C(14) | 0.5857(4) | 0.7638(3) | 0.6620(3) | 0.0456 |
| C(15) | 0.5834(4) | 0.7949(3) | 0.7305(3) | 0.0471 |
| C(16) | 0.4802(4) | 0.7765(3) | 0.7442(3) | 0.0460 |
| C(17) | 0.3879(4) | 0.7324(2) | 0.6965(2) | 0.0440 |
| C(18) | 0.3905(4) | 0.7002(3) | 0.6255(3) | 0.0483 |
| C(20) | 0.3835(3) | 0.8093(2) | 0.4861(2) | 0.0380 |
| C(21) | 0.3171(3) | 0.8618(3) | 0.4691(2) | 0.0402 |
| C(23) | 0.1640(3) | 0.7551(2) | 0.4147(2) | 0.0392 |
| C(24) | 0.2340(3) | 0.7051(3) | 0.4319(2) | 0.0402 |
| C(56) | 0.3524(4) | 0.7192(3) | 0.3076(3) | 0.0548 |
| C(57) | 0.2804(4) | 0.7180(3) | 0.2353(3) | 0.0529 |
| C(59) | 0.2195(4) | 0.5825(3) | 0.2242(3) | 0.0519 |
| C(60) | 0.2907(4) | 0.5835(3) | 0.2945(3) | 0.0519 |
| C(92) | 0.5508(4) | 0.6146(3) | 0.2908(3) | 0.0487 |
| C(93) | 0.5635(4) | 0.5770(3) | 0.2290(3) | 0.0465 |
| C(94) | 0.5552(4) | 0.4989(3) | 0.2238(3) | 0.0489 |
| C(95) | 0.5373(4) | 0.4626(3) | 0.2815(3) | 0.0487 |
| C(96) | 0.5236(4) | 0.4976(3) | 0.3440(3) | 0.0491 |
| H(21) | 0.8286(3) | 0.4726(2) | 0.5875(2) | 0.0503 |
| H(31) | 0.6639(3) | 0.5151(2) | 0.5666(2) | 0.0521 |
| H(51) | 0.7514(3) | 0.6409(2) | 0.4157(2) | 0.0507 |
| H(61) | 0.9094(3) | 0.5927(2) | 0.4300(2) | 0.0470 |
| H(81) | 0.6379(3) | 0.6489(2) | 0.5911(2) | 0.0541 |
| H(141) | 0.6528(4) | 0.7742(3) | 0.6500(3) | 0.0604 |
| H(151) | 0.6470(4) | 0.8258(3) | 0.7654(3) | 0.0692 |
| H(161) | 0.4753(4) | 0.7969(3) | 0.7894(3) | 0.0649 |
| H(171) | 0.3214(4) | 0.7219(2) | 0.7093(2) | 0.0577 |
| H(181) | 0.3273(4) | 0.6688(3) | 0.5907(3) | 0.0754 |
| H(201) | 0.4594(3) | 0.8276(2) | 0.5121(2) | 0.0547 |
| H(211) | 0.3459(3) | 0.9141(3) | 0.4825(2) | 0.0595 |
| H(231) | 0.0875(3) | 0.7360(2) | 0.3910(2) | 0.0588 |
| H(241) | 0.2055(3) | 0.6528(3) | 0.4195(2) | 0.0597 |
| H(561) | 0.3971(4) | 0.7649(3) | 0.3354(3) | 0.0841 |
| H(571) | 0.2753(4) | 0.7633(3) | 0.2150(3) | 0.0710 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|------------|-----------|-----------|--------|
| H(591) | 0.1723(4) | 0.5375(3) | 0.1963(3) | 0.0790 |
| H(601) | 0.2956(4) | 0.5376(3) | 0.3136(3) | 0.0704 |
| H(921) | 0.5552(4) | 0.6667(3) | 0.2937(3) | 0.0695 |
| H(931) | 0.5771(4) | 0.6039(3) | 0.1903(3) | 0.0652 |
| H(941) | 0.5619(4) | 0.4728(3) | 0.1819(3) | 0.0659 |
| H(951) | 0.5344(4) | 0.4108(3) | 0.2792(3) | 0.0670 |
| H(961) | 0.5089(4) | 0.4699(3) | 0.3820(3) | 0.0682 |
| C(25) | 0.1269(3) | 0.8815(2) | 0.4050(2) | 0.0375 |
| C(27) | -0.0544(3) | 0.9040(2) | 0.3945(2) | 0.0393 |
| C(28) | -0.0321(3) | 0.9611(2) | 0.3545(2) | 0.0372 |
| C(29) | 0.0700(3) | 0.9800(2) | 0.3394(2) | 0.0385 |
| C(30) | 0.1511(3) | 0.9384(2) | 0.3656(2) | 0.0377 |
| C(31) | -0.1609(4) | 0.8759(3) | 0.4105(3) | 0.0545 |
| C(37) | -0.1147(4) | 1.0088(3) | 0.3330(3) | 0.0521 |
| C(43) | 0.0875(4) | 1.0358(3) | 0.2847(3) | 0.0532 |
| C(49) | 0.2561(4) | 0.9580(3) | 0.3457(3) | 0.0477 |
| C(26) | 0.0299(3) | 0.8644(2) | 0.4226(2) | 0.0386 |
| C(32) | -0.1621(4) | 0.8657(3) | 0.4821(3) | 0.0545 |
| C(33) | -0.2619(4) | 0.8327(3) | 0.4935(3) | 0.0550 |
| C(34) | -0.3570(4) | 0.8177(3) | 0.4374(3) | 0.0525 |
| C(35) | -0.3595(4) | 0.8308(3) | 0.3660(3) | 0.0525 |
| C(36) | -0.2569(4) | 0.8646(3) | 0.3529(3) | 0.0552 |
| C(38) | -0.1402(4) | 1.0460(3) | 0.3880(3) | 0.0531 |
| C(39) | -0.2275(4) | 1.0851(3) | 0.3638(3) | 0.0530 |
| C(40) | -0.2796(4) | 1.0824(3) | 0.2934(3) | 0.0522 |
| C(41) | -0.2564(4) | 1.0456(3) | 0.2391(3) | 0.0538 |
| C(42) | -0.1689(4) | 1.0058(3) | 0.2568(3) | 0.0516 |
| C(44) | 0.0904(4) | 1.1121(3) | 0.3072(3) | 0.0527 |
| C(45) | 0.1059(4) | 1.1622(3) | 0.2547(3) | 0.0547 |
| C(46) | 0.1149(4) | 1.1400(3) | 0.1904(3) | 0.0537 |
| C(47) | 0.1117(4) | 1.0678(3) | 0.1710(3) | 0.0531 |
| C(48) | 0.0951(4) | 1.0135(3) | 0.2182(3) | 0.0543 |
| C(50) | 0.2763(4) | 0.9016(3) | 0.2993(3) | 0.0502 |
| C(51) | 0.3749(4) | 0.9168(3) | 0.2817(3) | 0.0508 |
| C(52) | 0.4544(4) | 0.9855(3) | 0.3108(3) | 0.0502 |
| C(53) | 0.4302(4) | 1.0376(3) | 0.3551(3) | 0.0510 |
| C(54) | 0.3314(4) | 1.0250(3) | 0.3724(3) | 0.0505 |
| H(261) | 0.0186(3) | 0.8265(2) | 0.4532(2) | 0.0515 |
| H(321) | -0.0960(4) | 0.8810(3) | 0.5217(3) | 0.0788 |
| H(331) | -0.2631(4) | 0.8209(3) | 0.5410(3) | 0.0762 |
| H(341) | -0.4242(4) | 0.7975(3) | 0.4472(3) | 0.0733 |
| H(351) | -0.4265(4) | 0.8174(3) | 0.3270(3) | 0.0772 |
| H(361) | -0.2549(4) | 0.8795(3) | 0.3064(3) | 0.0784 |
| H(381) | -0.1027(4) | 1.0459(3) | 0.4383(3) | 0.0761 |
| H(391) | -0.2472(4) | 1.1127(3) | 0.3990(3) | 0.0710 |
| H(401) | -0.3371(4) | 1.1076(3) | 0.2799(3) | 0.0708 |
| H(411) | -0.2966(4) | 1.0459(3) | 0.1893(3) | 0.0794 |
| H(421) | -0.1492(4) | 0.9799(3) | 0.2204(3) | 0.0670 |
| H(441) | 0.0830(4) | 1.1274(3) | 0.3533(3) | 0.0715 |
| H(451) | 0.1097(4) | 1.2134(3) | 0.2664(3) | 0.0786 |
| H(461) | 0.1234(4) | 1.1751(3) | 0.1568(3) | 0.0755 |
| H(471) | 0.1205(4) | 1.0536(3) | 0.1250(3) | 0.0726 |
| H(481) | 0.0901(4) | 0.9625(3) | 0.2044(3) | 0.0743 |
| H(501) | 0.2234(4) | 0.8554(3) | 0.2815(3) | 0.0762 |

