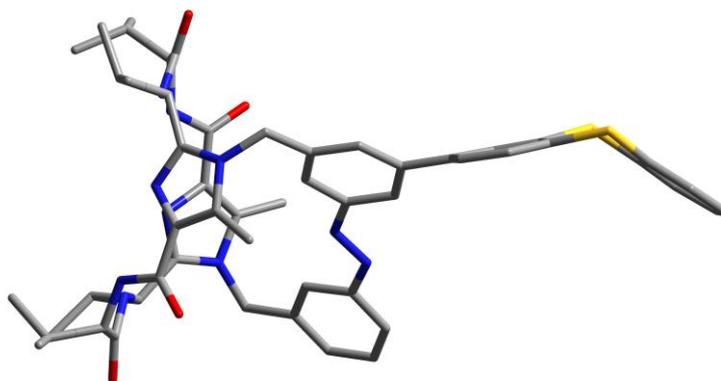


Synthese und Charakterisierung sauber stimulierbarer molekularer Schalter, Doppelschalter und Motoren



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Christoph Burkhart

aus Essen

Fakultät für Chemie

Institut für Organische Chemie
an der Universität Duisburg-Essen

2018

für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2014 bis Februar 2018 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gebhard Haberhauer am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

Tag der Disputation: 20.04.2018

Gutachter: Prof. Dr. Gebhard Haberhauer

Prof. Dr. Georg Jansen

Vorsitzender: Prof. Dr. Stefan Rumann

Inhalt

| | |
|---|-----|
| 1. Zusammenfassung..... | 1 |
| 2. Summary | 9 |
| 3. Einleitung..... | 19 |
| 3.1 Wissenschaftlicher Hintergrund | 19 |
| 3.1.1 Molekulare Schalter und Motoren..... | 19 |
| 3.1.2 Protonenkonzentrationsabhängige Schaltsysteme..... | 22 |
| 3.1.3 Schaltprozesse initiiert durch Metallkomplexierung..... | 25 |
| 3.1.4 Photosensitive Schaltsysteme..... | 28 |
| 3.1.5 Elektrochemische Schaltsysteme | 34 |
| 3.1.6 Fluoreszenz und TICT-Zustand (Twisted Intramolecular Charge Transfer) | 38 |
| 3.1.7 PLICT-Zustand (PLanarized Intramolecular Charge Transfer) | 41 |
| 3.1.8 Cyclodextrin | 42 |
| 4. Ziel der Arbeit..... | 47 |
| 5. Experimentalteil..... | 53 |
| 5.1 Thianthren als molekularer Schalter..... | 53 |
| 5.2 Thianthrenderivate als molekulare Schalteinheiten..... | 60 |
| 5.2.1 Thianthrenderivate – Synthese und Charakterisierung | 60 |
| 5.2.2 Thianthrenderivate – Schaltung und Bewegung | 66 |
| 5.3 Der molekulare Thianthren-Azobenzol-Doppelschalter 14 | 74 |
| 5.3.1 Thianthren-Azobenzol-Doppelschalter 14 – Synthese..... | 74 |
| 5.3.2 Thianthren-Azobenzol-Doppelschalter 14 – Schaltung und Bewegung | 82 |
| 5.4 Vom Doppelschalter 14 zum Thianthren-Azobenzol-Schubmotor 18 | 89 |
| 5.4.1 Thianthren-Azobenzol-Schubmotor 18 – Synthese und Charakterisierung..... | 89 |
| 5.4.2 Thianthren-Azobenzol-Schubmotor 18 – Schaltung und Bewegung..... | 96 |
| 5.5 Fluorazobenzolhaltige Lichtschalter..... | 105 |
| 5.5.1 Fluorazobenzolhaltige Schalter, Doppelschalter und Motoren – Synthese..... | 105 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.5.2 | Fluorazobenzolhaltige Schalter, Doppelschalter und Motoren – Schaltung | 120 |
| 5.6 | Elektrochemische Doppelschalter | 135 |
| 5.6.1 | Thianthren-Ferrocen-Doppelschalter – Synthese | 135 |
| 5.6.2 | Thianthren-Ferrocen-Doppelschalter – Schaltung | 140 |
| 5.7 | Synthese und Untersuchung des PLICT-Zustands von 1-Aminoindol (43)..... | 147 |
| 6. | Präparativer Teil..... | 153 |
| 6.1 | Experimentelle und analytische Methoden..... | 153 |
| 6.2 | Synthesevorschriften | 156 |
| 6.2.1 | 2-Bromthianthren (2)..... | 156 |
| 6.2.2 | 2,7- / 2,8-Dibromthianthren (3/6)..... | 158 |
| 6.2.3 | 2-(4-Methoxyphenyl)thianthren (4) | 160 |
| 6.2.4 | 2-(2-Carboxyphenyl)thianthren (5) | 162 |
| 6.2.5 | Methyl-3-brom-5-aminobenzoat (10) | 164 |
| 6.2.6 | Methyl-3-aminobenzoat (8)..... | 166 |
| 6.2.7 | Methyl-3-nitrosobenzoat (11) | 168 |
| 6.2.8 | Azobenzol 12 aus Amin 10 und Methyl-3-nitrosobenzoat (11)..... | 170 |
| 6.2.9 | Boronester 13 aus Azobenzol 12 | 172 |
| 6.2.10 | Azobenzol-Thianthren-Doppelschalter 14 | 174 |
| 6.2.11 | Dialkohol des Azobenzol-Thianthren-Doppelschalters 14 | 176 |
| 6.2.12 | Dibromierter Azobenzol-Thianthren-Doppelschalter 16 | 178 |
| 6.2.13 | Valinklammer 17 | 180 |
| 6.2.14 | Molekularer Azobenzol-Thianthren-Schubmotor 18 | 182 |
| 6.2.15 | 4-Brom-2,6-difluoranilin (21) | 184 |
| 6.2.16 | 2,6-Difluornitrosobenzol (22) | 186 |
| 6.2.17 | 4-Brom-2,6,2',6'-tetrafluorazobenzol (23) | 188 |
| 6.2.18 | Doppelazobenzol-Schalter 24 | 190 |
| 6.2.19 | Diol des Doppelazobenzol-Schalters 25 | 192 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 6.2.20 | Dibromid des Doppelazobenzol-Schalters 26 | 194 |
| 6.2.21 | Molekularer Motor 27 | 196 |
| 6.2.22 | 4-Amino-3,5-difluorbenzonnitril (49) | 198 |
| 6.2.23 | 4-Amino-3,5-difluorbenzoesäure (50) | 199 |
| 6.2.24 | Methyl-4-amino-3,5-difluorbenzoat (35) | 200 |
| 6.2.25 | 4-Brom-2,6-difluornitrosobenzol (36) | 202 |
| 6.2.26 | Azobenzol 34 aus Nitrosoverbindung 36 und Amin 35 | 204 |
| 6.2.27 | Doppelazobenzol-Schalter 51 | 206 |
| 6.2.28 | Azobenzol 30 | 208 |
| 6.2.29 | Eingebetteter, einfacher Azobenzolmotor 31 | 210 |
| 6.2.30 | Boronester 32 | 212 |
| 6.2.31 | Eingebetteter Doppelazobenzolmotor 33 | 214 |
| 6.2.32 | 1-Brom-1'(2-thianthren)ferrocen 37 | 216 |
| 6.2.33 | 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (38) | 218 |
| 6.2.34 | Boronthianthren 39 | 220 |
| 6.2.35 | 1-Aminoindol (43)..... | 222 |
| 7. | Literatur..... | 225 |
| 8. | Anhang..... | 231 |
| 8.1 | Eidesstattliche Erklärung | 231 |
| 8.2 | Abkürzungsverzeichnis | 232 |
| 8.3 | Publikationsliste..... | 234 |
| 8.4 | Vorträge | 234 |
| 8.5 | Poster | 234 |
| 8.6 | Cover | 234 |
| 8.7 | Danksagung | 235 |
| 8.8 | NMR-Spektren..... | 237 |
| 9. | Lebenslauf..... | 269 |

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern,
die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben,
während sich der weite Ozean des Unbekannten
vor unseren Augen erstreckt.

Sir Isaac Newton

1. Zusammenfassung

In den einleitenden Kapiteln dieser Arbeit werden allgemeine Prinzipien zur Funktion und Unterscheidungsmerkmale verschiedener molekularer Schalter und Motoren sowie deren potentielle Nutzung, etwa in der Medizin, beschrieben. Das gemeinsame Merkmal von Schaltern und Motoren ist, dass die zum Teil komplexen Moleküle, bzw. aus mehreren verschlauften Molekülen bestehenden Systeme, durch externe Stimuli zu reversiblen Bewegungen angeregt werden, deren Kombination zyklische Abläufe ermöglicht. Die Bewegungsamplituden können bei Isomerisierungen oder bei Änderungen der Koordination eines Atoms in der Größenordnung von wenigen Ångström liegen bis hin zu Amplituden von einigen Moleküldurchmessern bei Bewegungen, die etwa verschlaufte Moleküle ausführen, wenn sie neue koordinative Bindungen ausbilden. Es werden Beispiele erörtert für Schalter und Maschinen, die durch Änderung der Protonenkonzentration und durch Komplexbildung mit Metallionen angeregt werden und ebenso für photosensitive und elektrochemisch stimulierbare Schaltsysteme. Die für die stromspannungsinduzierte Anregung von Redoxprozessen genutzte Methode der Cyclovoltammetrie wird vorgestellt. Bewegungen von Molekülen durch photochemische Anregung in TICT- (Twisted Intramolecular Charge Transfer) und PLICT-Zustände (PLanarized Intramolecular Charge Transfer), sowie die Komplexbildungseigenschaften von Cyclodextrinen werden ebenfalls erläutert.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung neuer molekularer Schalter und Motoren. Die Bewegungen, die von den Systemen nach geeigneter Anregung ausgeführt werden, wurden mit unterschiedlichen analytischen Methoden, insbesondere der UV/vis-Spektroskopie, nachgewiesen. Berechnungen für die Energien wurden für die Grund- und die angeregten Zustände der schaltbaren Moleküle durchgeführt und auf dieser Basis die UV/vis-Spektren simuliert. Die Simulationen korrelieren mit den experimentell ermittelten Spektren und bestätigen daher die angenommenen Strukturveränderungen. Darüber hinaus wird die Möglichkeit der Komplexbildung von 1-Aminoindol (**43**), das photochemisch in einen PLICT-Zustand angeregt werden kann, mit verschiedenen Cyclodextrinen untersucht.

Das wesentliche Kriterium für die Auswahl der einzelnen schaltbaren Elemente der neuen Schalter und Maschinen war die Möglichkeit einer „sauberen Anregung“ durch Stimuli, wie zum Beispiel Bestrahlung, elektrische Spannung, Temperatur und die Brownsche Bewegung, die im Idealfall reversibel sind und damit die beliebige Wiederholbarkeit der Schaltungen ermöglichen. Diese Anregungen führen zu keinerlei Nebenprodukten, Verdünnungseffekten oder ähnlichen Veränderungen der Messlösung.

Ein neuer molekularer Schubmotor wurde synthetisiert und ebenso wie die Vorprodukte insbesondere hinsichtlich seiner Schalteigenschaften charakterisiert. Die beiden unterschiedlichen Systeme, die zuerst zum Doppelschalter **14** verknüpft werden, sind die Azobenzoleinheit sowie das Thianthren (**1**). Die Azobenzoleinheit kann durch Bestrahlung mit geeigneten Wellenlängen ihre Konfiguration reversibel von *trans* nach *cis* ändern kann, das Thianthren (**1**) hingegen kann die Anlegen einer variablen elektrischen Spannung reversibel zu einer Radikalkation oxidiert werden, das eine gestreckte Struktur besitzt. Im Gegensatz dazu liegt das neutrale Thianthren (**1**) in einer gewinkelten Form vor. Welchen Einfluss verschiedene Substituenten auf die Schalteigenschaften des Thianthrens ausüben, wurde durch die Synthese und Charakterisierung der in Abbildung 1.1 gezeigten Thianthrenderivate ermittelt. Die Simulation der entsprechenden UV/vis-Spektren und der Vergleich mit den gemessenen Daten ermöglicht eine erste Beurteilung zur Anwendbarkeit der Rechenmodelle. Die Simulationen entsprechen hinsichtlich der bathochromen Verschiebung den tatsächlichen Spektren, jedoch weichen die berechneten Maxima für die Übergänge erheblich von den gefundenen Werten ab.

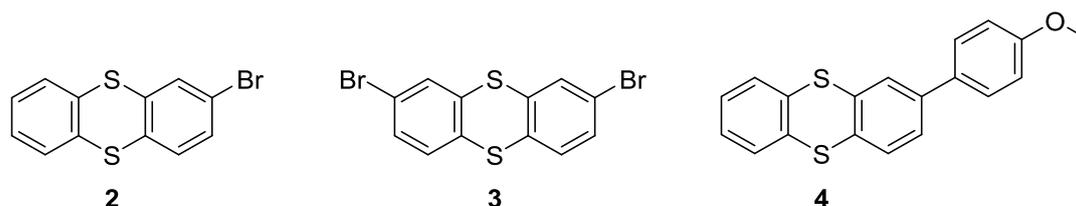


Abbildung 1.1: Charakterisierte, substituierte Thianthrene.

In Abbildung 1.2 ist der durch *Suzuki*-Kupplung erhaltene, molekulare Thianthren-Azobenzol-Doppelschalter **14** gezeigt, der durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 365$ nm und $\lambda = 405$ nm und durch das Anlegen einer variablen elektrischen Spannung einen Bewegungszyklus mit vier strukturell unterschiedlichen Zuständen durchläuft: *trans* / neutral, *trans* / Radikalkation, *cis* / Radikalkation und *cis* / neutral.

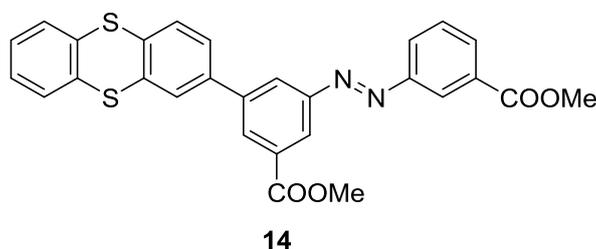


Abbildung 1.2: Molekularer Thianthren-Azobenzol-Doppelschalter **14** aus 3,3'-Dimethoxycarbonylazobenzol (**13**) und 2-Bromthianthren (**2**).

Um ausgehend von dem molekularen Doppelschalter **14** zu dem molekularen Motor **18** zu gelangen, wurden, nach Reduktion zum Alkohol und Bromierung, die beiden aromatischen Ringe in der Azobenzoleinheit, wie in Abbildung 1.3 gezeigt, mit der chiralen, valinbasierenden Klammer **17** überbrückt. Mit dem Einbau dieser Klammer wird eine sterische Barriere in das Molekül eingeführt, die die Beweglichkeit bei der Schaltung der Azobenzoleinheit verringert, so dass diese Bewegung nur noch unidirektional ablaufen kann und am Ende eines Schaltzyklus mechanische Arbeit durch den molekularen Schubmotor **18** generiert wird.

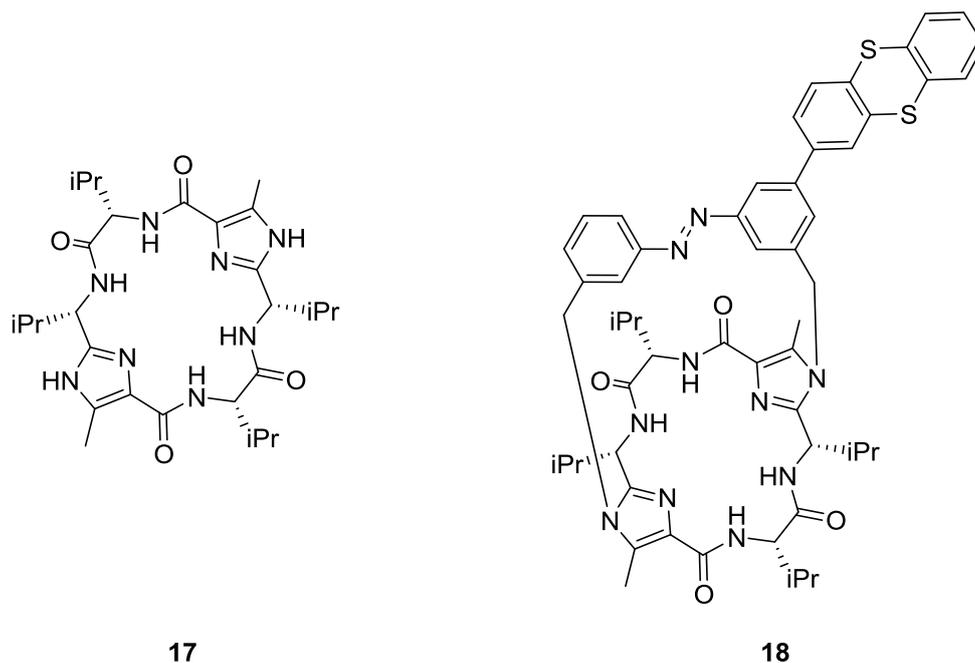


Abbildung 1.3: Chirale Klammer **17** und der molekulare Schubmotor **18**.

Um die einzelnen Bewegungen des Doppelschalters **14** und des molekularen Schubmotors **18** zu verfolgen und die unterschiedlichen Zustände zu charakterisieren, wurden Cyclovoltammogramme, CD-, UV/vis- und NMR-Spektren aufgenommen. Abbildung 1.4 zeigt die CVUV-Spektren der vier Zustände des Schubmotors **18**. Die Reversibilität der Bewegungen wird aus der immer gleichen Intensitätsänderung der Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 319$ nm bei mehreren aufeinanderfolgenden Anregungszyklen deutlich (in Abbildung 1.4 links und Mitte).

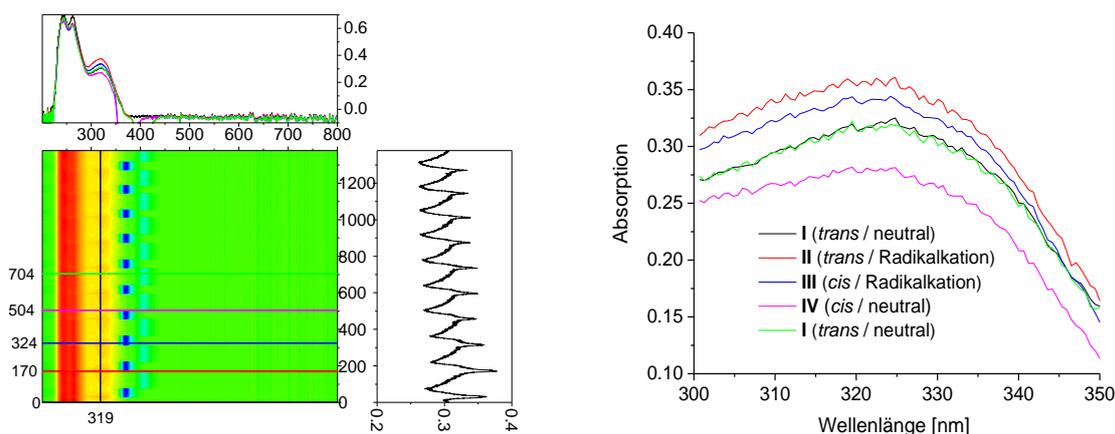


Abbildung 1.4: Oben-links: UV/vis-Spektren der vier Zustände von **18**. Links: Konturplot des Schubmotors **18**. Mitte: Änderung der Intensität bei $\lambda = 319$ nm bei aufeinanderfolgenden Anregungszyklen. Rechts: Ausschnitt aus den UV/vis-Spektren ($\lambda = 300 - 350$ nm).

Die für eine photochemische *trans-cis*-Isomerisierung von Azobenzolen erforderliche Wellenlänge hängt stark von dem Charakter zusätzlicher Substituenten an den Phenylringen ab. Diese starke Abhängigkeit sollte die Synthese von molekularen Doppelschaltern und Maschinen ermöglichen, die zwei Azobenzoleinheiten enthalten und damit ausschließlich photochemisch zu einem Bewegungszyklus, bestehend aus unterschiedlichen Zuständen, angeregt werden können.

Zunächst wurden die fluorierten Azobenzole **23** und **34** (Abbildung 1.5) hergestellt und die erforderlichen Wellenlängen für die *trans-cis*-Isomerisierung bestimmt. Die für die Schaltung der Azobenzoleinheit im Schubmotor **18** genutzte Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm führt bei den fluorierten Azobenzolen nicht zu einer Isomerisierung. Erst bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm findet die *trans-cis*-Isomerisierung statt, die durch UV/vis- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Für die Retrobewegung ist eine Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm erforderlich.

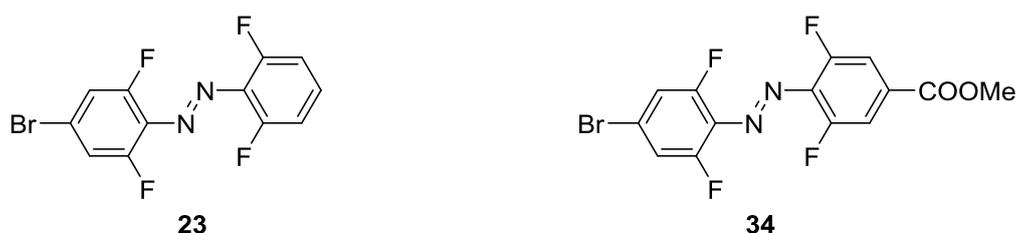


Abbildung 1.5: Fluorierte Azobenzole **23** und **34**.

Über eine *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion wurden die fluorierten Azobenzole **23** und **34** mit einem weiteren, nicht-fluorierten Azobenzol **13** zu den Doppelschaltern **24** und **51** gekoppelt, die in Abbildung 1.6 dargestellt sind.

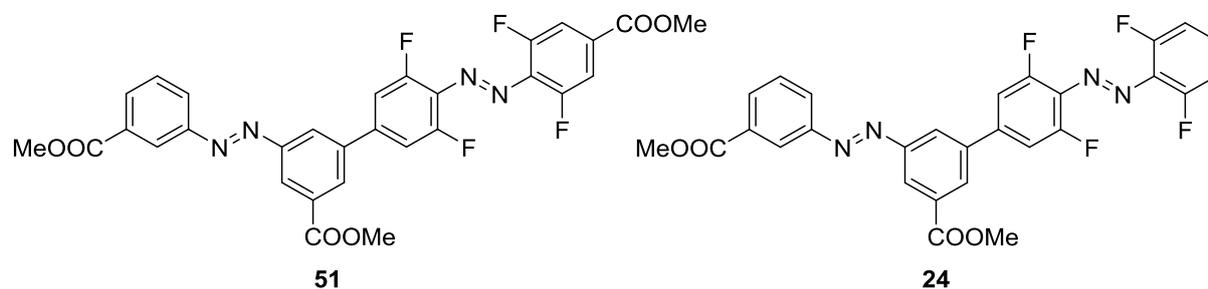


Abbildung 1.6: Synthetisierte Doppelazobenzolschalter **24** und **51**.

Nach Reduktion und Bromierung der nicht-fluorierten Azobenzoleinheit wurde diese mit der chiralen Valinklammer **17** überbrückt und der in Abbildung 1.7 gezeigte, molekulare Doppelazobenzolmotor **27** wurde erhalten.

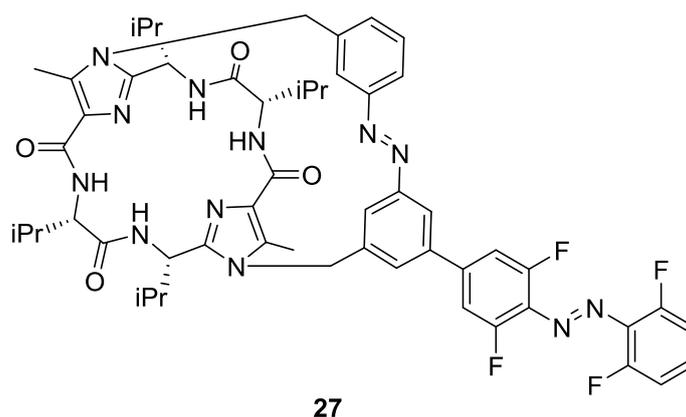
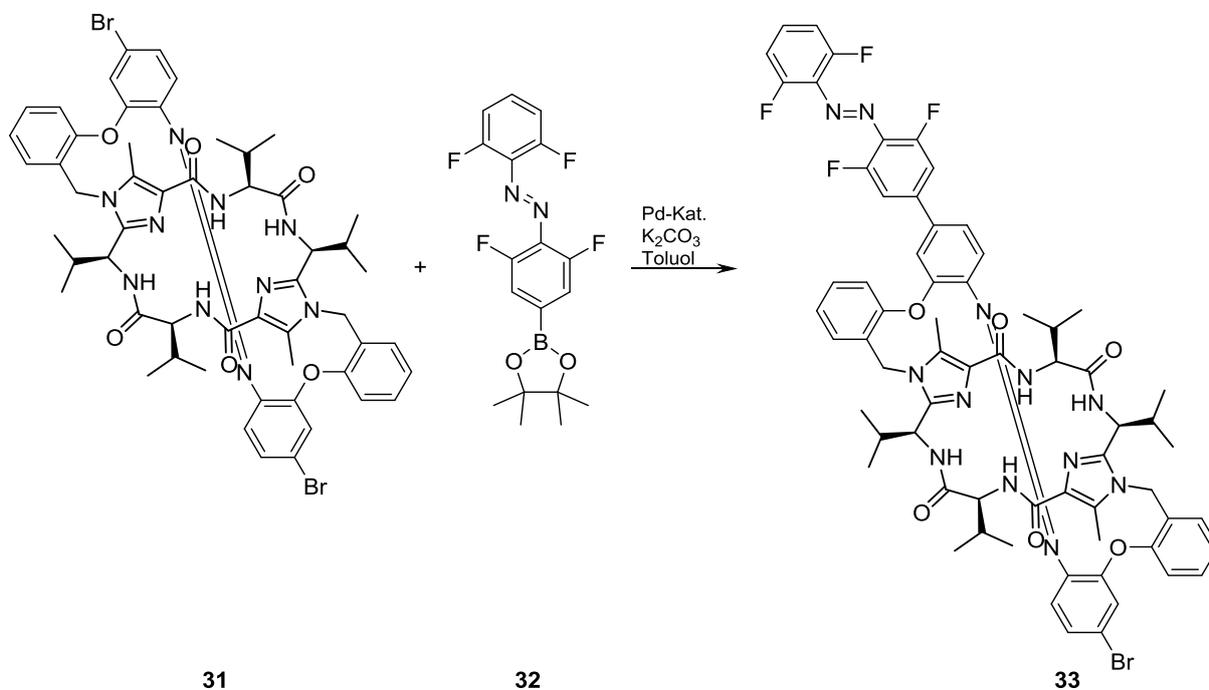


Abbildung 1.7: Molekularer Doppelazobenzolmotor **27**.

Die *trans/cis*-Schaltungen der beiden Azobenzolgruppen in **27** erfolgen mit den Wellenlängen $\lambda = 530$ nm selektiv für die fluorierte Azoeinheit und $\lambda = 365$ nm für beide Azobenzoleinheiten. Die Rückschaltung in den *trans-trans*-Grundzustand ist durch Bestrahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm möglich. Die Unidirektionalität der Bewegung des überbrückten Azobenzols wurde mit Hilfe der CD-Spektroskopie nachgewiesen. Die *cis/trans*-Isomeren der überbrückten Azobenzoleinheit konnten mit Hilfe der HPLC getrennt und mittels CD-Spektroskopie untersucht werden. Die Spektren entsprechen denen, die nach Anregung des Motors **27** mit $\lambda = 405$ bzw. $\lambda = 365$ nm erhalten wurden. Somit konnte ein weiterer molekularer Motor mit einem Bewegungszyklus bestehend aus drei diskreten Zuständen hergestellt werden.

1. Zusammenfassung

Neben dem in Abbildung 1.7 gezeigten molekularen Doppelazobenzolmotor **27** wurde ein weiteres fluoriertes Doppelazobenzolsystem **33**, wie in Schema 1.1 gezeigt, hergestellt. Die „überbrückte“, nicht-fluorierte Azobenzoleinheit befindet sich eingebettet in einer Schale bestehend aus der Valinbrücke und den phenolischen Brückengliedern.



Schema 1.1: Synthese und Struktur des molekularen Doppelazobenzolmotors **33** mit einer fluorierten Azobenzoleinheit.

Das System **33** wurde zunächst mittels HPLC gereinigt und anschließend mit verschiedenen Wellenlängen bestrahlt. Die HPLC-Untersuchungen der bestrahlten Proben zeigen eine deutliche Veränderung der Signalintensitäten für die einzelnen Isomere, die durch eine Schaltung hervorgerufen werden sollten. Die CD-Spektren liefern aber keinen Hinweis auf eine unidirektionale Schaltung.

Abbildung 1.8 zeigt rein durch elektrische Spannung anregbare Doppelschalter, die aus Thianthren und Ferrocen durch eine *Suzuki*-Kupplung synthetisiert wurden.

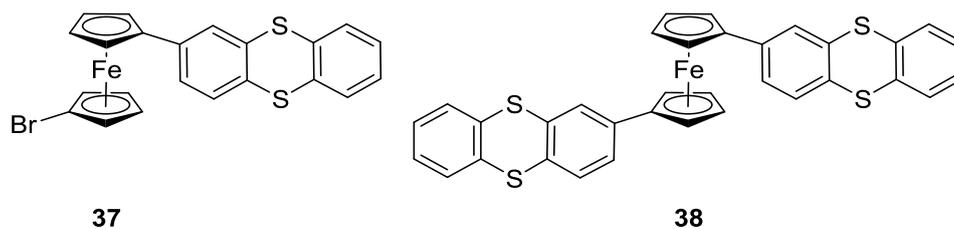


Abbildung 1.8: 1-Brom-1'-(2-thianthren)ferrocen (**37**) (links) und 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**) (rechts).

Durch die Redoxprozesse wird für das Thianthren die bereits beschriebene Bewegung initiiert, während für das Ferrocen eine Änderung der Konformation von gestaffelt hin zu ekliptisch stattfinden kann, was wesentlich von den Substituenten an den beiden Cyclopentadienylingen abhängt. Da Thianthrenradikalkationen bevorzugt Dimere bilden, sollte nach der Oxidation von **38** durch intramolekulare Dimerisierung die ekliptische Konformation gebildet werden. Ebenso könnten polare Wechselwirkungen zwischen dem Brom und dem Thianthrenradikalkation in **37** eine ekliptische Konformation präferieren. In den Cyclovoltammogrammen der beiden Doppelschalter sind die Oxidationspotentiale des Ferrocens und des Thianthrens deutlich erkennbar. Der Reduktionsteil der Graphen verläuft dagegen ungewöhnlich und zeigt nicht den für die bisher betrachteten reversiblen Prozesse üblichen, zum Oxidationsteil symmetrischen Verlauf. Vielmehr dominiert ein starkes Reduktionssignal die Graphen. Die Oxidationen führen offensichtlich zu strukturellen Veränderungen, die die unabhängige Reduktion der beiden Schalteinheiten verhindert. Die intramolekulare Dimerisierung der gebildeten Thianthrenradikalkationen über stabile Schwefel-Schwefel-Brücken in der ekliptischen Konformation des Ferrocens könnte zu einer neuen, stabilen Spezies führen, die elektrochemisch nicht reversibel reduziert

Das Komplexierungsverhalten von 1-Aminoindol (**43**) und photochemisch angeregtem 1-Aminoindol (**43**) mit verschiedenen Cyclodextrinen wurde untersucht. Abbildung 1.9 zeigt 1-Aminoindol (**43**) und beispielhaft α -Cyclodextrin, bestehend aus sechs α -1,4-glykosidisch verknüpften Glucosemolekülen. Cyclodextrine bilden eine konische Kavität mit einem definierten Durchmesser, sind hydrophil an der Außenseite und hydrophob im Inneren und können daher hydrophobe Moleküle passender Größe komplexieren.

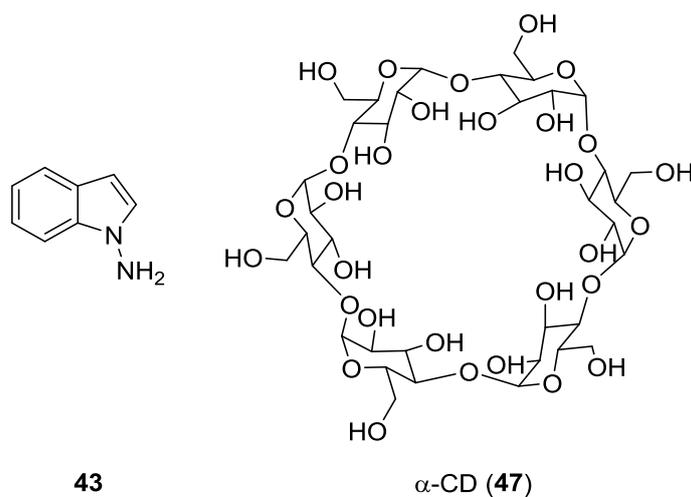


Abbildung 1.9: 1-Aminoindol (**43**) und α -Cyclodextrin (**47**).

In 1-Aminoindol (**43**) stehen die Wasserstoffatome der Aminogruppe oberhalb bzw. unterhalb der Ebene des Aromaten. Die photochemische Anregung von 1-Aminoindol (**43**) initiiert eine Kopplung der π -Systeme des Aromaten und der Aminogruppe. Diese Kopplung erzwingt eine planare Struktur des gesamten Moleküls und damit eine Drehbewegung der Aminogruppe. Dieser Zustand wird als PLICT-Zustand (PLanarized Intramolecular Charge Transfer) bezeichnet. Moleküle, die PLICT-Zustände ausbilden können, fluoreszieren und zeichnen sich durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute aus. Es sollte geprüft werden, ob die Komplexierung des 1-Aminoindols (**43**) mit Cyclodextrinen dessen Fluoreszenzeigenschaften beeinflusst. Das Fluoreszenzspektrum von 1-Aminoindol (**43**) zeigt eine starke Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 440$ nm, sowie eine hohe Stokes-Verschiebung bedingt durch eine starke Veränderung der Geometrie im angeregten Zustand. Im Gegensatz dazu weisen die Spektren der Cyclodextrine keinerlei Signale auf. Es wurden Mischungen von α -, β - und RAMEB-Cyclodextrin und 1-Aminoindol (**43**) in Verhältnissen von 1:1 bis 10^4 :1 hergestellt und die Fluoreszenzspektren der Mischungen untersucht. In keinem Fall konnten Verschiebungen von Banden oder gar neue Signale ausgemacht werden, die auf eine Komplexbildung hinweisen.