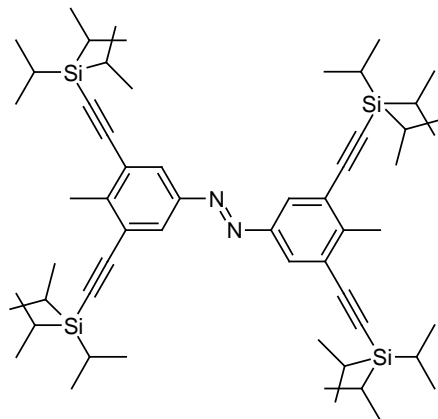
| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|---------|-------------|-----------|------------|--------|
| H(511) | 0.3891(4) | 0.8814(3) | 0.2502(3) | 0.0709 |
| H(521) | 0.5227(4) | 0.9955(3) | 0.3004(3) | 0.0669 |
| H(531) | 0.4832(4) | 1.0835(3) | 0.3741(3) | 0.0792 |
| H(541) | 0.3160(4) | 1.0617(3) | 0.4018(3) | 0.0662 |
| Cl(1) | 0.97608(15) | 0.5565(1) | 0.2835(1) | 0.0922 |
| Cl(2) | 0.8116 | 0.4235 | 0.2331 | 0.0970 |
| Cl(3) | 1.0847 | 0.2820 | 0.3912 | 0.0969 |
| Cl(4) | 0.8941 | 0.2895 | 0.4202 | 0.0972 |
| C(101) | 0.8570(5) | 0.5045(4) | 0.2956(4) | 0.0969 |
| H(1011) | 0.8717(5) | 0.4915(4) | 0.3442(4) | 0.1305 |
| H(1012) | 0.8023(5) | 0.5322(4) | 0.2871(4) | 0.1305 |
| C(111) | 0.9487(5) | 0.2913(5) | 0.3426(4) | 0.1002 |
| H(1111) | 0.9503(5) | 0.3367(5) | 0.3216(4) | 0.1495 |
| H(1112) | 0.9096(5) | 0.2506(5) | 0.3056(4) | 0.1495 |
| C(61) | 0.1433(4) | 0.6506(3) | 0.1186(3) | 0.0547 |
| C(63) | -0.0364(4) | 0.6086(3) | 0.0299(3) | 0.0555 |
| C(64) | 0.0072(4) | 0.6482(3) | -0.0217(3) | 0.0544 |
| C(65) | 0.1185(4) | 0.6847(3) | -0.0016(3) | 0.0557 |
| C(66) | 0.1848(4) | 0.6886(3) | 0.0705(3) | 0.0539 |
| C(67) | -0.1504(5) | 0.5667(3) | 0.0123(3) | 0.0663 |
| C(73) | -0.0729(5) | 0.6427(3) | -0.0992(3) | 0.0686 |
| C(79) | 0.1659(5) | 0.7211(3) | -0.0562(3) | 0.0700 |
| C(85) | 0.3060(4) | 0.7416(3) | 0.0883(3) | 0.0654 |
| C(62) | 0.0338(4) | 0.6129(3) | 0.1037(3) | 0.0559 |
| C(68) | -0.1958(5) | 0.5752(3) | 0.0656(3) | 0.0691 |
| C(69) | -0.3106(4) | 0.5303(3) | 0.0562(3) | 0.0668 |
| C(70) | -0.3653(5) | 0.4818(3) | -0.0110(3) | 0.0658 |
| C(71) | -0.3061(4) | 0.4739(3) | -0.0611(3) | 0.0659 |
| C(72) | -0.1987(5) | 0.5129(3) | -0.0483(3) | 0.0654 |
| C(74) | -0.1609(4) | 0.6733(3) | -0.1077(3) | 0.0694 |
| C(75) | -0.2392(5) | 0.6635(3) | -0.1872(3) | 0.0725 |
| C(76) | -0.2026(5) | 0.6339(3) | -0.2370(4) | 0.0693 |
| C(77) | -0.1245(5) | 0.6079(3) | -0.2314(3) | 0.0690 |
| C(78) | -0.0486(5) | 0.6116(3) | -0.1575(3) | 0.0686 |
| C(80) | 0.1244(5) | 0.7768(3) | -0.0930(3) | 0.0688 |
| C(81) | 0.1699(5) | 0.8096(3) | -0.1446(3) | 0.0701 |
| C(82) | 0.2599(4) | 0.7892(3) | -0.1582(3) | 0.0670 |
| C(83) | 0.3007(5) | 0.7319(3) | -0.1183(3) | 0.0685 |
| C(84) | 0.2518(4) | 0.6984(3) | -0.0699(3) | 0.0668 |
| C(86) | 0.3234(5) | 0.8241(3) | 0.0842(3) | 0.0683 |
| C(87) | 0.4301(4) | 0.8698(3) | 0.1094(3) | 0.0660 |
| C(88) | 0.5260(5) | 0.8425(3) | 0.1432(3) | 0.0659 |
| C(89) | 0.5088(5) | 0.7665(3) | 0.1454(3) | 0.0649 |
| C(90) | 0.4162(4) | 0.7188(4) | 0.1282(3) | 0.0671 |
| H(621) | 0.0065(4) | 0.5909(3) | 0.1406(3) | 0.0736 |
| H(681) | -0.1557(5) | 0.6086(3) | 0.1089(3) | 0.1104 |
| H(691) | -0.3459(4) | 0.5340(3) | 0.0929(3) | 0.0906 |
| H(701) | -0.4398(5) | 0.4551(3) | -0.0212(3) | 0.0930 |
| H(711) | -0.3419(4) | 0.4412(3) | -0.1054(3) | 0.1015 |
| H(721) | -0.1570(5) | 0.5031(3) | -0.0796(3) | 0.0832 |
| H(741) | -0.1724(4) | 0.6991(3) | -0.0674(3) | 0.0915 |
| H(751) | -0.3079(5) | 0.6768(3) | -0.1990(3) | 0.0990 |
| H(761) | -0.2453(5) | 0.6343(3) | -0.2862(4) | 0.0982 |
| H(771) | -0.1124(5) | 0.5856(3) | -0.2732(3) | 0.0914 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|---------|-----------|-----------|------------|--------|
| H(781) | 0.0156(5) | 0.5930(3) | -0.1495(3) | 0.0903 |
| H(801) | 0.0652(5) | 0.7923(3) | -0.0821(3) | 0.0883 |
| H(811) | 0.1392(5) | 0.8459(3) | -0.1710(3) | 0.0961 |
| H(821) | 0.2932(4) | 0.8120(3) | -0.1924(3) | 0.0917 |
| H(831) | 0.3628(5) | 0.7175(3) | -0.1256(3) | 0.0895 |
| H(841) | 0.2766(4) | 0.6588(3) | -0.0461(3) | 0.0923 |
| H(861) | 0.2622(5) | 0.8446(3) | 0.0644(3) | 0.0973 |
| H(871) | 0.4396(4) | 0.9214(3) | 0.1042(3) | 0.0892 |
| H(881) | 0.5970(5) | 0.8752(3) | 0.1630(3) | 0.0991 |
| H(891) | 0.5724(5) | 0.7473(3) | 0.1603(3) | 0.0920 |
| H(901) | 0.4126(4) | 0.6692(4) | 0.1400(3) | 0.0929 |
| C(121) | 0.9861(6) | 0.8736(4) | 0.0302(4) | 0.0914 |
| H(1211) | 1.0443(6) | 0.8869(4) | 0.0092(4) | 0.1238 |
| H(1212) | 0.9657(6) | 0.9172(4) | 0.0439(4) | 0.1238 |
| H(1213) | 0.9246(6) | 0.8407(4) | -0.0047(4) | 0.1238 |
| C(122) | 1.0187(7) | 0.8363(5) | 0.0945(5) | 0.1187 |
| H(1221) | 1.0795(7) | 0.8684(5) | 0.1306(5) | 0.1593 |
| H(1222) | 1.0383(7) | 0.7919(5) | 0.0820(5) | 0.1593 |
| C(123) | 0.9227(7) | 0.8190(5) | 0.1226(5) | 0.1175 |
| H(1231) | 0.8983(7) | 0.8634(5) | 0.1264(5) | 0.1578 |
| H(1232) | 0.8667(7) | 0.7825(5) | 0.0875(5) | 0.1578 |
| C(124) | 0.9385(7) | 0.7898(5) | 0.1928(5) | 0.1233 |
| H(1241) | 0.9870(7) | 0.8272(5) | 0.2306(5) | 0.1653 |
| H(1242) | 0.9685(7) | 0.7474(5) | 0.1924(5) | 0.1653 |
| C(125) | 0.8302(7) | 0.7689(5) | 0.2056(5) | 0.1296 |
| H(1251) | 0.8115(7) | 0.8126(5) | 0.2209(5) | 0.1735 |
| H(1252) | 0.7778(7) | 0.7455(5) | 0.1603(5) | 0.1735 |
| C(126) | 0.8275(6) | 0.7150(4) | 0.2639(4) | 0.1007 |
| H(1261) | 0.7563(6) | 0.7020(4) | 0.2700(4) | 0.1360 |
| H(1262) | 0.8798(6) | 0.7383(4) | 0.3092(4) | 0.1360 |
| H(1263) | 0.8461(6) | 0.6712(4) | 0.2486(4) | 0.1360 |

3,3',5,5'-Tetrabrom-4,4'-dimethylazobenzol (2-39)

| | |
|-------------------------------------|--------------------|
| a [Å] | 3.9757(3) |
| b [Å] | 13.8783(5) |
| c [Å] | 13.5536 (5) |
| $\alpha = \gamma$ [°] | 90 |
| β [°] | 91.852(1) |
| V [Å ³] | 747(1) |
| Z | 4 |
| D _x [gcm ⁻³] | 2.336 |
| μ [cm ⁻¹] | 106.580 |
| # Reflexe | 1970 |
| # Reflexe (beobachtet) | 1702 |
| R[%] | 4.754 |
| R _w [%] | 1.660 |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c |

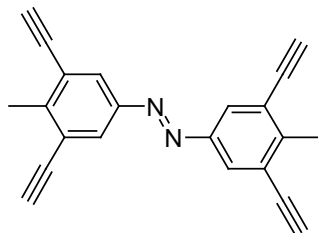
| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|-------|------------|-------------|--------------|--------|
| Br(1) | 1.09541(8) | 0.09562(2) | 0.41971(2) | 0.0193 |
| Br(2) | 0.47064(8) | 0.37216(2) | 0.160474(19) | 0.0192 |
| N(1) | 1.0418(6) | 0.45797(18) | 0.51027(17) | 0.0188 |
| C(1) | 0.9437(7) | 0.38866(19) | 0.43618(18) | 0.0168 |
| C(3) | 0.9536(7) | 0.22320(19) | 0.38849(19) | 0.0142 |
| C(4) | 0.7789(7) | 0.2412(2) | 0.29912(19) | 0.0158 |
| C(5) | 0.6935(7) | 0.3380(2) | 0.28163(18) | 0.0164 |
| C(2) | 1.0349(7) | 0.2941(2) | 0.45698(19) | 0.0161 |
| C(6) | 0.7723(6) | 0.4125(2) | 0.34712(18) | 0.0163 |
| H(21) | 1.1502(7) | 0.2779(2) | 0.51719(19) | 0.0219 |
| H(61) | 0.7114(6) | 0.4772(2) | 0.33214(18) | 0.0232 |
| C(7) | 0.6882(7) | 0.1645(2) | 0.2256(2) | 0.0182 |
| H(71) | 0.5709(7) | 0.1924(2) | 0.1704(2) | 0.0240 |
| H(72) | 0.8878(7) | 0.1344(2) | 0.2042(2) | 0.0240 |
| H(73) | 0.5490(7) | 0.1178(2) | 0.2553(2) | 0.0240 |

3,3',5,5'-Tetra-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-4,4'-dimethyl-azobenzol (2-40)

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| a [Å] | 7.5212 (4) |
| b [Å] | 12.4902 (7) |
| c [Å] | 16.694 (1) |
| α [°] | 72.987 (1) |
| β [°] | 77.652 (1) |
| γ [°] | 86.078 (1) |
| V [Å ³] | 1464.9 (2) |
| Z | 2 |
| D _x [gcm ⁻³] | 1.056 |
| μ [cm ⁻¹] | 1.320 |
| # Reflexe | 5537 |
| # Reflexe (beobachtet) | 1861 |
| R[%] | 9.873 |
| R _w [%] | 9.44 |
| Raumgruppe | P-1 |

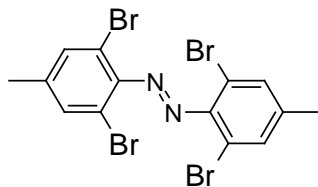
| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|------------|------------|--------------|--------|
| Si(1) | 0.8557(4) | 0.6391(2) | -0.20066(18) | 0.0143 |
| Si(2) | 0.5208(4) | 0.8224(2) | 0.35671(18) | 0.0161 |
| N(1) | 0.050(1) | 0.9802(7) | -0.0276(5) | 0.0188 |
| C(1) | 0.2121(12) | 0.9301(8) | -0.0033(6) | 0.0157 |
| C(3) | 0.4926(12) | 0.8332(8) | -0.0446(6) | 0.0179 |
| C(4) | 0.5405(12) | 0.8243(8) | 0.0334(6) | 0.0142 |
| C(5) | 0.4212(11) | 0.8687(8) | 0.0931(6) | 0.0125 |
| C(8) | 0.6088(12) | 0.7811(8) | -0.1044(6) | 0.0154 |
| C(9) | 0.7032(13) | 0.7323(9) | -0.1471(6) | 0.0231 |
| C(10) | 0.4603(11) | 0.8586(8) | 0.1767(6) | 0.0153 |
| C(11) | 0.4892(14) | 0.8465(9) | 0.2455(7) | 0.0252 |
| C(2) | 0.3292(12) | 0.8850(7) | -0.0622(6) | 0.0162 |
| C(6) | 0.2579(13) | 0.9204(8) | 0.0767(6) | 0.0193 |
| C(12) | 0.8178(15) | 0.6677(9) | -0.3132(7) | 0.0252 |
| C(15) | 0.8038(13) | 0.4912(8) | -0.1284(7) | 0.0202 |
| C(18) | 1.0988(13) | 0.6665(8) | -0.2034(6) | 0.0197 |
| C(21) | 0.5157(14) | 0.6656(9) | 0.4065(7) | 0.0230 |
| C(24) | 0.7405(12) | 0.887(1) | 0.3544(6) | 0.0248 |
| C(27) | 0.3151(13) | 0.8905(9) | 0.4093(7) | 0.0204 |
| H(21) | 0.2974(12) | 0.8887(7) | -0.1150(6) | 0.0176 |
| H(61) | 0.1826(13) | 0.9532(8) | 0.1168(6) | 0.0244 |
| H(121) | 0.8430(15) | 0.7453(9) | -0.3377(7) | 0.0475 |
| H(151) | 0.8281(13) | 0.4889(8) | -0.0744(7) | 0.0339 |
| H(181) | 1.1742(13) | 0.6205(8) | -0.2333(6) | 0.0280 |
| H(211) | 0.5362(14) | 0.6512(9) | 0.4630(7) | 0.0219 |
| H(241) | 0.6990(12) | 0.962(1) | 0.3460(6) | 0.0331 |
| H(271) | 0.2206(13) | 0.8502(9) | 0.4015(7) | 0.0277 |
| C(7) | 0.7182(13) | 0.7690(8) | 0.0520(7) | 0.0223 |
| H(71) | 0.7289(13) | 0.7654(8) | 0.1084(7) | 0.0268 |
| H(72) | 0.8134(13) | 0.8136(8) | 0.0119(7) | 0.0268 |
| H(73) | 0.7263(13) | 0.6956(8) | 0.0456(7) | 0.0268 |
| C(13) | 0.9462(15) | 0.602(1) | -0.3662(7) | 0.0368 |
| H(131) | 0.9206(15) | 0.620(1) | -0.4220(7) | 0.0440 |
| H(132) | 1.0684(15) | 0.622(1) | -0.3702(7) | 0.0440 |
| H(133) | 0.9299(15) | 0.525(1) | -0.3393(7) | 0.0440 |
| C(14) | 0.6207(15) | 0.6513(11) | -0.3153(7) | 0.0386 |
| H(141) | 0.6107(15) | 0.6680(11) | -0.3735(7) | 0.0511 |
| H(142) | 0.5432(15) | 0.6999(11) | -0.2889(7) | 0.0511 |
| H(143) | 0.5860(15) | 0.5759(11) | -0.2864(7) | 0.0511 |
| C(16) | 0.6020(15) | 0.462(1) | -0.1085(9) | 0.0476 |
| H(161) | 0.5328(15) | 0.520(1) | -0.0899(9) | 0.0679 |
| H(162) | 0.5687(15) | 0.456(1) | -0.1587(9) | 0.0679 |
| H(163) | 0.5788(15) | 0.393(1) | -0.0647(9) | 0.0679 |
| C(17) | 0.9238(19) | 0.3997(9) | -0.1561(9) | 0.0515 |
| H(171) | 1.0469(19) | 0.4220(9) | -0.1668(9) | 0.0599 |
| H(172) | 0.8960(19) | 0.3927(9) | -0.2073(9) | 0.0599 |
| H(173) | 0.9061(19) | 0.3297(9) | -0.1133(9) | 0.0599 |
| C(19) | 1.1369(15) | 0.799(1) | -0.2477(7) | 0.0370 |
| H(191) | 1.2596(15) | 0.815(1) | -0.2499(7) | 0.0578 |
| H(192) | 1.1143(15) | 0.819(1) | -0.3041(7) | 0.0578 |
| H(193) | 1.0575(15) | 0.840(1) | -0.2150(7) | 0.0578 |
| C(20) | 1.1428(15) | 0.6431(11) | -0.1129(8) | 0.0399 |
| H(201) | 1.2667(15) | 0.6583(11) | -0.1164(8) | 0.0486 |
| H(202) | 1.0667(15) | 0.6896(11) | -0.0837(8) | 0.0486 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|------------|------------|------------|--------|
| H(203) | 1.1178(15) | 0.5668(11) | -0.0825(8) | 0.0486 |
| C(22) | 0.3283(16) | 0.618(1) | 0.4120(8) | 0.0413 |
| H(221) | 0.2353(16) | 0.656(1) | 0.4415(8) | 0.0520 |
| H(222) | 0.3207(16) | 0.540(1) | 0.4398(8) | 0.0520 |
| H(223) | 0.3135(16) | 0.632(1) | 0.3548(8) | 0.0520 |
| C(23) | 0.6692(17) | 0.6034(9) | 0.3645(8) | 0.0464 |
| H(231) | 0.7846(17) | 0.6301(9) | 0.3644(8) | 0.0483 |
| H(232) | 0.6619(17) | 0.5253(9) | 0.3923(8) | 0.0483 |
| H(233) | 0.6546(17) | 0.6170(9) | 0.3072(8) | 0.0483 |
| C(25) | 0.8016(16) | 0.8462(12) | 0.4400(8) | 0.0449 |
| H(251) | 0.9123(16) | 0.8842(12) | 0.4314(8) | 0.0578 |
| H(252) | 0.7152(16) | 0.8645(12) | 0.4846(8) | 0.0578 |
| H(253) | 0.8232(16) | 0.7676(12) | 0.4553(8) | 0.0578 |
| C(26) | 0.8957(14) | 0.882(1) | 0.2816(7) | 0.0343 |
| H(261) | 1.0002(14) | 0.917(1) | 0.2862(7) | 0.0427 |
| H(262) | 0.8631(14) | 0.919(1) | 0.2283(7) | 0.0427 |
| H(263) | 0.9219(14) | 0.805(1) | 0.2851(7) | 0.0427 |
| C(28) | 0.3007(16) | 1.0156(9) | 0.3663(7) | 0.0351 |
| H(281) | 0.1953(16) | 1.0445(9) | 0.3961(7) | 0.0493 |
| H(282) | 0.4055(16) | 1.0529(9) | 0.3676(7) | 0.0493 |
| H(283) | 0.2906(16) | 1.0273(9) | 0.3086(7) | 0.0493 |
| C(29) | 0.2948(15) | 0.8664(9) | 0.5051(6) | 0.0305 |
| H(291) | 0.1872(15) | 0.9039(9) | 0.5244(6) | 0.0485 |
| H(292) | 0.3961(15) | 0.8942(9) | 0.5184(6) | 0.0485 |
| H(293) | 0.2831(15) | 0.7884(9) | 0.5328(6) | 0.0485 |

3,3',5,5'-Tetraethinyl-4,4'-dimethyl-azobenzol (2-41)

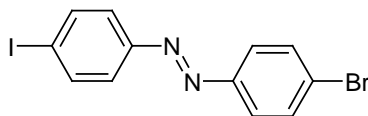
| | |
|-------------------------------------|------------------------|
| a = b [Å] | 20.3253(8) |
| c [Å] | 3.9391(3) |
| $\alpha = \beta = \gamma$ [°] | 90 |
| V [Å ³] | 1627.3(2) |
| Z | 8 |
| D _x [gcm ⁻³] | 1.136 |
| μ [cm ⁻¹] | 0.630 |
| # Reflexe | 1833 |
| # Reflexe (beobachtet) | 823 |
| R[%] | 4.619 |
| R _w [%] | 5.079 |
| Raumgruppe | P4 ₂ /n (*) |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|-------------|-------------|------------|----------|
| N(1) | 0.01901(11) | 0.4757(1) | -0.0076(6) | 0.0193 |
| C(1) | 0.08402(13) | 0.48932(12) | 0.1134(7) | 0.0168 |
| C(3) | 0.16637(12) | 0.55595(11) | 0.3856(7) | 0.0153 |
| C(4) | 0.21481(12) | 0.50812(13) | 0.3213(7) | 0.0166 |
| C(5) | 0.19577(12) | 0.45059(12) | 0.1554(7) | 0.0162 |
| C(7) | 0.18121(12) | 0.61677(13) | 0.5615(8) | 0.0189 |
| C(9) | 0.24334(12) | 0.39909(13) | 0.0789(8) | 0.0198 |
| C(2) | 0.10143(12) | 0.54662(13) | 0.2812(7) | 0.0171 |
| C(6) | 0.13045(12) | 0.44076(12) | 0.0535(8) | 0.0182 |
| C(8) | 0.18819(13) | 0.66687(14) | 0.7060(8) | 0.0238 |
| C(10) | 0.28044(13) | 0.35658(13) | 0.0125(8) | 0.0235 |
| H(21) | 0.06903(12) | 0.57909(13) | 0.3274(7) | 0.027(4) |
| H(61) | 0.11793(12) | 0.40112(12) | -0.0567(8) | 0.028(4) |
| H(81) | 0.19395(13) | 0.70740(14) | 0.8224(8) | 0.036(4) |
| H(101) | 0.31016(13) | 0.32216(13) | -0.0433(8) | 0.034(4) |
| C(11) | 0.28497(12) | 0.51899(13) | 0.4304(8) | 0.0208 |
| H(111) | 0.28865(12) | 0.56063(13) | 0.5383(8) | 0.0269 |
| H(112) | 0.29752(12) | 0.48535(13) | 0.5848(8) | 0.0269 |
| H(113) | 0.31298(12) | 0.51781(13) | 0.2374(8) | 0.0269 |

2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-dimethylazobenzol (2-54)