2. Summary

In the introductory chapters of this thesis some general functional principles and distinctive features of various molecular switches and machines as well as their potential use in medical applications are described. The common feature of switches and motors, which are very often complex molecules or molecular arrangements based on several interlooped macrocycles, is their potential to be externally stimulated to perform reversible movements. A sequence of those movements could finally lead to a cyclic overall motion. The amplitudes of the individual movements might be just a few Ångstrom in the case of isomerizations of molecules or changes of the coordination around a center nucleus. But they reach dimensions of several diameters of molecules if interlooped macrocycles shape new coordinative interactions. Examples are provided for switches and machines which are stimulated by variation of the pH-value and by the formation of complexes with metal ions as well as for photosensitive and electrochemically activated switchable systems. The cyclic voltammetry is introduced as a method to facilitate the voltage induced excitation. Movements of molecules by photochemical stimulation into TICT (Twisted Intramolecular Charge Transfer) and PLICT states (Planarized Intramolecular Charge Transfer) as well as the capacity of cyclodextrins to form complexes with nonpolar molecules are explained, also.

In the experimental part of this thesis the synthesis and characterization of new molecular switches and motors are described. The movements the systems perform after suitable stimulation have been verified by UV/vis-spectroscopy, particularly. The energies of the binding and non-binding orbitals for the ground and the excited states of the switchable molecules have been calculated and their UV/vis spectra were simulated based on these data. The simulations correlate with the recorded spectra and verify the expected structural changes accordingly. Additionally, the potential complexation of 1-aminoindol (**43**), which is photochemically activated into a PLICT state, with different cyclodextrins is investigated.

The basic criterion for the choice of the switchable elements in the new switches and motors is the way they can be activated. Clean stimuli, like irradiation, electric potential, temperature or the Brownian Motion, which are completely reversible and therefore allow to repeat any number of cycles, are the only ones being considered. These stimulations do not cause any by-products, dilutions or other changes of the probes investigated.

A new molecular pushing motor has been synthesized and, like its precursors, has been characterized for its switching properties, especially. The two units, which were first combined in a double switch **14**, are an azobenzene unit, switchable by appropriate irradiation from the *trans*-

2. Summary

to the *cis*-conformation and vice versa and the thianthrene unit, switchable by electric potential causing the oxidation to the radical cation and with that a structural change from a bended to an almost flat structure.

To investigate the influence of different substituents on the switching properties of thianthrene the products shown in figure 2.1 have been synthesized and characterized. The calculations of the corresponding UV/vis spectra and the comparison with the recorded spectra allow to judge the applicability of the method to predict the spectra. As far as the bathochromic shifts are concerned the simulations correspond with the recorded spectra but the calculated wavelength for the absorption bands differ significantly from the measured data.

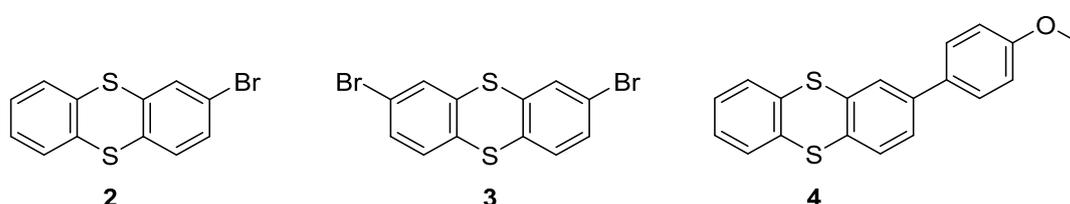


Figure 2.1: Characterized thianthrene derivatives.

In figure 2.2 the molecular thianthrene azobenzene doubleswitch **14** is shown, which has been synthesized by *Suzuki* coupling reaction and which can be stimulated by irradiation with a wavelength of $\lambda = 365$ nm and $\lambda = 405$ nm and by variable electrical tension. The doubleswitch passes through a cycle of movements with four different states: *trans*/neutral, *trans*/radical cation, *cis*/radical cation and *cis*/neutral.

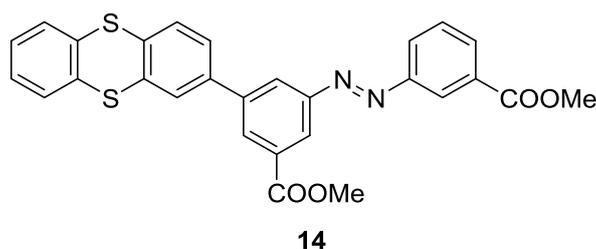


Figure 2.2: Molecular azo-thianthrene doubleswitch (**14**) with a 3,3'-dimethoxycarbonyl-azobenzene- and a thianthrene unit.

The molecular thianthrene azobenzene doubleswitch **14** is reduced to the diol and brominated before the chiral valinclamp **17** is attached to bridge the aromatic rings of the azobenzene unit, as shown in figure 2.3. The clamp introduces a sterical barrier into the molecule which reduces the mobility of the azobenzene when stimulated. As a result the movement becomes unidirectional, which is a basic condition to generate mechanical work when going through the cycle of motions and to call the system a molecular motor.

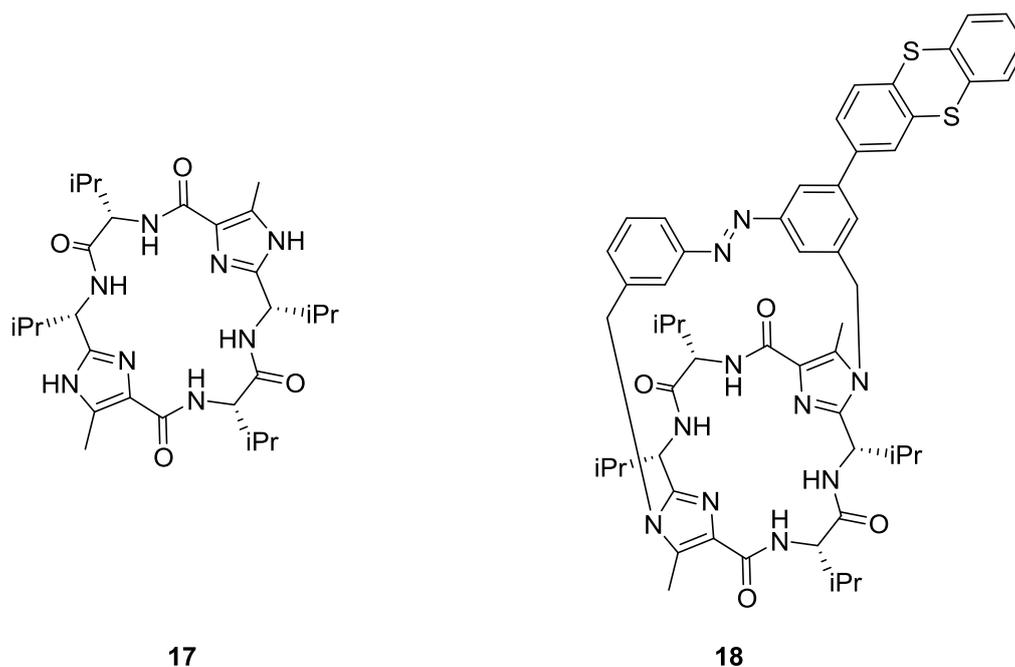


Figure 2.3: Chiral clamp **17** and the molecular pushing motor **18**.

To prove the individual movements of the thianthrene azobenzene double-switch **14** and the pushing motor **18** and to characterize the different states cyclovoltammograms, CD, UV/vis and NMR spectra were recorded. Figure 2.4 shows the CVUV spectra of the four states of the pushing motor **18**. The reversibility of the movements is obvious, as the change of intensity of the absorption at the wavelength $\lambda = 319$ nm during consecutive cycles of stimulations remains the same (Figure 2.4 left and center).

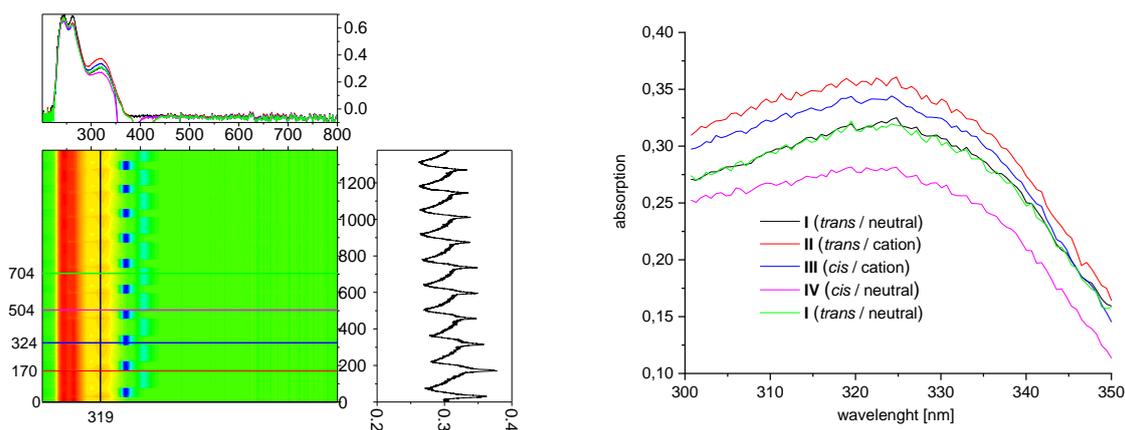


Figure 2.4: Top-left: UV/vis spectra of the four states of the pushing motor **18**. Left: Contourplot of **18**. Center: Change of intensity of the wavelength $\lambda = 319$ nm during consecutive cycles of motion. Right: UV/vis spectra of the different states within the cycle (highlighted area $\lambda = 300 - 350$ nm).

2. Summary

The energy required for the photochemical *trans-cis* isomerization of azobenzenes strongly depends on the character of additional substituents on the aromatic rings. Because of this the synthesis of molecular double switches and motors which are based on two largely different azobenzenes and stimulated exclusively by radiation to pass through a multistate cycle of movements, should be possible.

The fluorinated azobenzenes **23** and **34**, shown in figure 2.5 have been synthesized and the wavelengths required for their *trans-cis* isomerization determined. The wavelength $\lambda = 365$ nm which was used to stimulate the azobenzene unit in the pushing motor **18** did not cause the isomerization in the fluorinated azobenzenes. The radiation with $\lambda = 530$ nm induced the *trans-cis* isomerization, finally, what could be proven by UV/vis and NMR spectroscopy. Radiation with $\lambda = 405$ nm brought the system back to the initial *trans-cis* ratio of the system.

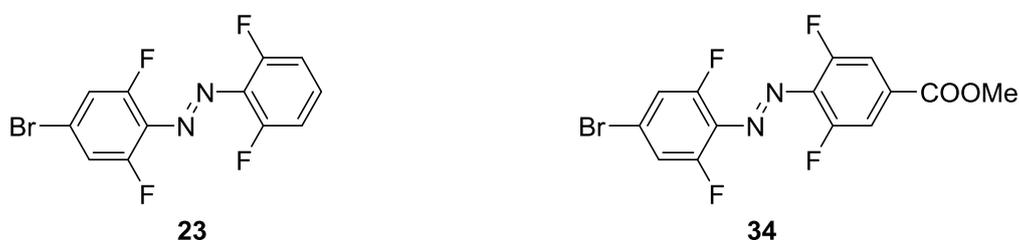


Figure 2.5: Fluorinated azobenzenes **23** und **34**.

The two azobenzenes **23** and **34** were coupled with a second non-fluorinated azobenzene by a *Suzuki* reaction and the two doubleswitches **24** and **51**, shown in figure 2.6, were obtained.

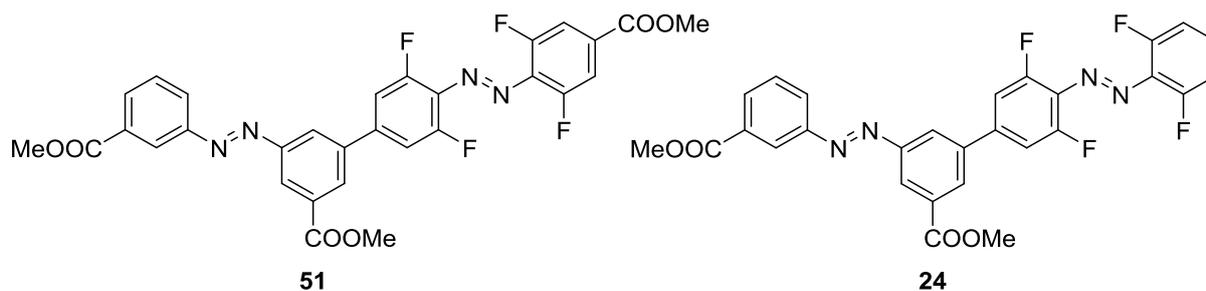


Figure 2.6: Double switches **24** und **51** based on fluorinated and non-fluorinated azobenzenes.

Whereas **51** was used to investigate the switching behaviour of the mixed azobenzene system, **24** has been bridged with the clamp **17** after reduction and bromination to obtain the molecular motor **27**, shown in figure 2.7.

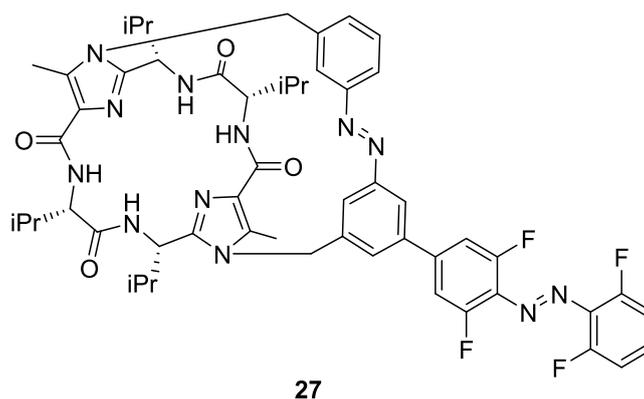
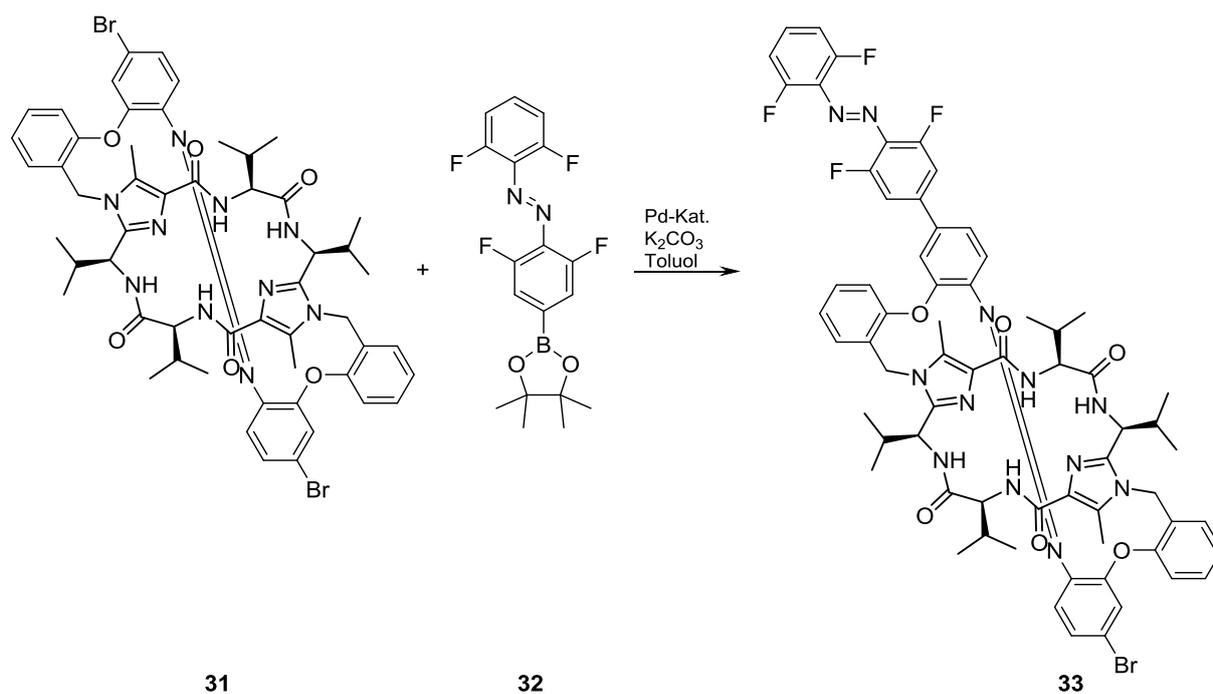


Figure 2.7: Molecular motor **27** with two largely different azobenzene switching units.

The *trans-cis* isomerization of the fluorinated azobenzene unit in **27** is initiated selectively with the wavelength of $\lambda = 530$ nm whereas the wavelength of $\lambda = 365$ nm stimulates both azobenzene units simultaneously. Radiation with $\lambda = 405$ nm restores the *trans/trans* ground state again. The unidirectionality of the motion of the bridged azobenzene has been proven by CD spectroscopy. In addition to that the *trans* and the *cis* isomer of the bridged azobenzene group could be separated by HPLC and their CD spectra were recorded. The spectra correspond with the ones which were recorded after radiation of the motors **27** with $\lambda = 405$ nm and $\lambda = 365$ nm. With **27** a second molecular motor that passes through a cycle of motions with three different states has been identified.

A second fluorinated double azobenzene system **33** has been synthesized as shown in scheme 2.1. The “bridged”, non-fluorinated azobenzene unit is located in a bowl formed by the valin clamp and the phenolic groups, which are part of the clamp, also.



Scheme 2.1: Synthesis and structure of the double azobenzene system **33** with a „bridged“, non-fluorinated azobenzene unit and a fluorinated azobenzene unit as well.

The system **33** has been purified and investigated by HPLC. Meaningful fractions were combined and radiated with different wavelengths to initiate the *trans-cis* isomerization of the different azobenzene units. Immediately after radiation the probes were again analyzed by HPLC. The intensities of the signals for the different isomers changed remarkably, i. e. isomerizations have been triggered. As the CD spectra didn't give any indication for a unidirectional movement no further analytical work had been done.

Doubleswitches based on thianthrene and ferrocene, which can be stimulated by electric potential exclusively, have been synthesized by a *Suzuki* coupling as well. Figure 2.8 shows the products which were investigated.

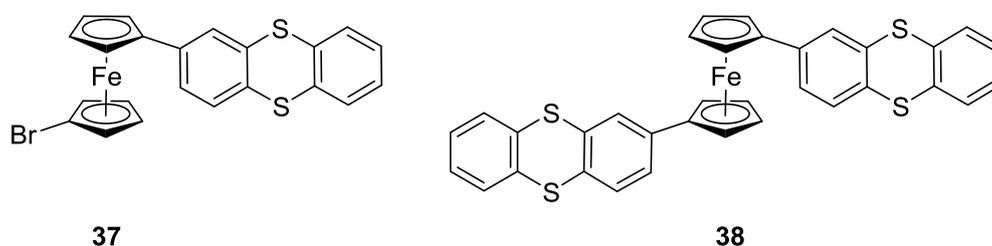


Figure 2.8: 1-Bromo-1'-(2-thianthrene)ferrocene (**37**) (left) and 1,1'-di(2-thianthrene)ferrocene (**38**) (right).

The movement of the thianthrene initiated by a redox process has been described already. Within the ferrocene a conformation change of the two cyclopentadienyl rings from staggered to

eclipsed is possible and to a large degree depends on the interaction of the substituents attached to the two cyclopentadienyl rings. As thianthrene radical cations are known to form dimers easily the formation of an eclipsed conformation after the oxidation of **38** could be expected. Polar interactions between bromine and the thianthrene radical cation within **37** might again force the molecule into an eclipsed conformation.

Within the cyclic voltammograms of the two double switches the oxidations of the ferrocene as well as of the thianthrene are clearly detectable as distinct peaks. In contrast the reduction part of the spectra looks uncommon, as it doesn't show the usual run of the curve which is almost symmetrical to the oxidation part. In fact one rather strong peak dominates the reduction part of the spectra. The oxidations seem to cause structural changes which prohibit the independent reduction of the two switching units under the conditions which were applied. The formation of a stable intramolecular thianthrene radical dimer, stabilized through sulfur-sulfur-bridges and coming along with the eclipsed conformation within the ferrocene could be the explanation for the non-reversible redox process. Further investigations of the system were not undertaken.

The formation of complexes between 1-aminoindole (**43**) and photochemically activated 1-aminoindole (**43**) with different cyclodextrins has been investigated. Figure 2.9 shows 1-aminoindole (**43**) and exemplarily α -cyclodextrine (**47**) which is formed by six α -1,4-glycosidically linked molecules of glucose. Cyclodextrins shape a conic cavity with a well defined diameter, hydrophilic on the outside and hydrophobic on the inside. Therefore they are able to complex hydrophobic molecules which match the diameter of the cavity.

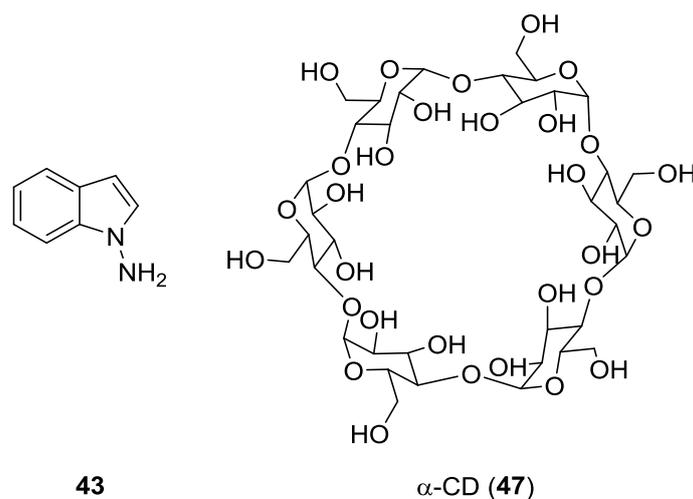


Figure 2.9: 1-Aminoindole (**43**) and α -Cyclodextrine (**47**).

In 1-aminoindole (**43**) the two hydrogen atoms of the amino group are positioned above and

below the plane of the aromatic system. The photochemical activation of 1-aminoindole (**43**) causes the coupling of the aromatic π system with the π system of the amino group. This coupling forces the amino group to turn and planarize into the aromatic plane. This activated, planarized state is called PLICT state (PLanarized Intramolecular Charge Transfer). Molecules which can be activated into these states show fluorescence and an exceptionally high fluorescence quantum yield. If the complexation of 1-aminoindole (**43**) with cyclodextrins effects the fluorescence was investigated. The fluorescence spectra of 1-aminoindole (**43**) shows a strong absorption at a wavelength of $\lambda = 440$ nm, whereas the spectra of cyclodextrins do not show any absorptions at all. Mixtures of α -, β - and RAMEB-cyclodextrins and 1-aminoindole (**43**) were prepared in ratios ranging from 1:1 to 10^4 :1 and the fluorescence spectra of those mixtures were recorded. No evidence for any shift in the absorption or any new absorption could be identified, what might be an indication for a complex formation.





3. Einleitung

3.1 Wissenschaftlicher Hintergrund

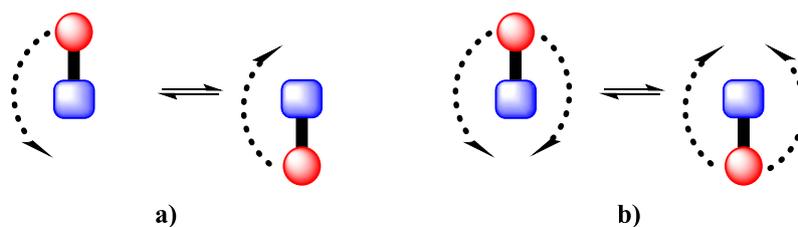
3.1.1 Molekulare Schalter und Motoren

Im Jahr 1959 hielt Richard Phillips Feynman, amerikanischer Physiker und Nobelpreisträger des Jahres 1965 für seine Arbeiten zur Quantenelektrodynamik, einen aufsehenerregenden und in der Folge vielzitierten Vortrag mit dem Titel „*There's Plenty of Room at the Bottom*“^[1]. In diesem Vortrag präsentierte er Ideen zur gezielten Veränderung von Materialien auf mikroskopischer, sogar molekularer Ebene und die damit möglichen Anwendungen in den unterschiedlichsten Gebieten präsentierte. Feynman realisierte das Potential für Entwicklungen, wenn es gelänge den Raum zu nutzen, der auf Grund der enormen Größenunterschiede zwischen den zu der Zeit bekannten Technologien und etwa der Größe eines Moleküls existiert und der bis dahin für eine kontrollierte Manipulation nicht zugänglich war. So gab es etwa bereits Elektromotoren in der Größe eines Fingernagels und es war bereits möglich, Materialien in der Größenordnung von Millimetern und darunter zu bearbeiten. Aber Feynman dachte nicht an eine weitere Miniaturisierung um eine oder zwei Größenordnungen, er dachte unter anderem an Motoren und Werkstoffe in molekularen Dimensionen. Er dachte an Möglichkeiten der Datenspeicherung auf kleinstem Raum, wissend, dass die Information über unser gesamtes Erbgut in jeder einzelnen Körperzelle in Form der DNA vorhanden ist, und er dachte an die Notwendigkeit, Computer um Größenordnungen zu verkleinern, um ihre Leistungsfähigkeit zu steigern, was uns in den zurückliegenden Jahrzehnten hervorragend gelungen ist. Mit seiner Rede gab Feynman einen Anstoß über die bis dahin vorgenommenen Anstrengungen zur Miniaturisierung hinaus zu forschen und das zu einem Zeitpunkt, zu dem die Maxime der technologischen Entwicklung noch immer ein: „*Größer, Weiter, Schneller*“ war.

In den letzten Jahrzehnten hat die Forschung auf dem Gebiet molekularer Schalter und Maschinen zunehmend Interesse geweckt und es wurden enorme Fortschritte erzielt. Für ihre Arbeiten auf diesem Gebiet wurden 2016 die Forscher Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart und Ben L. Feringa mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[2] Die einzelnen Moleküle oder auch aus mehreren Molekülen bestehenden Strukturen sind in der Lage Bewegungen auszuführen, die durchaus Ähnlichkeit besitzen mit den Bewegungen uns bekannter Werkzeuge und Maschinen aus der makroskopischen Welt.^[3] Beispiele für Nanomaschinen, die in den letzten Jahren synthetisiert und charakterisiert wurden, sind molekulare Muskeln,^[4] Rotoren,^[5] Pendel,^[6] Ratschen,^[7] Aufzüge,^[8] Pumpen,^[9] und viele mehr.^[10] Auch wenn bereits eine Vielzahl

molekularer Schalter und Motoren bekannt ist, ist es bisher nicht gelungen, ebenso effektive molekulare Maschinen zu synthetisieren, wie sie in der Natur allgegenwärtig sind. Von dem stark gestiegenen Interesse und den Fortschritten in dem Bereich der molekularen Maschinen konnten auch Fachrichtungen, wie zum Beispiel die Nanomedizin, profitieren.^[11] Die Vision der Forscher ist es, im Vergleich zu heutigen Methoden, schonendere Behandlungen zu ermöglichen. Hierbei sollen etwa die entwickelten Nanomaschinen lediglich mit Hilfe einer Injektion an die zu behandelnde Stelle -ein Organ oder auch einen Tumor- gebracht werden und dann den Krankheitserreger finden und unschädlich machen.^[12] Erste Erfolge speziell bei der Bekämpfung von Bauchspeicheldrüsenkrebs konnten bereits erzielt werden. So war es Zhang *et al.* möglich, molekulare Raketen zu synthetisieren, die die Fähigkeit haben, spezifisch Krebszellen zu erkennen und zu bekämpfen.^[13]

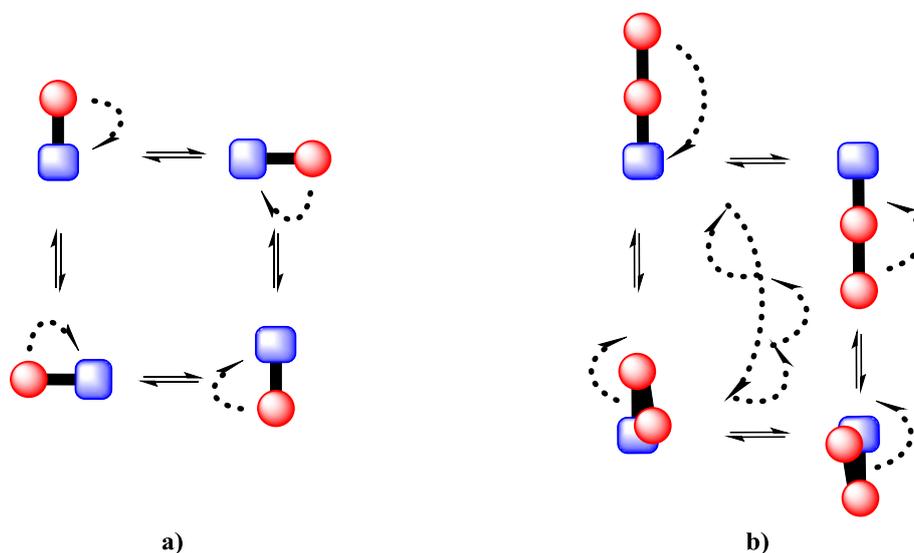
Molekularen Schaltern und Motoren ist gemeinsam, dass sie durch externen Einfluss zu einer Bewegung angeregt werden müssen. Je nach der Art der möglichen Bewegungen, die ein System ausführen kann, ist eine Unterscheidung möglich.^[14] Auf der einen Seite gibt es die unidirektionale Bewegung, bei der ein System lediglich eine definierte Sequenz von Bewegungen vollziehen kann (Schema 3.1a). Diese Art der Bewegung ist eine der Voraussetzungen für das Vorliegen eines molekularen Motors, da nur mit Hilfe dieses Bewegungsablaufes mechanische Arbeit verrichtet werden kann. Auf der anderen Seite steht die bidirektionale Bewegung, bei der es mehrere Möglichkeiten gibt, die Startposition des Systems zu verlassen und zu dieser auch wieder zurückzukehren (Schema 3.1b).



Schema 3.1: Exemplarische Darstellung der Bewegungsabläufe eines molekularen Schalters, a) unidirektionale Bewegung, b) bidirektionale Bewegung.

Des Weiteren wird neben der Direktionalität der Bewegung zudem die Art der Anregung für das Verlassen und für die Rückkehr in den Grundzustand zur Klassifizierung herangezogen. Wird für die Rückkehr in den Grundzustand der gleiche Mechanismus genutzt wie für das Verlassen, so ist das System in Form und Bewegung eine Funktion seines Zustandes und wird somit in die Klasse der molekularen Schalter eingestuft. Ob die Bewegung dabei auf einem unidirektionalen- oder auf einem bidirektionalen Weg verläuft, spielt für die Einordnung keine Rolle.

Wenn im Gegensatz dazu das System in der Form seiner Bewegung über einen völlig anderen Mechanismus zurück in die Ausgangsstellung gelangt und gleichzeitig der Weg unidirektional ist, so ist es eine Funktion seiner Trajektorie und wird als molekularer Motor bezeichnet, dem es möglich ist, mechanische Arbeit zu verrichten (Schema 3.2).^[14c, d]



Schema 3.2: Exemplarische Darstellung von zwei molekularen Motoren, a) Motor mit vier einzelnen Bewegungen um jeweils 90° , b) Motor mit zwei Rotationen um jeweils 90° , sowie zwei Klappprozessen.

Um die Bewegung eines molekularen Schalters oder Motors zu initiieren, stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, die ebenfalls in zwei verschiedene Klassen unterteilt werden können. Zur ersten Klasse gehören die Stimuli, die eine Molekülbewegung initiieren und gleichzeitig eine Veränderung des gesamten Systems verursachen. Beispiele für diese Stimuli sind Komplexbildungen mit zugesetzten Metallionen bzw. Metallionen komplexierenden Liganden,^[15] Veränderungen der Protonenkonzentration^[16] oder Verdünnungseffekte. Wird ein derart anzuregendes System mehrfach geschaltet, kommt es meist zu irreversiblen Veränderungen der Umgebung, die sich negativ auf die Schaltbarkeit auswirken. Eine weitere Klasse von Stimuli regt jedoch lediglich den Schaltprozess des Systems, bzw. die Bewegung des Motors an und hat keinen Einfluss auf die Umgebung. Die bekanntesten Beispiele für derartige Anregungen sind die Bestrahlung mit bestimmten Wellenlängen,^[17] Temperaturveränderungen,^[18] die Brownsche Molekularbewegung^[19] und elektrische Spannung.^[20] Da sich die Umgebung durch die Anwendung dieser energetischen Impulse nicht verändert, lassen sich derart anzuregende Schalter oder Motoren beliebig oft zu Bewegungen stimulieren.

3.1.2 Protonenkonzentrationsabhängige Schaltsysteme

Ein chemischer Impuls, mit dem sich Bewegungen in Molekülen und Molekülverbänden initiieren lassen, ist, wie oben erwähnt, die Änderung des pH-Wertes. Dabei kommt es durch die Zugabe einer geeigneten Säure bzw. Base zu einer Protonierung bzw. Deprotonierung entsprechender Funktionen in einem System und damit zu einer Änderung der attraktiven bzw. repulsiven Kräfte, was eine gerichtete Bewegung von Molekülteilen der molekularen Maschine verursacht. Ein Beispiel für die Aktivierung durch eine pH-Wert-Änderung ist die von Haberhauer *et al.*^[21] publizierte Entwicklung zweier unidirektionaler Schaltersysteme. Die Schalter basieren auf den in Abbildung 3.1 gezeigten substituierten 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridin (**E1**), und 2-(2-Methoxyphenyl)pyridin (**E2**), die jeweils eine basische und eine saure Funktion enthalten.

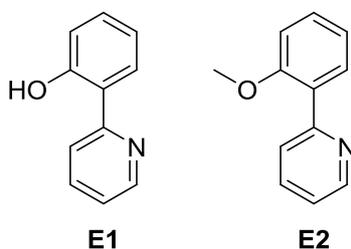
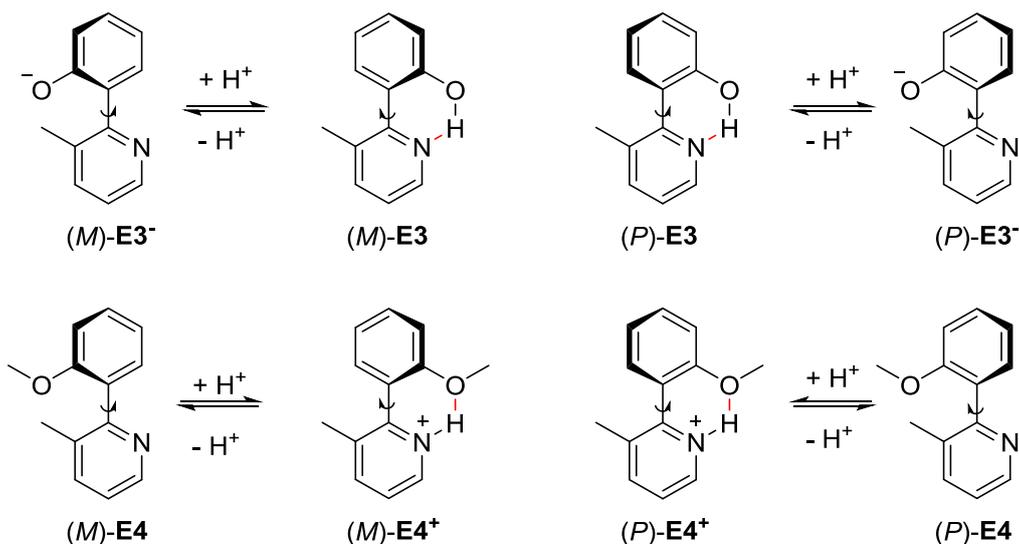


Abbildung 3.1: Von Haberhauer *et al.* entwickelte Schaltsysteme, 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridin (**E1**) (links), 2-(2-Methoxyphenyl)pyridin (**E2**) (rechts).