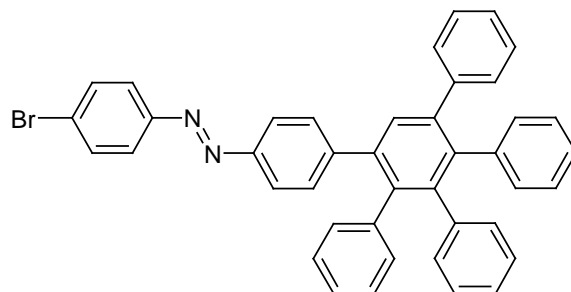
| | |
|-------------------------------------|--------------------|
| a [Å] | 8.4770(3) |
| b [Å] | 13.9592(5) |
| c [Å] | 13.4485(5) |
| β [°] | 92.6195(10) |
| V [Å ³] | 1589.7 |
| Z | 4 |
| D _x [gcm ⁻³] | 2.197 |
| μ [cm ⁻¹] | 100.224 |
| # Reflexe | 12775 / 5522 |
| # Reflexe (beobachtet) | 9114 / 3196 |
| R[%] | 5.199 |
| R _w [%] | 2.069 |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|------------|------------|-------------|--------|
| Br(1) | 0.36860(7) | 0.39878(4) | -0.11986(4) | 0.0298 |
| Br(2) | 0.07523(7) | 0.34396(4) | 0.25106(4) | 0.0252 |
| Br(3) | 0.69126(7) | 0.21478(4) | 0.16285(4) | 0.0250 |
| Br(4) | 0.04603(6) | 0.10973(4) | 0.08989(4) | 0.0239 |
| N(1) | 0.2659(5) | 0.2844(3) | 0.0574(3) | 0.0178 |
| N(2) | 0.3441(5) | 0.2512(3) | 0.1307(3) | 0.0174 |
| C(1) | 0.2310(6) | 0.3843(3) | 0.0691(3) | 0.0169 |
| C(2) | 0.2639(6) | 0.4461(3) | -0.0077(3) | 0.0178 |
| C(4) | 0.1473(6) | 0.5799(3) | 0.0736(4) | 0.0195 |
| C(6) | 0.1483(6) | 0.4223(3) | 0.1474(3) | 0.0187 |
| C(8) | 0.3761(6) | 0.1498(4) | 0.1232(3) | 0.0195 |
| C(9) | 0.5341(6) | 0.1202(3) | 0.1408(3) | 0.0181 |
| C(11) | 0.4603(6) | -0.0456(3) | 0.1240(3) | 0.0196 |
| C(13) | 0.2626(6) | 0.0794(3) | 0.1063(3) | 0.0181 |
| C(3) | 0.2270(6) | 0.5426(3) | -0.0055(4) | 0.0209 |
| C(5) | 0.1071(6) | 0.5190(3) | 0.1497(3) | 0.0206 |
| C(10) | 0.5745(6) | 0.0255(4) | 0.1416(3) | 0.0196 |
| C(12) | 0.3029(6) | -0.0176(3) | 0.1078(3) | 0.0187 |
| H(31) | 0.2540(6) | 0.5839(3) | -0.0582(4) | 0.0245 |
| H(51) | 0.0510(6) | 0.5432(3) | 0.2039(3) | 0.0255 |
| H(101) | 0.6824(6) | 0.0078(4) | 0.1512(3) | 0.0243 |
| H(121) | 0.2232(6) | -0.0648(3) | 0.0973(3) | 0.0233 |
| C(7) | 0.1018(8) | 0.6838(3) | 0.0759(4) | 0.0290 |
| H(71) | 0.0491(8) | 0.6970(3) | 0.1353(4) | 0.0340 |
| H(72) | 0.1942(8) | 0.7221(3) | 0.0741(4) | 0.0340 |
| H(73) | 0.0336(8) | 0.6981(3) | 0.0199(4) | 0.0340 |
| C(14) | 0.5054(7) | -0.1503(3) | 0.1254(4) | 0.0247 |
| H(141) | 0.4131(7) | -0.1880(3) | 0.1137(4) | 0.0336 |
| H(142) | 0.5539(7) | -0.1666(3) | 0.1882(4) | 0.0336 |
| H(143) | 0.5771(7) | -0.1623(3) | 0.0745(4) | 0.0336 |

4-Brom-4'-Iodazobenzol (2-60)

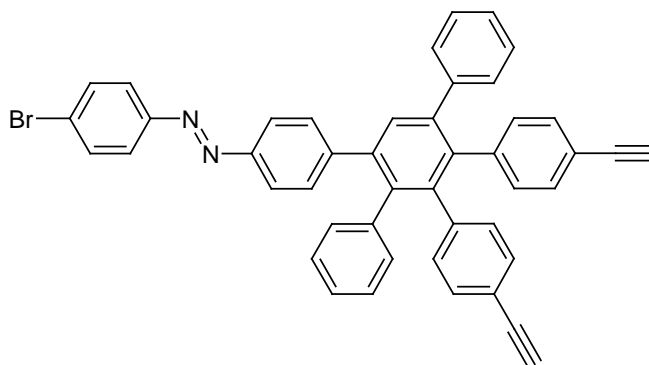
| | |
|-------------------------------------|--------------------|
| a [Å] | 4.0055 (2) |
| b [Å] | 5.8335 (3) |
| c [Å] | 25.1909 (7) |
| β [°] | 93.96115 (20) |
| V [Å ³] | 587.2 (5) |
| Z | 2 |
| D _x [gcm ⁻³] | 2.189 |
| μ [cm ⁻¹] | 44.33 |
| # Reflexe | 1804 |
| # Reflexe (beobachtet) | 1417 |
| R[%] | 3.141 |
| R _w [%] | 3.669 |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) | Occ |
|-------|------------|------------|-------------|--------|--------|
| I(1) | 0.58337(6) | 0.60206(5) | 0.202195(8) | 0.0217 | 0.8300 |
| N(1) | 1.0333(7) | -0.0315(5) | 0.02361(11) | 0.0227 | |
| C(1) | 0.9219(8) | 0.1236(6) | 0.06212(13) | 0.0217 | |
| C(4) | 0.7251(8) | 0.4009(6) | 0.14373(12) | 0.0211 | |
| C(2) | 0.9817(9) | 0.0557(6) | 0.11507(13) | 0.0240 | |
| C(3) | 0.8820(9) | 0.1948(6) | 0.15606(12) | 0.0242 | |
| C(5) | 0.6638(9) | 0.4718(6) | 0.09097(12) | 0.0227 | |
| C(6) | 0.7648(9) | 0.3336(6) | 0.05021(12) | 0.0229 | |
| H(21) | 1.0933(9) | -0.0850(6) | 0.12308(13) | 0.0301 | |
| H(31) | 0.9209(9) | 0.1484(6) | 0.19210(12) | 0.0310 | |
| H(51) | 0.5509(9) | 0.6123(6) | 0.08325(12) | 0.0303 | |
| H(61) | 0.7278(9) | 0.3814(6) | 0.01424(12) | 0.0296 | |

4-Brom-4'-((1,2,3,4- tetraphenyl)-phenylen)-azobenzol (2-64)

| | |
|-------------------------------------|----------------|
| a [Å] | 18.6921 (5) |
| b [Å] | 12.9998 (4) |
| c [Å] | 26.2424 (8) |
| β [°] | 90.7700 |
| V [Å ³] | 6376.2 (6) |
| Z | 2 |
| D _x [gcm ⁻³] | 1.34 |
| # Reflexe | 21449 |
| # Reflexe (beobachtet) | 6500 |
| R[%] * | 11.79 |
| R _w [%] * | 13.21 |
| Raumgruppe | P _a |

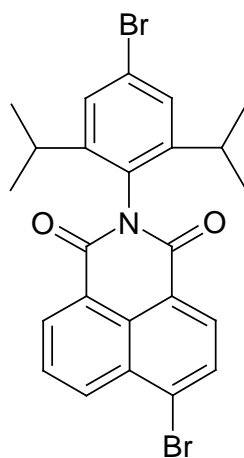
* isotrope Verfeinerung; eine anisotrope Verfeinerung im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich

4-Brom-4'-((1,4- biphenyl-3,4[4,4'ethinyl]phenyl)-phenylen)-azobenzol (2-66)