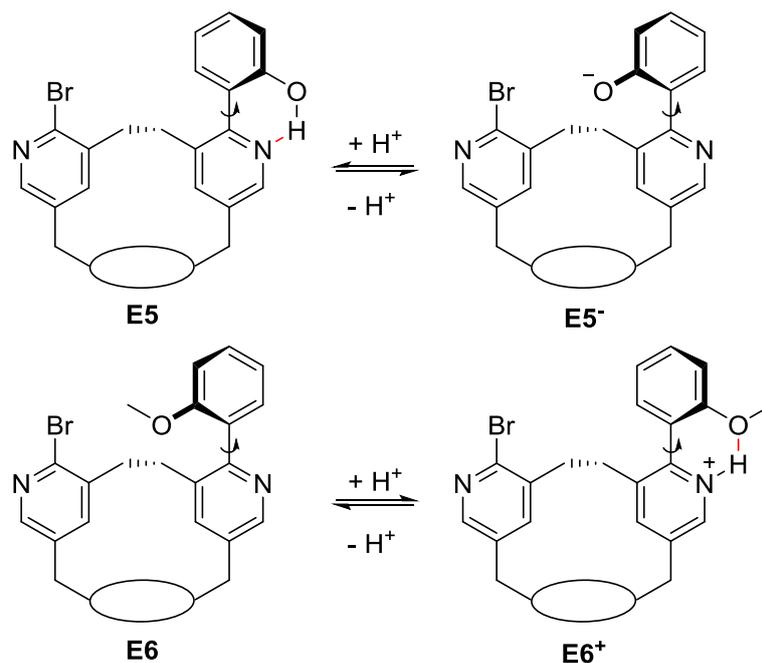
Durch Zugabe von Säure (Trifluoressigsäure) zum 2-(2-Hydroxyphenyl)-(3-methyl)pyridin (**E3**) bzw. zum 2-(2-Methoxyphenyl)-(3-methyl)pyridin (**E4**) kommt es zur Protonierung des Phenolates bzw. des Pyridins, die eine Drehung um etwa 180° um die C-C-Bindung zwischen den beiden aromatischen Ringen zur Folge hat. Die treibende Kraft für diese Drehung ist die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxygruppe des Phenols und dem Stickstoffatom des Pyridinrings bzw. dem Sauerstoff der Methoxygruppe und dem protonierten Pyridin. Durch die Zugabe einer Base folgt die Deprotonierung und der Schaltprozess wird, wie in Schema 3.3 gezeigt, umgekehrt.



Schema 3.3: Schaltprinzip von 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridin (**E3**) (oben) und 2-(2-Methoxyphenyl)pyridin (**E4**) (unten).

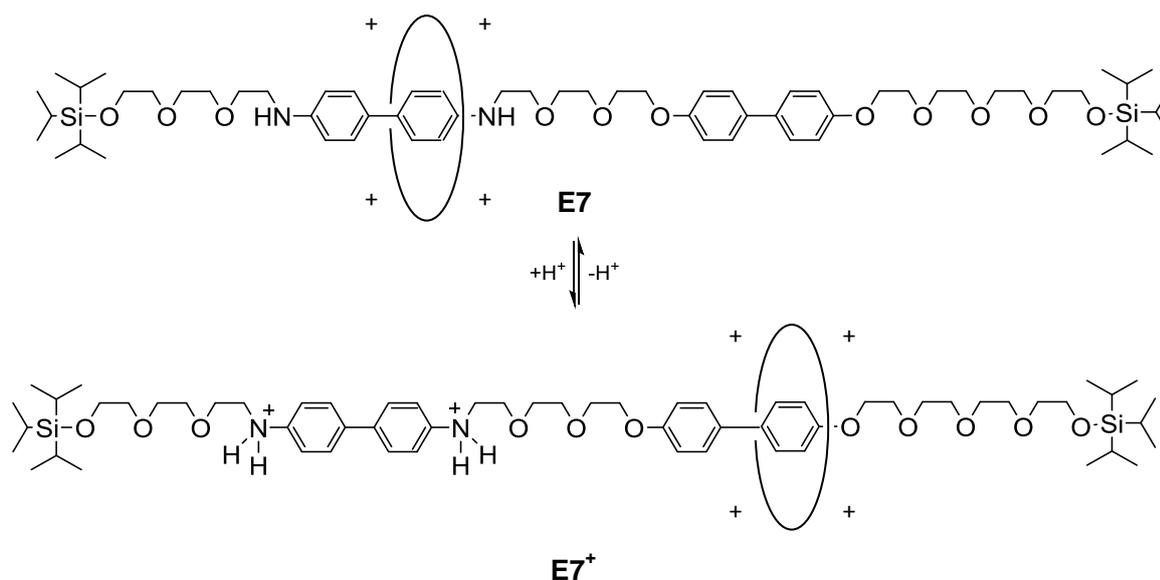
Bereits diese Bewegung kann als unidirektional bezeichnet werden, wenn davon ausgegangen wird, dass lediglich das *M*- oder das *P*-Isomer vorliegt, da die Bewegung abhängig vom Ausgangszustand der Systeme sind. In Summe ist der Schaltprozess jedoch noch nicht unidirektional. Wird z. B. das (*M*)-**E3**-System protoniert, ist lediglich eine Drehung gegen den Uhrzeigersinn möglich, die nur wenige kJ mol^{-1} benötigt. Im Gegensatz dazu würde eine Drehung im Uhrzeigersinn in die (*P*)-Form 45 kJ mol^{-1} mehr an Energie erfordern. Der Unterschied bei dem 2-(2-Methoxyphenyl)(3-methyl)pyridin (**E4**) liegt sogar bei 55 kJ mol^{-1} .^[21]

Um den Schaltprozess auch in Summe unidirektional zu gestalten, mussten die enantiomeren Konformere in Diastereomere umgewandelt werden, die eine unterschiedliche Energie aufweisen. Hierfür wurden beide Einheiten in einen chiralen Makrozyklus eingebaut, in dem zwei miteinander verbundene Pyridineinheiten über eine chirale Klammer verbrückt sind. Bedingt durch die Chiralität der peptidischen Klammer ist nur noch ein Konformer stabilisiert und wird somit bevorzugt gebildet (Schema 3.4).^[21]



Schema 3.4: Unidirektionale Bewegung der beiden Schaltsysteme 2-(2-Hydroxyphenyl)pyridin (**E5**) (oben) und 2-(2-Methoxyphenyl)pyridin (**E6**) (unten) nach Einbau einer chiralen Klammer.

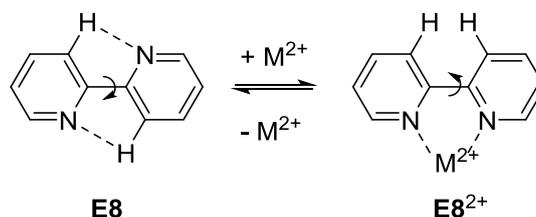
Ein Beispiel für eine Bewegung mit einer großen Amplitude, die durch eine pH-Wert-Änderung initiiert wird, ist das von Stoddart *et al.* 1994 publizierte molekulare Shuttle **E7**.^[6b] In der supramolekularen Struktur eines Rotaxans positionierte Stoddart Bindungsstellen entlang einer Molekülachse, die durch Protonierung eine schaltbare Affinität gegenüber einem um die Achse positionierten, kationischen Ring aus Phenyl- und quarternierten 4,4'-Bipyridinringen besitzen. Die Bindungsstellen entsprechen den Stationen des Shuttles und bestehen aus einer Benzidineinheit bzw. aus einer 4,4'-Biphenolethereinheit. Im nicht protonierten Zustand befindet sich der Ring bevorzugt über der Benzidineinheit der Kette. Durch Zugabe von Säure wird die Benzidineinheit protoniert, der kationische Ring wird abgestoßen und bewegt sich entlang der Molekülkette zur 4,4'-Biphenolethereinheit (Schema 3.5). Die schaltbare Attraktivität der Stationen für den kationischen Ring und die Brownsche Molekularbewegung ermöglichen eine Bewegung mit weit über Bindungsabstände hinausgehender Amplitude. Sperrige Kettenendgruppen verhindern, dass der Ring sich über die Kettenenden hinausbewegt. Die Position des Shuttles wird durch ein pH-Wert abhängiges Gleichgewicht bestimmt.



Schema 3.5: Von Stoddart *et al.* entwickeltes, molekulares Shuttle **E7**.^[6b]

3.1.3 Schaltprozesse initiiert durch Metallkomplexierung

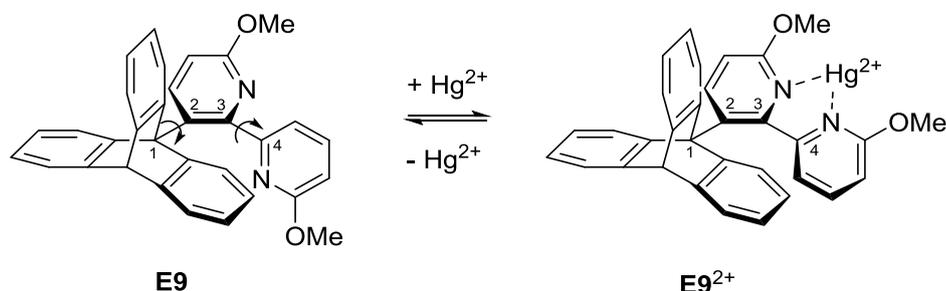
Die Mannigfaltigkeit der Wechselwirkungen zwischen Metallen und Liganden, die insbesondere abhängig sind von der Art des Liganden und damit von dessen Koordinationsfähigkeit und der Oxidationsstufe des Metalls, ermöglicht die Synthese von Molekülen, die die unterschiedlichsten Bewegungen ausführen können. Ein anschauliches Beispiel ist die Drehung des 2,2'-Bipyridins (**E8**) von 180° um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, die die beiden Pyridinringe verknüpft. Diese Drehung erfolgt spontan in Gegenwart von Metallatomen mit geeigneten Koordinationsstellen und macht das 2,2'-Bipyridin (**E8**) zu einem starken, zweizähligen Chelatliganden, wie in Schema 3.6 gezeigt.



Schema 3.6: Schematische Darstellung der Schaltbewegung des 2,2'-Bipyridins **E8** mittels Metallkomplexierung.

So wurde schon 1994 von Kelly *et al.*^[22] eine molekulare Bremse **E9** publiziert, die auf der Komplexbildung des 2,2'-Bipyridinsystems beruht. Hierbei vollzieht der Triptycenrest, an den das 2,2'-Bipyridin gebunden ist, wie in Schema 3.7 gezeigt, eine freie Drehung um die Einfachbindung der Kohlenstoffatome C₁ und C₂. Wird jedoch die 2,2'-Bipyridineinheit durch

entsprechende Metalle komplexiert, kommt es, wie oben beschrieben, zu einer Drehung um die Achse zwischen den beiden Kohlenstoffatomen C₃ und C₄ und damit zur Schaltung. In dieser Molekülkonformation ragt ein Pyridinring in das Triptycylgerüst hinein, so dass die Rotation zwischen C₁ und C₂ nicht mehr möglich ist.

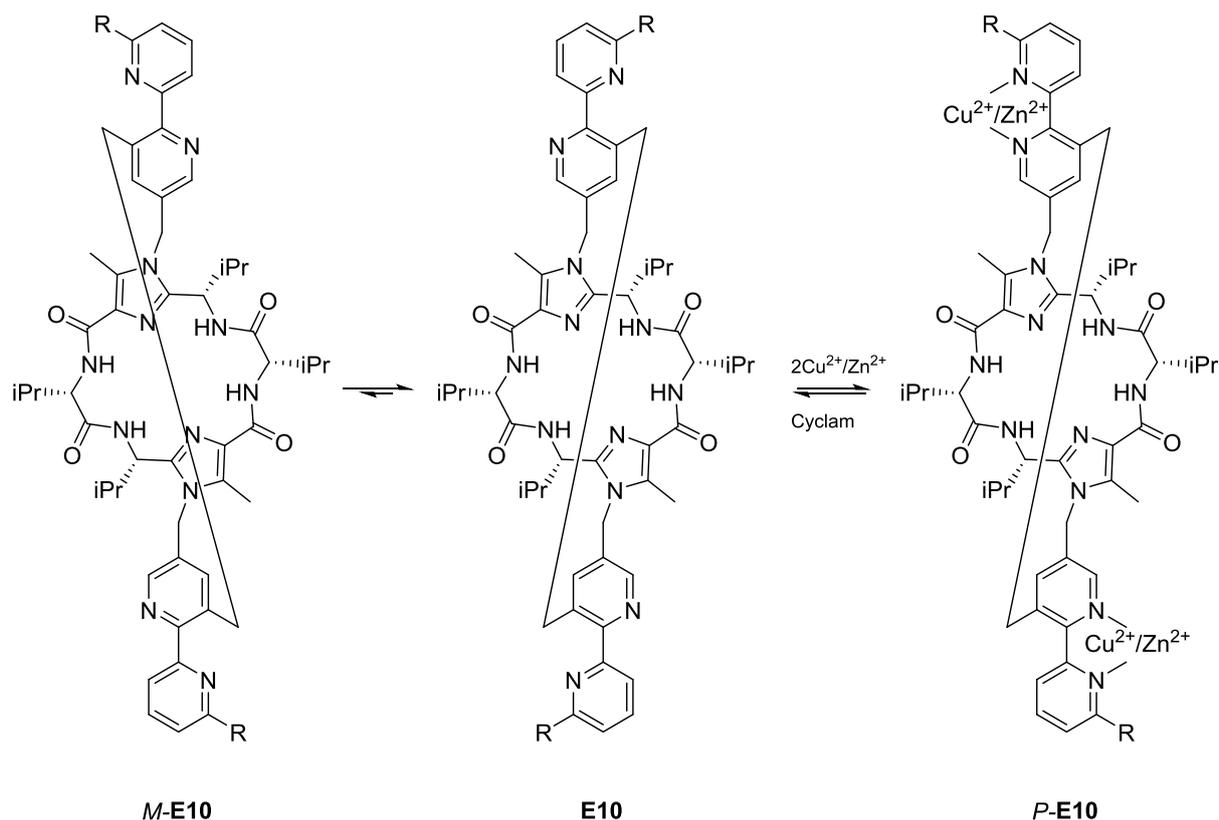


Bremse aus, Rotation um C₁-C₂-Achse

Bremse an, keine Rotation um C₁-C₂-Achse

Schema 3.7: Schaltmechanismus der molekularen Bremse **E9** durch Zugabe von Quecksilbersalzen.^[22]

Ein weiteres auf 2,2'-Bipyridin basierendes System wurde 2010 von Haberhauer entwickelt und publiziert.^[23] Hierbei handelt es sich um ein unidirektionales molekulares Pendel **E10**, welches durch Komplexierung mit Kupfer oder Zink und Dekomplexierung mit Cyclam (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan), das mit Kupfer und Zink leicht sehr stabile Komplexe bildet, geschaltet werden kann. In der unkomplexierten Form (Schema 3.8, links und Mitte) liegen die beiden Pyridinringe in einer Ebene und die beiden Stickstoffatome befinden sich in der *trans*-Konformation. Durch die Zugabe der Metallsalze wird eine Drehung um 180° um die, die Pyridinringe verbindende, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung initiiert. Somit besitzt das Pendel **E10** eine Bewegungsamplitude von 180°. Die Unidirektionalität des Schalters wird durch eine chirale molekulare Klammer gewährleistet, die lediglich die Bildung des (*P*)-Isomers durch die Dekomplexierung mit Cyclam zulässt (Schema 3.8, Mitte).



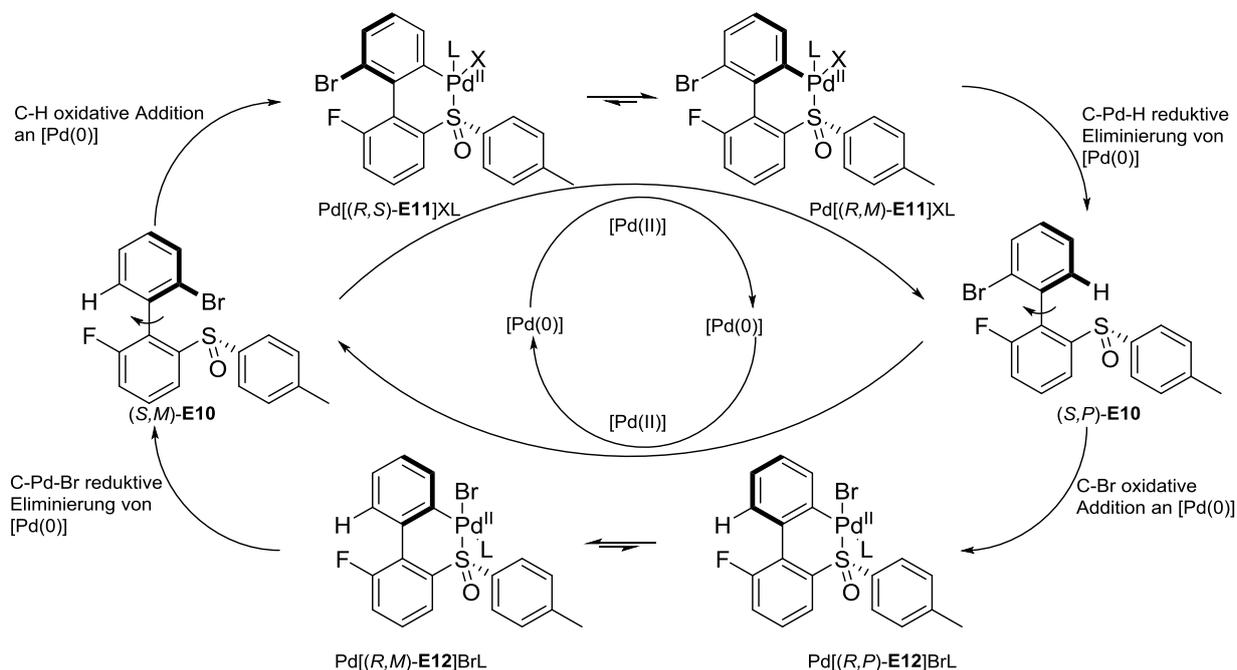
Schema 3.8: Schaltmechanismus des supramolekularen Chiralitätspendels **E10**.^[23]

Der Nachteil der Schaltungen des Bipyridins durch Metalle ist, dass einer Komplexbildung jeweils eine Dekomplexierung durch einen stärkeren Liganden folgen muss und damit die Lösung immer weiter steigende Konzentrationen an Metallionen und Dekomplexierungsmittel enthält, was schließlich die Reversibilität einschränkt.

Einen molekularen Rotationsmotor **E11**, der über oxidative Addition und reduktive Eliminierung an Palladium die in Schema 3.9 gezeigte, unidirektionale 360°-Drehung vollziehen kann, beschrieben Feringa *et al.*^[15] 2016. Die Rotation erfolgt um die Verbindungsachse eines substituierten Biarylsystems. Ohne Palladium als Initiator ist die Drehung um die Achse der Substituenten an den beiden Phenylringen nicht möglich. Erst durch die C-H-Aktivierung mittels eines Palladiumkomplexes kann diese Barriere überwunden werden und es kommt zu einer Drehung um 180°, da das Pd[(*R,M*)-**E11**]XL gegenüber dem Pd[(*R,S*)-**E11**]XL energetisch bevorzugt ist. Durch reduktive Eliminierung des Palladiums erfolgt die Rückbildung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung und es entsteht (*S,P*)-**E10**. Erneute oxidative Addition der Kohlenstoff-Brom-Bindung an Palladium(0) führt zum, gegenüber Pd[(*R,P*)-**E12**]BrL, stabileren Pd[(*R,M*)-**E12**]BrL, bevor es im letzten Schritt erneut zu einer reduktiven Eliminierung von Palladium(0) und damit zur Rückbildung der Kohlenstoff-Brom-Bindung und des Konformeren (*S,M*)-**E10** kommt. Die Abfolge von oxidativen Additionen und reduktiven Eliminierungen,

3. Einleitung

die einem Wechsel der Oxidationsstufe des Palladiums von 0 auf +2 zur Folge haben, ermöglichen eine unidirektionale Drehung um 360°.

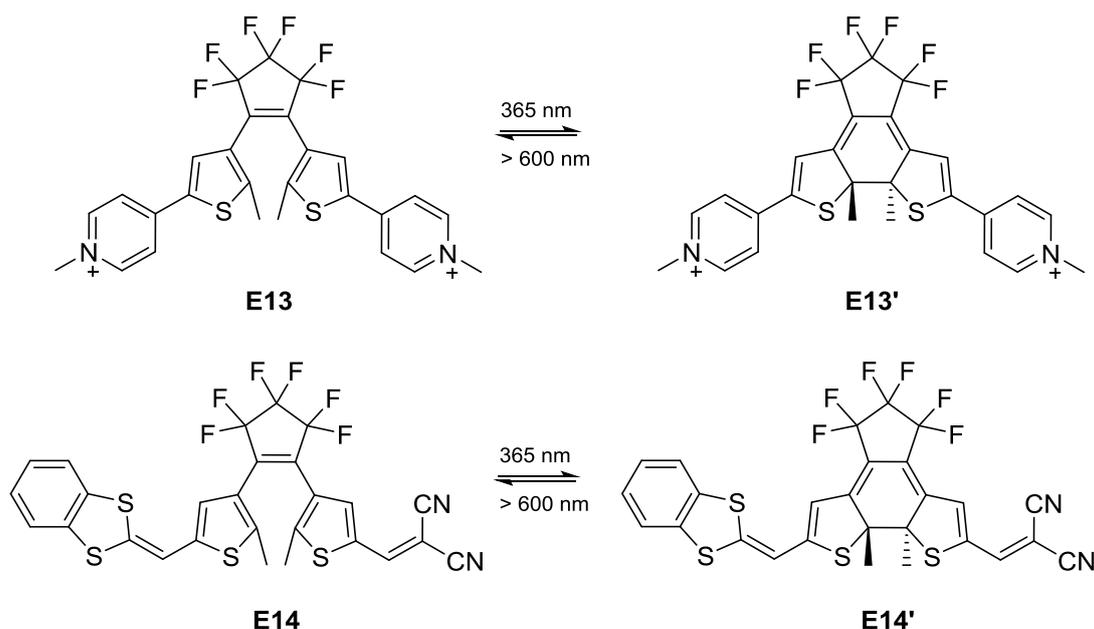


Schema 3.9: Schematische Darstellung des Bewegungsmechanismus des unidirektionalen 360°-Rotationsmotors **E10**.^[15]

3.1.4 Photosensitive Schaltsysteme

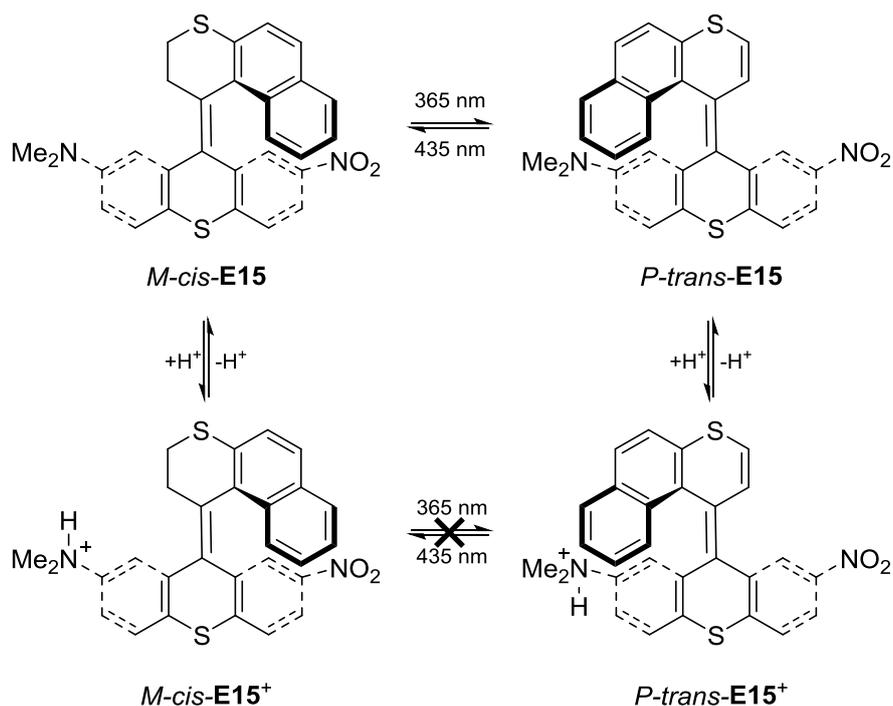
Die Anregung von Molekülen durch Bestrahlung mit geeigneten Wellenlängen wird genutzt, um etwa Moleküle zu Schwingungen anzuregen oder auch um Elektronenübergänge, meist aus bindenden in nichtbindende Orbitale, zu ermöglichen. Da die aufgenommene Strahlungsenergie für jedes Molekül charakteristisch ist, wird sie in der Analytik vielfältig genutzt. Werden durch Bestrahlung Elektronenübergänge verursacht, können die Moleküle aus den angeregten Zuständen heraus Folgereaktionen eingehen, wie etwa die Ausbildung neuer Bindungen oder den Bruch vorhandener Bindungen oder auch Isomerisierungen.^[24]

Bereits in den 1960iger Jahren wurden der photochemisch induzierte, konrotatorische $(4n + 2)$ -Diels-Alder-Ringschluss, als auch die entsprechende Ringöffnung untersucht.^[25] Im Jahr 1995 publizierte Lehn *et al.*^[26] mehrere auf Diarylethen basierende molekulare Schalter, die mittels Bestrahlung reversibel angeregt werden können und bei der Cycloaddition stereoselektiv die *trans*-Isomeren bilden (Schema 3.10). Als weitere Substituenten wurden Elektronendonoren und auch -akzeptoren an den Schaltern angebracht, welche mit Hilfe von elektrochemischen Prozessen beeinflusst werden können.



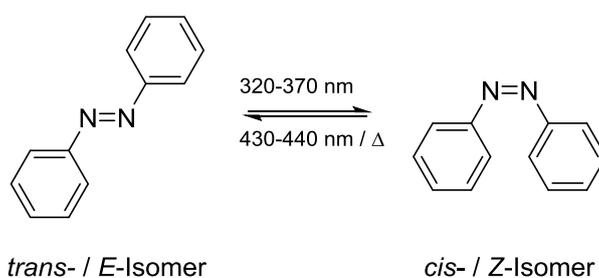
Schema 3.10: Photochemisch anregbare, molekulare Schalter **E13** und **E14** von Lehn *et al.*^[26]

Feringa *et al.*^[27] beschrieben 2001 einen chiralen molekularen Schalter **E14**, der eine durch Bestrahlung angeregte, gerichtete Bewegung vollziehen kann. Hierbei wird sich die *cis-trans*-Isomerisierung einer Doppelbindung, die sterisch anspruchsvoll substituiert ist, zunutze gemacht, um eine Drehung von etwa 180° zu erreichen, wie in Schema 3.11 dargestellt. Mit Hilfe dieses Schaltprozesses ist es möglich, die Fluoreszenz des Systems zu beeinflussen. In der *M-cis-E15*-Form weist der Schalter keine, bzw. nur eine sehr geringe Fluoreszenz auf. Wird er jedoch mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm bestrahlt und in die *P-trans-E15*-Form überführt, steigt die Intensität der Fluoreszenz stark an. Ebenso ist es möglich, eine Deaktivierung des Schalters hervorzurufen, indem die Aminogruppe protoniert wird. Diese Protonierung ist sowohl aus der *M*-, als auch aus der *P*-Form möglich. Hierbei wird das System von einem Donor-Akzeptor-System in ein Akzeptor-Akzeptor-System umgewandelt und eine Drehung ist nicht mehr möglich.



Schema 3.11: Schaltmechanismus des von Feringa *et al.* dargestellten, photochemisch aktivierbaren, molekularen Schalters **E14**.^[27]

Eine der wichtigsten und häufig genutzten Einheiten zum Bau von molekularen Schaltern und Motoren ist die Azobenzoleinheit, da diese sich in viele, auch komplex aufgebaute Moleküle einfügen lässt und durch Bestrahlung mit einer geeigneten Wellenlänge zu einer *cis-trans*-Isomerisierung angeregt werden kann (Schema 3.12).



Schema 3.12: Lichtgesteuerter Schaltmechanismus einer Azobenzoleinheit, *trans* / *E* (links), *cis* / *Z* (rechts).

Beobachtet werden kann diese Änderung der Konformation einfach mit Hilfe der UV/vis-Spektroskopie. Das Absorptionsspektrum des *trans*-Azobenzols weist eine charakteristische Bande für einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang in einem Wellenlängenbereich ab $\lambda = 320$ nm auf. Entsprechend kann *trans*-Azobenzol gut mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda = 320-370$ nm in das *cis*-Azobenzol überführt werden. Die Spektren der *cis*-Isomeren hingegen weisen eine Bande für einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang in einem Wellenlängenbereich von ungefähr $\lambda = 430-440$ nm auf,

so dass eine Rückisomerisierung bereits mit sichtbarem Licht durchführbar ist. Der Unterschied in den beiden UV/vis-Spektren ergibt sich aus den Auswahlregeln. Der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist bei Vorliegen einer C_{2h} - und C_{2v} -Molekülsymmetrie und damit für das *E*-Isomer verboten, jedoch für das *Z*-Isomer erlaubt. Somit nimmt die Intensität der Bande für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang im Spektrum des *Z*-Isomers zu, was mit der nichtplanaren Verzerrung des Systems zusammenhängt.^[28]

In Abbildung 3.2 ist ein charakteristisches berechnetes UV/vis-Spektrum eines Azobenzols mit den zwei charakteristischen Banden der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei etwa $\lambda = 330$ nm und der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei etwa $\lambda = 470$ nm gezeigt.

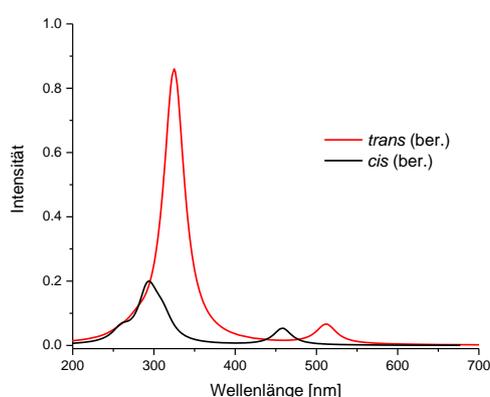
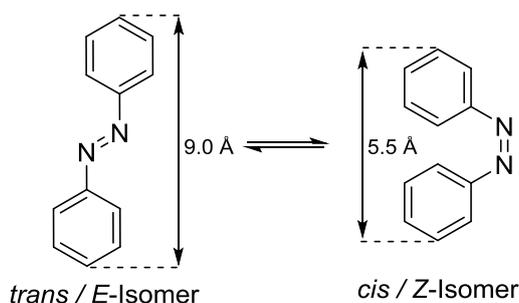


Abbildung 3.2: Charakteristische UV/vis-Spektren der Azobenzol-Isomeren, *trans*: rotes Spektrum, *cis*: schwarzes Spektrum.

Neben einer Stimulation mittels Licht ist ebenso eine thermische Isomerisierung von *cis* \rightarrow *trans* möglich (Schema 3.12).^[28-29]

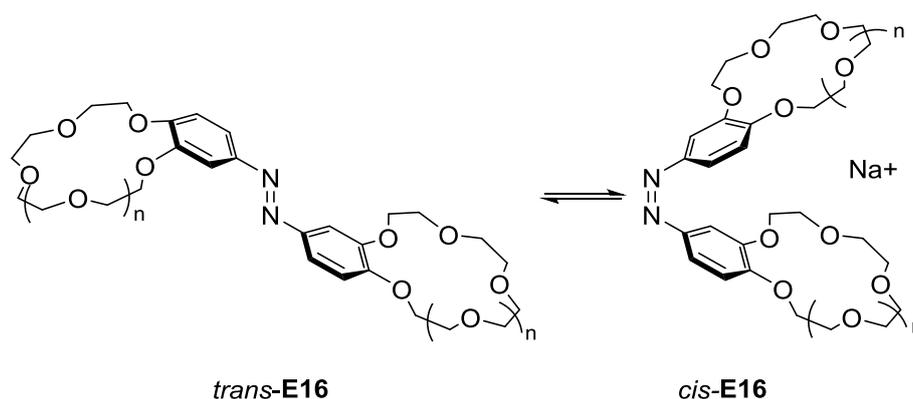
Die Veränderung der Konformation des Azobenzols führt nicht nur zu einer signifikanten Bewegung des Moleküls, es tritt darüber hinaus eine deutliche Verkürzung der Azobenzoleinheit ein. Der Größenunterschied zwischen dem *E*-Isomer (gestreckte Form) und dem *Z*-Isomer (gebogene Form) beträgt etwa 3.5 \AA , wie in Schema 3.13 bildlich dargestellt.^[30]



Schema 3.13: Größenunterschied zwischen dem *E*- und dem *Z*-Isomer des Azobenzols.^[30]

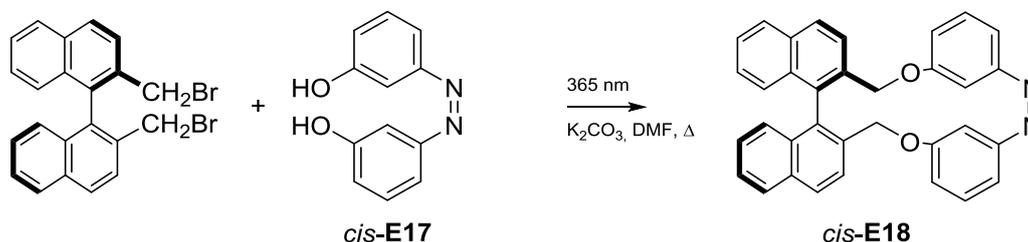
3. Einleitung

Bereits 1982 entwickelten Shinkai *et al.*^[31] Systeme auf Basis von Azobenzol, welche mit zwei Kronenethern substituiert sind. Durch die Schaltung der Azobenzoleinheit zum *cis*-Isomer *cis*-**E15** kommen die beiden Kronenether in eine Position, die einen vollständigen Einschluss von Alkalimetallionen durch Komplexbildung ermöglicht und so deren Transport durch eine Membran wesentlich beschleunigt (Schema 3.14). Werden die Alkalimetallionen nicht durch die beiden Kronenether einer, sondern verschiedener *trans*-Azobenzoleinheiten *trans*-**E16** komplexiert, entstehen wesentlich größere Moleküle, die eine Membran nur entsprechend langsamer oder überhaupt nicht mehr passieren können.



Schema 3.14: Schaltung des Azobenzolsystems **E16** von Shinkai *et al.* und Komplexbildung von Alkalimetallionen.^[31]

Die photochemische Schaltung von Azobenzolen in die *cis*-Konformation ist auch die Voraussetzung für die von Takaishi *et al.*^[32] beschriebene Synthese. Nur aus der *cis*-Konformation *cis*-**E17** heraus ist die konventionelle Zyklisierungsreaktion mit verschiedenen Binaphthylderivaten möglich, die es erlaubt, unterschiedlich gespannte Zyklen herzustellen. Ein Beispiel für eine solche Synthese ist in Schema 3.15 aufgeführt.

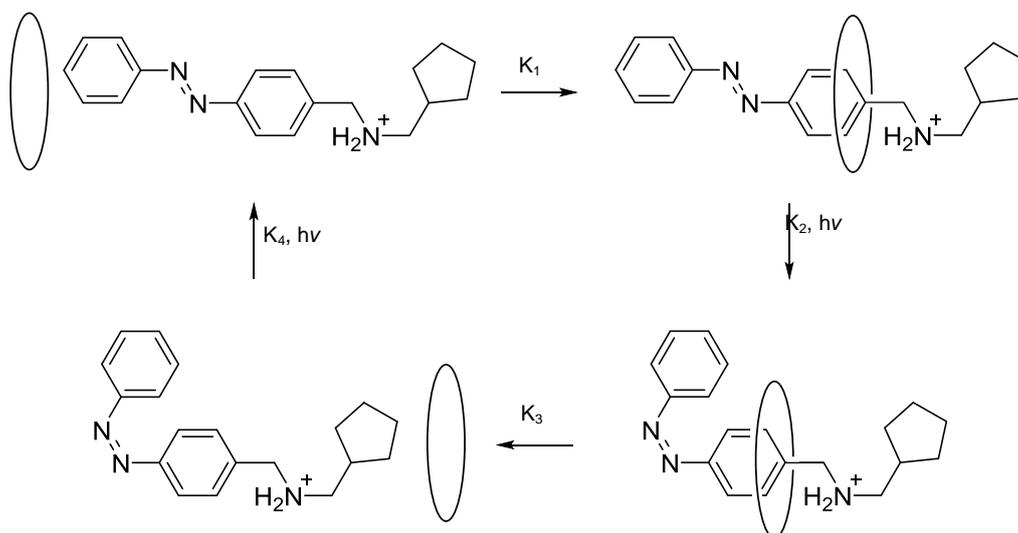


Schema 3.15: Synthese eines gespannten Zyklus durch Bestrahlung mit einer geeigneten Wellenlänge und Bildung des *cis*-Azobenzol Konformers.^[32]

Auch in einer weiteren Klasse der molekularen Schalter und Motoren, den Rotaxanen, kann die Azobenzoleinheit, etwa als Endgruppe, im linearen Teil eines solchen Systems eingesetzt

werden. Rotaxane sind Systeme, die aus mindestens zwei unterschiedlichen Elementen, z. B. verschlauten Makrozyklen oder auch einer linearen Molekülkette und einem diese umringenden Makrozyklus, bestehen. Die einzelnen Elemente sind nicht durch chemische Bindungen miteinander verbunden, was Bewegungen mit großer Amplitude ermöglicht. In Kapitel 3.1.2, Schema 3.5, wurde bereits ein Shuttle, bestehend aus einer Molekülkette und einem Makrozyklus beschrieben, das durch die Änderung der Protonenkonzentration zur Bewegung zwischen zwei Stationen entlang der linearen Einheit angeregt werden kann. Meist wird das Abfädeln des Zyklus von der linearen Einheit durch voluminöse Endgruppen verhindert. Sind solche Endgruppen nicht vorhanden, handelt es sich um Pseudorotaxane.^[33] Die Bewegung des Makrozyklus entlang des linearen Stranges kommt durch verschiedene Kräfte, wie zum Beispiel von der Waals-, London- und Coulomb-Wechselwirkung zustande.^[33-34]

Das Pseudorotaxan **E19** mit einer schaltbaren Azobenzoleinheit an einem Kettenende und einer Methylcyclopentaneinheit am anderen Kettenende stellten Ragazzon *et al.*^[9b] im Jahr 2014 vor. Der Makrozyklus ist 2,3-Dinaphtho[24]krone-8-ether. Wie in Schema 3.16 gezeigt, ist es dem Makrozyklus, bedingt durch kinetische Effekte, lediglich über die Seite der Azobenzoleinheit möglich sich auf den linearen Strang aufzufädeln. Die Bewegung entlang dieser Einheit verläuft nun durch die auftretenden Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen und π -Stapelkräfte) zwischen den Erkennungseinheiten, dem Ammoniumzentrum und dem Kronenether.

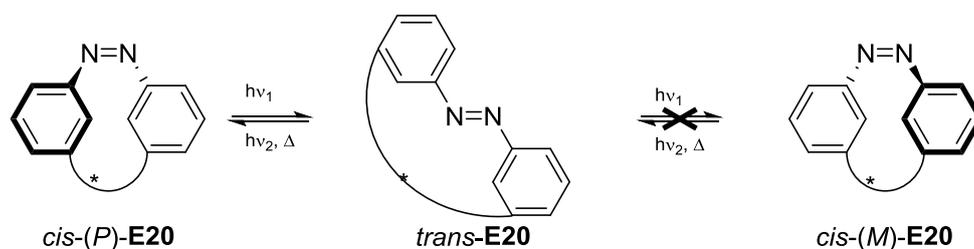


Schema 3.16: Schematische Darstellung des Bewegungszyklus des Pseudorotaxans von Ragazzon *et al.*^[9b]

Eine Rückkehr des Kronenethers über die Azobenzoleinheit wird durch die Schaltung von *trans-cis* verhindert, da das Azobenzol in seiner *cis*-Form sperriger ist als das *trans*-Azobenzol.

Durch die Bildung des *cis*-Isomers ist es dem Kronenether nur noch möglich, sich über die Methylcyclopentaneinheit abzufädeln. Im letzten Schritt kommt es zu einer Rückisomerisierung des Azobenzols von *cis-trans*, sodass der Prozess von vorne beginnen kann.

Ein Nachteil des Azobenzols ist es, dass eine unidirektionale Schaltung von *trans-cis* und wieder zurück nicht möglich ist. Zwar gelang es durch die Verwendung von zirkular polarisiertem Licht die Schaltung unidirektional zu gestalten, jedoch fand anschließend eine schnelle Racemisierung zu den beiden *cis*-Isomeren statt. Haberhauer *et al.* stellten im Jahr 2010 den ersten Azobenzolschalter **E20** vor, bei dem es durch die Verwendung eines Chiralitätselements zu einer energetischen Diskriminierung eines der beiden *cis*-Isomere kommt, und somit eine Racematbildung, wie in Schema 3.17 gezeigt, verhindert wird.^[35] Der auf diese Weise dargestellte molekulare Schalter besteht aus der Azobenzoleinheit, sowie einer chiralen Klammer, die für die Destabilisierung verantwortlich ist.



Schema 3.17: Lichtinduzierter Schaltprozess des unidirektionalen chiralen Azobenzolschalters von Haberhauer *et al.*^[35]

Quantenmechanische Rechnungen ergaben, dass das *M*-Isomer gegenüber dem *P*-Isomer mit einem Wert von über 90 kJ mol⁻¹ destabilisiert ist.

3.1.5 Elektrochemische Schaltsysteme

Eine weitere Möglichkeit molekulare Schalter und Maschinen ohne weitere Veränderung der Messlösung zu betreiben, stellt die Stimulation über elektrochemische Prozesse, die Cyclovoltammetrie, d. h. das Anlegen einer Spannung zur Oxidation bzw. Reduktion einer funktionellen Gruppe oder eines Metalles, dar. Die Cyclovoltammetrie (CV) besitzt ein breites Anwendungsspektrum im Bereich von einfachen Redoxprozessen in weiten Teilen der anorganischen und ebenso der organischen Chemie. Sie ermöglicht darüber hinaus die Untersuchung von Multielektronentransferprozessen in der Biochemie oder auch der makromolekularen Chemie.^[36]

Bei der Durchführung einer cyclovoltammetrischen Messung befindet sich eine stationäre Arbeitselektrode in einer Elektrolytlösung, in der die zu untersuchende Substanz gelöst ist. Hierbei

haben sich als Elektrolyten vor allem Alkalimetall- und Tetraalkylammonium-Salze bewährt, wobei letztere sich durch eine hohe Zersetzungsspannung auszeichnen und auf Grund ihrer Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln verwendbar sind. Ein Beispiel für ein solches Ammoniumsalz stellt das überaus inerte Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat TBAHFP dar, welches auch für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen verwendet wurde. Das TBAHFP wurde in nur geringen Konzentrationen von 10 mM eingesetzt.

An die sich in der Lösung befindende Arbeitselektrode wird zu Beginn der Aufzeichnung eines Cyclovoltammogramms ein Startpotential E_i angelegt. Dieses wird im Verlauf einer Messung kontinuierlich bis zu einem definierten Umkehrpotential E_λ erhöht, um dann, dem gleichen Zeitprogramm folgend, wieder bis zum Startpotential E_i zurückgefahren zu werden. Aufgezeichnet wird die Stromstärke als Funktion der angelegten Spannung. Erfolgt etwa bei einer bestimmten Spannung eine Oxidation, so steigt die Stromstärke und vice versa bei einer Reduktion. In Abbildung 3.3 ist ein Cyclovoltammogramm dargestellt, mit den zwei typischen Stromstärkesignalen für einen Einelektronenprozess (Maximum für die Oxidation, Minimum für die Reduktion).

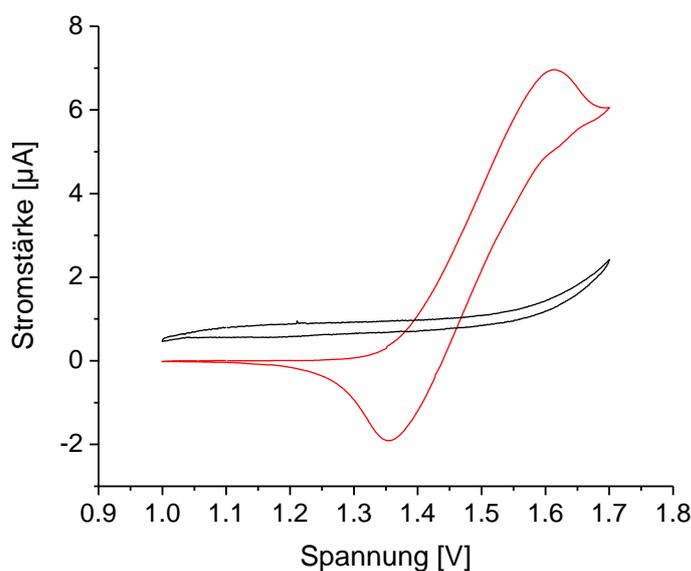


Abbildung 3.3: Cyclovoltammogramm eines Einelektronenredoxprozesses (roter Graph); TBAHFP schwarzer Graph.

Neben den Parametern Startpotential E_i , dem sich verändernden Potential $E(t)$ und dem Umkehrpotential E_λ kann die Geschwindigkeit der Messung variiert werden. Die sogenannte Vorschubgeschwindigkeit v [V/s] kann dabei je nach Art der Messung von wenigen mV/s bis zu

3. Einleitung

10000 mV/s betragen. Da es mit dieser Methode nicht möglich ist, absolute Einzelelektrodenpotentiale zu bestimmen, wird das Arbeitselektrodenpotential immer auf eine Referenzelektrode bezogen, zum Beispiel Ag/AgCl oder gesättigte Kalomelektrode (SCE).^[36-37]

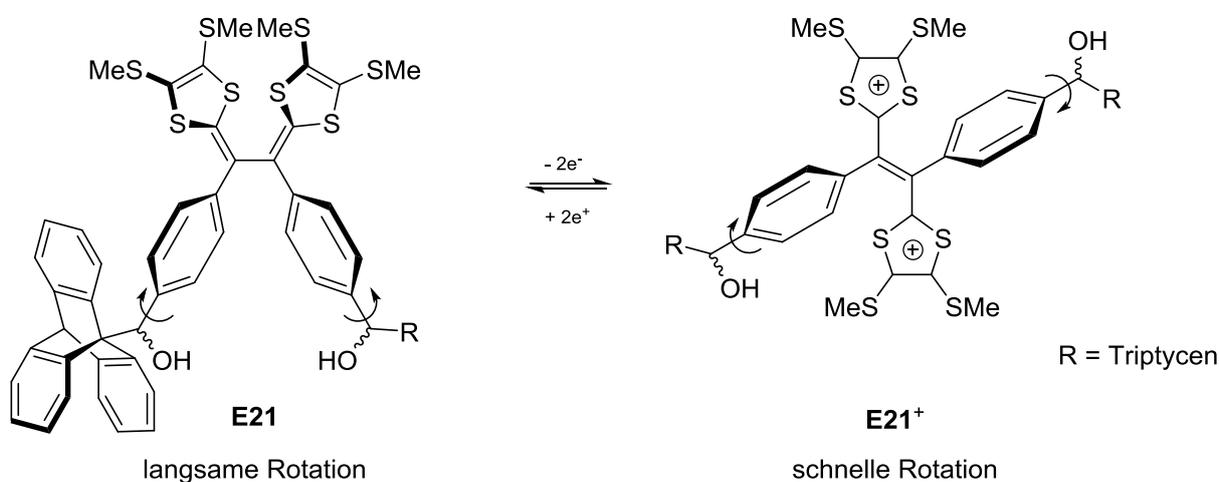
Für eine genauere Charakterisierung einer Redoxreaktion ist es hilfreich, die Abstände der beiden Spitzenpotentiale (E_{pa} = anodisches Spitzenpotential, E_{pc} = katodisches Spitzenpotential) auszuwerten. Aus diesen lässt sich mittels Gleichung 3.1 das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ der Redoxreaktion bestimmen.^[36]

$$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$$

Gleichung 3.1: Gleichung zur Bestimmung des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$, E_{pa} = anodisches Spitzenpotential, E_{pc} = kathodisches Spitzenpotential.

Kommt es durch den elektrochemischen Prozess zu einer strukturellen Veränderung im zu untersuchenden System, welche über UV/vis-Spektroskopie verfolgt werden kann, ist es möglich, spektroelektrochemische Messungen durchzuführen, bei denen gleichzeitig zur Aufnahme der Cyclovoltammogramme auch UV/vis-Spektren gemessen werden. Dies ermöglicht die genaue Beobachtung der strukturellen Veränderung eines Moleküls während der CV-Messung. Viele solcher Redoxprozesse können darüber hinaus durch nasschemische Untersuchungen verfolgt werden, so dass die Richtigkeit der Messung bestätigt werden kann.

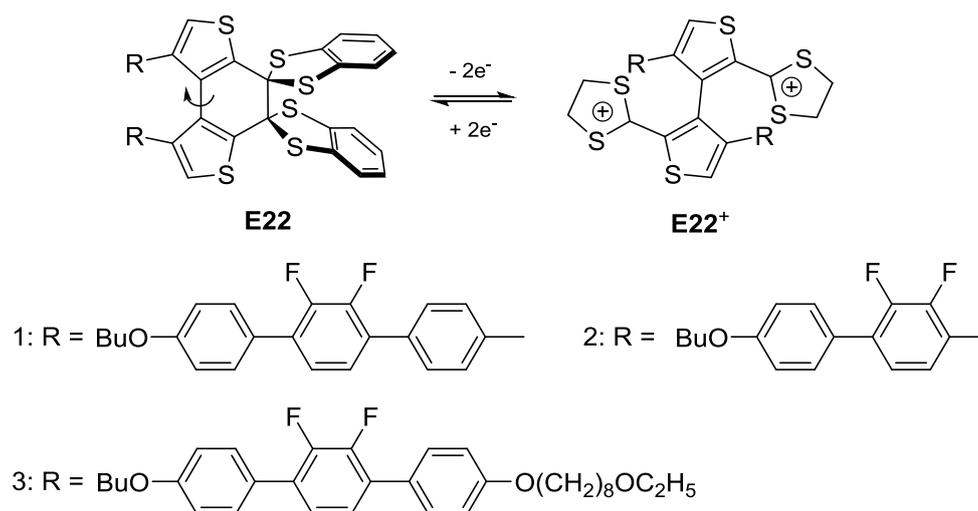
In den letzten Jahren stieg die Anzahl an Publikationen, in denen molekulare Schalter und Motoren, die elektrochemisch mit Hilfe der Cyclovoltammetrie zu Redoxreaktionen und damit zu Bewegungen angeregt werden können. Chen *et al.* stellten 2014 einen Schalter auf der Basis von Tetrathiafulvalenvinylanaloga (TTFV) **E21** vor.^[38] Dieser wurde mit zwei weiteren Benzyltrityphenenresten substituiert, welche um eine Einfachbindung rotieren (Schema 3.18).



Schema 3.18: Von Chen *et al.* dargestellter molekularer Schalter **E21** auf TTFV-Basis.^[38]

Bedingt durch den Zweielektronenredoxprozess des TTFVs, kommt es, wie in Schema 3.18 gezeigt, zu einer extremen strukturellen Veränderung des Systems **E21** und darüber hinaus steigt die Rotationsgeschwindigkeit der Triptycenreste auf Grund der geringeren sterischen Hinderung stark an. Ebenso kommt es zu einem Wechsel der Rotationsrichtung. So rotieren die beiden Reste im neutralen Zustand in entgegengesetzter Richtung und nach der Oxidation in den Dikationenzustand in gleicher Richtung. NMR-Untersuchungen belegen die schnellere Rotation der Reste.

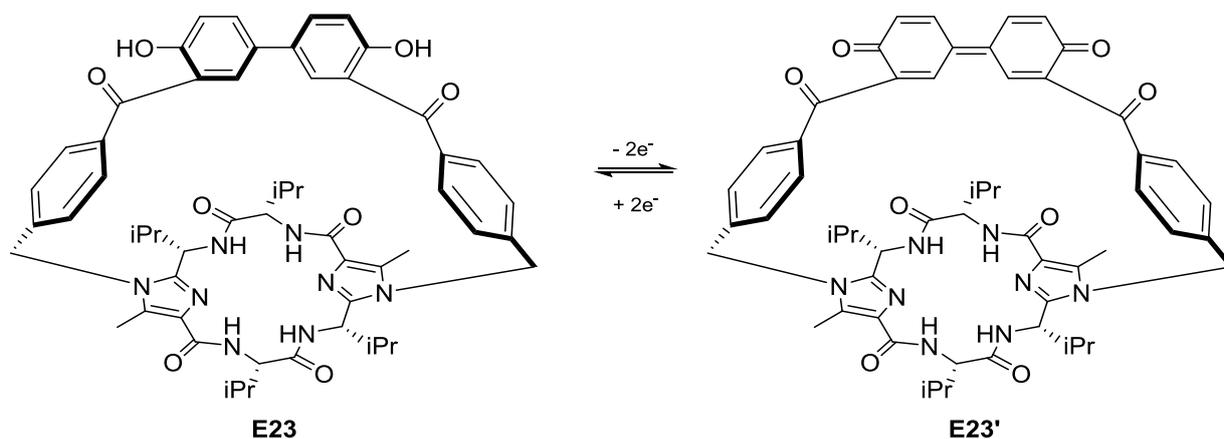
Auf der Basis von Benzodithiolylbithienyl konnten weitere molekulare Schalter von Ohtake *et al.* synthetisiert und auf ihre elektrochemische Schaltfähigkeit untersucht werden.^[20a] Hierbei diente das Benzodithiolylbithienyl-System (BDTBT) als das eigentlich schaltbare Gerüst, an das weitere Substituenten mit spezifischen Eigenschaften angebunden wurden. Diese Substituenten sind z. B. flüssigkristalline Polymere, denen es durch die Schaltung möglich ist als Dotierstoff, wie in der Halbleitertechnik, zu fungieren. Um diese Funktion nachweisen zu können, wurden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt, bei denen eine bis 4% größere Lücke zwischen der oxidierten- und der reduzierten Form festgestellt wurde. In Schema 3.19 ist der elektrochemische Schaltmechanismus des BDTBTs **E22** gezeigt, der mit Hilfe der Cyclovoltammetrie realisiert und gleichzeitig über UV/vis-Spektroskopie verfolgt werden konnte. Durch eine zweifache Oxidation des BDTBTs kommt es zu einer Drehung von ungefähr 180° um die Bindung zwischen den beiden Thiopheneinheiten. Diese Drehung wird durch die Abstoßung der beiden positiv geladenen 1,3-Dithiolan-Gruppen verursacht.



Schema 3.19: Von Ohtake *et al.* dargestellter molekularer Dotierschalter **E22**.^[20a]

Redoxaktive molekulare Schalter wurden von Haberhauer *et al.*^[39] ausgehend von Biphenolen synthetisiert und untersucht. Eine zweifache Oxidation eines 4,4'-Biphenolsystems **E23** führt

zu einer starken strukturellen Veränderung des Systems. Sind die beiden von den Phenylringen aufgespannten Ebenen im hydrochinoiden Zustand noch mit einem ungefähren Winkel von 40° gegeneinander verdreht, weisen sie in der oxidierten, chinoiden Form **E23'** nur noch einen Winkel von 0° auf, d. h. die beiden Phenylringe liegen in einer Ebene (Schema 3.20).^[39b]



Schema 3.20: Bewegungsmechanismus des Redoxprozesses des von Haberhauer *et al.* dargestellten unidirektionalen Biphenolschalters **E23**.

Die Unidirektionalität der Bewegung erreichten Haberhauer *et al.* durch eine chirale Klammer, die in der 3,3'-Position des Biphenols angebunden ist. Die Klammer erlaubt nur noch eine Art der Verdrehung der beiden Phenylringe, wenn das Chinonsystem durch Reduktion aus dem planaren Zustand in das Hydrochinonsystem mit den beiden gegeneinander verdrehten Ebenen bewegt wird. Quantenmechanische Rechnungen, sowie experimentelle CD-Untersuchungen belegen, dass lediglich die *P*-Konformation des hydrochinoiden Zustands stabil ist.^[39b]

3.1.6 Fluoreszenz und TICT-Zustand (Twisted Intramolecular Charge Transfer)

Durch Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung des ultravioletten und sichtbaren Bereiches mit Molekülen können Elektronenübergänge angeregt werden. Die Frequenz der absorbierten Strahlung entspricht der Energiedifferenz verschiedener Zustände gemäß der Beziehung $h\nu = E_2 - E_1$. Eine isolierte Anregung von Elektronen ist nicht möglich. Es erfolgen immer auch Schwingungs- und Rotationsübergänge. Diese Feinstruktur wird auf Grund intermolekularer Wechselwirkungen meist nicht aufgelöst, so dass lediglich ein breites Absorptionsmaximum beobachtet wird. Ferner sind Elektronenübergänge nur zwischen Zuständen bestimmter Symmetrie (Symmetrieverbot) und gleicher Multiplizität erlaubt (Spinverbot). Die Rückkehr

eines Moleküls aus dem angeregten Elektronenzustand in den Grundzustand ist auf verschiedenen Wegen möglich. Grundsätzlich kann zwischen einem Übergang durch Emission und einem strahlungsfreien Übergang unterschieden werden, wobei es durch Stoßprozesse in Lösung zu Translations-, Rotations- und Schwingungsanregung umgebender Moleküle und damit zu einer Umwandlung der Energie in Wärme kommt (thermische Äquilibration).

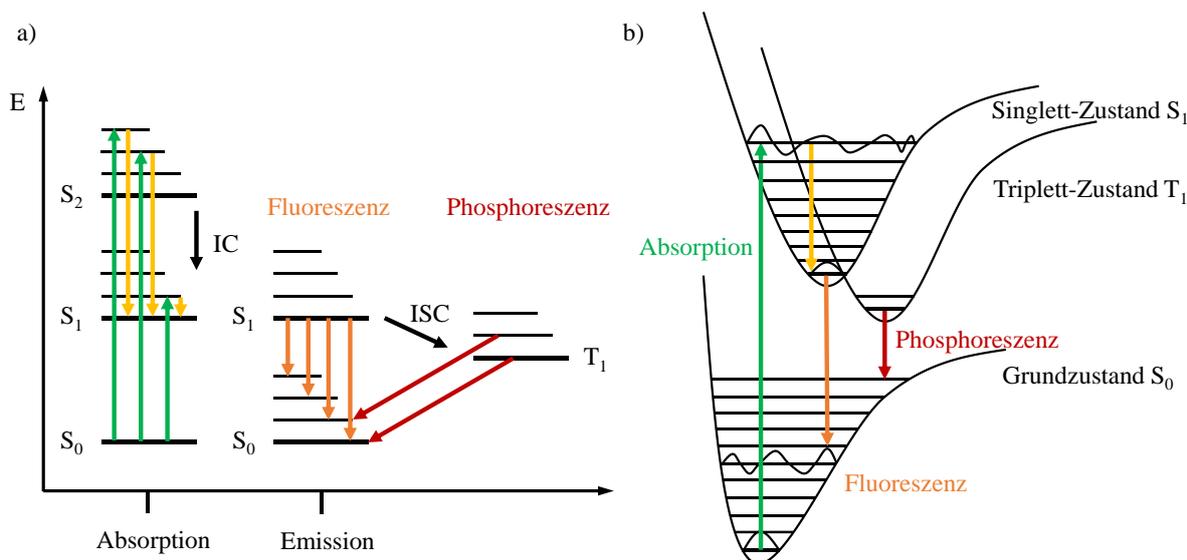


Abbildung 3.4: Perrin-Jablonski Diagramm und Illustration des Franck-Condon-Prinzips.^[40]

Abbildung 3.4 zeigt ein Perrin-Jablonski Diagramm, das die Anregung eines Moleküls durch Absorption elektromagnetischer Strahlung und so verursachte Elektronenübergänge auf höhere Energieniveaus eines Systems (grüne Pfeile) sowie die Mechanismen der Relaxation verdeutlicht (gelbe, orange und rote Pfeile). Elektronisch angeregte Zustände können durch innere Umwandlung (IC, internal conversion) in angeregte Schwingungszustände eines energieärmeren elektronischen Zustandes gleicher Multiplizität fallen (gelbe Pfeile, Übergang von $S_2 \rightarrow S_1$) um von da aus dann entweder strahlungslos zu deaktivieren oder unter Fluoreszenz in den Grundzustand zurückzukehren (orange Pfeile, Übergang von $S_1 \rightarrow S_0$). Da bereits ein Teil der absorbierten Energie durch die Relaxation sowie interne Umwandlung abgegeben wurde, ist die Fluoreszenz gegenüber der Absorption zu höheren Wellenlängen (bathochrom) rotverschoben. Die Differenz, die hierbei zwischen den beiden Maxima der Absorption und der Fluoreszenz auftritt, wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet.

Eine weitere Möglichkeit der Desaktivierung ist der Übergang von einem angeregten Singlettzustand in einen energieärmeren, angeregten Triplettzustand (ISC, Intersystem Crossing)

und damit ein Wechsel der Multiplizität. Dieser Übergang verläuft strahlungslos und stellt einen quantenmechanisch verbotenen Spinaustausch dar (Übergang von $S_1 \rightarrow T_1$). Aus dem angeregten Triplettzustand kann das System nun phosphoreszierend in den Grundzustand zurückkehren (rote Pfeile, Übergang von $T_1 \rightarrow S_0$). Dieser Vorgang dauert deutlich länger als die Fluoreszenz, da erneut eine Spinumkehr erfolgen muss, was die Beteiligung eines weiteren Moleküls erfordert.^[40]

Eine Besonderheit bei der Fluoreszenz stellen Systeme mit einer großen Stokes-Verschiebung dar, d. h. wie oben beschrieben mit einer großen Wellenlängendifferenz zwischen der ersten Absorptionsbande und der Emissionsbande. Eine große Stokes-Verschiebung zeigt das von Lippert *et al.*^[41] im Jahr 1961 untersuchte 4-(Dimethylamino)benzonitril (DMABN), in dem ein starker Donor als auch ein starker Akzeptor an den aromatischen Ring gebunden sind. Neben der „normalen“ Bande (B-Bande), welche der Emission des 1L_b Typs zuzuschreiben ist und die auch bei vielen ähnlich substituierten Benzolderivaten auftritt, kommt es zu einer rotverschobenen Bande im Fluoreszenz-Spektrum, wenn dieses in polaren Lösungsmittel aufgezeichnet wird. Diese zweite Bande wird dem 1L_a Typ zugeordnet und als „anormale“ Bande beschrieben. Ihre Entstehung wird durch polare Lösungsmittel verursacht, da diese zu einer Solvatisierung und damit zur Stabilisierung von polarisierten Strukturen beitragen. Beide angeregten Zustände können sich im Gleichgewicht zueinander befinden, so dass beide Zustände zu beobachten sind. Des Weiteren ist es möglich, dass einer der beiden Zustände strahlungsfrei in den Grundzustand zurückfällt und seine Emission nicht zu beobachten ist.^[42] Dieses Verhalten wurde mit Hilfe eines Modells erklärt, bei dem davon ausgegangen wird, dass polare Lösungsmittel zu einer rotierenden Isomerisierung führen, bei der das System in den TICT-Zustand (Twisted Intramolecular Charge Transfer) übergeht.^[42-43] Inzwischen ist es gelungen, den Intramolecular-Charge-Transfer (ICT) Zustand des DMABNs zu charakterisieren^[44] und eine große Anzahl an Substanzen, die in einen TICT-Zustand angeregt werden können, herzustellen.^[42b, 45] In Abbildung 3.5 ist die Bildung des TICT-Zustands schematisch dargestellt. Die stabilisierenden Wechselwirkungen des π -Systems der Akzeptoreinheit mit den Elektronenpaaren des Donors führen zu einer planaren Struktur im Grundzustand. Durch die Anregung des Systems mit elektromagnetischer Strahlung wird ein Elektron des HOMO-Orbitals in das LUMO-Orbital angeregt und es kommt zur einer nicht vollständigen Ladungstrennung im lokalen angeregten Zustand (LE, Local Excited) und einer Drehung des Donors aus der Ebene. Eine Fluoreszenz ist aus diesem Zustand heraus erlaubt, da die π -Systeme noch immer miteinander gekoppelt sind. Hieraus folgt, dass es zu einer großen Fluoreszenzquantenausbeute kommt, wobei

lediglich eine kleine Stokes-Verschiebung zu beobachten ist. Des Weiteren kann sich das Singlett-Diradikal des LE-Zustands, ebenfalls über eine Rotation um die Einfachbindung, stabilisieren, wobei die Triebkraft dieser Bewegung hauptsächlich auf der Coulomb-Abstoßung beruht. Als Folge dessen kommt es zu einer großen Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz aus dem verdrehten Zustand heraus und zu einer vollständigen Ladungstrennung (TICT, Twisted Intramolecular Charge Transfer). Durch die Entkopplung der π -Systeme im TICT-Zustand kommt es jedoch auch zu einer nur geringen Fluoreszenzquantenausbeute.^[46]

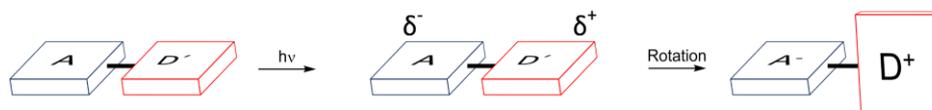


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung zur Bildung des TICT-Zustands.^[46]

3.1.7 PLICT-Zustand (PLanarized Intramolecular Charge Transfer)

Als eine Weiterentwicklung der TICT-Zustand-Moleküle gelten die von Haberhauer *et al.*^[46] untersuchten PLICT-Zustand-Verbindungen. Bei der Entwicklung dieser neuen Systeme lag der Fokus wie bei den TICT-Verbindungen auf einer großen Stokes-Verschiebung und einer gleichzeitig erhöhten Fluoreszenzquantenausbeute. Chemisch besteht der Unterschied zwischen den beiden Systemen darin, dass in den PLICT-Verbindungen eine Akzeptor- und eine Donoreinheit direkt und starr miteinander verbunden sind und zusätzlich noch eine weitere Donoreinheit über eine Einfachbindung mit der ersten Donoreinheit verknüpft ist, so dass zwischen diesen beiden Einheiten freie Drehbarkeit gegeben ist. Auf Grund der repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Elektronenpaaren der beiden Donorgruppen kommt es im Grundzustand zu einer Verdrehung um 90° , wie in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt (Ebene D und D' stehen senkrecht aufeinander). Die Anregung mit elektromagnetischer Strahlung führt zu einem Ladungstransfer von der Donoreinheit D' auf die Akzeptoreinheit A, so dass ein Diradikal entsteht, in dem D' eine positive und die Akzeptoreinheit eine negative Ladung trägt. Dieser Zustand zeichnet sich durch eine Fluoreszenz mit einer hohen Quantenausbeute aus, zeigt aber lediglich eine geringe Stokes-Verschiebung. Auf Grund der Wechselwirkung der Donorgruppe D' mit dem freien Elektronenpaar der Donorgruppe D kommt es zu einer 90° Drehung um die Einfachbindung zwischen den beiden Donorgruppen und so zur Stabilisierung der positiven Ladung. Es entsteht ein planares Molekül, in dem die π -Systeme gekoppelt sind und das als PLICT-Zustand (PLanarized Intramolecular Charge Transfer) bezeichnet wird. Die planare Struktur des Systems bedingt eine große Stokes-Verschiebung und gewährleistet gleichzeitig eine hohe Quantenausbeute.^[46]

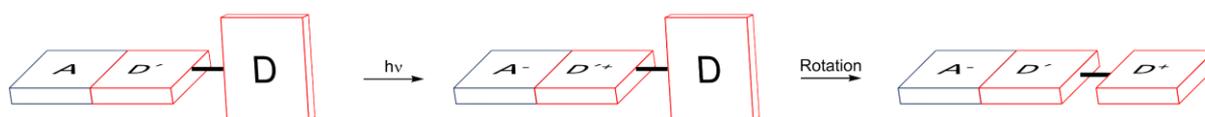


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der strukturellen Veränderung bei Strahlungsanregung eines PLICT-Systems.

Haberhauer *et al.* führten hierzu Untersuchungen mit verschiedenen Indol- und 1-Aminoindol-derivaten (Abbildung 3.7) durch. Zusätzlich wurden die UV/vis-Spektren der Grund- und der angeregten Zustände mit quantenmechanischen Rechnungen simuliert.