| | |
|-------------------------------------|--------------|
| a [Å] | 10.9997 (4) |
| b [Å] | 12.3607 (5) |
| c [Å] | 13.7445 (5) |
| α [°] | 83.8942 (12) |
| β [°] | 74.1503 (14) |
| γ [°] | 73.8350 (13) |
| V [Å ³] | 1725.7 |
| Z | 2 |
| D _x [gcm ⁻³] | 1.327 |
| μ [cm ⁻¹] | 12.118 |
| # Reflexe | 7702 |
| # Reflexe (beobachtet) | 4604 |
| R[%] | 4.865 |
| R _w [%] | 2.258 |
| Raumgruppe | P-1 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|-------|------------|-------------|--------------|--------|
| Br(1) | 0.09030(3) | -0.19236(3) | 0.10850(3) | 0.0387 |
| N(1) | 0.5448(2) | -0.0373(2) | -0.17378(18) | 0.0391 |
| N(2) | 0.5316(2) | 0.0648(2) | -0.18216(18) | 0.0382 |
| C(1) | 0.2305(3) | -0.1372(2) | 0.02605(19) | 0.0294 |
| C(4) | 0.4323(3) | -0.0654(3) | -0.1007(2) | 0.0350 |
| C(7) | 0.6398(3) | 0.0927(3) | -0.2597(2) | 0.0356 |
| C(10) | 0.8299(2) | 0.1700(2) | -0.40665(19) | 0.0260 |
| C(13) | 0.9298(2) | 0.2173(2) | -0.48251(18) | 0.0243 |
| C(14) | 0.9386(2) | 0.2249(2) | -0.58682(19) | 0.0229 |
| C(15) | 1.0336(2) | 0.2742(2) | -0.65256(19) | 0.0234 |
| C(16) | 1.1179(2) | 0.3143(2) | -0.61433(19) | 0.0234 |
| C(17) | 1.1112(2) | 0.3022(2) | -0.50960(19) | 0.0243 |
| C(19) | 0.8519(2) | 0.1747(2) | -0.62575(19) | 0.0245 |
| C(25) | 1.0456(2) | 0.2850(2) | -0.76437(19) | 0.0239 |
| C(28) | 1.0847(3) | 0.3182(2) | -0.97402(19) | 0.0269 |
| C(31) | 1.1080(3) | 0.3383(2) | -1.0823(2) | 0.0315 |
| C(33) | 1.2203(2) | 0.3663(2) | -0.68264(18) | 0.0242 |
| C(36) | 1.4137(3) | 0.4642(2) | -0.8051(2) | 0.0301 |
| C(39) | 1.5159(3) | 0.5127(3) | -0.8671(2) | 0.0368 |
| C(41) | 1.2053(2) | 0.3361(2) | -0.46568(18) | 0.0253 |
| C(2) | 0.2069(3) | -0.0256(2) | -0.0046(2) | 0.0336 |
| C(3) | 0.3122(3) | 0.0107(3) | -0.0704(2) | 0.0390 |
| C(5) | 0.4524(3) | -0.1751(3) | -0.0688(2) | 0.0386 |
| C(6) | 0.3510(3) | -0.2128(3) | -0.0046(2) | 0.0346 |
| C(8) | 0.7246(3) | 0.0219(2) | -0.3353(2) | 0.0369 |
| C(9) | 0.8201(3) | 0.0607(2) | -0.4099(2) | 0.0304 |
| C(11) | 0.7443(3) | 0.2391(3) | -0.3293(2) | 0.0329 |
| C(12) | 0.6483(3) | 0.2013(3) | -0.2572(2) | 0.0348 |
| C(18) | 1.0151(2) | 0.2552(2) | -0.4458(2) | 0.0257 |
| C(20) | 0.9046(3) | 0.0906(2) | -0.6957(2) | 0.0326 |
| C(21) | 0.8250(3) | 0.0366(3) | -0.7243(2) | 0.0398 |
| C(22) | 0.6917(3) | 0.0660(3) | -0.6822(2) | 0.0411 |
| C(23) | 0.6369(3) | 0.1499(3) | -0.6128(2) | 0.0341 |
| C(24) | 0.7172(2) | 0.2043(2) | -0.58537(19) | 0.0281 |
| C(26) | 0.9438(3) | 0.3459(2) | -0.8050(2) | 0.0297 |
| C(27) | 0.9623(3) | 0.3627(2) | -0.90909(19) | 0.0307 |
| C(29) | 1.1849(3) | 0.2542(2) | -0.9334(2) | 0.0280 |
| C(30) | 1.1660(3) | 0.2369(2) | -0.82994(18) | 0.0256 |
| C(32) | 1.1312(3) | 0.3544(2) | -1.1706(2) | 0.0370 |
| C(34) | 1.1858(3) | 0.4645(2) | -0.73969(19) | 0.0288 |
| C(35) | 1.2830(3) | 0.5126(2) | -0.80139(19) | 0.0296 |
| C(37) | 1.4493(3) | 0.3642(2) | -0.7483(2) | 0.0304 |
| C(38) | 1.3510(2) | 0.3172(2) | -0.68886(19) | 0.0274 |
| C(40) | 1.6011(3) | 0.5510(3) | -0.9163(3) | 0.0503 |
| C(42) | 1.2098(3) | 0.4469(2) | -0.4671(2) | 0.0316 |
| C(43) | 1.3027(3) | 0.4732(3) | -0.4287(2) | 0.0390 |
| C(44) | 1.3887(3) | 0.3899(3) | -0.3889(2) | 0.0429 |
| C(45) | 1.3826(3) | 0.2802(3) | -0.3853(2) | 0.0400 |
| C(46) | 1.2911(2) | 0.2523(2) | -0.42337(19) | 0.0310 |
| H(21) | 0.1225(3) | 0.0243(2) | 0.0176(2) | 0.0429 |
| H(31) | 0.3004(3) | 0.0871(3) | -0.0940(2) | 0.0474 |
| H(51) | 0.5365(3) | -0.2255(3) | -0.0912(2) | 0.0496 |
| H(61) | 0.3636(3) | -0.2895(3) | 0.0178(2) | 0.0439 |
| H(81) | 0.7168(3) | -0.0525(2) | -0.3366(2) | 0.0436 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|-----------|------------|--------------|--------|
| H(91) | 0.8776(3) | 0.0128(2) | -0.4623(2) | 0.0412 |
| H(91) | 0.8776(3) | 0.0128(2) | -0.4623(2) | 0.0412 |
| H(111) | 0.7517(3) | 0.3134(3) | -0.3263(2) | 0.0414 |
| H(121) | 0.5881(3) | 0.2499(3) | -0.2064(2) | 0.0441 |
| H(181) | 1.0079(2) | 0.2499(2) | -0.3751(2) | 0.0324 |
| H(201) | 0.9965(3) | 0.0692(2) | -0.7242(2) | 0.0427 |
| H(211) | 0.8623(3) | -0.0204(3) | -0.7731(2) | 0.0522 |
| H(221) | 0.6375(3) | 0.0282(3) | -0.7006(2) | 0.0535 |
| H(231) | 0.5451(3) | 0.1705(3) | -0.5839(2) | 0.0399 |
| H(241) | 0.6793(2) | 0.2628(2) | -0.53809(19) | 0.0359 |
| H(261) | 0.8603(3) | 0.3766(2) | -0.7612(2) | 0.0409 |
| H(271) | 0.8919(3) | 0.4047(2) | -0.93634(19) | 0.0402 |
| H(291) | 1.2677(3) | 0.2214(2) | -0.9771(2) | 0.0392 |
| H(301) | 1.2356(3) | 0.1922(2) | -0.80312(18) | 0.0343 |
| H(321) | 1.1494(3) | 0.3671(2) | -1.2418(2) | 0.0460 |
| H(341) | 1.0961(3) | 0.4994(2) | -0.73579(19) | 0.0346 |
| H(351) | 1.2594(3) | 0.5784(2) | -0.84178(19) | 0.0385 |
| H(371) | 1.5386(3) | 0.3303(2) | -0.7499(2) | 0.0388 |
| H(381) | 1.3745(2) | 0.2485(2) | -0.65193(19) | 0.0355 |
| H(401) | 1.6701(3) | 0.5809(3) | -0.9564(3) | 0.0559 |
| H(421) | 1.1500(3) | 0.5047(2) | -0.4946(2) | 0.0410 |
| H(431) | 1.3058(3) | 0.5493(3) | -0.4294(2) | 0.0487 |
| H(441) | 1.4531(3) | 0.4079(3) | -0.3643(2) | 0.0499 |
| H(451) | 1.4414(3) | 0.2225(3) | -0.3568(2) | 0.0539 |
| H(461) | 1.2868(2) | 0.1763(2) | -0.42107(19) | 0.0397 |

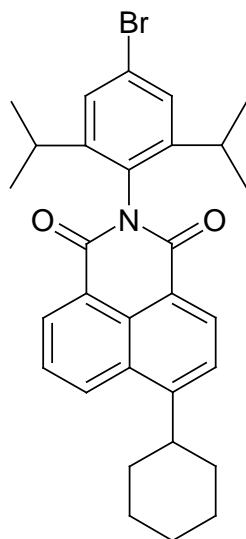
N-(4-Brom-2,6-Diisopropylphenyl)-4-bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäure-imid (3-17)


| | |
|-------------------------------------|-------------|
| a [Å] | 9.4870(4) |
| b [Å] | 12.4358(7) |
| c [Å] | 13.8008(5) |
| α [°] | 97.035(2) |
| β [°] | 108.392(29) |
| γ [°] | 108.963(2) |
| V [Å ³] | 1414.5(3) |
| Z | 2 |
| D _x [gcm ⁻³] | 15.601 |
| μ [cm ⁻¹] | 1.336 |
| # Reflexe | 6068 |
| # Reflexe (beobachtet) | 4618 |
| R[%] | 3.46 |
| R _w [%] | 3.98 |
| Raumgruppe | P-1 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|--------------|-------------|-------------|--------|
| Br(1) | 0.92038(11) | 0.58557(5) | -0.17545(6) | 0.0286 |
| Br(2) | 0.2005(1) | -0.06862(5) | -0.03119(6) | 0.0250 |
| O(1) | 0.6551(7) | 0.2344(3) | -0.2030(3) | 0.0196 |
| O(2) | 0.5261(8) | 0.3253(3) | 0.0601(3) | 0.0257 |
| N(1) | 0.5913(7) | 0.2789(3) | -0.0712(3) | 0.0107 |
| C(1) | 0.8164(9) | 0.4899(5) | -0.1433(5) | 0.0176 |
| C(3) | 0.8316(9) | 0.3461(4) | -0.0948(4) | 0.0142 |
| C(4) | 0.6734(9) | 0.3509(4) | -0.0983(4) | 0.0137 |
| C(5) | 0.5839(9) | 0.4232(4) | -0.1249(4) | 0.0143 |
| C(13) | 0.5878(8) | 0.2230(4) | -0.1317(4) | 0.0134 |
| C(14) | 0.5132(9) | 0.2727(4) | 0.0124(4) | 0.0169 |
| C(15) | 0.4978(9) | 0.1529(4) | -0.1047(4) | 0.0147 |
| C(18) | 0.3192(9) | 0.0219(4) | -0.0583(5) | 0.0169 |
| C(19) | 0.3198(8) | 0.0791(4) | 0.0029(4) | 0.0134 |
| C(20) | 0.4131(9) | 0.1456(4) | -0.0220(4) | 0.0144 |
| C(21) | 0.4183(9) | 0.2045(4) | 0.0370(4) | 0.0139 |
| C(2) | 0.9039(9) | 0.4170(5) | -0.1179(4) | 0.0156 |
| C(6) | 0.662(1) | 0.4936(4) | -0.1474(5) | 0.0191 |
| C(7) | 0.9280(9) | 0.2666(4) | -0.0686(5) | 0.0180 |
| C(10) | 0.4115(9) | 0.4283(5) | -0.1308(5) | 0.0167 |
| C(16) | 0.4930(9) | 0.0944(5) | -0.1613(4) | 0.0166 |
| C(17) | 0.4023(9) | 0.0284(5) | -0.1385(5) | 0.0189 |
| C(22) | 0.336(1) | 0.1974(5) | 0.1172(4) | 0.0183 |
| C(23) | 0.2441(9) | 0.1329(5) | 0.1423(4) | 0.0179 |
| C(24) | 0.2358(9) | 0.0738(4) | 0.0869(5) | 0.0187 |
| H(21) | 1.0117(9) | 0.4164(5) | -0.1153(4) | 0.0211 |
| H(61) | 0.606(1) | 0.5442(4) | -0.1651(5) | 0.0262 |
| H(71) | 0.8724(9) | 0.2217(4) | -0.0730(5) | 0.0251 |
| H(101) | 0.3814(9) | 0.3747(5) | -0.1148(5) | 0.0227 |
| H(161) | 0.5497(9) | 0.1001(5) | -0.2166(4) | 0.0196 |
| H(171) | 0.3974(9) | -0.0106(5) | -0.1778(5) | 0.0222 |
| H(221) | 0.341(1) | 0.2370(5) | 0.1560(4) | 0.0221 |
| H(231) | 0.1879(9) | 0.1291(5) | 0.1979(4) | 0.0244 |
| H(241) | 0.1732(9) | 0.0303(4) | 0.1046(5) | 0.0196 |
| C(8) | 0.9441(13) | 0.2701(6) | 0.0196(6) | 0.0381 |
| H(81) | 1.0051(13) | 0.2199(6) | 0.0346(6) | 0.0548 |
| H(82) | 0.9950(13) | 0.3165(6) | 0.0255(6) | 0.0548 |
| H(83) | 0.8412(13) | 0.2761(6) | 0.0545(6) | 0.0548 |
| C(9) | 1.0916(11) | 0.2485(5) | -0.1264(6) | 0.0264 |
| H(91) | 1.1479(11) | 0.1986(5) | -0.1078(6) | 0.0325 |
| H(92) | 1.1488(11) | 0.2937(5) | -0.1258(6) | 0.0325 |
| H(93) | 1.0798(11) | 0.2420(5) | -0.1809(6) | 0.0325 |
| C(11) | 0.3038(12) | 0.4936(9) | -0.0738(8) | 0.0618 |
| H(111) | 0.1968(12) | 0.4961(9) | -0.0789(8) | 0.0659 |
| H(112) | 0.3373(12) | 0.5466(9) | -0.0885(8) | 0.0659 |
| H(113) | 0.3113(12) | 0.4789(9) | -0.0185(8) | 0.0659 |
| C(12) | 0.3924(13) | 0.4482(11) | -0.2169(6) | 0.0607 |
| H(121) | 0.2834(13) | 0.4509(11) | -0.2183(6) | 0.0702 |
| H(122) | 0.4265(13) | 0.5004(11) | -0.2352(6) | 0.0702 |
| H(123) | 0.4536(13) | 0.4055(11) | -0.2521(6) | 0.0702 |
| Br(31) | 0.03457(11) | 0.08061(5) | 0.76813(5) | 0.0266 |
| Br(32) | -0.25371(12) | -0.55164(5) | 0.41607(6) | 0.0292 |
| O(31) | -0.2079(7) | -0.2602(3) | 0.6922(3) | 0.0218 |
| O(32) | 0.1417(7) | -0.1738(3) | 0.4701(3) | 0.0222 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|-------------|-------------|-------------|--------|
| N(31) | -0.0325(7) | -0.2180(3) | 0.5804(3) | 0.0115 |
| C(31) | 0.017(1) | -0.0132(4) | 0.7089(5) | 0.0196 |
| C(33) | 0.1095(9) | -0.1535(4) | 0.6660(5) | 0.0183 |
| C(34) | -0.0157(8) | -0.1481(4) | 0.6263(4) | 0.0102 |
| C(35) | -0.1284(9) | -0.0751(4) | 0.6274(4) | 0.0151 |
| C(43) | -0.1376(9) | -0.2723(4) | 0.6212(4) | 0.0140 |
| C(44) | 0.0516(8) | -0.2235(4) | 0.4989(4) | 0.0112 |
| C(45) | -0.1578(9) | -0.3415(4) | 0.5720(5) | 0.0173 |
| C(48) | -0.209(1) | -0.4675(5) | 0.4799(5) | 0.0223 |
| C(49) | -0.1045(9) | -0.4122(5) | 0.4388(5) | 0.0198 |
| C(50) | -0.0815(8) | -0.3477(4) | 0.4875(4) | 0.0142 |
| C(51) | 0.0200(9) | -0.2903(5) | 0.4510(5) | 0.0184 |
| C(32) | 0.124(1) | -0.0844(5) | 0.7089(4) | 0.0201 |
| C(36) | -0.1091(9) | -0.0068(4) | 0.6703(4) | 0.0172 |
| C(37) | 0.232(1) | -0.2330(5) | 0.6649(6) | 0.0305 |
| C(40) | -0.2650(9) | -0.0694(4) | 0.5839(4) | 0.0160 |
| C(46) | -0.256(1) | -0.3999(5) | 0.6080(5) | 0.0230 |
| C(47) | -0.279(1) | -0.4632(5) | 0.5612(6) | 0.0255 |
| C(52) | 0.099(1) | -0.2956(5) | 0.3686(5) | 0.0225 |
| C(53) | 0.076(1) | -0.3598(5) | 0.3204(5) | 0.0245 |
| C(54) | -0.025(1) | -0.4145(5) | 0.3553(5) | 0.0234 |
| H(321) | 0.208(1) | -0.0864(5) | 0.7368(4) | 0.0270 |
| H(361) | -0.1828(9) | 0.0433(4) | 0.6731(4) | 0.0223 |
| H(371) | 0.207(1) | -0.2727(5) | 0.6321(6) | 0.0371 |
| H(401) | -0.2843(9) | -0.1248(4) | 0.5789(4) | 0.0259 |
| H(461) | -0.304(1) | -0.3971(5) | 0.6651(5) | 0.0288 |
| H(471) | -0.347(1) | -0.5027(5) | 0.5856(6) | 0.0305 |
| H(521) | 0.167(1) | -0.2558(5) | 0.3445(5) | 0.0309 |
| H(531) | 0.130(1) | -0.3645(5) | 0.2643(5) | 0.0328 |
| H(541) | -0.044(1) | -0.4556(5) | 0.3217(5) | 0.0280 |
| C(38) | 0.2220(15) | -0.2703(7) | 0.7514(8) | 0.0533 |
| H(381) | 0.2968(15) | -0.3197(7) | 0.7505(8) | 0.0625 |
| H(382) | 0.2455(15) | -0.2305(7) | 0.7848(8) | 0.0625 |
| H(383) | 0.1181(15) | -0.2832(7) | 0.7735(8) | 0.0625 |
| C(39) | 0.3990(13) | -0.2148(8) | 0.6250(8) | 0.0471 |
| H(391) | 0.4714(13) | -0.2652(8) | 0.6245(8) | 0.0635 |
| H(392) | 0.4283(13) | -0.1744(8) | 0.6555(8) | 0.0635 |
| H(393) | 0.4017(13) | -0.1942(8) | 0.5700(8) | 0.0635 |
| C(41) | -0.4181(12) | -0.0231(8) | 0.6355(7) | 0.0470 |
| H(411) | -0.5016(12) | -0.0214(8) | 0.6070(7) | 0.0551 |
| H(412) | -0.4452(12) | -0.0508(8) | 0.6876(7) | 0.0551 |
| H(413) | -0.4022(12) | 0.0324(8) | 0.6432(7) | 0.0551 |
| C(42) | -0.2210(13) | -0.0294(7) | 0.4960(6) | 0.0387 |
| H(421) | -0.3076(13) | -0.0268(7) | 0.4695(6) | 0.0426 |
| H(422) | -0.1986(13) | 0.0255(7) | 0.5004(6) | 0.0426 |
| H(423) | -0.1301(13) | -0.0620(7) | 0.4646(6) | 0.0426 |
| Cl(1) | 0.5134(3) | 0.33153(15) | 0.57255(17) | 0.0399 |
| Cl(2) | 0.3265(4) | 0.1978(2) | 0.6351(2) | 0.0604 |
| C(60) | 0.5055(12) | 0.2353(6) | 0.6291(6) | 0.0363 |
| H(601) | 0.5171(12) | 0.2433(6) | 0.6834(6) | 0.0441 |
| H(602) | 0.5901(12) | 0.1952(6) | 0.6030(6) | 0.0441 |