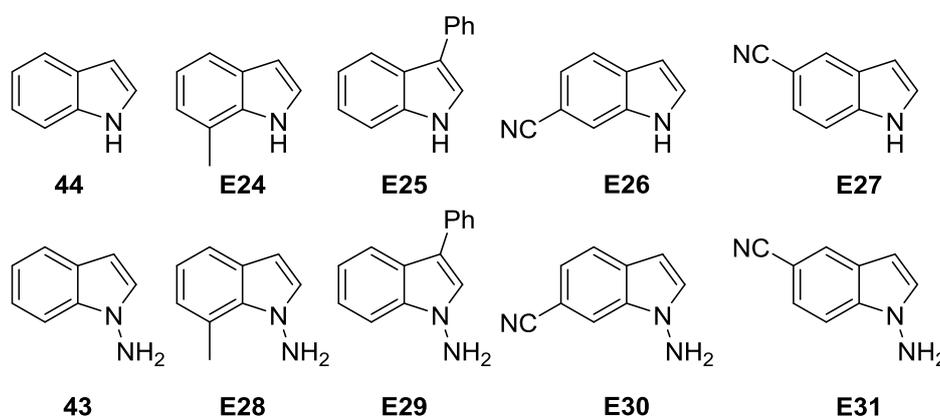


Abbildung 3.7: Die von Haberhauer *et al.* dargestellten und untersuchten Indol- und Aminoindol-derivate.^[46]

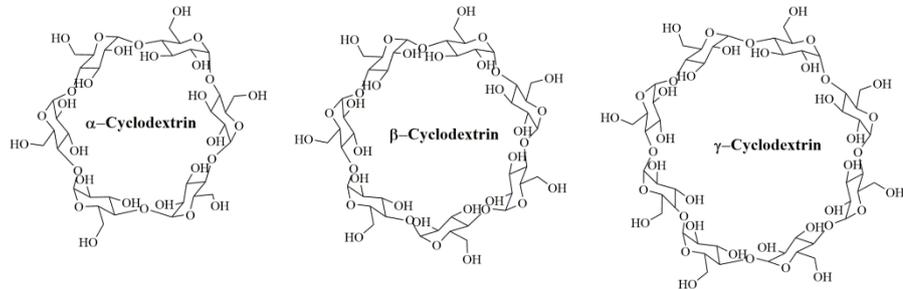
3.1.8 Cyclodextrin

Bereits im Jahr 1891 entdeckte Villiers die ersten Cyclodextrine, bevor Schardinger 1903 eine vollständige Charakterisierung gelang.^[47] Cyclodextrine (CD) gehören zu der Klasse der zyklischen Oligosaccharide, die aus α -1,4-glykosidisch verknüpften Glucosemolekülen aufgebaut sind. Am häufigsten finden das α -Cyclodextrin, mit sechs, das β -Cyclodextrin, mit sieben, sowie das γ -Cyclodextrin mit acht Glucoseeinheiten Anwendung in der organischen und supramolekularen Chemie und industriell in großem Maßstab in der Lebensmittel-, der pharmazeutischen-, der kosmetischen- und in der Textilindustrie. In Tabelle 3.1 sind wesentliche Eigenschaften der genannten Cyclodextrine zusammengefasst. Neben der unterschiedlichen Anzahl an Glucoseeinheiten verändern sich mit der Größe auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanzen. So vergrößert sich der Innendurchmesser von 4.7-5.3 Å auf 6.0-6.5 Å von α -CD zu β -CD und nochmals auf 7.5-8.5 Å beim γ -CD. Noch deutlicher ist der Unterschied beim Hohlraumvolumen der drei Cyclodextrine. Er variiert von 174 mL/mol beim

α -CD bis 472 mL/mol beim γ -CD.^[48] Ebenso verändert sich der Außendurchmesser, je mehr Glucoseeinheiten das entsprechende Cyclodextrin enthält.

Tabelle 3.1: Eigenschaften von α -, β - und γ -Cyclodextrin.

**Merkmale (Anzahl
d. Glucoseeinheiten,
chemische Struktur)**



| | | | |
|--|------------|-------------|-------------|
| Molare Masse [g mol ⁻¹] | 972 | 1135 | 1297 |
| Innendurchmesser [Å] | 4.7 – 5.3 | 6.0 – 6.5 | 7.5 – 8.5 |
| Außendurchmesser [Å] | 14.6 ± 0.4 | 15.40 ± 0.4 | 17.50 ± 0.4 |
| Höhe der Kavität [Å] | 7.9 ± 0.1 | 7.9 ± 0.1 | 7.9 ± 0.1 |
| Hohlraumvolumen [mL mol ⁻¹] | 174 | 262 | 472 |

Die Darstellung der Cyclodextrine erfolgt biotechnologisch durch den enzymatischen Abbau von Stärke. Als Enzyme werden hierfür die sogenannten Cyclodextrin-Glycosyltransferasen (CGTase) eingesetzt, die bakteriellen Ursprungs sind, z.B. aus *Bacillus macerans* oder *alcaliphilic bacilli*.^[49] Die gebildeten Ringgrößen sind im allgemeinen unspezifisch und können durch die Zugabe selektiver Fällungsmittel in hohen Ausbeuten und Reinheit im Tonnenmaßstab isoliert werden.^[50]

Durch Methylierung der Hydroxygruppen kann die Polarität der Cyclodextrine gezielt verändert werden. In RAMEB- β -Cyclodextrin (Randomly Methylated), das ebenfalls breite Anwendung findet, ist z. B. eine zufällige Anzahl von Hydroxygruppen methyliert.^[51]

Die Strukturen von α -, β - und γ -Cyclodextrin konnten bereits in den 1940er Jahren durch verschiedene analytische Methoden, wie Röntgen- und Neutronenbeugung geklärt werden. Hierbei wurde erkannt, dass Cyclodextrine in einer C_n -Symmetrie vorliegen und eine konische Molekülform mit einem genau definierten Hohlraum aufweisen.^[48, 52] Die primären Hydroxygruppen sind an dem engeren Ende des Kegels zu finden, wohingegen die sekundären Hydroxygruppen an den chiralen Zentren der breiteren Stelle des Kegels zu finden sind (Abbildung 3.8). Im Inneren des Hohlraumes des Cyclodextrins finden sich lediglich C-C- und C-H-Bindungen. Entsprechend ist das Innere hydrophob und das Äußere auf Grund der Hydroxygruppen hydrophil. Somit gehören Cyclodextrine zu den endolipophilen und exolipophoben Stoffen.

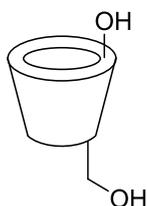


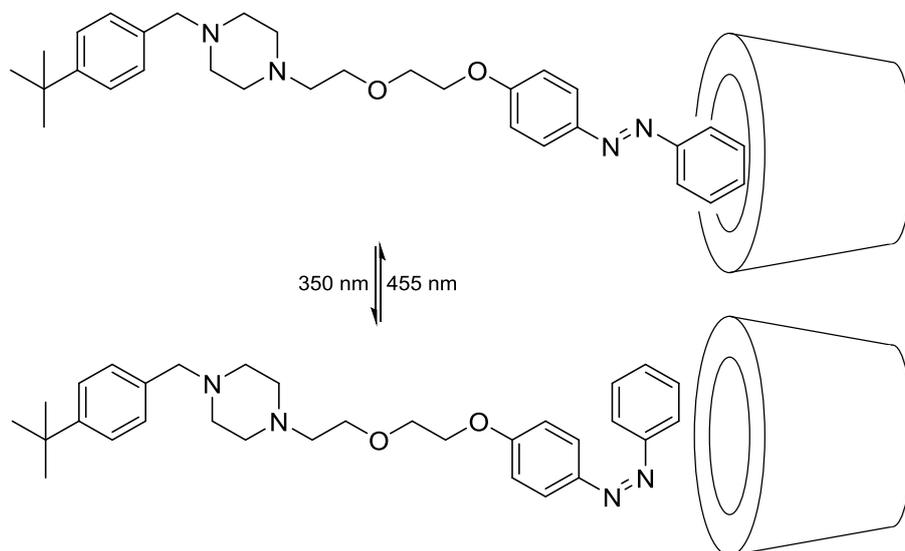
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung eines Cyclodextrins, mit der Lage der unterschiedlichen Hydroxygruppen.

Die verschiedenen Cyclodextrine weisen ebenfalls eine unterschiedliche Löslichkeit gegenüber Wasser auf. So sind α - und γ -CD gut in Wasser löslich, da die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen durch die Wassermoleküle ersetzt werden. Das β -CD besitzt dagegen nur eine mäßige Löslichkeit in Wasser. Dies hängt mit der recht starren Struktur des Systems zusammen, in dem es zur Bildung von internen Wasserstoffbrückenbindungen kommt, die durch Wassermoleküle nicht aufgebrochen werden.^[53] Neben Wasser sind ebenfalls weitere stark polare und aprotische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol und Methanol geeignet um Cyclodextrine zu lösen.

Viele Anwendungen der Cyclodextrine basieren auf ihrer Fähigkeit, verschiedene, hydrophobe Gäste in der Kavität einzuschließen und so z. B. in Wasser unlösliche Verbindungen dennoch in Wasser zu lösen. Die Stabilität solcher Komplexe hängt von vielen Parametern ab. Zunächst müssen die Größenverhältnisse zwischen dem einzuschließenden Gast und der Kavität des entsprechenden Cyclodextrins zueinander passen. Ist dies der Fall, bestimmen sowohl van-der-Waals-Wechselwirkungen, als auch hydrophobe Wechselwirkungen den Einschluss von hydrophoben Gästen.^[54] Die hydrophobe Wechselwirkung beruht sowohl auf Entropie- als auch auf Enthalpieeffekten. So kommt es durch die Verdrängung der in der Kavität befindlichen Wassermoleküle durch den Gast zu einem Entropiegewinn in der Lösung. Jedoch ist es den freige-

wordenen Wassermolekülen möglich Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Wassermolekülen zu bilden, so dass es zu einem Enthalpieverlust kommt. In Summe sind die hydrophoben Wechselwirkungen schwach. Cyclodextrine besitzen ein starkes axiales Dipolmoment und sind daher in der Lage mit Molekülen, die ebenfalls polar, sind über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen Komplexe zu bilden.^[55]

Ein Beispiel für diese Art der Komplexierung ist die Wechselwirkung mit verschiedenen Azobenzolderivaten. So war es bereits möglich, lichtreaktive Hydrogele,^[56] Micellen und Vesikel,^[57] Ionenkanäle,^[58] Oberflächen^[59] und Wirkstofftransporte^[60] zu realisieren. Im Jahr 2010 stellten Ravoo *et al.*^[61] zwei Systeme vor, denen es möglich war, durch ihre strahlungsinduzierte Konformationsänderung mit verschiedenen Cyclodextrinen reversibel Komplexe zu bilden, wie in Schema 3.21 dargestellt.



Schema 3.21: Schematische Darstellung der Komplexierung und Dekomplexierung der Azobenzoleinheit mit Cyclodextrin mittels Licht.^[61]

Somit ist es möglich, mit Hilfe von vollständig reversiblen photoreaktiven Erkennungseinheiten die Adhäsion und Aggregation von synthetischen Vesikeln zu realisieren.^[61]



4. Ziel der Arbeit

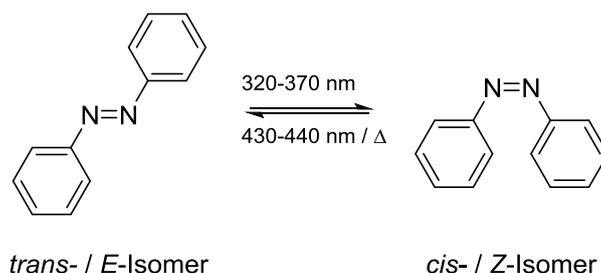
Die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der molekularer Schalter und Motoren haben in der jüngeren Vergangenheit zunehmend Beachtung erfahren und wurden durch die Verleihung des Nobelpreises an Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart und Ben L. Feringa entsprechend gewürdigt.^[2] Die Möglichkeiten Bewegungen auf molekularer Ebene zu stimulieren sind vielfältig und es werden kontinuierlich neue Strukturen entwickelt, die in der Lage sind die äußeren Impulse in mechanische Energie umzuwandeln und so Arbeit zu verrichten.

Bisher gelang es im Arbeitskreis Haberhauer Motoren zu synthetisieren und zu charakterisieren, die photochemisch und durch Metallkomplexbildung angetrieben werden und einen mehrstufigen Bewegungszyklus durchlaufen. Besondere Bedeutung besitzt in den Motoren die chirale Valinklammer, die eine Bewegung der überbrückten Schalteinheit nur in einer Richtung erlaubt und damit die Voraussetzung für Unidirektionalität schafft.^[62]

Die Stimulation der Bewegung erfordert in diesen Motoren für jeden neuen Zyklus das Hinzufügen geeigneter Metallsalze für die Komplexbildung und für die notwendige Dekomplexierung von ausreichend starken Liganden, die dann ihrerseits mit den Metallionen Komplexe bilden. Mit zunehmender Anzahl von Anregungen nimmt die Konzentration an chemischen Verbindungen innerhalb einer Probe zu und es ist schließlich nicht mehr möglich, die Bewegungen spektroskopisch zu verfolgen.

Ein Ziel dieser Arbeit bestand darin, neue molekulare Schalter und Motoren zu synthetisieren, die durch „saubere“ Stimuli, wie zum Beispiel Temperatur, Bestrahlung mit einer bestimmten Wellenlänge oder das Anlegen einer elektrischen Spannung, angeregt werden können. Die chirale Valinklammer sollte auch hier als Gerüstelement genutzt werden um die Unidirektionalität des Systems zu gewährleisten.

Ein Schalter, der für eine solche „sauber“ angeregte Bewegung genutzt werden sollte und der bereits erfolgreich im Arbeitskreis Haberhauer mit der Valinklammer überbrückt werden konnte, ist das Azobenzol. Azobenzol ist eine intensiv untersuchte, durch Bestrahlung stimulierbare Schalteinheit, die chemisch recht leicht substituiert und so mit weiteren organischen Gruppen und damit auch Schaltern funktionalisiert werden kann. Darüber hinaus kann durch die Wahl von Substituenten am Azobenzol die Wellenlänge der für die Anregung notwendigen Strahlung variiert werden. Die auf Grund der *trans-cis*-Isomerisierung verursachte Bewegung des Azobenzols führt zu einer veränderten Position der aromatischen Ringe relativ zueinander, aber darüber hinaus auch zu einer deutlichen Verkürzung des Moleküls (Schema 4.1).



Schema 4.1: Lichtgesteuerte *trans-cis*-Isomerisierung einer Azobenzoleinheit, *trans / E* (links), *cis / Z* (rechts).

Als zweite Einheit in einem „sauberen“ molekularen Motor sollte Thianthren (**1**) genutzt werden, das elektrochemisch angeregt werden kann und durch Oxidation zum Radikalkation von einer gewinkelten in eine beinahe planare Struktur übergeht.

Azobenzol und Thianthren wurden bereits im Verhältnis 1:2 zu einem symmetrischen Doppelschalter kombiniert, in dem die Azobenzoleinheit eine reversible Schaltung ermöglicht während die Thianthreneinheiten ein von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung abhängiges Redoxverhalten zeigen. Die weist darauf hin, dass die beiden Thianthrenradikalkationen nicht unabhängig voneinander schaltbar sind.^[63] Daher stand die Synthese des unsymmetrischen molekularen Motors **18** durch Verknüpfung der beiden Schalteinheiten Azobenzol und Thianthren sowie der chiralen Klammer als Gerüstbaustein im Fokus (Abbildung 4.1). Dieser Motor **18** sollte durch die gerichtete Bewegung der Azobenzoleinheit einen unidirektionalen Bewegungszyklus mit vier unterschiedlichen Zuständen, Zustand **I** (*trans*/neutral), **II** (*trans*/Radikalkation), Zustand **III** (*cis*/Radikalkation) und Zustand **IV** (*cis*/neutral), durchlaufen können und somit in der Lage sein, mechanische Arbeit zu verrichten.

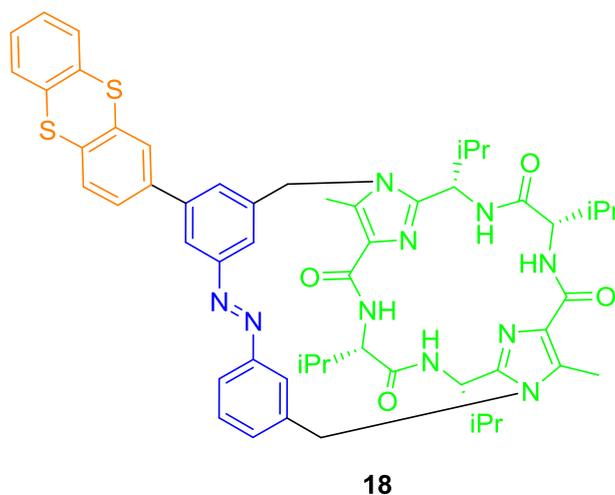


Abbildung 4.1: Molekularer Schubmotor **18**, aufgebaut aus zwei schaltbaren Einheiten, Azobenzol (blau) und Thianthren (orange) und der chiralen Klammer (grün).

Wellenlänge angeregt werden und so z. B. ein Motor mit nur drei Zuständen erhalten wird, soll untersucht werden.

Ein interessantes, rein elektrochemisch anregbares Schaltsystem ist die Kombination aus Thianthren und Ferrocen. Erste Untersuchungen sollen zeigen, ob derartige Systeme über eine *Suzuki*-Kupplung zugänglich sind und ob eine unabhängige Schaltung der beiden Einheiten möglich ist. Hergestellt werden sollen die in Abbildung 4.3 gezeigten Doppelschalter **37** und **38**.

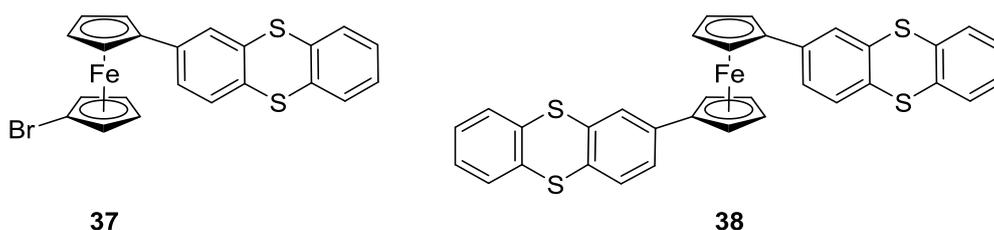


Abbildung 4.3: 1-Brom-1'-(2-thianthren)ferrocen (**37**) (links) und 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**) (rechts).

Die Oxidation des Thianthrens zum Radikalkation könnte zu verstärkten polaren Wechselwirkungen zwischen den Substituenten des Ferrocens führen und so eine Drehbewegung unter Ausbildung einer ekliptischen Struktur verursachen. Die Bildung von dimeren Thianthrenradikalkationen ist beschrieben und soll unter anderem für die intensive Blaufärbung im Zuge der Oxidation von Thianthren verantwortlich sein.

Im letzten Teil dieser Arbeit soll eine völlig neuartige Form eines molekularen Schalters untersucht werden. Hierbei handelt es sich um die von Haberhauer *et.al.* entwickelten PLECT-Zustand-Moleküle auf Basis von Indol (**44**) und 1-Aminoindol (**43**) (Abbildung 4.4).^[46]

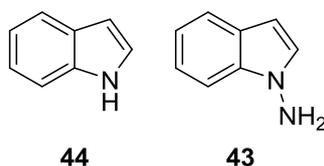


Abbildung 4.4: Indol (**44**) (links) und 1-Aminoindol (**43**) (rechts).

Durch die Anregung mit einer bestimmten Wellenlänge erfahren diese Systeme eine strukturelle Veränderung. Die Wasserstoffatome der Aminogruppe liegen im nicht angeregten Zustand oberhalb und unterhalb der Ringebene und werden durch die Anregung planarisiert, d. h. sie liegen dann in der Ringebene. Dieser Vorgang ist mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie zu

verfolgen. Es kommt im Vergleich zu den UV/vis-Spektren zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums (Stokes-Shift). Untersucht wird die Komplexbildung von 1-Aminoindol (**43**) mit verschiedenen Cyclodextrinen im Grund- und im angeregten Zustand und die damit einhergehende Veränderung in den Fluoreszenzspektren.



5. Experimentaltteil

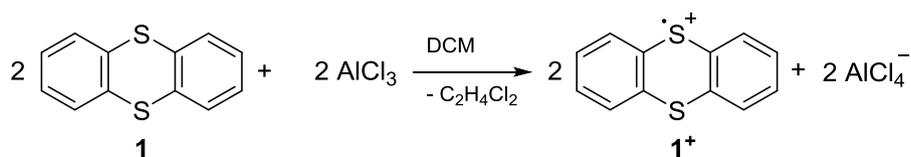
In diesem Kapitel werden die Synthesen der molekularen Schalter und Motoren sowie die Versuche zur Komplexbildung zwischen verschiedenen Cyclodextrinen und 1-Aminoindol (**43**) beschrieben. Für die meist mehrstufigen Synthesen der Schaltsysteme werden Retrosynthesen entwickelt, deren einzelne Stufen detailliert dargestellt werden. Die analytische Charakterisierung der Intermediate und der Endprodukte und die Verfolgung der Molekülbewegungen nach entsprechender Anregung erfolgt durch UV/vis-, CD- und NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Cyclovoltammetrie. Die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen, die eine Simulation der UV/vis-Spektren ermöglichen und so zur Bestätigung der experimentell ermittelten Daten dienen, werden diskutiert.

5.1 Thianthren als molekularer Schalter

Thianthren (**1**) und dessen Oxidation mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Schwefeldioxid, die mit einer intensiven Violettfärbung der Lösung einhergeht, wurde erstmals vor beinahe 150 Jahren beschrieben.^[64] Eine Vorstellung über die Struktur des Thianthrens (**1**) selbst oder des durch die Reaktion entstandenen Produktes sowie dessen Molekülstruktur gab es zu dieser Zeit sicherlich nicht, wurde doch gerade erst die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes und die Bedeutung der Aromatizität erkannt und begonnen organische Verbindungen mit Hilfe von Strukturformeln zu beschreiben.^[65]

Erst im Jahre 1929 wurde die Strukturformel von Thianthren (**1**) publiziert und bereits wenig später auf Grund des Dipolmomentes des Moleküls eine nicht planare Struktur vorgeschlagen.^[66] Schließlich zeigte 1956 erstmalig eine Röntgenstrukturanalyse, dass sich die beiden von den Benzolringen aufgespannten Ebenen in der Verbindungslinie der beiden Schwefelatome unter einem Winkel von etwa 128° schneiden.^[67] Die im Gegensatz zum entsprechenden Sauerstoffanalogon, Oxanthren (Dibenzo-*p*-dioxin) gewinkelte, nicht planare Struktur folgt aus der Beeinflussung der Valenzwinkel am Schwefel durch das Vorhandensein von d-Orbitalen.

Thianthren (**1**) kann leicht und reversibel zu einem stabilen Radikalkation (**1⁺**) oxidiert werden.^[68] Das folgende Schema 5.1 zeigt die Oxidation des Thianthrens (**1**) in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid in Dichlormethan. Das Oxidationsmittel ist das Dichlormethan, in dem der Kohlenstoff formal die Oxidationsstufe 0 besitzt und welches etwa zum 1,2-Dichlorethan mit der Oxidationsstufe des Kohlenstoffs -1 reduziert wird.^[69]



Schema 5.1: Oxidation des Thianthrens (**1**) mit Aluminiumchlorid und Dichlormethan zum Thianthrenradikalkationtetrachloroaluminat (**1**⁺).

Ein denkbarer Reaktionsverlauf ist in Schema 5.2 gezeigt. Die Bildung des Carbokations durch Heterolyse der Kohlenstoff-Halogenbindung in Halogenmethan in Gegenwart von starken Elektrophilen, wie Aluminiumtrichlorid, wird bei einer Reihe von Kohlenstoff-Wasserstoffsubstitutionen beschrieben.^[70] Das Aluminiumchlorid als starkes Elektrophil polarisiert die Kohlenstoff-Chlor-Bindung weiter und erhöht damit die Elektrophilie des Kohlenstoffs soweit, dass es zu einer Oxidation unter Bildung eines stabilen Thianthrenradikalkations mit Aluminiumtetrachlorid als Anion kommt.



Schema 5.2: Möglicher Mechanismus der Bildung des Thianthrenradikalkations (**1**⁺).

Für die Richtigkeit eines solchen Mechanismus spricht, dass bei allen Versuchen zur Oxidation des Thianthrens (**1**) mit Aluminiumtrichlorid in nichtchlorierten Lösungsmitteln, wie Acetonitril, Ethanol, Essigsäureethylester, Methanol oder n-Hexan, keine Farbänderung zu beobachten war. Die Spontanität der Oxidation wird deutlich, wenn sie in Chloroform durchgeführt wird, worin Thianthren (**1**) klar, mit leicht gelblicher Farbe löslich ist. Nach Zugabe von Aluminiumchlorid erfolgt ein spontaner Farbwechsel der Lösung nach dunkelviolet (Abbildung 5.1).



Abbildung 5.1: Farbwechsel bei der Oxidation des Thianthrens (**1**) nach Zugabe von Aluminiumtrichlorid. Thianthren (**1**) (links), Thianthrenradikalkationtetrachloroaluminat (**1**⁺) (rechts).

Die intensive Violett­färbung wird durch die dimeren Thianthrenradikalkationen-Assoziate verursacht, die auch in Lösung im Gleichgewicht mit den Monomeren vorliegen.^[71] Wird die Reaktion in deuteriertem Chloroform durchgeführt, so wird vor Zugabe des Aluminiumchlorids das ¹H-NMR-Spektrum des Thianthrens (**1**) mit den erwarteten beiden Signalgruppen für die Protonen in 1,4,6,9- und in 2,3,7,8-Position erhalten. Den relevanten Ausschnitt des Spektrums zeigt Abbildung 5.2 oben. Nach Zugabe von Aluminiumtrichlorid wird ein deutlich verändertes Spektrum mit einem breiten Signal bei 7.46 ppm und einigen kleineren Signalen bei noch deutlich höherem Feld erhalten. Die Signale des nicht oxidierten Thianthrens (**1**) sind im Spektrum nicht mehr erkennbar, sodass eine vollständige Umsetzung zum Radikalkation **1**⁺ angenommen werden kann.

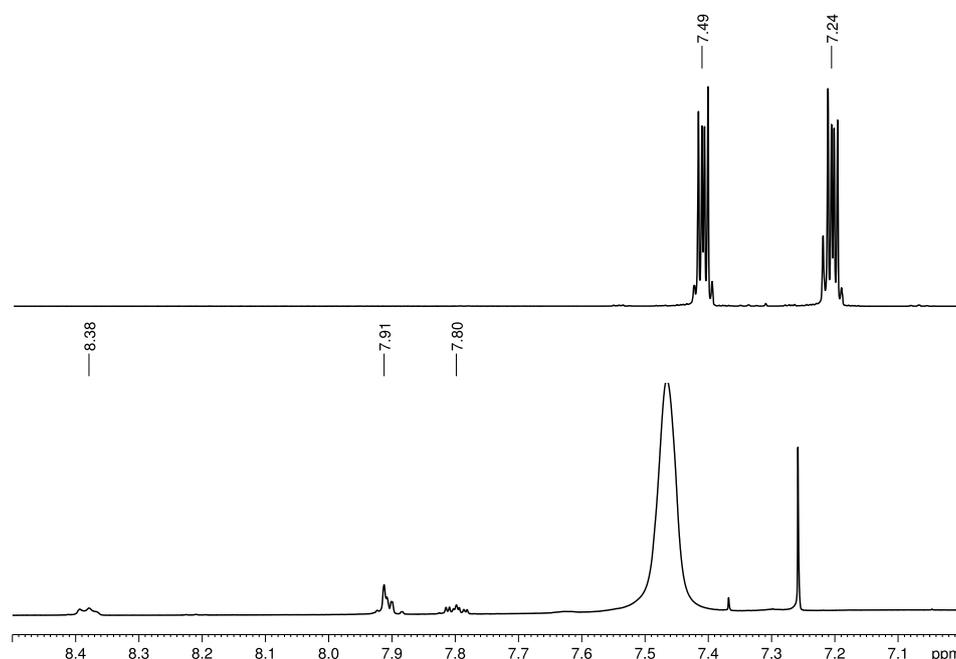


Abbildung 5.2: ¹H-NMR-Spektrum des Thianthrens (**1**) (oben) und des Thianthrenradikalkationtetrachloroaluminats (**1**⁺) (unten), gemessen in CDCl₃.

Neben den chemischen Oxidationsverfahren ist auch die elektrochemische Oxidation von Thianthren (**1**) unter verschiedenen Bedingungen, etwa zur spektroskopischen Untersuchung des gebildeten Thianthrenradikalkations (**1**⁺) oder zur Herstellung von entsprechenden Salzen und deren Strukturuntersuchungen, beschrieben.^[71-72] Die reversible Oxidation bzw. Reduktion des Thianthrens (**1**) lässt sich mit Hilfe der Cyclovoltammetrie einfach verfolgen. In Abbildung 5.3 ist das Cyclovoltammogramm einer Lösung des reinen Thianthrens (**1**) mit einer Konzentration von 0.3 mM in Dichlormethan für angelegte Spannungen von 1.00 V bis 1.70 V gezeigt. Das

Maximum bei 1.62 V entspricht dem Wert für das Oxidationspotential, bei dem auch die erwartete Farbänderung von farblos nach violett an der Elektrode auftritt. Die Reduktion erfolgt bei einem Wert von 1.37 V. Damit resultiert ein Halbstufenpotential von etwa 1.49 V. In der Messzelle führt die Reduktion wieder zu einer farblosen Lösung an der Arbeitselektrode. Dieser elektrochemische Redoxvorgang konnte mehrmals wiederholt werden, ohne dass eine merkliche Veränderung der CV-Spektren oder der beschriebenen Farbänderungen resultierte, was die Reversibilität des Prozesses deutlich belegt.

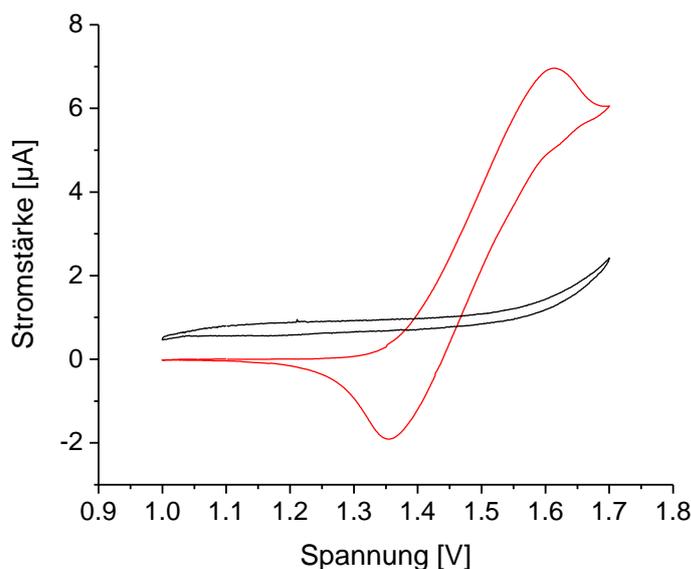


Abbildung 5.3: Cyclovoltammogramm von Thianthren (**1**) (rot), 0.3 mM in DCM. Leitsalz TBAHFP (schwarz), 0.01 mM.

Neben der einfachen Oxidation des Thianthrens (**1**) wird bei Anlegen einer höheren Spannung auch eine zweite Oxidation beobachtet. Diese Oxidation ist jedoch nicht einfach reversibel und bereits nach wenigen Schaltzyklen sind die Signale für die Oxidation bzw. Reduktion im CV-Spektrum nicht mehr erkennbar, das System ist inaktiv und die Aufnahme von interpretierbaren CV-Spektren ist nicht mehr möglich.

Allgemein geht die Oxidation des Thianthrens (**1**), wie oben beschrieben, mit einer starken Farbänderung einher, was schon als ein erster Hinweis auf eine signifikante elektronische und strukturelle Änderung ist. H. Bock *et al.*^[69] publizierten 1994 die Strukturdaten des Thianthrenradikalkationtetrachloroaluminats (**1**⁺), in dem das Thianthrengerüst annähernd planar vorliegt. Die beiden Ebenen, gebildet von den Phenylringen, schneiden sich in der durch die Schwefelatome gebildeten Achse in einem Winkel von 174°, was einer Aufweitung von mehr als 50°, verglichen mit dem Winkel im neutralen Thianthren (**1**), entspricht.

Thianthren (**1**) ebenso wie das Thianthrenradikalkation (**1**⁺) sind interessante Liganden, die sowohl auf Grund der elektronendonierenden Eigenschaften über die Schwefelatome als auch über die Phenylringe mit Metallen Komplexe bilden.^[73] Darüber hinaus assoziieren Thianthren (**1**) und Thianthrenradikalkationen (**1**⁺) zu dimeren und trimeren Kationen, die mit stabilen Anionen ebenfalls Salze mit komplexen Strukturen bilden.

Die größte Aufmerksamkeit gilt jedoch der reversiblen Oxidation von Thianthren (**1**), die das Molekül als Baustein in Batterien nutzbar macht.^[74] Darüber hinaus ist die mit der Oxidation einhergehende Strukturänderung die Voraussetzung für die Verwendung des Thianthrengerüsts in der Synthese molekularer Schalter und Maschinen, die in dieser Arbeit im Vordergrund steht.^[62c] Die einfache und reversible elektrochemische Oxidation bzw. Reduktion initiiert die Bewegung des Thianthrenmoleküls, solange der oben beschriebene Spannungsbereich für die Schaltung eingehalten wird.

Die reversible Oxidation des Thianthrens (**1**) kann visuell auf Grund der Farbänderung sowie im CV-Spektrum verfolgt werden. Die gleichzeitige Aufzeichnung von CV- und UV/vis-Spektren ermöglicht es, den Verlauf des Redoxprozesses noch detaillierter zu beschreiben. Abbildung 5.4 zeigt die UV/vis-Spektren, die beim Durchlaufen von fünf Redoxzyklen von jeweils 70 Sekunden pro Zyklus erhalten werden.

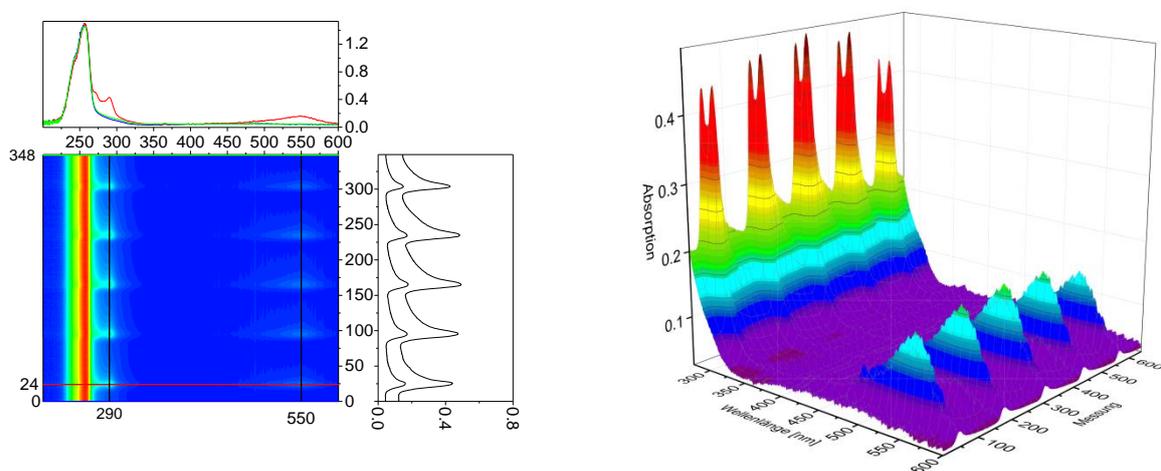


Abbildung 5.4: Konturplot (links) und 3D-Plot (rechts) der CVUV-Messung des Thianthrens (**1**), im Bereich von 275 nm bis 600 nm.

Im linken Teil der Abbildung 5.4 sind drei verschiedene Darstellungen des Redoxprozesses abgebildet. Die Grafik oben links zeigt drei einzelne UV/vis-Spektren. Das vor der Oxidation des Thianthrens (**1**) zum Zeitpunkt 0 Sekunden erhaltene Spektrum in grün, das nach erfolgter

elektrochemischer Oxidation nach 24 Sekunden erhaltene Spektrum in rot und schließlich das nach erfolgter Reduktion nach 60 Sekunden erhaltene Spektrum in blau. Die Oxidation des Thianthrens (**1**) führt zu neuen Absorptionsmaxima bei $\lambda = 290$ nm und $\lambda = 550$ nm (roter Graph in der Abbildung links oben) und zeigt damit deutlich die Bildung einer neuen Molekülstruktur an. Die zu Beginn und am Ende des Zyklus erhaltenen Spektren sind identisch, was bereits die Reversibilität des Redoxvorganges belegt.

Die Grafik links unten entspricht der Sicht von oben auf den 3D-Plot (Abbildung 5.4 rechts), mit dem Auftrag der Wellenlänge auf der x-Achse und dem Auftrag der Zeit auf der y-Achse. Das Auftreten der oben bereits beschriebenen neuen Signale ist auch hier zu erkennen. Die Farbänderungen in der Grafik, eine Türkisfärbung bei $\lambda = 290$ nm und ein hellerer Blauton bei $\lambda = 550$ nm, die im Verlaufe eines Redoxzyklus auftreten, entsprechen den neuen Signalen, verursacht durch das Thianthrenradikalkation (**1**⁺) und geben einen Hinweis auf deren Intensität. In der Grafik rechts neben den Konturplot sind die Änderungen der Signalintensitäten bei den Wellenlängen $\lambda = 290$ nm und $\lambda = 550$ nm, die nach der Oxidation des Thianthrens (**1**) im UV/vis-Spektrum auftreten als Funktion der Zeit, gezeigt. Auch nach fünf Zyklen ist keine Veränderung der Intensität der beiden Banden erkennbar, d. h. das Thianthren (**1**) wird durch den Redoxprozess unter den gewählten Bedingungen nicht abgebaut und der initiierte Bewegungsablauf ist reversibel. Thianthren (**1**) kann damit in molekularen Schaltern oder Motoren genutzt werden und ermöglicht eine beliebige Anzahl von Schaltzyklen.

Im rechten Teil von Abbildung 5.4 ist ein 3D-Plot der UV-Messungen, die beim Durchlaufen von fünf CV-Zyklen erhalten werden, dargestellt. Die Anzahl der gemessenen UV/vis-Spektren ist auf der y-Achse, die Wellenlänge der Absorption auf der x-Achse und die Intensität der Absorption auf der z-Achse aufgetragen. Auch in dieser Darstellung sind die Veränderungen in den UV/vis-Spektren durch den elektrochemischen Redoxprozess gut zu erkennen. In jedem Zyklus treten die Banden bei $\lambda = 290$ nm und bei $\lambda = 550$ nm auf, die dem Thianthrenradikalkation (**1**⁺) zugeordnet werden.

Zur Bestätigung der experimentell ermittelten UV/vis-Spektren wurden quantenmechanische Berechnungen sowohl für die Struktur des Grundzustandes des Thianthrens (**1**) als auch für die Struktur des Thianthrenradikalkations (**1**⁺) durchgeführt. Hierfür wurde das Programm TURBOMOLE^[75] genutzt. Die Optimierung der Strukturen erfolgte mit der Methode B3LYP und dem Basissatz 6-31G*. Die auf diese Art und Weise ermittelten geometrieoptimierten Strukturen sind in Abbildung 5.5 zusammengefasst.

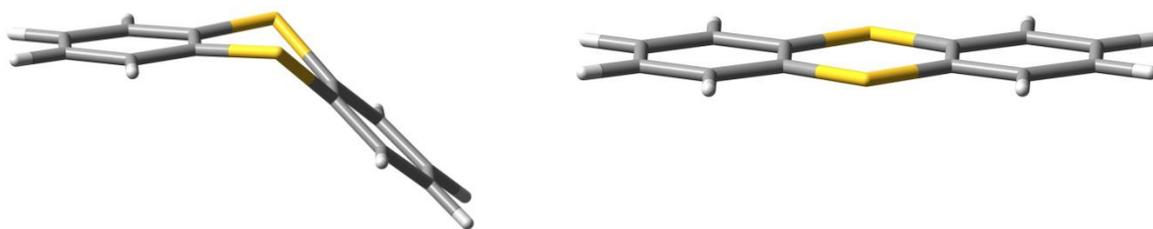


Abbildung 5.5: Strukturen des Thianthrens (**1**) (neutral, links) und des Thianthrenradikalkations (**1⁺**) (rechts), berechnet mit B3LYP/6-31G*.

Zur Simulation der UV/vis-Spektren des Thianthrens (**1**) und des Thianthrenradikalkations (**1⁺**) wurde die Methode TD-B3LYP/6-31G* verwendet und die Ergebnisse wurden mit den tatsächlich erhaltenen Daten verglichen. So ergeben die Berechnungen für das Thianthrenradikalkation (**1⁺**) ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 531$ nm und damit in einem Bereich, in dem das Thianthren (**1**) keine Bande aufweist. Experimentell wird das Signal, wie oben beschrieben, bei einer Wellenlänge von $\lambda = 550$ nm beobachtet. Die Differenz von 19 nm belegt, dass die Berechnungen für die beiden unterschiedlichen Strukturen eine gute Näherung darstellen. Tabelle 5.1 zeigt den Vergleich der experimentell ermittelten und den berechneten UV/vis-Spektren am Beispiel dieses Absorptionsmaximums des Radikalkations für verschiedene Derivate des Thianthrens. Die Bande bei $\lambda = 550$ nm verschiebt sich bei den Derivaten zum Teil erheblich zu höheren Wellenlängen und die Differenzen zwischen experimentell ermittelten und den berechneten Wellenlängen sind deutlich größer als beim nicht substituierten Thianthren (**1**).

Tabelle 5.1: Halbstufenpotentiale, $E_{1/2}$, der Einelektronenoxidation der einzelnen Thianthrenderivate. Experimentell ermittelte und berechnete UV/vis-Absorptionsbande nach Oxidation. Wellenlängendifferenzen zwischen Thianthren (**1**) und substituierten Thianthrenen berechnet und experimentell.

| <i>Stoff</i> | $E_{1/2}$ | λ_{max} [nm] | $\Delta\lambda_{max}$ [nm] | λ_{max} [nm] | $\Delta\lambda_{max}$ [nm] |
|---|-----------|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|
| | | <i>berech.</i> | <i>berech.</i> | <i>exp.</i> | <i>exp.</i> |
| <i>Thianthren (1)</i> | 1.49 | 531 | 0 | 550 | 0 |
| <i>2-Bromthianthren (2)</i> | 1.56 | 659 | 128 | 585 | 35 |
| <i>Mischung 2,7- und 2,8-Dibromthianthren (3/6)</i> | 1.59 | 755 | 224 | 595 | 45 |
| <i>2-(4-Methoxyphenyl)thianthren (4)</i> | 1.37 | 846 | 315 | 785 | 235 |

5.2 Thianthrenderivate als molekulare Schalteinheiten

5.2.1 Thianthrenderivate – Synthese und Charakterisierung

Neben der Untersuchung des reinen Thianthrens (**1**) als molekularer Schalter oder molekulare Schalteinheit, wurden noch weitere Thianthrenderivate hergestellt und charakterisiert. Welchen Einfluss unterschiedliche Substituenten auf das Schaltverhalten und insbesondere auf die zur Schaltung notwendige Energie ausüben und der analytische Nachweis der Schaltungen ist dabei für diese Arbeit von besonderem Interesse. Daher wurden, wie bereits beim Thianthren (**1**), Cyclovoltammogramme und insbesondere auch CVUV-Spektren der in Abbildung 5.6 gezeigten Thianthrenderivate aufgenommen.

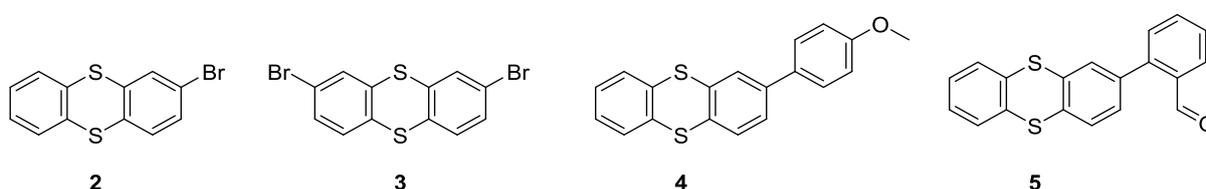
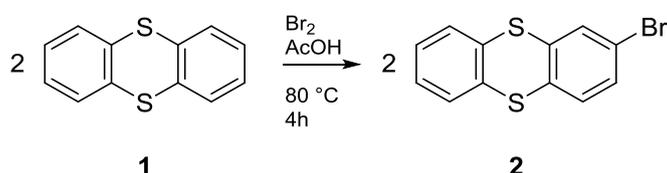


Abbildung 5.6: Synthetisierte und auf ihre Schalteigenschaften untersuchten Thianthrenderivate.

Das 2-Bromthianthren (**2**) wurde nach der Vorschrift von Morita *et al.*^[76], wie in Schema 5.3 gezeigt, synthetisiert.



Schema 5.3: Synthese von 2-Bromthianthren (**2**).

Das Thianthren (**1**) wurde in Essigsäure suspendiert und Brom in äquimolarer Menge langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Nach vollständiger Zugabe des Broms wurde bei 80 °C vier Stunden gerührt. Bei der Umsetzung entsprechend Schema 5.3 wird nicht nur das einfach sondern ebenso die zweifach bromierten 2,7- und 2,8-Dibromthianthrene (**3/6**) gebildet, die neben dem angestrebten 2-Bromthianthren (**2**) und dem nicht umgesetzten Thianthren (**1**) im Rohprodukt enthalten sind. Das 2-Bromthianthren (**2**) wird durch mehrfache Säulenchromatographie aus dem erhaltenen Rohprodukt in 15% Ausbeute isoliert. Die Umsetzung konnte auch in Methylenchlorid als Lösungsmittel durchgeführt werden, was die Aufarbeitung vereinfachte jedoch nur zu ähnlich niedrigen Ausbeuten führte.

Abbildung 5.7 zeigt die ^1H -NMR-Spektren von Thianthren (**1**) und 2-Bromthianthren (**2**). Auf Grund der Symmetrie enthält das Spektrum des Thianthrens (**1**), wie bereits in Abbildung 5.2 gezeigt, nur zwei Multipletts für die Protonen in den 1,4,6,9- sowie 2,3,7,8-Positionen, die aus den Kopplungen der aromatischen Protonen resultieren. Durch die Substitution in der 2-Position wird die σ_v -Symmetrie des Thianthrens (**1**) aufgehoben und das ^1H -NMR-Spektrum weist dementsprechend mehr Signale auf. Für die Protonen im nicht substituierten aromatischen Teil des Moleküls ändern sich die chemischen Verschiebungen nur geringfügig und das Aufspaltungsmuster bleibt erhalten. Die verbleibenden Protonen im substituierten aromatischen Teil lassen sich anhand ihrer chemischen Verschiebungen und der Aufspaltung der Signale sicher zuordnen.

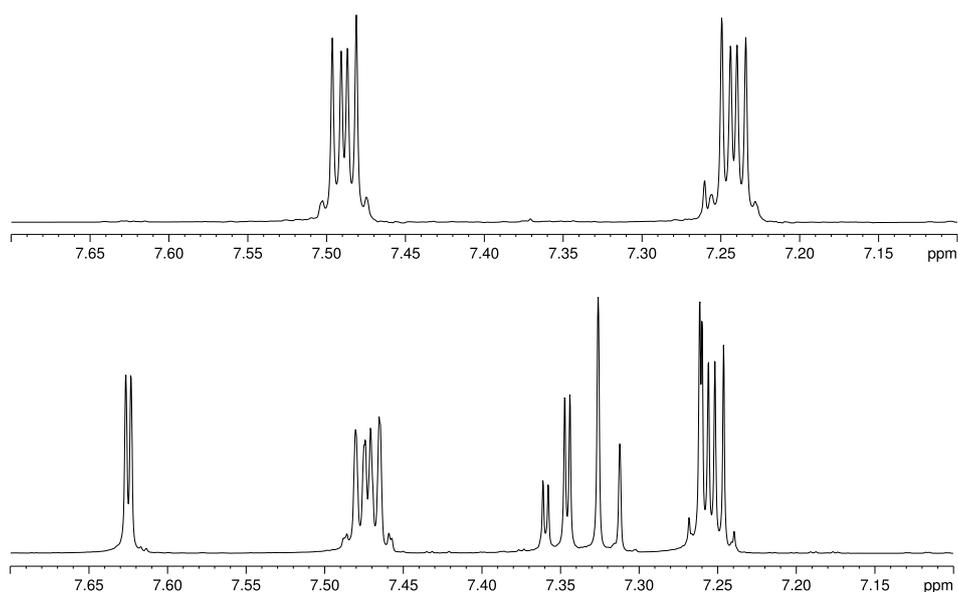


Abbildung 5.7: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (600 MHz) von Thianthren (**1**) (oben) und 2-Bromthianthren (**2**) (unten), gemessen in CDCl_3 .

Die Signale der ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich ebenso interpretieren (Abbildung 5.8). Für das Thianthren (**1**) werden drei Signale für die Kohlenstoffatome in 1,4,6,9-, 2,3,7,8-Position und für die Kohlenstoffe, die jeweils zu zwei Zyklen gehören, gefunden. Das Spektrum des 2-Bromthianthrens (**2**) zeigt hingegen zwölf Signale, die nicht weiter zugeordnet wurden.

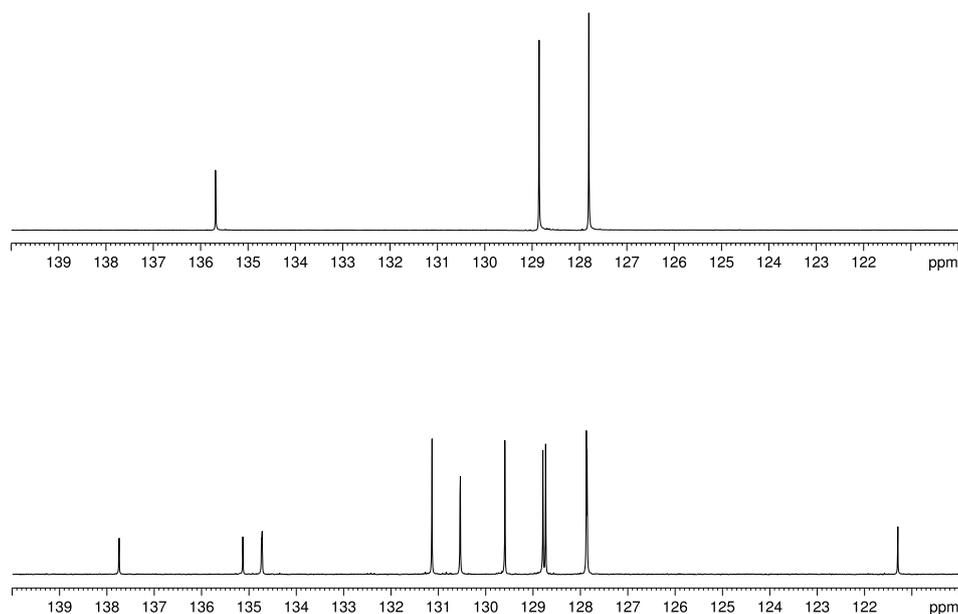
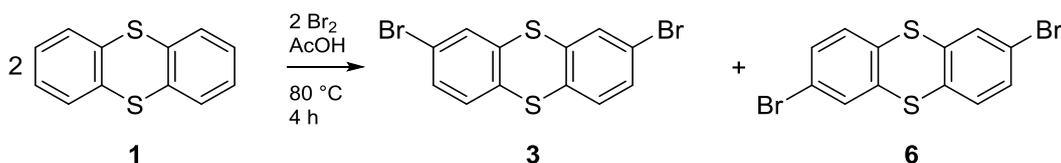


Abbildung 5.8: Ausschnitte der ^{13}C -NMR-Spektren (151 MHz) von Thianthren (**1**) (oben) und von 2-Bromthianthren (**2**) (unten), gemessen in CDCl_3 .

Die zweifache Bromierung des Thianthrens (**1**) wurde analog zur Synthese des einfach bromierten Produktes **2** durchgeführt. Thianthren (**1**) wurde erneut in Essigsäure suspendiert und die entsprechend der Reaktionsgleichung in Schema 5.4 erforderliche Menge Brom zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Rohprodukt gereinigt und nach säulenchromatographischer Reinigung wurden die dibromierten Thianthrene **3** und **6** in 11% Ausbeute erhalten.



Schema 5.4: Synthese von 2,7- und 2,8-Dibromthianthren (**3** und **6**).

Schema 5.4 zeigt die beiden wahrscheinlichsten Isomeren des dibromierten Thianthrens, das 2,7- (**3**) und das 2,8-Isomer (**6**). Das ^1H -NMR-Spektrum enthält drei Multipletts im Verhältnis von 1:1:1 mit den erwarteten Kopplungskonstanten und lässt sich nicht einfach einem der beiden Isomeren zuordnen (Abbildung 5.9 unten). Ebenso könnte es sich um ein Gemisch beider handeln. Thianthren (**1**) ist im Produkt nicht mehr vorhanden. Das ^{13}C -NMR zeigt zwölf Sig-

nale, die jeweils als Signalpaare auftreten und das Vorliegen eines Isomergemisches beweisen (Abbildung 5.9 oben). Die Integration zeigt ein Verhältnis der Isomeren von etwa 6:4. Eine genaue Zuordnung der Signale erfolgte nicht.

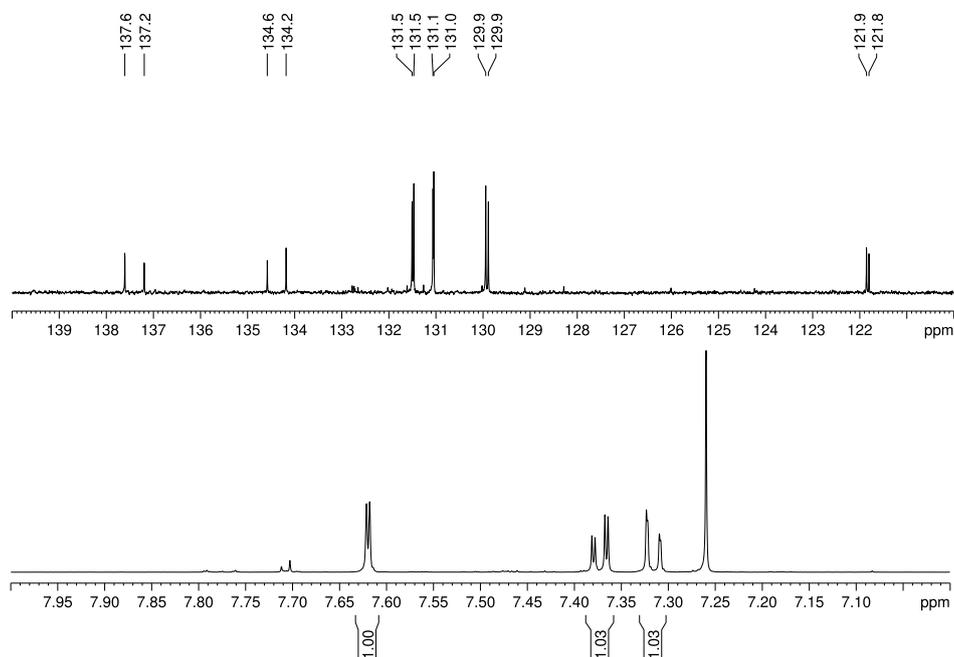
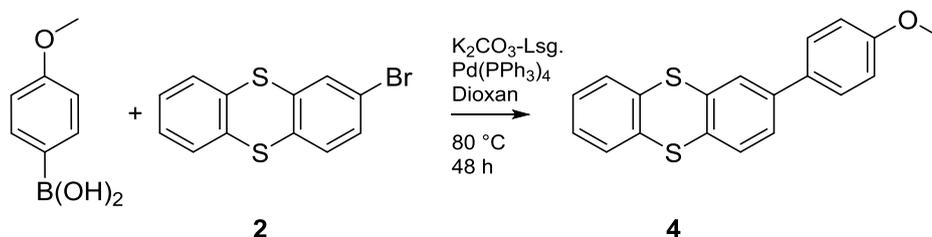


Abbildung 5.9: ^1H -NMR- (600 MHz, unten) und ^{13}C -NMR-Spektrum (151 MHz, oben) des Isomergemischs **3** und **6**, gemessen in CDCl_3 .

Ausgehend vom 2-Bromthianthren (**2**) wurde mittels einer *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion entsprechend Schema 5.5 2-(4-Methoxyphenyl)thianthren (**4**) synthetisiert. Hierfür wurden 2-Bromthianthren (**2**) und 4-Methoxyphenylboronsäure in 1,4-Dioxan unter Argon bei Raumtemperatur gelöst und nach Zugabe von Kaliumcarbonat und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator 48 Stunden bei 80 °C refluxiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das 2-(4-Methoxyphenyl)thianthren (**4**) in 17% Ausbeute erhalten.



Schema 5.5: Synthese von 2-(4-Methoxyphenyl)thianthren (**4**).

Das erhaltene Produkt wurde massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum dominiert das Singulett für die Methylprotonen der Methoxy-

5. Experimentalteil

gruppe bei 3.85 ppm (Abbildung 5.10 unten). Im aromatischen Bereich ist das Spektrum dem des 2-Bromthianthrens (**2**) sehr ähnlich, enthält jedoch darüber hinaus die Multipletts für die Protonen des zusätzlichen Phenylrings.

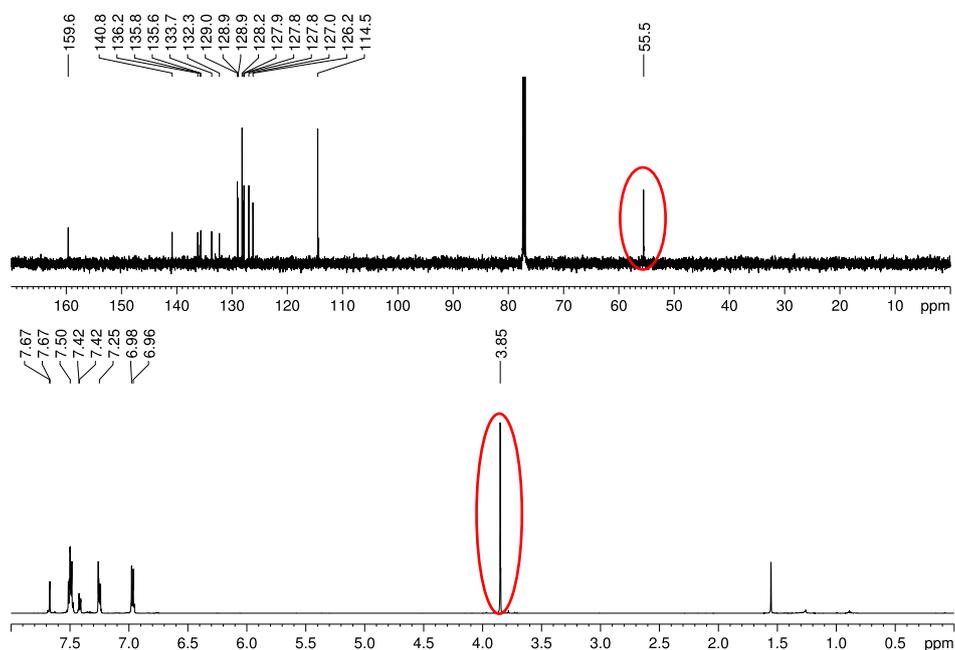
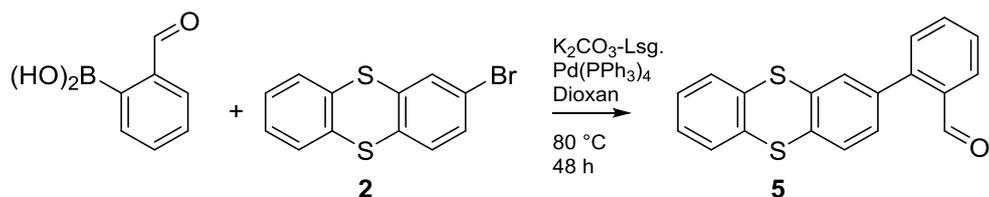


Abbildung 5.10: ^1H -NMR- (unten, 600 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektrum (oben, 151 MHz) von 2-(4-Methoxyphenyl)thianthren (**4**), gemessen in CDCl_3 .

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal der Methoxygruppe bei einer chemischen Verschiebung von 55.5 ppm charakteristisch (Abbildung 5.10 oben).

Wiederum über die *Suzuki*-Kupplung wurde aus 2-Bromthianthren (**2**) und 2-Formylphenylboronsäure 2-(2-Formylphenyl)thianthren (**5**) entsprechend Schema 5.6 synthetisiert. Die Umsetzung erfolgte wie bereits beschrieben, in 1,4-Dioxan unter Argon-Schutzgasatmosphäre in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator.



Schema 5.6: Synthese von 2-(2-Carboxyphenyl)thianthren (**5**).

Nach der Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde das 2-(2-Formylphenyl)thianthren (**5**) in 27% Ausbeute erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ebenso wie das ^{13}C -NMR-Spektrum das stark verschobene Signal der Formylgruppe für den Wasserstoff bei 9.96 ppm bzw. den Kohlenstoff bei 192 ppm. Die Massenspektrometrie liefert das Signal für den Molpeak.

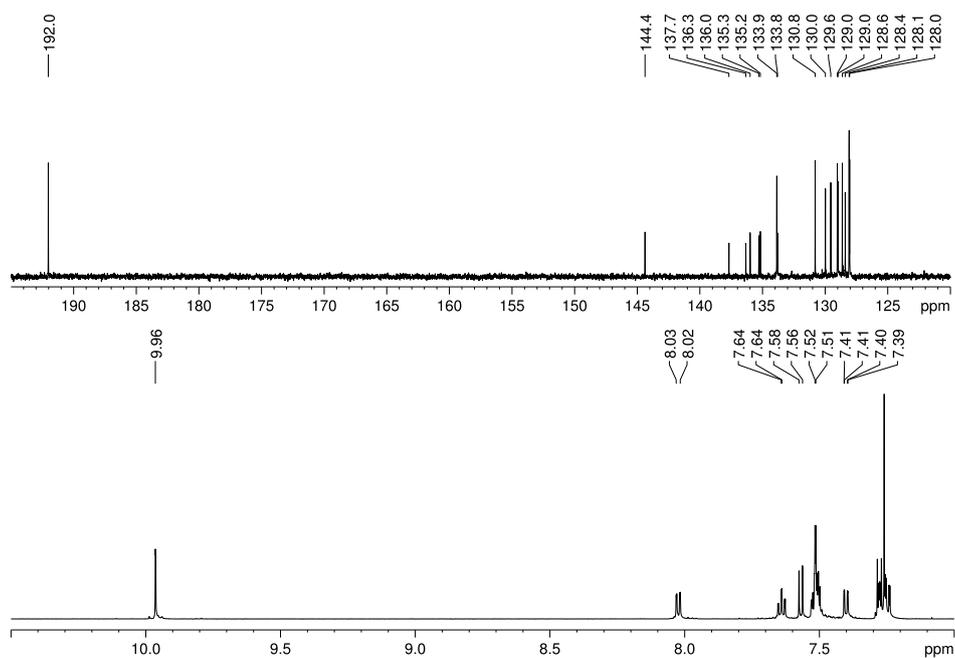


Abbildung 5.11: ^1H -NMR- (unten, 600 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** (oben, 151 MHz), gemessen in CDCl_3 .

5.2.2 Thianthrenderivate – Schaltung und Bewegung

2-Bromthianthren (**2**) lässt sich ebenso wie das Thianthren (**1**) mit Aluminiumtrichlorid in chlorierten Lösungsmitteln einfach chemisch oxidieren. Die klare, farblose Lösung des 2-Bromthianthrens (**2**) wird bei Zugabe von Aluminiumtrichlorid unmittelbar tiefblau, was ein erster Hinweis auf die spontane Oxidation zum entsprechenden Radikalkation 2^+ ist (Abbildung 5.12).

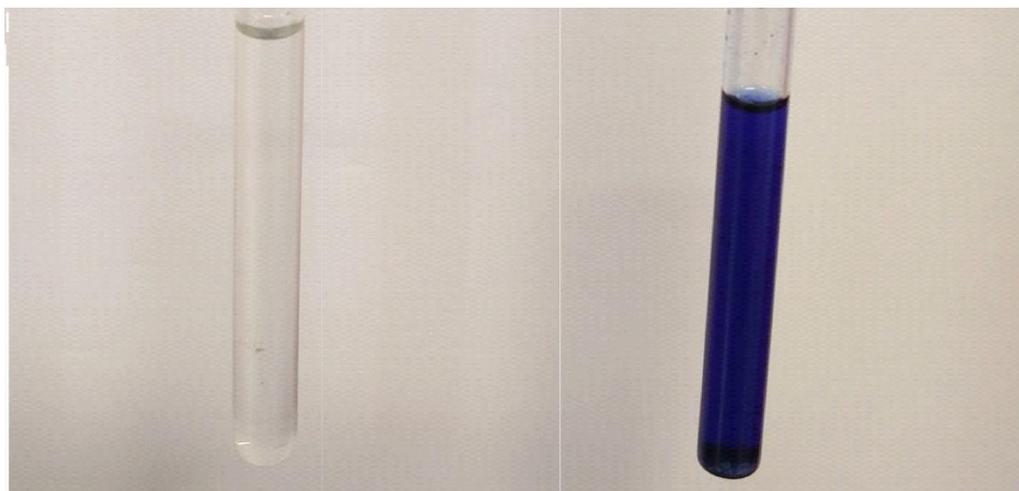


Abbildung 5.12: Farbwechsel bei der Oxidation des 2-Bromthianthrens (**2**) in Chloroform nach Zugabe von Aluminiumtrichlorid. 2-Bromthianthren (**2**) (links), 2-Bromthianthrenradikalkationtetrachloroaluminat (2^+) (rechts).

Ebenso deutlich zeigt sich die Oxidation im Cyclovoltammogramm in Abbildung 5.13.

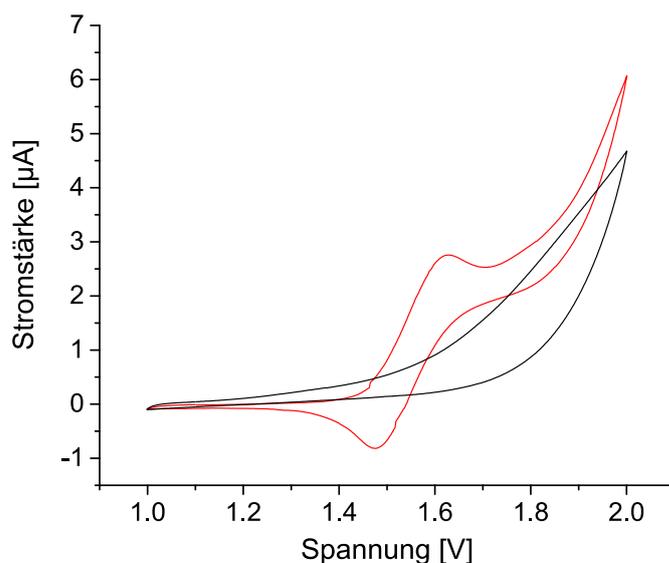


Abbildung 5.13: Cyclovoltammogramm von 2-Bromthianthren (**2**) (rot), Konzentration 0.3 mM in DCM mit TBAHFP (0.01mM) als Leitsalz (schwarz).

Deutlich sind die Signale für die Oxidation bei etwa 1.60 V und für die Reduktion bei etwa 1.48 V zu erkennen. Daraus ergibt sich ein Halbstufenpotential von 1.54 V. Mehrfaches Durchlaufen des Spannungszyklus führt zu den immer gleichen Resultaten, d. h. der Redoxprozess ist reversibel und es kommt nicht zu einem Abbau des 2-Bromthianthrens (**2**).

Die UV/vis-Spektren, die während der CV-Messungen aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung 5.14 gezeigt. Die Darstellung entspricht der in Abbildung 5.4 mit dem Konturplot auf der linken Seite und dem 3D-Plot auf der rechten Seite der Abbildung. Die Zeit für das Durchlaufen eines Spannungszyklus, d. h. für ein einzelnes Cyclovoltammogramm, betrug 80 Sekunden. Oben links im Konturplot sind drei UV/vis-Spektren der CVUV-Messungen dargestellt, die während des zweiten Spannungsdurchlaufs erhalten wurden. In grün zum Zeitpunkt 134 Sekunden, entsprechend vor der Oxidation, in rot zum Zeitpunkt 145 Sekunden, entsprechend nach der Oxidation und in blau nach erfolgter Reduktion nach 214 Sekunden. Das nach der Oxidation des 2-Bromthianthrens (**2**) aufgezeichnete UV/vis-Spektrum in rot zeigt deutlich zusätzliche Absorptionsmaxima bei $\lambda = 300$ nm und bei $\lambda = 585$ nm. Im Vergleich zum nicht substituierten, oxidierten Thianthren (**1**) sind die neuen Banden leicht um 10 bzw. 35 nm zu höheren Wellenlängen verschoben. Auch im Konturplot und im 3D-Plot sind die neuen Bandenlagen und ihre Intensitäten gut erkennbar. In jeder Darstellung, insbesondere in der Auftragung der Intensitäten für die Banden bei $\lambda = 300$ nm und $\lambda = 585$ nm in der Mitte der Abbildung 5.14, wird die Reproduzierbarkeit des Redoxprozesses deutlich.