N-(4-Brom-2,6-diisopropylphenyl)-4-piperidinylnaphthalin-1,8-dicarbon-säureimid (3-19)

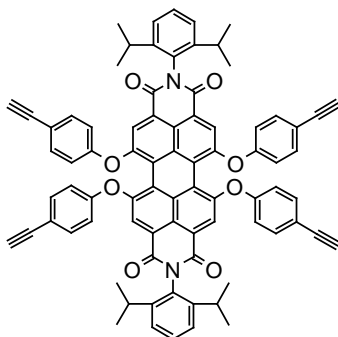


| | |
|-------------------------------------|------------|
| a [Å] | 8.7262(4) |
| b [Å] | 16.1922(9) |
| c [Å] | 16.6315(8) |
| α [°] | 86.343(1) |
| β [°] | 77.257(1) |
| γ [°] | 81.068(1) |
| V [Å ³] | 2263.2(3) |
| Z | 2 |
| D _x [gcm ⁻³] | 38.089 |
| μ [cm ⁻¹] | 1.761 |
| # Reflexe | 10073 |
| # Reflexe (beobachtet) | 5694 |
| R[%] | 6.62 |
| R _w [%] | 7.51 |
| Raumgruppe | P-1 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|-------------|--------------|-------------|--------|
| Br(1) | 0.96665(3) | 0.54512(2) | 0.69187(2) | 0.0246 |
| Cl(1) | 0.9078(1) | 0.09131(9) | 0.48024(7) | 0.0566 |
| Cl(2) | 0.79178(15) | 0.27438(9) | 0.42017(11) | 0.0785 |
| O(1) | 0.46423(19) | 0.09114(15) | 0.76756(15) | 0.0292 |
| O(2) | 0.2884(2) | 0.38964(14) | 0.74863(15) | 0.0277 |
| N(1) | 0.3766(2) | 0.24047(15) | 0.76076(13) | 0.0160 |
| N(2) | -0.2054(2) | -0.14925(16) | 0.82657(15) | 0.0218 |
| C(1) | 0.7826(2) | 0.44991(18) | 0.71367(18) | 0.0197 |
| C(3) | 0.5066(2) | 0.31487(19) | 0.64138(17) | 0.0191 |
| C(4) | 0.5179(2) | 0.31191(17) | 0.74453(16) | 0.0161 |
| C(5) | 0.6584(3) | 0.37728(18) | 0.83274(17) | 0.0184 |
| C(13) | 0.3614(2) | 0.12756(18) | 0.77284(17) | 0.0188 |
| C(14) | 0.2622(2) | 0.29001(18) | 0.75881(16) | 0.0183 |
| C(15) | 0.2173(2) | 0.05907(19) | 0.79097(17) | 0.0185 |
| C(18) | -0.0652(2) | -0.08084(18) | 0.81636(16) | 0.0196 |
| C(19) | -0.0492(2) | 0.03205(18) | 0.79466(16) | 0.0174 |
| C(20) | 0.0953(2) | 0.10239(18) | 0.78598(15) | 0.0165 |
| C(21) | 0.1128(2) | 0.21450(18) | 0.76710(16) | 0.0180 |
| C(2) | 0.6433(3) | 0.3856(2) | 0.62719(17) | 0.0213 |
| C(6) | 0.7928(2) | 0.44672(19) | 0.81537(17) | 0.0192 |
| C(7) | 0.3530(3) | 0.2455(2) | 0.54572(18) | 0.0275 |
| C(10) | 0.6702(3) | 0.3736(2) | 0.94439(17) | 0.0223 |
| C(16) | 0.1959(3) | -0.0516(2) | 0.80675(19) | 0.0242 |
| C(17) | 0.0569(3) | -0.1206(2) | 0.81985(19) | 0.0234 |
| C(22) | -0.0110(3) | 0.25383(19) | 0.75279(19) | 0.0230 |
| C(23) | -0.1576(3) | 0.1812(2) | 0.75444(19) | 0.0243 |
| C(24) | -0.1762(3) | 0.07300(19) | 0.77525(17) | 0.0209 |
| H(21) | 0.6402(3) | 0.3895(2) | 0.55827(17) | 0.0291 |
| H(61) | 0.8911(2) | 0.49184(19) | 0.87331(17) | 0.0252 |
| H(71) | 0.2740(3) | 0.2002(2) | 0.56897(18) | 0.0353 |
| H(101) | 0.5643(3) | 0.3347(2) | 0.94188(17) | 0.0299 |
| H(161) | 0.2773(3) | -0.0810(2) | 0.80910(19) | 0.0333 |
| H(171) | 0.0452(3) | -0.1963(2) | 0.83119(19) | 0.0321 |
| H(221) | 0.0037(3) | 0.33001(19) | 0.74182(19) | 0.0305 |
| H(231) | -0.2447(3) | 0.2065(2) | 0.74124(19) | 0.0315 |
| H(241) | -0.2761(3) | 0.02450(19) | 0.77637(17) | 0.0266 |
| C(8) | 0.2879(3) | 0.3282(3) | 0.4890(2) | 0.0442 |
| H(81) | 0.1915(3) | 0.2836(3) | 0.4295(2) | 0.0562 |
| H(82) | 0.2662(3) | 0.3767(3) | 0.5363(2) | 0.0562 |
| H(83) | 0.3660(3) | 0.3758(3) | 0.4665(2) | 0.0562 |
| C(9) | 0.3789(4) | 0.1597(3) | 0.4706(2) | 0.0418 |
| H(91) | 0.2811(4) | 0.1172(3) | 0.4115(2) | 0.0541 |
| H(92) | 0.4124(4) | 0.1064(3) | 0.5065(2) | 0.0541 |
| H(93) | 0.4595(4) | 0.2020(3) | 0.4472(2) | 0.0541 |
| C(11) | 0.7698(3) | 0.3030(2) | 0.98886(19) | 0.0312 |
| H(111) | 0.7756(3) | 0.3013(2) | 1.05863(19) | 0.0415 |
| H(112) | 0.8753(3) | 0.3389(2) | 0.98971(19) | 0.0415 |
| H(113) | 0.7204(3) | 0.2250(2) | 0.94560(19) | 0.0415 |
| C(12) | 0.7366(3) | 0.4968(2) | 1.01676(19) | 0.0293 |
| H(121) | 0.7423(3) | 0.4912(2) | 1.08582(19) | 0.0395 |
| H(122) | 0.8413(3) | 0.5394(2) | 1.01904(19) | 0.0395 |
| H(123) | 0.6680(3) | 0.5364(2) | 0.99016(19) | 0.0395 |
| C(25) | -0.2474(3) | -0.2761(2) | 0.8095(2) | 0.0274 |
| H(251) | -0.1931(3) | -0.2918(2) | 0.8734(2) | 0.0369 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|------------|------------|-------------|--------|
| H(252) | -0.2150(3) | -0.3030(2) | 0.7559(2) | 0.0369 |
| C(26) | -0.4276(3) | -0.3386(2) | 0.7783(2) | 0.0329 |
| H(261) | -0.4534(3) | -0.4204(2) | 0.7714(2) | 0.0423 |
| H(262) | -0.4810(3) | -0.3260(2) | 0.7125(2) | 0.0423 |
| C(27) | -0.4857(3) | -0.2922(3) | 0.8596(3) | 0.0398 |
| H(271) | -0.4436(3) | -0.3144(3) | 0.9225(3) | 0.0490 |
| H(272) | -0.6000(3) | -0.3255(3) | 0.8334(3) | 0.0490 |
| C(28) | -0.4277(3) | -0.1589(3) | 0.8845(2) | 0.0359 |
| H(281) | -0.4528(3) | -0.1321(3) | 0.9420(2) | 0.0475 |
| H(282) | -0.4809(3) | -0.1368(3) | 0.8243(2) | 0.0475 |
| C(29) | -0.2468(3) | -0.1033(2) | 0.91293(19) | 0.0276 |
| H(291) | -0.1928(3) | -0.1215(2) | 0.97541(19) | 0.0390 |
| H(292) | -0.2134(3) | -0.0205(2) | 0.92422(19) | 0.0390 |
| C(30) | 0.7480(4) | 0.1358(3) | 0.4521(3) | 0.0547 |
| H(301) | 0.7199(4) | 0.1415(3) | 0.5123(3) | 0.0741 |
| H(302) | 0.6595(4) | 0.0782(3) | 0.3942(3) | 0.0741 |