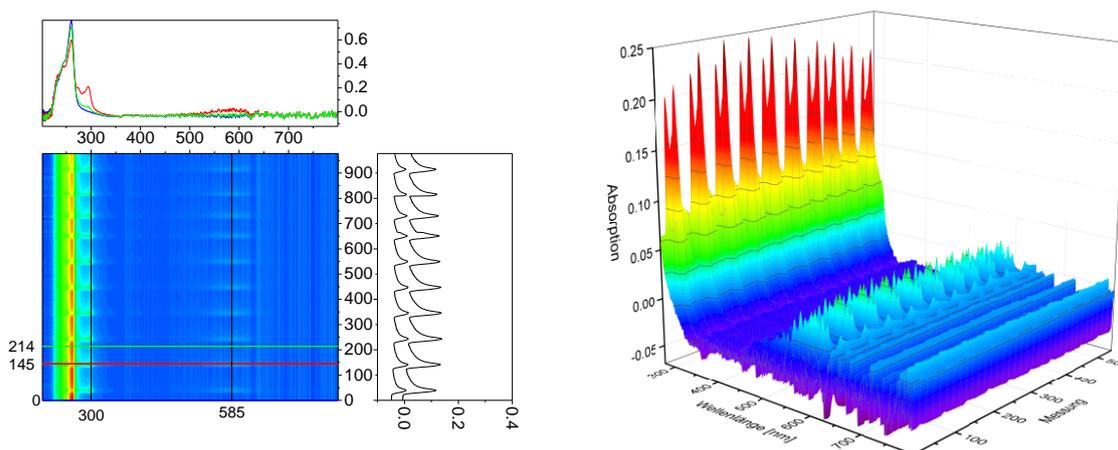


Abbildung 5.14: Konturplot (links) und 3D-Plot (rechts) der CVUV-Messung des 2-Bromthianthrens (**2**), im Bereich von 275 nm bis 750 nm.

Auch für das 2-Bromthianthren (**2**) und das gebildete Radikalkation **2**⁺ wurden quantenmechanische Berechnungen mit der bereits erwähnten Methode (B3LYP/6-31G*) durchgeführt. Für

das gebildete Radikalkation 2^+ wird die Lage des Absorptionsmaximums bei einer höheren Wellenlänge von $\lambda = 659$ nm berechnet. Dieser Wert weicht mit einer Differenz von 74 nm vom gemessenen Wert bei $\lambda = 585$ nm ab. Die entsprechenden geometrieoptimierten Strukturen der beiden Zustände sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

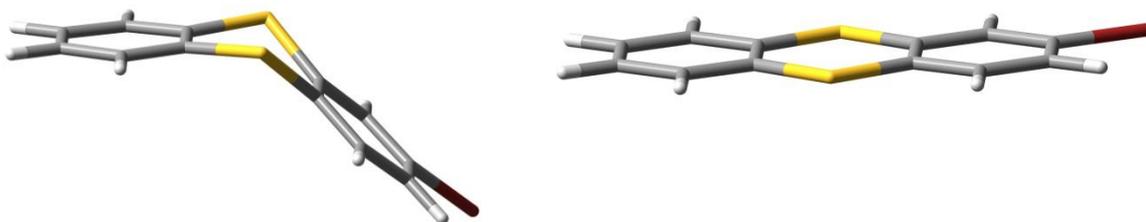


Abbildung 5.15: Mittels B3LYP/6-31G* geometrieoptimierte Strukturen des 2-Bromthianthrens (**2**) (links) und des entsprechenden Radikalkations 2^+ (rechts).

Als weiteres Thianthrenderivat wurde das Dibromthianthrenmischung aus **3** und **6** auf seine Schaltfähigkeit untersucht. Zur Oxidation wurde die erhaltene Mischung aus den Dibromthianthrenen **3** und **6** in Dichormethan mit Aluminiumtrichlorid versetzt. Die klare Lösung färbte sich spontan tiefblau, so dass auch hier von einer Oxidation und damit einer Strukturveränderung im Sinne einer Schaltung ausgegangen werden kann.

Das Cyclovoltammogramm der Dibromthianthren-Isomerenmischung zeigt Abbildung 5.16.

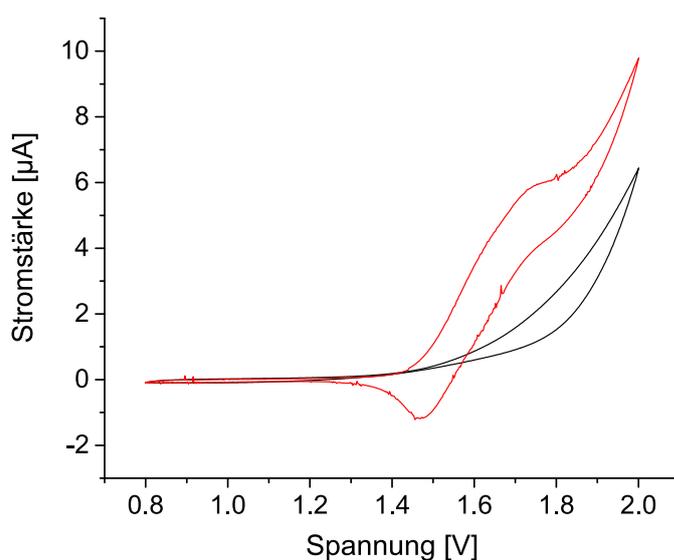


Abbildung 5.16: Cyclovoltammogramm von 2,7- und 2,8-Dibromthianthren (**3** und **6**) (rot). Konzentration 0.3 mM in DCM mit TBAHFP (0.01 mM) als Leitsalz (schwarz).

Die Oxidation ist als ausgeprägte Schulter bei etwa 1.65 V zu erkennen, während die Reduktion durch ein deutliches Minimum bei etwa 1.50 V angezeigt wird. Das Halbstufenpotential beträgt damit etwa 1.57 V. Auch hier tritt an der Arbeitselektrode die für die Oxidation bzw. Reduktion charakteristische Farbänderung auf.

In Abbildung 5.17 sind die UV/vis-Spektren, die während der CV-Messungen aufgezeichnet wurden, als Konturplot und als 3D-Plot gezeigt. Die Zeit für das Durchlaufen eines Spannungszyklus, d. h. für ein einzelnes Cyclovoltammogramm, betrug 120 Sekunden. In den drei Spektren links oben, wiederum aufgezeichnet zu Beginn eines Zyklus in blau, nach der Oxidation in rot und schließlich nach der Reduktion in grün, sind die neu auftretenden Signale für die Radikalkationen, die durch die Oxidation entstanden sind, bei $\lambda = 310$ nm und $\lambda = 595$ nm deutlich ausgeprägt.

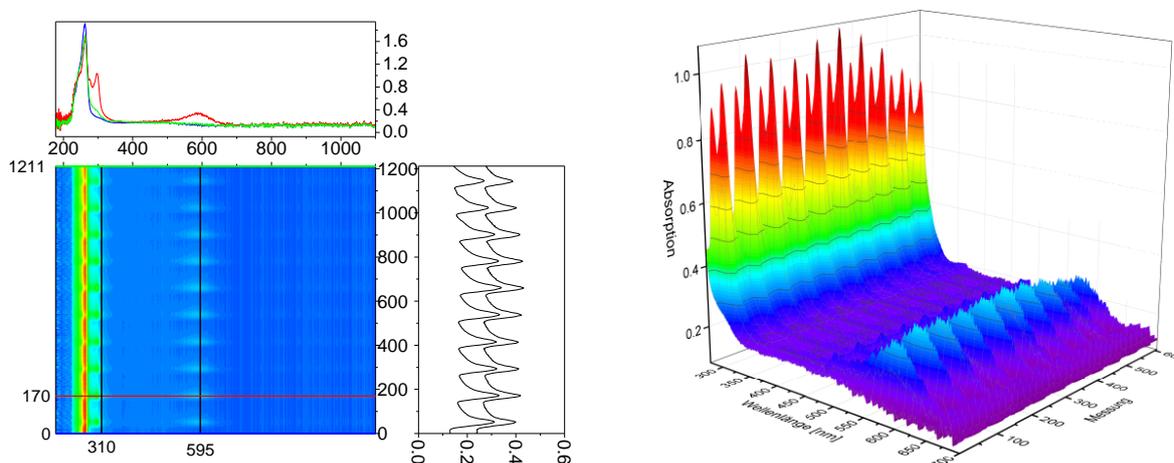


Abbildung 5.17: Konturplot (links) und 3D-Plot (rechts) der CVUV-Messung des Dibromthianthrens (3/6), im Bereich von 275 nm bis 700 nm.

Im Vergleich zum nicht substituierten, oxidierten Thianthren (1) und zum einfach bromierten Produkt 2-Bromthianthren (2) sind die neuen Banden bei $\lambda = 310$ nm und $\lambda = 595$ nm leicht zu höheren Wellenlängen verschoben. Die Wellenlängen, bei denen die neuen Signale auftreten, ebenso wie ihre Intensitäten sind auch im Konturplot und im 3D-Plot sehr gut zu erkennen. Die UV/vis-Spektren, die während jedes einzelnen Cyclovoltammogramms aufgezeichnet wurden, sind nahezu identisch. Besonders deutlich wird dies in der Mitte von Abbildung 5.17 bei der Auftragung der Intensitäten für die Banden bei $\lambda = 310$ nm und $\lambda = 595$ nm gegen die Zeit bzw. die Anzahl der aufgezeichneten UV/vis-Spektren. Der Redoxzyklus konnte also mehrfach wiederholt werden, ohne dass es zu einer Veränderung der Signallagen und deren Intensität kam. Eine reversible Schaltung des dibromierten Thianthrens 3/6 ist damit beliebig oft möglich.

Die quantenmechanischen Berechnungen wurden auch für das dibromierte Thianthren **3** durchgeführt, um die Strukturen des Eduktes als auch die des zweifach bromierten Thianthrenradikalkations (3^+) (Abbildung 5.18) und die dazugehörigen UV/vis-Spektren zu erhalten. Die Rechnungen ergaben für das UV/vis-Spektrum des Radikalkations 3^+ eine Absorption bei einer Wellenlänge von $\lambda = 755$ nm und damit eine Differenz zum gemessenen Wert von 160 nm.

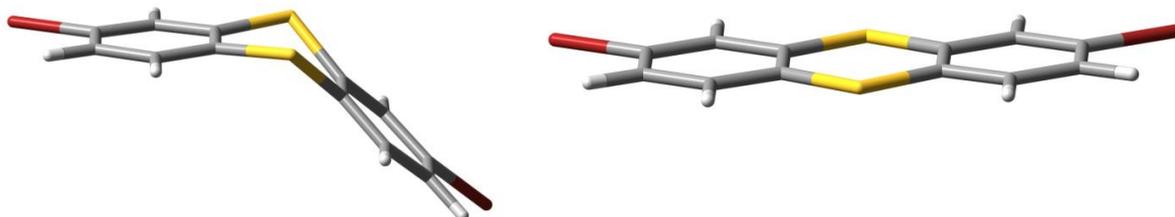


Abbildung 5.18: Mittels B3LYP/6-31G* geometrieoptimierte Strukturen des 2,8-Dibromthianthrens (**3**) (links) und des entsprechenden Radikalkations 3^+ (rechts).

Als weiteres Thianthrenderivat sollte das 2-(4-Methoxyphenyl)thianthren (**4**) cyclovoltammetrisch untersucht und charakterisiert werden. Auf eine nasschemische Oxidation mit Aluminiumtrichlorid wurde verzichtet. Das Cyclovoltammogramm des 2-(4-Methoxyphenyl)thianthrens (**4**) ist in Abbildung 5.19 gezeigt.

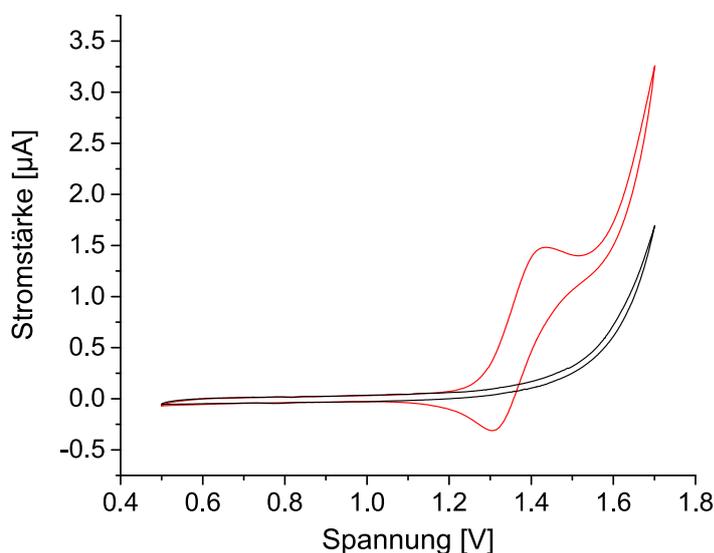


Abbildung 5.19: Cyclovoltammogramm von 2-(4-Methoxyphenyl)thianthren (**4**) (rot). Konzentration 0,3 mM in DCM mit TBAHFP (0,01 mM) als Leitsalz (schwarz).

Die Oxidation erfolgt bei einer Spannung von 1,42 V, die Reduktion bei einer Spannung von 1,32 V. Damit liegt das Halbstufenpotential bei 1,37 V. Die für die Oxidation und die Reduk-

tion beobachteten Spannungen finden sich bei niedrigeren Werten als dies bei den bisher untersuchten Thianthren (1) und Thianthrenderivaten (2, 3 und 6) der Fall war. Ursache hierfür könnte sein, dass Substituenten, die die Elektronendichte im Radikalkation erhöhen, dieses weiter stabilisieren und damit dessen Bildung erleichtern.

Anders als bei den bisher untersuchten Produkten konnte keine Farbänderung an der Arbeitselektrode beobachtet werden. Die CVUV-Spektren, die in der üblichen Form in Abbildung 5.20 dargestellt sind, zeigen jedoch, dass, wie bei den bisher untersuchten Thianthrenderivaten, mit der Oxidation neue Signale im UV/vis-Spektrum gefunden werden. Für das Durchlaufen eines Spannungszyklus wurden 120 Sekunden benötigt. In dieser Zeit wurden 100 UV/vis Spektren aufgezeichnet.

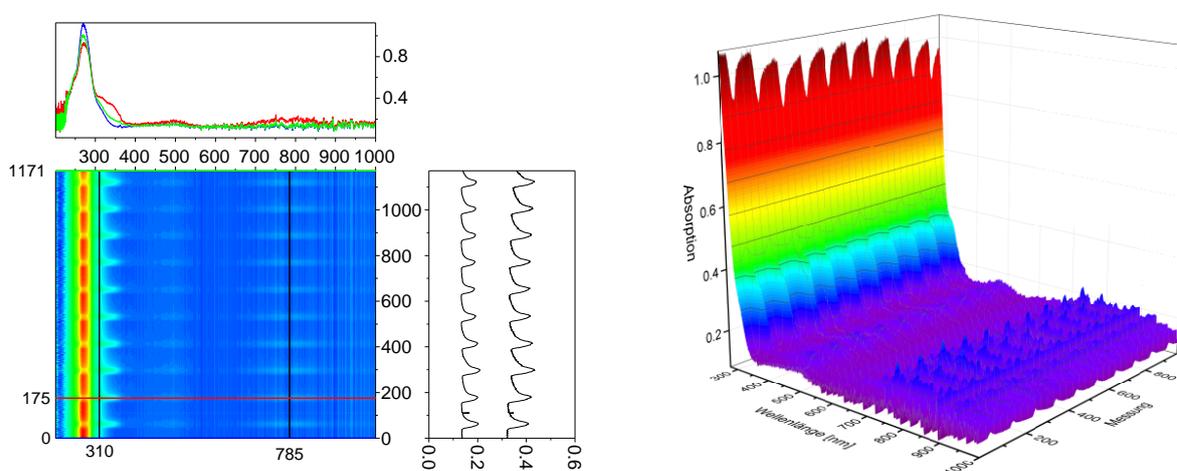


Abbildung 5.20: Konturplot (links) und 3D-Plot (rechts) der CVUV-Messung im Bereich von 275 nm bis 1000 nm des 2-(4-Methoxyphenyl)thianthren (4).

Oben links im Konturplot sind die drei UV/vis-Spektren des 2-(4-Methoxyphenyl)thianthrens (4) gezeigt, die für den Grundzustand, aufgezeichnet zu Beginn des ersten CV-Durchlaufs, den oxidierten Zustand, aufgezeichnet nach 175 Sekunden und schließlich den Zustand nach erfolgter Reduktion, aufgezeichnet nach dem letzten CV-Durchlauf nach 1171 Sekunden, repräsentativ sind. Nach der Oxidation ist eine ausgeprägte Schulter bei einer Wellenlänge von $\lambda = 310$ nm und ein neues Signal bei $\lambda = 785$ nm deutlich zu erkennen. Im Vergleich zu den bisher untersuchten Thianthrenderivaten ist die neue Bande bei $\lambda = 785$ nm weit zu längeren Wellenlängen verschoben. Die Veränderung der Intensitäten der beiden Signale im Verlauf von zehn CV-Durchläufen ist rechts im Konturplot dargestellt. Die Farbänderungen im Kontur- und im 3D-Plot zeigen die Wellenlängen und die Intensitäten der neuen Banden bei $\lambda = 310$ nm und $\lambda = 785$ nm. Die einzelnen Zyklen ergeben identische Absorptionen in den UV/vis-Spektren.

Die Reversibilität des Prozesses ist auch hier gegeben, so dass auch dieses Thianthrenderivat als Schalter genutzt werden kann. Die quantenmechanischen Berechnungen für das UV/vis-Spektrum des 2-(4-Methoxyphenyl)thianthrens (**4**) ergeben eine Absorption bei $\lambda = 846$ nm. Auch hier ist die Abweichung von etwa 60 nm vom tatsächlich gefundenen Wert erheblich.

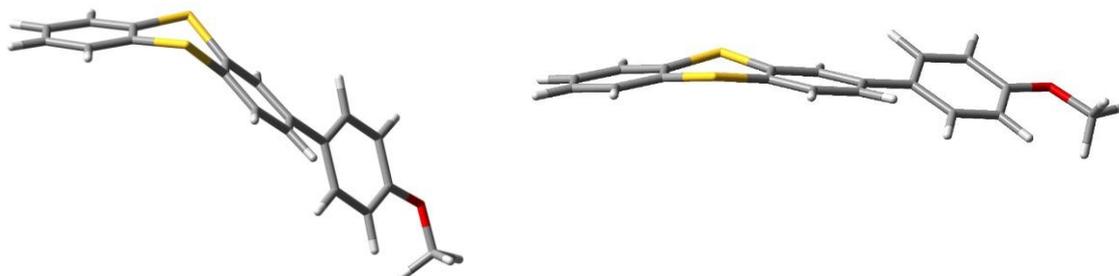


Abbildung 5.21: Mittels B3LYP/6-31G* geometrieoptimierte Strukturen des 2-(4-Methoxyphenyl)thianthrens (**4**) (links) und des entsprechenden Radikalkations **4**⁺ (rechts).

Zuletzt wurde das 2-(2-Formylphenyl)thianthren (**5**) auf seine Eigenschaften als Schalteinheit untersucht. Das Cyclovoltammogramm des 2-(2-Formylphenyl)thianthrens (**5**) zeigt Abbildung 5.22. Als deutlich ausgeprägte Schulter ist das Oxidationspotential bei 1.53 V zu erkennen, jedoch konnte kein Minimum für die Reduktion ausgemacht werden. Auch eine Farbänderung an der Elektrode konnte visuell nicht beobachtet werden. Vor diesem Hintergrund wurden keine CVUV-Spektren aufgenommen.

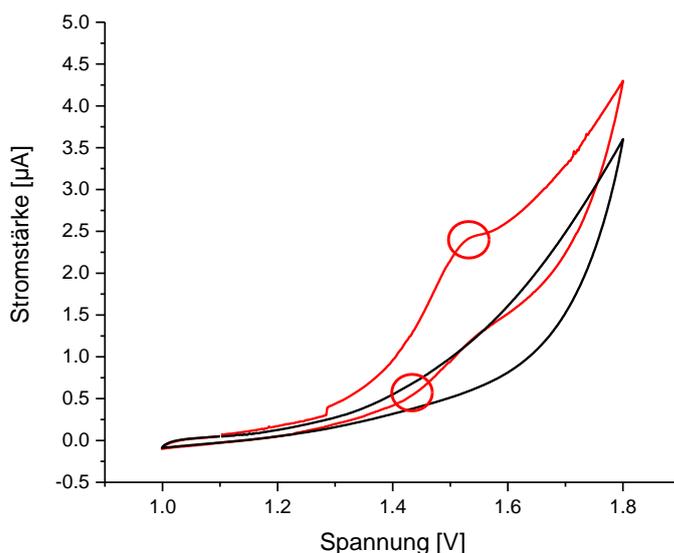
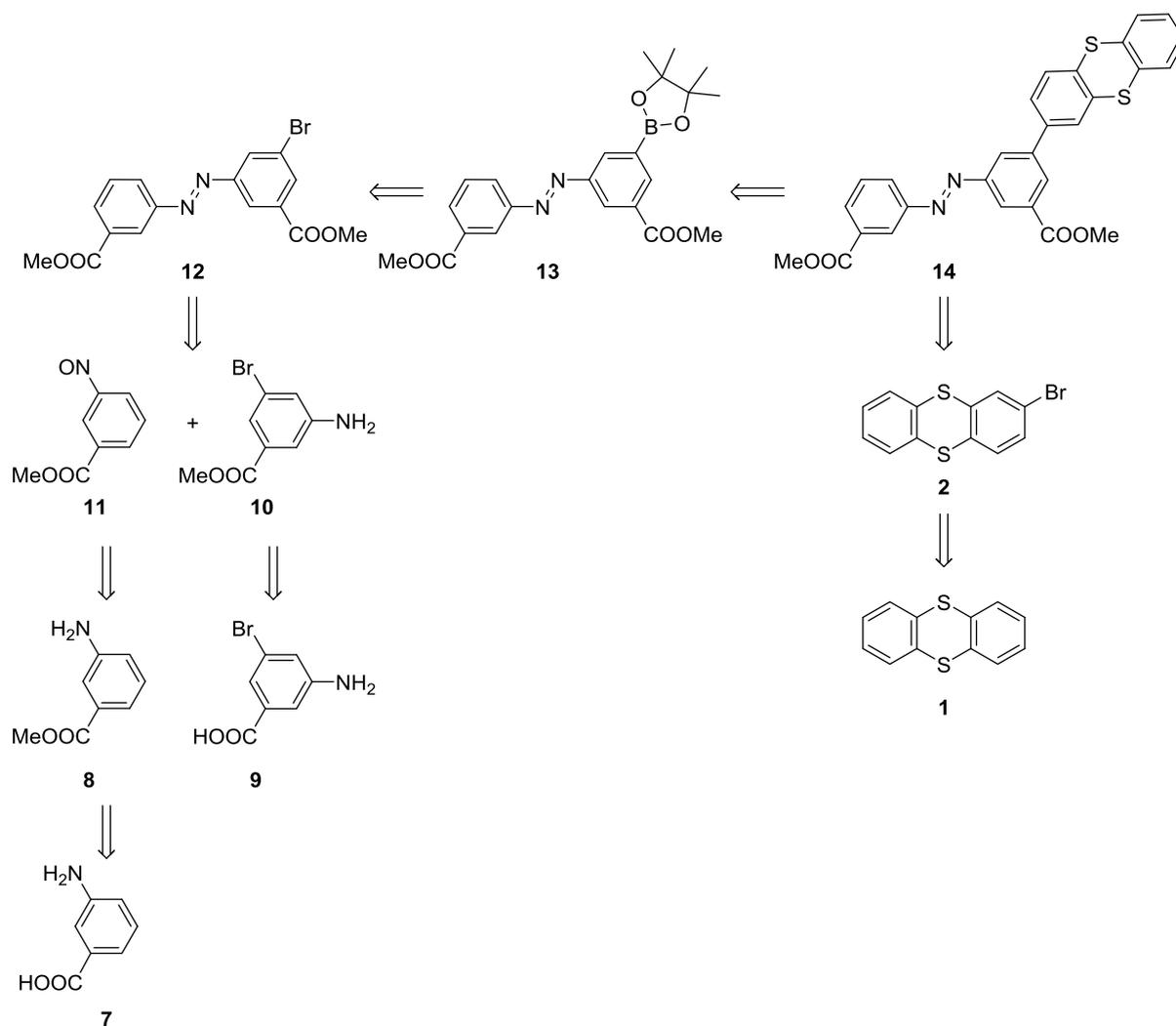


Abbildung 5.22: Cyclovoltammogramm von 2-(2-Carboxyphenyl)thianthren (**5**) (schwarz). Konzentration 0.3 mM in DCM mit TBAHFP (0.01 mM) als Leitsalz (rot).

Tabelle 5.1, fasst die Halbstufenpotentiale, die experimentell und durch quantenmechanische Berechnungen ermittelten Absorptionsmaxima der UV/vis-Spektren und die Differenzen zwischen den experimentellen und den berechneten Werten des untersuchten Thianthrens und der Thianthrenderivate zusammen.

5.3 Der molekulare Thianthren-Azobenzol-Doppelschalter **14**5.3.1 Thianthren-Azobenzol-Doppelschalter **14** – Synthese

Die Retrosynthese des molekularen Doppelschalters **14**, bestehend aus Thianthren und 3,3'-Bis(carboxymethyl)azobenzol, ist in Schema 5.7 dargestellt. Die Kupplung der beiden Schalteinheiten erfolgt im letzten Schritt der Synthese.



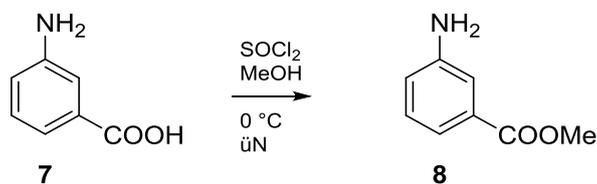
Schema 5.7: Retrosynthese des molekularen Doppelschalters **14**.

Die beiden Schalteinheiten können unabhängig voneinander photochemisch bzw. elektrochemisch geschaltet werden, jedoch erlaubt das System **14** noch eine bidirektionale Bewegung und kann somit noch keine mechanische Arbeit auf Grund seiner Bewegung verrichten. Auf die einzelnen Syntheseschritte wird im Folgenden detailliert eingegangen.

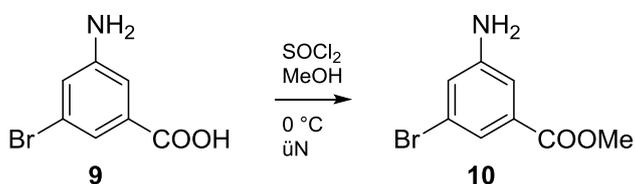
Für die Synthese des Azobenzolschalters **13** muss eine unsymmetrische Azobenzolverbindung hergestellt werden, die eine Kupplung mit dem Thianthren (**1**) nur in einer Position erlaubt. Hierfür wurden 3-Aminobenzoesäure (**7**) und 3-Amino-5-brombenzoesäure (**9**) in zwei ersten

Schritten nach Standardvorschriften, wie in Schema 5.8 und Schema 5.9 gezeigt in Methyl-3-aminobenzoat (**8**) und Methyl-3-amino-5-brombenzoat (**10**), überführt.

Die Umsetzungen erfolgten in Methanol bei 0 °C. Nach dem Zutropfen des Thionylchlorids wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 15 Stunden gerührt. Die Aufarbeitungen lieferten die substituierten Methylbenzoate in Ausbeuten größer 95%.



Schema 5.8: Veresterung von 3-Aminobenzoesäure (**7**).



Schema 5.9: Veresterung von 3-Amino-5-brombenzoesäure (**9**).

Die ¹H-NMR-Spektren beider Produkte **8** und **10** sind durch das Singulett der Methylestergruppe und die Lage und Aufspaltung der aromatischen Wasserstoffatome charakterisiert.

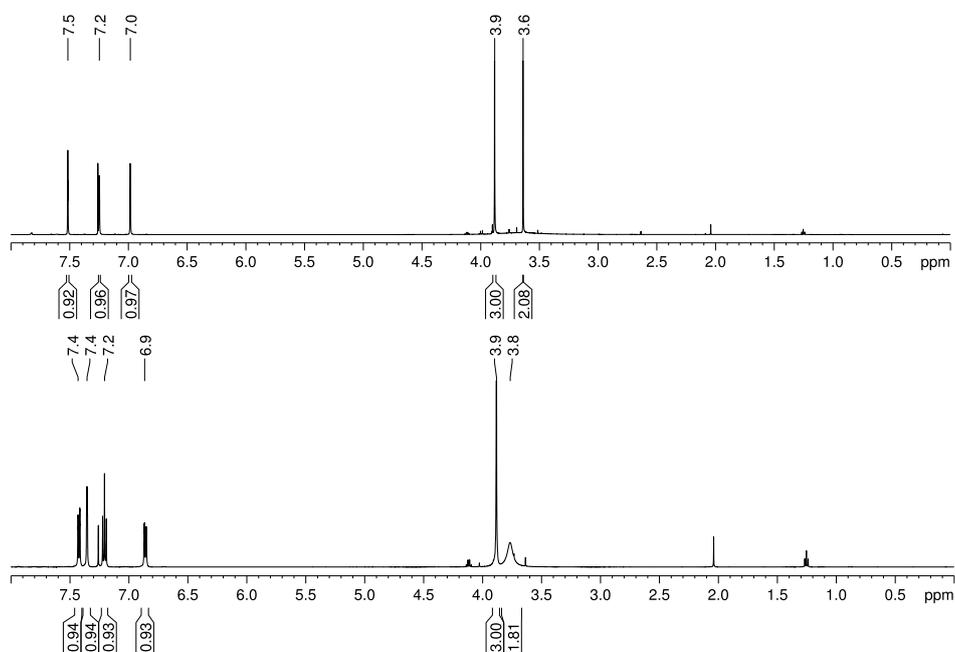
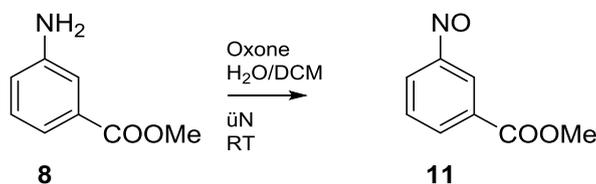


Abbildung 5.23: ¹H-NMR-Spektren von Methyl-3-aminobenzoat (**8**) (unten, 500 MHz, gemessen in CDCl₃) und Methyl-3-amino-5-brombenzoat (**10**) (oben, 600 MHz, gemessen in CDCl₃).

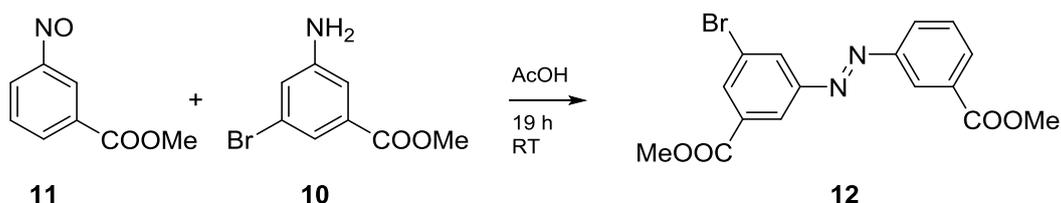
Die beiden Aminogruppen können nicht unmittelbar in eine Azobenzolgruppe überführt werden. Vielmehr ist es notwendig, eine der Aminogruppen zur entsprechenden Nitrosoverbindung **11** zu oxidieren, die anschließend mit der zweiten Aminogruppe unter Kondensation umgesetzt werden kann.^[77] Die Herstellung von Methyl-3-nitrosobenzoat (**11**) ist in Schema 5.10 zusammengefasst.



Schema 5.10: Oxidation von Methyl-3-aminobenzoat (**8**) mit Oxone® zu Methyl-3-nitrosobenzoat (**11**).

Methyl-3-aminobenzoat (**8**) wurde in Dichlormethan gelöst und eine wässrige Lösung von Oxone®, Kaliumperoxomonosulfat, unter starkem Rühren langsam zugegeben. Dabei fand ein Farbwechsel von farblos nach grün statt. Nach Aufarbeitung und Reinigung wurde Methyl-3-nitrosobenzoat (**11**) in 91% Ausbeute erhalten. Die Umsetzung im Sinne von Schema 5.10 wird durch das ¹H-NMR-Spektrum belegt. Es findet sich kein Signal mehr für die Aminogruppe bei 3.80 ppm und das Signal für die Methylprotonen der Estergruppe wurde leicht tiefelferschieben von 3.88 ppm hin zu 4.00 ppm.

Die Kondensation der Aminogruppe des Methyl-3-amino-5-brombenzoats (**10**) mit der Nitrosogruppe des Methyl-3-nitrosobenzoats (**11**) erfolgte entsprechend Schema 5.11.



Schema 5.11: Kupplung der Nitrosoverbindung **11** und des Aminsystems **10** zum Azobenzol **12**.

Die beiden Edukte wurden hierfür in Essigsäure gelöst und 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Auch hier erfolgte während der Reaktion eine Farbänderung. Die zunächst grüne Lösung wurde mit zunehmender Reaktionsdauer orange, was die typische Farbe von Azobenzolverbindungen ist. Nach der Aufarbeitung und säulenchromatographischen Reinigung des Rohproduktes wurde 5-Brom-3,3'-dimethylcarboxylat-azobenzol (**12**) in 49% Ausbeute erhalten. Die Charakterisierung des Produktes erfolgte NMR-spektroskopisch. Sowohl im ¹H-NMR- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum treten die für ein unsymmetrisches Azobenzol erwarteten Signale auf.

Sehr ähnliche chemische Verschiebungen besitzen die Wasserstoffatome der Methylcarboxylatgruppen, so dass sie im $^1\text{H-NMR}$ kaum zu unterscheiden sind (Abbildung 5.24 unten). Im Gegensatz dazu treten im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zwei voneinander getrennte Signale bei 52.6 ppm bzw. 52.8 ppm für die Methylestergruppen auf (Abbildung 5.24 oben).