N,N'-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra-[4-(acetylen)phenoxy]-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (4-5)



| | |
|-------------------------------------|-------------|
| a [Å] | 15.5759(14) |
| b [Å] | 16.8160(15) |
| c [Å] | 17.5742 |
| α [°] | 79.472(6) |
| β [°] | 77.464(6) |
| γ [°] | 66.058(6) |
| V [Å ³] | 4083.6 |
| Z | 2 |
| D _x [gcm ⁻³] | 1.219 |
| μ [cm ⁻¹] | 3.277 |
| # Reflexe | 15951 |
| # Reflexe (beobachtet) | 7040 |
| R[%] | 6.03 |
| R _w [%] | 7.01 |
| Raumgruppe | P-1 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|-------------|------------|-------------|--------|
| O(1) | 0.34951(5) | 0.83227(4) | -0.22311(4) | 0.0464 |
| O(2) | 0.13784(5) | 0.99584(5) | -0.03489(4) | 0.0538 |
| O(5) | 0.30418(4) | 0.89618(4) | 0.20639(3) | 0.0385 |
| O(6) | 0.64183(4) | 0.64565(4) | -0.09337(4) | 0.0397 |
| N(1) | 0.24222(5) | 0.91048(5) | -0.12807(4) | 0.0369 |
| C(1) | 0.44241(6) | 0.79308(6) | 0.02786(5) | 0.0340 |
| C(2) | 0.37649(6) | 0.83537(6) | -0.02511(5) | 0.0327 |
| C(3) | 0.28616(6) | 0.89787(6) | 0.00229(5) | 0.0339 |
| C(5) | 0.33122(6) | 0.88272(6) | 0.12827(5) | 0.0349 |
| C(6) | 0.42173(5) | 0.82504(5) | 0.10487(5) | 0.0295 |
| C(7) | 0.52584(6) | 0.72037(5) | 0.00710(5) | 0.0303 |
| C(8) | 0.55112(6) | 0.70637(6) | -0.07056(5) | 0.0337 |
| C(10) | 0.40146(5) | 0.81137(5) | -0.10038(5) | 0.0301 |
| C(11) | 0.33166(7) | 0.85069(6) | -0.15523(6) | 0.0412 |
| C(12) | 0.21625(7) | 0.93782(6) | -0.05231(5) | 0.0400 |
| C(25) | 0.24471(6) | 0.97943(6) | 0.22763(5) | 0.0368 |
| C(28) | 0.11959(7) | 1.13687(6) | 0.28235(6) | 0.0414 |
| C(31) | 0.04905(8) | 1.22048(8) | 0.30421(6) | 0.0519 |
| C(33) | 0.67977(6) | 0.64829(6) | -0.17497(5) | 0.0374 |
| C(36) | 0.74888(7) | 0.64734(6) | -0.33207(6) | 0.0435 |
| C(39) | 0.78045(8) | 0.64906(7) | -0.41559(7) | 0.0526 |
| C(57) | 0.17063(6) | 0.94761(6) | -0.18075(5) | 0.0375 |
| C(58) | 0.10538(7) | 0.90968(6) | -0.17357(5) | 0.0409 |
| C(62) | 0.17144(6) | 1.01907(6) | -0.23338(5) | 0.0391 |
| C(4) | 0.26049(6) | 0.91835(6) | 0.07771(5) | 0.0386 |
| C(9) | 0.48815(6) | 0.75086(6) | -0.12547(5) | 0.0346 |
| C(26) | 0.24117(6) | 1.05313(6) | 0.18196(6) | 0.0411 |
| C(27) | 0.17831(7) | 1.13354(6) | 0.20947(6) | 0.0437 |
| C(29) | 0.12572(7) | 1.05929(6) | 0.32930(6) | 0.0441 |
| C(30) | 0.18808(6) | 0.98097(6) | 0.30192(5) | 0.0408 |
| C(32) | -0.01254(9) | 1.28751(9) | 0.31976(7) | 0.0623 |
| C(34) | 0.69772(7) | 0.71925(6) | -0.21543(6) | 0.0446 |
| C(35) | 0.73422(7) | 0.71884(7) | -0.29380(6) | 0.0466 |
| C(37) | 0.73561(7) | 0.57752(7) | -0.29427(6) | 0.0495 |
| C(38) | 0.69750(7) | 0.57425(7) | -0.21015(6) | 0.0481 |
| C(40) | 0.80381(9) | 0.65170(9) | -0.48644(9) | 0.0671 |
| C(59) | 0.03575(7) | 0.94593(7) | -0.22273(6) | 0.0511 |
| C(60) | 0.03525(8) | 1.01639(7) | -0.27448(6) | 0.0511 |
| C(61) | 0.10079(8) | 1.05251(8) | -0.28064(7) | 0.0563 |
| C(63) | 0.10707(7) | 0.82838(7) | -0.11648(6) | 0.0462 |
| C(66) | 0.24319(8) | 1.06105(7) | -0.23958(6) | 0.0539 |
| H(41) | 0.19729(6) | 0.95558(6) | 0.09627(5) | 0.0486 |
| H(91) | 0.50598(6) | 0.73900(6) | -0.17870(5) | 0.0503 |
| H(261) | 0.27976(6) | 1.05116(6) | 0.13185(6) | 0.0538 |
| H(271) | 0.17652(7) | 1.18673(6) | 0.17872(6) | 0.0530 |
| H(291) | 0.08597(7) | 1.06176(6) | 0.37889(6) | 0.0662 |
| H(301) | 0.19335(6) | 0.92786(6) | 0.33424(5) | 0.0529 |
| H(321) | -0.06244(9) | 1.34176(9) | 0.33149(7) | 0.0822 |
| H(341) | 0.68540(7) | 0.76776(6) | -0.18842(6) | 0.0625 |
| H(351) | 0.74702(7) | 0.76759(7) | -0.32236(6) | 0.0621 |
| H(371) | 0.75010(7) | 0.52814(7) | -0.32086(6) | 0.0597 |
| H(381) | 0.68557(7) | 0.52517(7) | -0.18137(6) | 0.0605 |
| H(401) | 0.82257(9) | 0.65166(9) | -0.54162(9) | 0.0805 |
| H(591) | -0.01089(7) | 0.92211(7) | -0.21974(6) | 0.0711 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) |
|--------|-------------|-------------|--------------|--------|
| H(601) | -0.01208(8) | 1.04169(7) | -0.30752(6) | 0.0709 |
| H(611) | 0.09897(8) | 1.10137(8) | -0.31820(7) | 0.0698 |
| H(631) | 0.13775(7) | 0.82773(7) | -0.07505(6) | 0.0569 |
| H(661) | 0.29211(8) | 1.02685(7) | -0.20933(6) | 0.0728 |
| C(64) | 0.00792(8) | 0.83056(8) | -0.07862(7) | 0.0650 |
| H(641) | 0.01356(8) | 0.77914(8) | -0.04353(7) | 0.0784 |
| H(642) | -0.02533(8) | 0.88054(8) | -0.05071(7) | 0.0784 |
| H(643) | -0.02608(8) | 0.83342(8) | -0.11851(7) | 0.0784 |
| C(65) | 0.16389(9) | 0.74416(8) | -0.15693(8) | 0.0669 |
| H(651) | 0.16574(9) | 0.69383(8) | -0.12137(8) | 0.0857 |
| H(652) | 0.22694(9) | 0.74085(8) | -0.17665(8) | 0.0857 |
| H(653) | 0.13340(9) | 0.74683(8) | -0.19917(8) | 0.0857 |
| C(67) | 0.29329(11) | 1.06785(11) | -0.32625(9) | 0.0851 |
| H(671) | 0.33877(11) | 1.09333(11) | -0.33052(9) | 0.1055 |
| H(672) | 0.24726(11) | 1.10260(11) | -0.35898(9) | 0.1055 |
| H(673) | 0.32443(11) | 1.01051(11) | -0.34211(9) | 0.1055 |
| C(68) | 0.19589(12) | 1.14709(11) | -0.20858(11) | 0.0930 |
| H(681) | 0.24022(12) | 1.17365(11) | -0.21196(11) | 0.1400 |
| H(682) | 0.14710(12) | 1.18374(11) | -0.23818(11) | 0.1400 |
| H(683) | 0.16866(12) | 1.13897(11) | -0.15532(11) | 0.1400 |
| O(3) | 0.80940(5) | 0.44771(5) | 0.24261(4) | 0.0532 |
| O(4) | 0.71120(4) | 0.69811(4) | 0.35774(4) | 0.0431 |
| O(7) | 0.45652(4) | 0.92368(4) | 0.20524(3) | 0.0390 |
| O(8) | 0.61577(4) | 0.53381(4) | 0.01848(3) | 0.0362 |
| N(2) | 0.76152(5) | 0.57426(5) | 0.29961(4) | 0.0341 |
| C(13) | 0.57113(6) | 0.70626(5) | 0.13709(5) | 0.0299 |
| C(14) | 0.63606(5) | 0.66234(5) | 0.19131(5) | 0.0289 |
| C(15) | 0.63766(6) | 0.70659(5) | 0.25130(5) | 0.0305 |
| C(17) | 0.51095(6) | 0.83606(5) | 0.20619(5) | 0.0309 |
| C(18) | 0.49879(6) | 0.79065(5) | 0.15022(5) | 0.0285 |
| C(19) | 0.57856(5) | 0.66504(5) | 0.07102(5) | 0.0288 |
| C(20) | 0.63307(6) | 0.57615(5) | 0.07027(5) | 0.0314 |
| C(22) | 0.69558(6) | 0.57409(6) | 0.18387(5) | 0.0329 |
| C(23) | 0.75972(6) | 0.52579(6) | 0.24296(5) | 0.0393 |
| C(24) | 0.70540(6) | 0.66147(5) | 0.30673(5) | 0.0327 |
| C(41) | 0.45075(6) | 0.96727(6) | 0.26847(5) | 0.0351 |
| C(44) | 0.43086(6) | 1.06617(6) | 0.38522(5) | 0.0407 |
| C(47) | 0.41779(7) | 1.11777(7) | 0.44571(7) | 0.0517 |
| C(49) | 0.68587(6) | 0.45887(5) | -0.01127(5) | 0.0297 |
| C(52) | 0.81584(6) | 0.30750(6) | -0.07149(5) | 0.0385 |
| C(55) | 0.88378(8) | 0.22605(7) | -0.09876(6) | 0.0510 |
| C(69) | 0.82388(6) | 0.52731(6) | 0.35725(5) | 0.0350 |
| C(70) | 0.78967(7) | 0.48392(6) | 0.42419(6) | 0.0416 |
| C(74) | 0.91578(6) | 0.52575(6) | 0.34133(5) | 0.0379 |
| C(16) | 0.57909(6) | 0.79342(5) | 0.25540(5) | 0.0317 |
| C(21) | 0.69139(6) | 0.53006(6) | 0.12677(5) | 0.0327 |
| C(42) | 0.47964(7) | 1.03733(6) | 0.24888(6) | 0.0449 |
| C(43) | 0.46946(7) | 1.08805(7) | 0.30901(6) | 0.0465 |
| C(45) | 0.40299(7) | 0.99754(6) | 0.39942(6) | 0.0446 |
| C(46) | 0.41250(7) | 0.94769(7) | 0.34194(6) | 0.0446 |
| C(48) | 0.40251(9) | 1.16430(9) | 0.49652(8) | 0.0697 |
| C(50) | 0.65374(7) | 0.40089(6) | -0.02982(6) | 0.0419 |
| C(51) | 0.72045(7) | 0.32565(6) | -0.06228(6) | 0.0443 |
| C(53) | 0.84537(7) | 0.37091(6) | -0.05747(5) | 0.0406 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) | |
|--------|-------------|-------------|-------------|--------|--------|
| C(54) | 0.78007(6) | 0.44612(6) | -0.02720(5) | 0.0361 | |
| C(56) | 0.9442(1) | 0.15469(9) | -0.11404(8) | 0.0717 | |
| C(71) | 0.85287(8) | 0.44019(7) | 0.47780(7) | 0.0541 | |
| C(72) | 0.94363(7) | 0.43663(6) | 0.46544(6) | 0.0442 | |
| C(73) | 0.97630(8) | 0.48048(7) | 0.39727(6) | 0.0495 | |
| C(75) | 0.68727(9) | 0.48698(8) | 0.44203(8) | 0.0655 | |
| C(78) | 0.95583(8) | 0.56855(8) | 0.26694(7) | 0.0565 | |
| H(161) | 0.58397(6) | 0.82553(5) | 0.29238(5) | 0.0446 | |
| H(211) | 0.72815(6) | 0.46920(6) | 0.12565(5) | 0.0408 | |
| H(421) | 0.50585(7) | 1.05154(6) | 0.19666(6) | 0.0592 | |
| H(431) | 0.48787(7) | 1.13688(7) | 0.29748(6) | 0.0673 | |
| H(451) | 0.37831(7) | 0.98244(6) | 0.45190(6) | 0.0594 | |
| H(461) | 0.39162(7) | 0.90037(7) | 0.35400(6) | 0.0609 | |
| H(481) | 0.39137(9) | 1.20224(9) | 0.53466(8) | 0.0838 | |
| H(501) | 0.58748(7) | 0.41291(6) | -0.02074(6) | 0.0508 | |
| H(511) | 0.69960(7) | 0.28531(6) | -0.07638(6) | 0.0568 | |
| H(531) | 0.91099(7) | 0.36169(6) | -0.06839(5) | 0.0535 | |
| H(541) | 0.79983(6) | 0.48915(6) | -0.01701(5) | 0.0503 | |
| H(561) | 0.9908(1) | 0.09901(9) | -0.12612(8) | 0.0879 | |
| H(711) | 0.83019(8) | 0.41399(7) | 0.52624(7) | 0.0681 | |
| H(721) | 0.98490(7) | 0.40285(6) | 0.50218(6) | 0.0548 | |
| H(731) | 1.03870(8) | 0.48038(7) | 0.38878(6) | 0.0658 | |
| H(751) | 0.65337(9) | 0.51929(8) | 0.40027(8) | 0.0863 | |
| H(781) | 0.90433(8) | 0.60952(8) | 0.24209(7) | 0.0753 | |
| C(76) | 0.63224(15) | 0.53764(15) | 0.51193(14) | 0.1236 | |
| H(761) | 0.56900(15) | 0.53961(15) | 0.52213(14) | 0.1525 | |
| H(762) | 0.63090(15) | 0.59556(15) | 0.50210(14) | 0.1525 | |
| H(763) | 0.66279(15) | 0.50824(15) | 0.55610(14) | 0.1525 | |
| C(77) | 0.69265(17) | 0.39263(15) | 0.45165(15) | 0.1313 | |
| H(771) | 0.62985(17) | 0.39341(15) | 0.46333(15) | 0.1905 | |
| H(772) | 0.72625(17) | 0.36029(15) | 0.49357(15) | 0.1905 | |
| H(773) | 0.72447(17) | 0.36596(15) | 0.40478(15) | 0.1905 | |
| C(79) | 1.02285(12) | 0.49829(11) | 0.2130(1) | 0.0860 | |
| H(791) | 1.04775(12) | 0.52327(11) | 0.1649(1) | 0.1193 | |
| H(792) | 1.07369(12) | 0.45911(11) | 0.2395(1) | 0.1193 | |
| H(793) | 0.98799(12) | 0.46736(11) | 0.2029(1) | 0.1193 | |
| C(80) | 1.0052(1) | 0.6256(1) | 0.28004(9) | 0.0785 | |
| H(801) | 1.0264(1) | 0.6531(1) | 0.23175(9) | 0.0962 | |
| H(802) | 1.0584(1) | 0.5880(1) | 0.30456(9) | 0.0962 | |
| H(803) | 0.9634(1) | 0.6689(1) | 0.31337(9) | 0.0962 | |
| C(101) | 0.74017(11) | 0.1501(1) | 0.3837(1) | 0.0834 | |
| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) | Occ |
| Cl(1) | 0.6323(1) | 0.17886(9) | 0.42445(8) | 0.1382 | 0.5000 |
| Cl(2) | 0.8299(1) | 0.11527(9) | 0.45362(9) | 0.1402 | 0.5000 |
| Cl(3) | 0.7193(1) | 0.14511(9) | 0.48084(8) | 0.1389 | 0.5000 |
| Cl(4) | 0.8243(1) | 0.19791(9) | 0.35704(8) | 0.1389 | 0.5000 |
| C(102) | 0.3818(18) | 0.640(1) | 0.2475(17) | 0.1525 | 0.5000 |
| C(103) | 0.364(2) | 0.6720(11) | 0.2538(16) | 0.1560 | 0.5000 |
| Cl(11) | 0.26116(6) | 0.66335(6) | 0.28420(5) | 0.1659 | |
| Cl(12) | 0.45334(12) | 0.62647(12) | 0.3318(1) | 0.1648 | 0.5000 |
| Cl(13) | 0.37441(13) | 0.70799(12) | 0.3399(1) | 0.1637 | 0.5000 |
| C(110) | 0.1989(7) | 0.2869(6) | 0.0031(6) | 0.1221 | 0.3333 |

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(iso) | Occ |
|--------|--------------|-------------|--------------|--------|--------|
| C(111) | 0.3016(5) | 0.1477(6) | -0.0356(5) | 0.1257 | 0.3333 |
| C(112) | 0.436(3) | 0.028(3) | -0.026(3) | 0.1005 | 0.3333 |
| Cl(21) | 0.13052(13) | 0.35481(12) | 0.07019(11) | 0.1283 | 0.3333 |
| Cl(22) | 0.13596(13) | 0.31472(13) | -0.07984(11) | 0.1281 | 0.3333 |
| Cl(23) | 0.24288(18) | 0.24695(18) | 0.01590(17) | 0.1291 | 0.3333 |
| Cl(24) | 0.4188(9) | 0.0417(8) | -0.0211(9) | 0.1329 | 0.3333 |
| Cl(25) | 0.33845(15) | 0.08499(15) | -0.06446(12) | 0.1275 | 0.3333 |
| Cl(26) | 0.42969(13) | 0.09164(13) | 0.04573(11) | 0.1291 | 0.3333 |
| C(120) | 0.54361(7) | 0.37871(7) | 0.26731(6) | 0.0513 | |
| Cl(32) | 0.53662(9) | 0.42524(8) | 0.17148(7) | 0.1256 | 0.5000 |
| Cl(31) | 0.62091(9) | 0.40537(8) | 0.31731(7) | 0.1286 | 0.5000 |
| Cl(34) | 0.49616(9) | 0.32216(9) | 0.35248(8) | 0.1284 | 0.5000 |
| Cl(33) | 0.51937(9) | 0.48801(8) | 0.30933(8) | 0.1289 | 0.5000 |
| C(130) | -0.0154(3) | 0.1843(3) | 0.5226(3) | 0.0794 | 0.5000 |
| C(131) | 0.0333(4) | 0.1808(3) | 0.5045(3) | 0.0838 | 0.5000 |
| Cl(41) | -0.10018(9) | 0.22613(9) | 0.61115(7) | 0.0935 | 0.5000 |
| Cl(42) | 0.10511(9) | 0.18223(7) | 0.50687(5) | 0.0950 | 0.5000 |
| Cl(43) | -0.0507(2) | 0.2216(2) | 0.5908(2) | 0.1300 | 0.2500 |
| Cl(44) | -0.04459(18) | 0.12080(17) | 0.51781(15) | 0.1260 | 0.2500 |
| Cl(45) | 0.1498(3) | 0.0827(3) | 0.5086(2) | 0.1268 | 0.2500 |
| Cl(46) | 0.1671(3) | 0.1206(3) | 0.4913(2) | 0.1224 | 0.2500 |