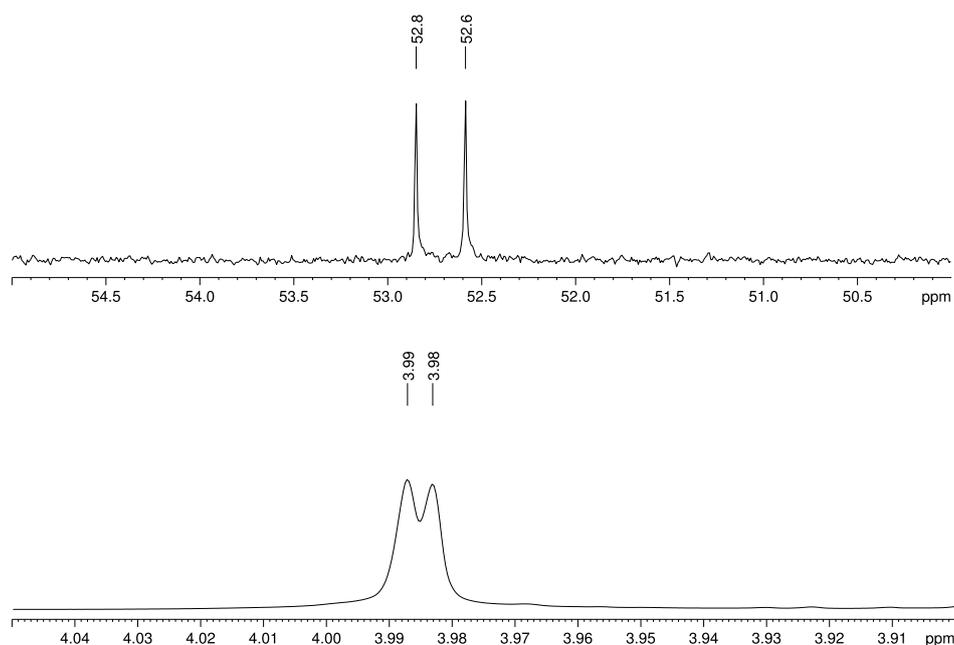
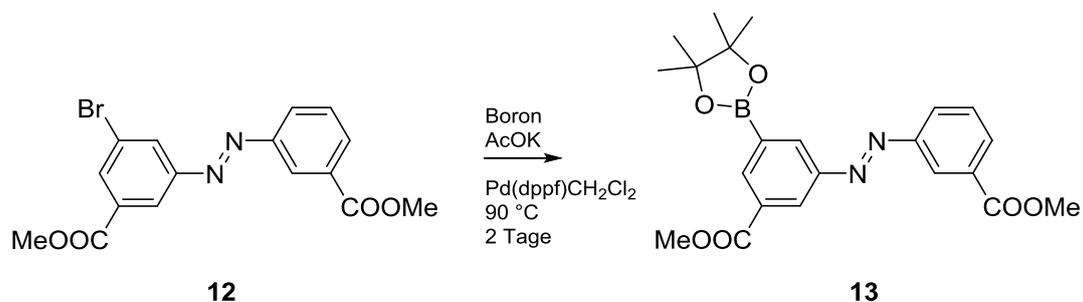


Abbildung 5.24: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **12** (Bereich zwischen 3.90 ppm und 4.05 ppm, 600 MHz, gemessen in CDCl_3), sowie des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums (Bereich zwischen 50.00 und 55.00 ppm, 151 MHz, gemessen in CDCl_3).

Für die *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion^[78] mit 2-Bromthianthren (**2**), dem letzten Schritt der Synthese des molekularen Doppelschalters **14**, wurde aus der einfach bromierten Azobenzolverbindung (**12**) durch palladiumkatalysierte, elektrophile aromatische Substitution mit Bis(pinakolato)diboron der entsprechende Boronester **13**, wie in Schema 5.12 gezeigt, hergestellt.



Schema 5.12: Synthese des Boronsäureesters **13** aus dem unsymmetrischen Azobenzol **12**.

5. Experimentalteil

Die Umsetzung erfolgte in 1,4-Dioxan unter Rühren bei 90 °C innerhalb von 48 Stunden in Gegenwart von Kaliumacetat mit (1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen)dichlorpalladium(II) als Katalysator.

Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das Produkt in 34% Ausbeute erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Signal der zwölf Wasserstoffatome der Pinakolgruppe bei 1.39 ppm und für die jeweils drei Wasserstoffatome der Methylestergruppen bei 3.98 ppm (Abbildung 5.25 unten). Die aromatischen Wasserstoffatome zeigen ähnliche chemische Verschiebungen und Aufspaltungsmuster wie das Edukt **12**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich das Signal für die Methylgruppen im Pinakolrest bei 25.1 ppm und für die Methylestergruppen bei 52.5 ppm (Abbildung 5.25 oben). Darüber hinaus belegen das Massenspektrum, das IR-Spektrum und das UV/vis-Spektrum die Struktur des Produktes.

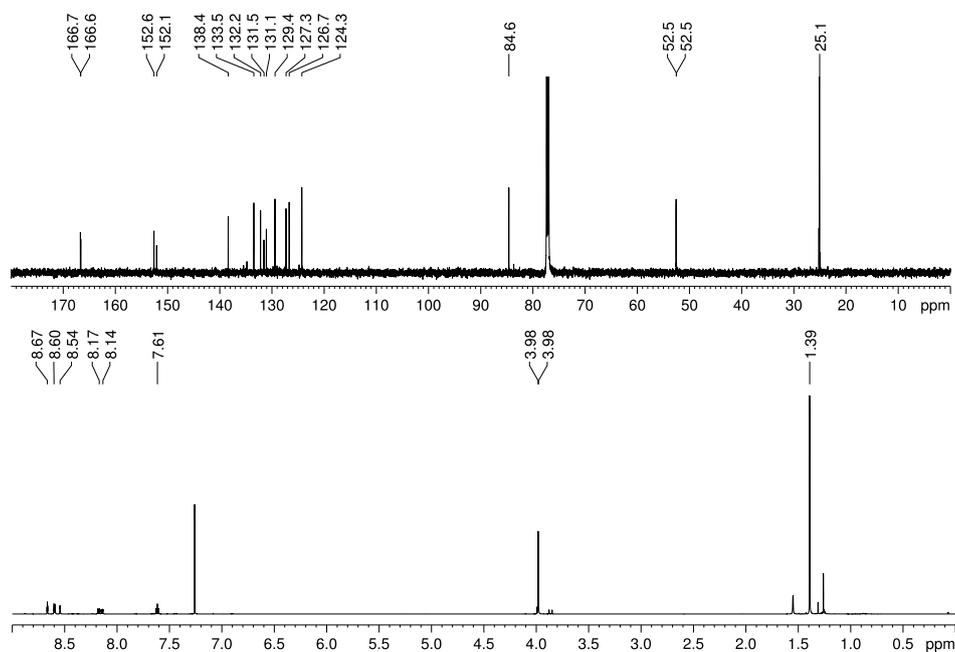
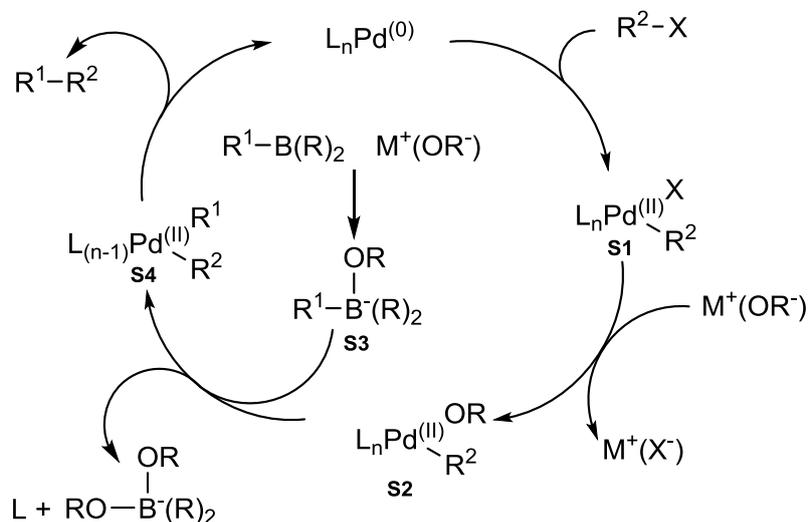


Abbildung 5.25: ^1H -NMR-Spektrum (unten, 600 MHz, gemessen in CDCl_3) und ^{13}C -NMR-Spektrum (oben, 151 MHz, gemessen in CDCl_3) des Boronesters **13**.

Der letzte Schritt der Synthese des Doppelschalters **14** ist die *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion des Boronesters **13** mit dem 2-Bromthianthren (**2**), dessen Synthese bereits in Kapitel 5.2.1 beschrieben wurde. Auf Grund der Bedeutung der *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion in der organischen Synthese für die schonende und nebenproduktarme Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen soll der Mechanismus der Reaktion kurz erörtert werden.

Entdeckt wurde die palladiumkatalysierte Reaktion von A. Suzuki im Jahr 1979, doch erst im Jahr 2010 erhielten R. F. Heck, E. Negishi und A. Suzuki für ihre Arbeiten den Nobelpreis.^[79] Der Mechanismus der Kupplung ist in Schema 5.13 gezeigt.



Schema 5.13: Mechanismus der *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion.^[80]

Im ersten Schritt der Reaktion findet die oxidative Addition des halogenierten Aromaten an den Palladium-Katalysator statt, es entsteht Spezies **S1**. Die zugesetzte Base verdrängt das Halogenid und es wird das noch elektrophilere Organopalladium **S2** gebildet, das mit dem Boronsäuresalz **S3** in einer elektrophilen Substitution zum Diorganopalladium **S4** reagiert. Die reduktive Eliminierung der beiden Arylreste unter Bildung der Kohlenstoff-Kohlenstoffverknüpfung und Regeneration des Katalysators schließt den Katalysezyklus ab. Die ursprünglich für die Kupplung von Aromaten entwickelte Reaktion ist enorm weiterentwickelt worden und erlaubt es heute mit angepassten Katalysatoren, Basen und Alternativen zu den Boronsäuregruppen auch Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylreste mit einer Reihe von funktionellen Gruppen zu kupeln.^[81]

Die Umsetzung des 2-Bromthianthrens (**2**) mit dem Boronester der Azobenzolverbindung **13** erfolgte in 1,4-Dioxan unter Argon-Schutzgasatmosphäre entsprechend Schema 5.14. Gesättigte Kaliumcarbonatlösung und der Palladiumkatalysator wurden zur Lösung gegeben und diese anschließend 48 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung des Ansatzes und Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie wurde 3,3'-(Dimethylcarboxylat)-5-(2-thianthren)-azobenzol (**14**) als oranger Feststoff in 34% Ausbeute erhalten.

Spektren, die nach Bestrahlung der Probe aufgezeichnet wurden (siehe Kapitel 5.3.2). Die charakteristischen Signale für die zwölf Wasserstoffatome des Boronestereduktes **13** bei 1.39 ppm sind im Spektrum des Produktes **14** nicht vorhanden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass nicht umgesetztes Edukt vollständig abgetrennt werden konnte und die CV und CVUV-Spektren des Doppelschalters **14** nicht beeinflusst. Die Anzahl der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum belegt ebenfalls die Existenz beider Azobenzol-Isomere **14**. Das Massenspektrum liefert den Molpeak des Produktes **14**.

5.3.2 Thianthren-Azobenzol-Doppelschalter **14** – Schaltung und Bewegung

Zum Nachweis und zur Charakterisierung der Bewegungen des Doppelschalters **14** nach externer Stimulation wurden unterschiedliche analytische Methoden genutzt. Die beiden Bewegungen des Doppelschalters **14** beruhen zum einen auf der *cis-trans*-Isomerisierung der Azobenzoleinheit, angeregt durch Bestrahlung mit geeigneten Wellenlängen, und zum anderen auf der Änderung des Winkels, unter dem sich die beiden Ebenen der Phenylringe in der Schwefel-Schwefel-Achse des Thianthrens, als Folge der elektrochemischen Redoxreaktion, schneiden. Die Strukturveränderung der Thianthreneinheit wurde in Kapitel 5.1 bereits beschrieben.

Die Bewegung der Azobenzoleinheit im Doppelschalter **14** kann mit verschiedenen analytischen Methoden nachgewiesen und verfolgt werden. Genutzt wurde sowohl die UV/vis- als auch die NMR-Spektroskopie, da sie einfach durchzuführen und besonders aussagekräftig sind. Der UV/vis-spektroskopische Nachweis der *cis-trans*-Isomerisierung der Azobenzoleinheit gelingt durch Bestrahlen der Probe mit der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm, die geeignet ist, die Isomerisierung von *trans*- zu *cis*-Azobenzol im Doppelschalter **14** zu initiieren, und gleichzeitige Aufzeichnung des UV/vis-Spektrums. Analog wurde die Rückschaltung vom *cis*- zum *trans*-Isomer durch Bestrahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm beschleunigt, wiederum bei simultaner Aufzeichnung von UV/vis-Spektren. Abbildung 5.27 zeigt den Konturplot der UV/vis-Spektren für zehn Bestrahlungszyklen.

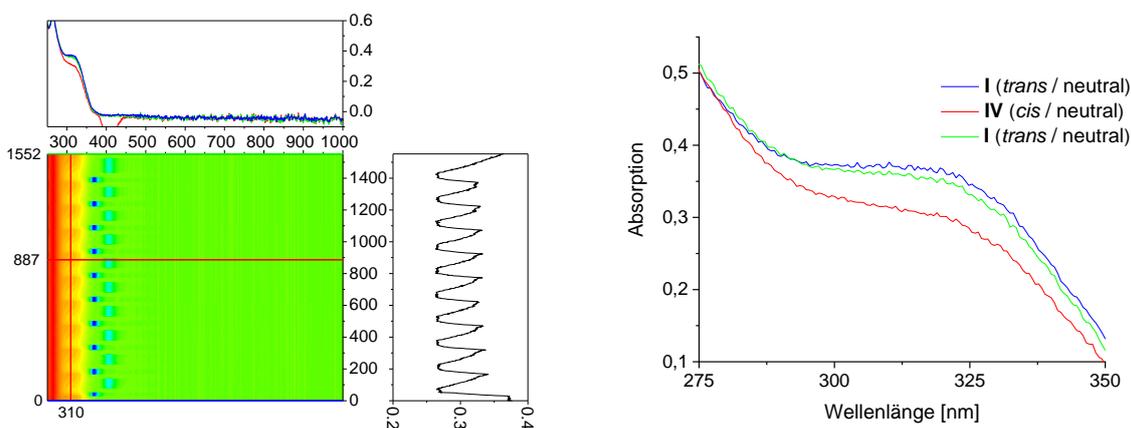


Abbildung 5.27: Konturplot der Lichtschaltung des molekularen Doppelschalters **14** (links). Ausschnitt (275 nm bis 350 nm) aus den UV/vis-Spektren (rechts).

Für einen Zyklus wurden 150 Sekunden benötigt. Die Veränderungen der Spektren sind die Folge der Strukturveränderungen der Azobenzoleinheit. In der Abbildung oben sind drei Spektren gezeigt, in grün vor der Einstrahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm, in rot nach der Einstrahlung und in blau nach der Bestrahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm. Das *cis*-Isomer

des Azobenzols, das durch die Einstrahlung mit $\lambda = 365$ nm gebildet wird, zeigt eine deutliche Intensitätsabnahme der Bande, die durch den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang im *trans*-Isomer bei 310 nm verursacht wird. Durch Bestrahlung der Probe mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm wird das ursprüngliche Verhältnis der Isomeren wiederhergestellt und das UV/vis-Spektrum entspricht dem Ausgangsspektrum.

Im farbigen Teil des Konturplots ist nach der Einstrahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm über 30 Sekunden (dunkelblaue Quadrate) an der Farbänderung von orange nach gelb, die Abschwächung der Bande bei $\lambda = 310$ nm und nach Einstrahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm für 30 Sekunden (hellblaue Rechtecke) die umgekehrte Farbänderung von gelb nach orange zu erkennen. Die Schaltung der Azobenzoleinheit durch Bestrahlung lässt sich beliebig oft wiederholen, ohne dass es zu einer Abschwächung des Effektes kommt, was besonders deutlich in der Auftragung der Intensitätsänderung der Bande bei $\lambda = 310$ nm im rechten Teil des Konturplots der Abbildung 5.27 wird. Die Azobenzoleinheit ist durch Bestrahlung damit reversibel zu einer Bewegung im Doppelschalter anregbar, ebenso wie es bereits für das Thianthren und Thianthreenderivate durch eine Redoxreaktion in den Kapiteln 5.1 und 5.2.2 beschrieben wurde.

Im rechten Teil von Abbildung 5.27 ist der Bereich von 275 nm bis 350 nm aus den UV/vis-Spektren des Doppelschalters dargestellt, wobei der Fokus auf der Bande bei $\lambda = 319$ nm liegt. Auch hier ist die Schaltung durch die Abnahme der Intensität der Bande deutlich zu erkennen. Die Isomerisierung des Azobenzols im Doppelschalter lässt sich auch NMR-spektroskopisch verfolgen. In Kapitel 5.3.1 wurde bereits auf das Vorliegen eines Gemisches der beiden Azobenzolisomeren im Doppelschalter **14** und dessen Nachweis mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eingegangen. Die Integration der Singulets der Methylwasserstoffe der beiden Methylcarboxylatgruppen von 3.97 ppm bis 4.02 ppm für das *trans*-Isomer sowie der schwächeren Signale bei 3.85 ppm bis 3.90 ppm für das *cis*-Isomer erlaubt einfach die Bestimmung des Isomerenverhältnisses, das unter den Messbedingungen 85% zu 15% entsprechend *trans* zu *cis* betrug. Um die Zuordnung der Signale zu bestätigen und die Schaltung der Azobenzoleinheit zu verfolgen, wurde zunächst ein ^1H -NMR-Spektrum des Doppelschalters **14** aufgenommen und die Probe wurde anschließend 60 Sekunden mit der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm bestrahlt, um die Photoisomerisierung zu erreichen. Sofort im Anschluss an die Bestrahlung wurde erneut ein ^1H -NMR-Spektrum des Doppelschalters **14** aufgezeichnet, bevor die Probe schließlich 60 Sekunden mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm bestrahlt, und danach wiederum vermessen wurde. Die drei aufgezeichneten Spektren sind in Abbildung 5.28 gezeigt. Deutlich sind die Intensitätsveränderungen der beiden Signalgruppen zu erkennen, die durch die Bestrahlung mit den unter-

schiedlichen Wellenlängen hervorgerufen werden. Abbildung 5.28 a) entspricht dem Ausgangszustand mit einem Verhältnis der Azoisomeren von etwa 85% zu 15% für *trans* zu *cis*. Im Spektrum b), aufgezeichnet nach der Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm, ist die Photoisomerisierung an einem jetzt deutlich höheren Anteil von etwa 60% des *cis*-Isomers zu erkennen. Nach erneuter Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm und damit veranlasster Rückisomerisierung wird das ursprüngliche Isomerenverhältnis wieder erhalten ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Abbildung 5.28 c).

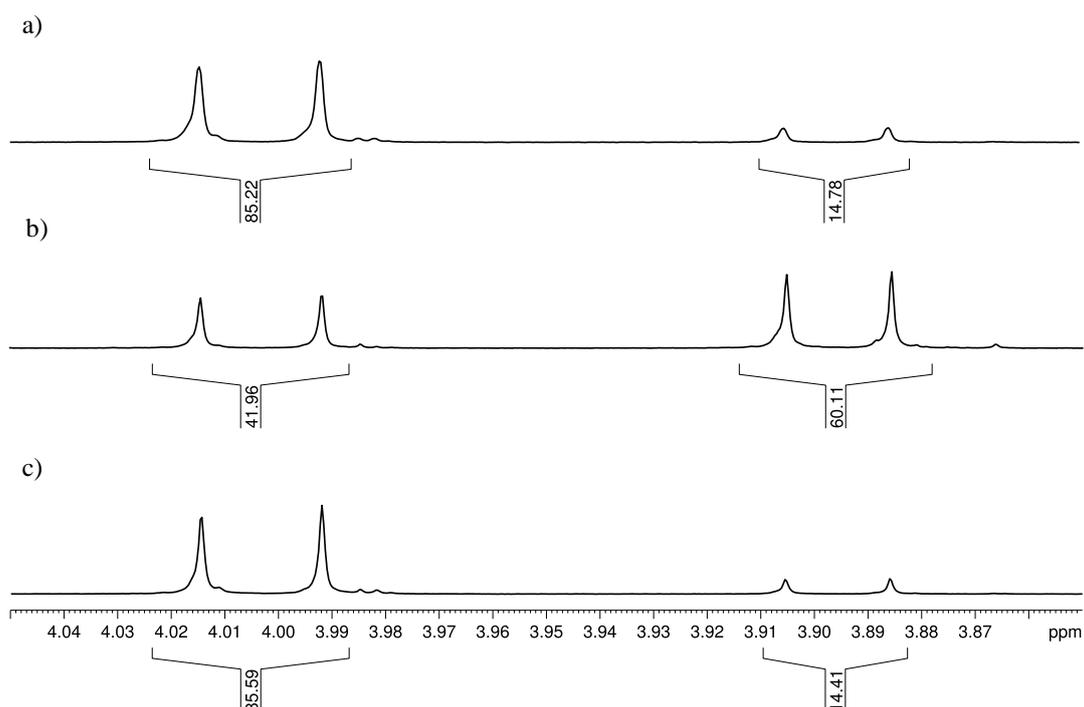


Abbildung 5.28: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des molekularen Doppelschalters **14** (Ausschnitt 3.85 ppm bis 4.05 ppm, 600 MHz, CDCl_3) a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vor Bestrahlung, b) nach der Bestrahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm für 60 sek, c) nach Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm für 60 sek.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Abbildung 5.28 ermöglichen die genaue Zuordnung der Signale zu den Isomeren des Azobenzols ebenso wie den Nachweis der Bewegung im Doppelschalter **14**. Sie zeigen aber auch, dass mit der photoinduzierten Isomerisierung keine vollständige Umwandlung des *trans*- in das *cis*-Isomer des Azobenzols gelingt. Eine theoretisch unendliche Anzahl von Schaltungen ist zwar möglich, unterliegt aber der Einschränkung, dass die Schaltungen nicht zu 100% erfolgen, sich vielmehr immer -abhängig von den äußeren Bedingungen- ein bestimmtes Verhältnis zwischen den beiden Strukturen einstellt.

Die elektrochemisch induzierte Schaltung von Thianthren (**1**) und Thianthrenderivaten wurde in den Kapiteln 5.1 bzw. 5.2.2 beschrieben. Es zeigte sich, dass beim 2((2-Carbonyl)phenyl)thianthren (**5**) eine Schaltung nicht mehr eindeutig nachgewiesen werden kann, ein Hinweis darauf, dass die Substitution des Thianthrens sehr wohl Einfluss auf den Schaltvorgang haben kann. Der Doppelschalter **14** kann als ein in Position 2 substituiertes Thianthren angesehen werden, dessen Redoxverhalten im Folgenden mit Hilfe der CV- und der CVUV-Spektroskopie untersucht wird. Ebenso wurden für das System **14** quantenmechanische Rechnungen mit der Methode B3LYP und dem Basissatz 6-31G* durchgeführt. Die erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 5.31 gezeigt.

Das Cyclovoltammogramm einer 0.3 mM Lösung des Doppelschalters **14** in Dichlormethan zeigt Abbildung 5.29 mit einem ausgeprägten Maximum für die Oxidation bei einer Spannung von 1.40 V und einem Minimum für die Reduktion bei einer Spannung von 1.33 V. Es errechnet sich ein Halbstufenpotential von 1.37 V. Im Vergleich zum reinen Thianthren (**1**) sind die Potentiale für den Redoxvorgang deutlich zu niedrigeren Spannungen verschoben. Sie entsprechen in etwa den Potentialen des 2-(4-Methoxyphenyl)thianthrens (**4**). Der Spannungszyklus konnte mehrmals durchlaufen werden, ohne dass die Spannungskurven eine Veränderung zeigten. Die Schaltung des Thianthrens im Doppelschalter **14** ist damit reversibel.

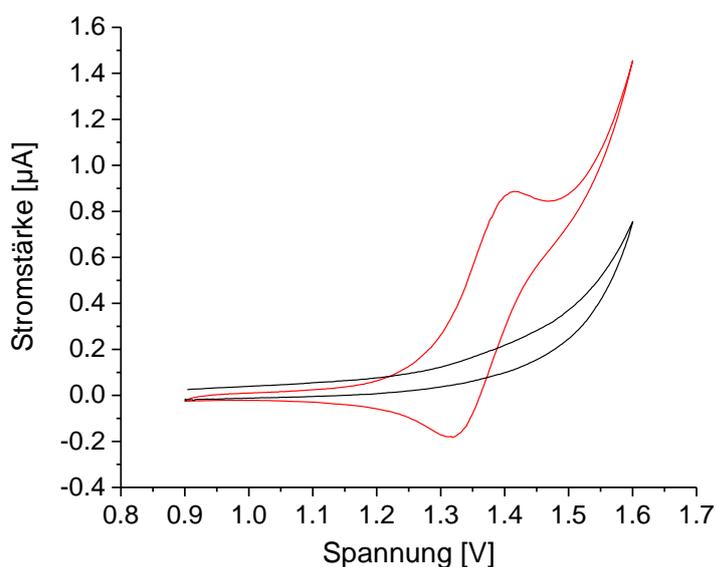


Abbildung 5.29: Cyclovoltammogramm des molekularen Doppelschalters **14** (rot) mit einer Konzentration von 0.3 mM in DCM mit TBAHFP (0.01 mM) als Leitsalz (schwarz).

Die CVUV-Spektren in Abbildung 5.30 bestätigen diesen Befund. Oben links im Konturplot sind die UV-Absorptionen bei Wellenlängen von $\lambda = 310$ nm und $\lambda = 650$ nm für das Thian-

thienradikalkation (1^+) im Doppelschalter **14** in rot, das durch die elektrochemische Oxidation gebildet wird, zu erkennen. Die Farbänderungen im Konturplot und 3D-Plot machen die Lage und die Intensität der neuen Absorptionsbanden für zehn Spannungsdurchläufe, d. h. zehn Redoxzyklen, deutlich. Die Abbildung rechts neben dem Konturplot zeigt die Änderung der Intensitäten der neuen Banden bei $\lambda = 310$ nm und $\lambda = 650$ nm. In dieser Darstellung wird erneut die Reproduzierbarkeit der Schaltung sichtbar.

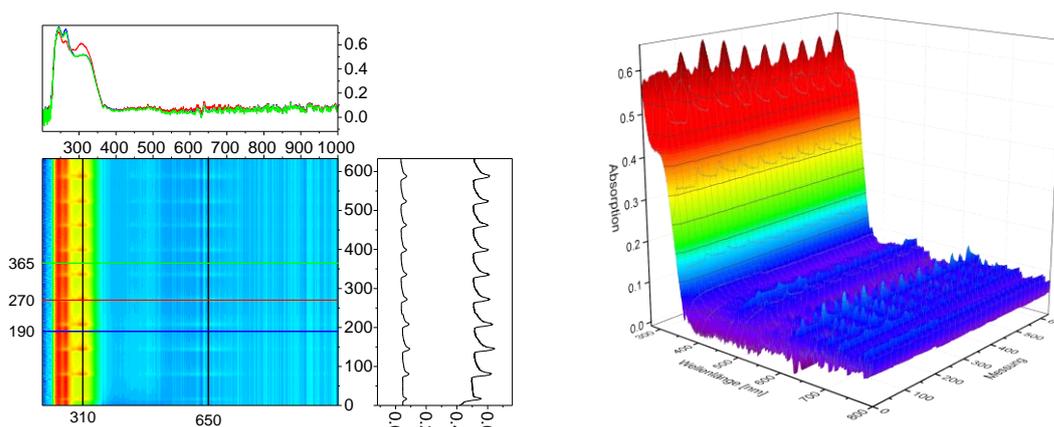


Abbildung 5.30: Konturplot (links) der CVUV-Messung des molekularen Doppelschalters **14**, 3D-Plot (rechts) der CVUV-Messung im Bereich von 275 nm bis 800 nm.

Abbildung 5.31 zeigt die mittels quantenmechanischer Rechnungen erhaltenen Strukturen für die Zustände **I** (*trans* / neutral) und **II** (*trans* / Radikalkation). Deutlich ist hier die strukturelle Veränderung der Thianthreneinheit zu sehen, die durch den Redoxprozess hervorgerufen wird.

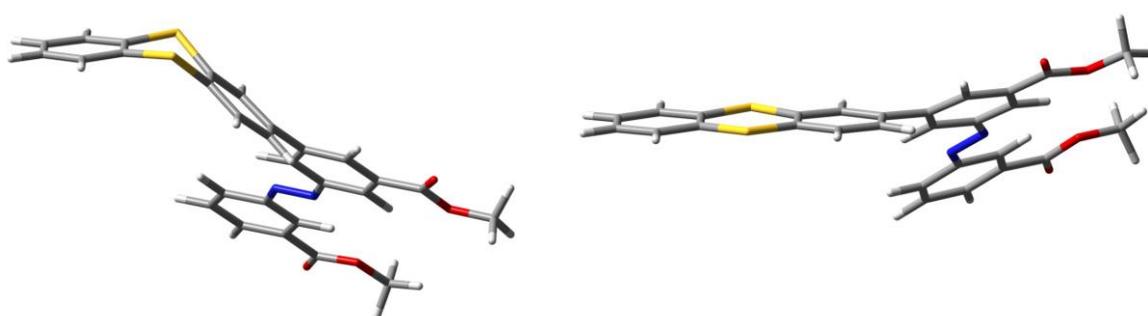


Abbildung 5.31: Mittels B3LYP/6-31G* geometrieoptimierte Strukturen des molekularen Doppelschalters **14** (links) und des entsprechenden Radikalkations **14⁺** (rechts).

Nach der bisher durchgeführten Charakterisierung der individuellen Schaltbarkeit der Azobenzol- und der Thianthreneinheit im Doppelschalter **14** soll im Folgenden ein kompletter Schaltzyklus betrachtet werden. Hierfür wurden erneut cyclovoltammetrische Messungen mit gleich-

zeitiger Aufnahme von UV/vis-Spektren (CVUV) durchgeführt, jedoch wurde die Probe gleichzeitig entweder mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm (Schaltung *cis-trans* der Azobenzoleinheit) oder mit der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm (Schaltung *trans-cis* der Azobenzoleinheit) bestrahlt. Um sicher zu stellen, dass die Azobenzoleinheit im Verlauf der elektrochemischen Oxidation des Thianthrens in der *trans*-Konfiguration verbleibt, wurde mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm bestrahlt. Mit dem Beginn der Reduktion wurde auf $\lambda = 365$ nm umgeschaltet. Der Wechsel der Wellenlängen fand damit jeweils zum Ende der Oxidation bzw. Reduktion statt. Der hier beschriebene komplette Bewegungszyklus durchläuft somit die vier einzelnen Stufen in der folgenden Reihenfolge, **I** (*trans* / neutral) \rightarrow **II** (*trans* / Radikalkation), **II** \rightarrow **III** (*cis* / Radikalkation), **III** \rightarrow **IV** (*cis* / neutral), **IV** \rightarrow **I** (*trans* / neutral). Die unabhängige Anregung der Azobenzolgruppe erlaubt es, die Wellenlängen der Einstrahlungen während des Redoxzyklus beliebig zu ändern, um das jeweils gewünschte Isomer des Azobenzols zu erzeugen.

Für die Aufnahme der CVUV-Spektren bei gleichzeitiger Einstrahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm bzw. $\lambda = 405$ nm wurde eine 0.3 mM Lösung des Doppelschalters **14** in Dichlormethan verwendet. Das Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 5.32 dargestellt. Das Spektrum entspricht dem in Abbildung 5.29 für die Aufnahme ohne Einstrahlung mit den charakteristischen Spannungswerten für den Redoxprozess. Zusätzlich sind noch die Positionen (**I-IV**) der vier einzelnen Zustände, wie oben beschrieben, eingezeichnet.

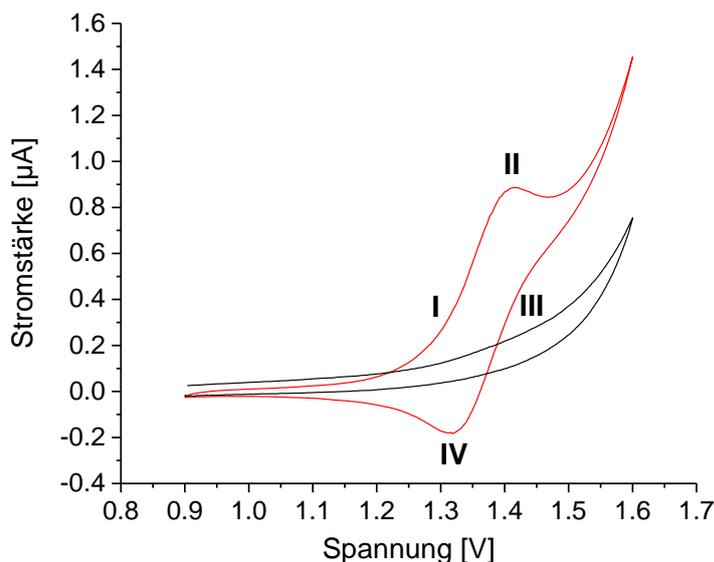


Abbildung 5.32: Cyclovoltammogramm des Doppelschalters **14** (rot, 0.3 mM in DCM) mit Anzeige der vier unterschiedlichen Zustände **I-IV**. Einstrahlung bei Oxidation mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm, Einstrahlung bei Reduktion mit der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm. Leitsalz TBAHFP (schwarz, 0.01 mM).

Neben den bereits bekannten Zuständen **I** (*trans* / neutral), **II** (*trans* / Radikalkation) und **IV** (*cis* / neutral) konnte mittels dieser Untersuchung auch der bisher noch nicht beschriebene Zustand **III** (*cis* / Radikalkation) charakterisiert werden. Abbildung 5.33 zeigt den Konturplot von zehn vollständigen Schaltzyklen jeweils mit den vier unterschiedlichen Zuständen.

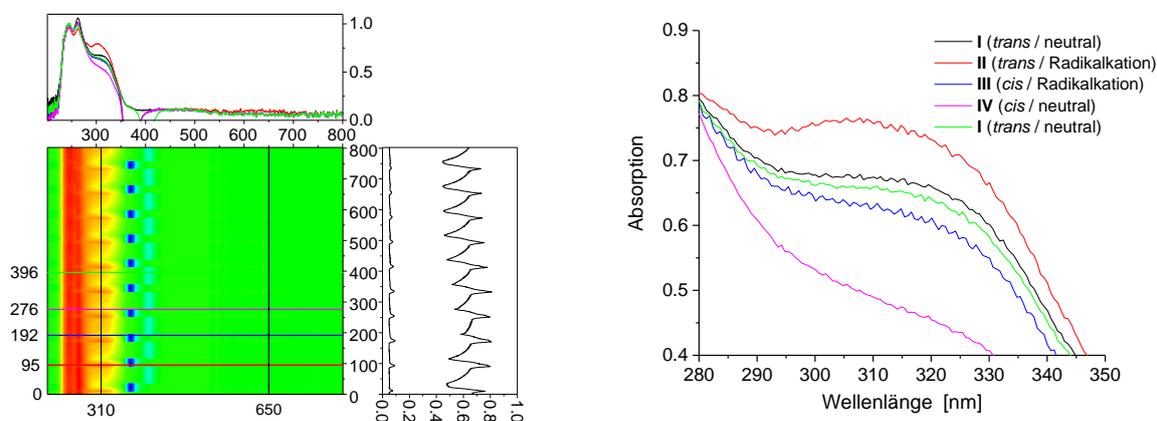
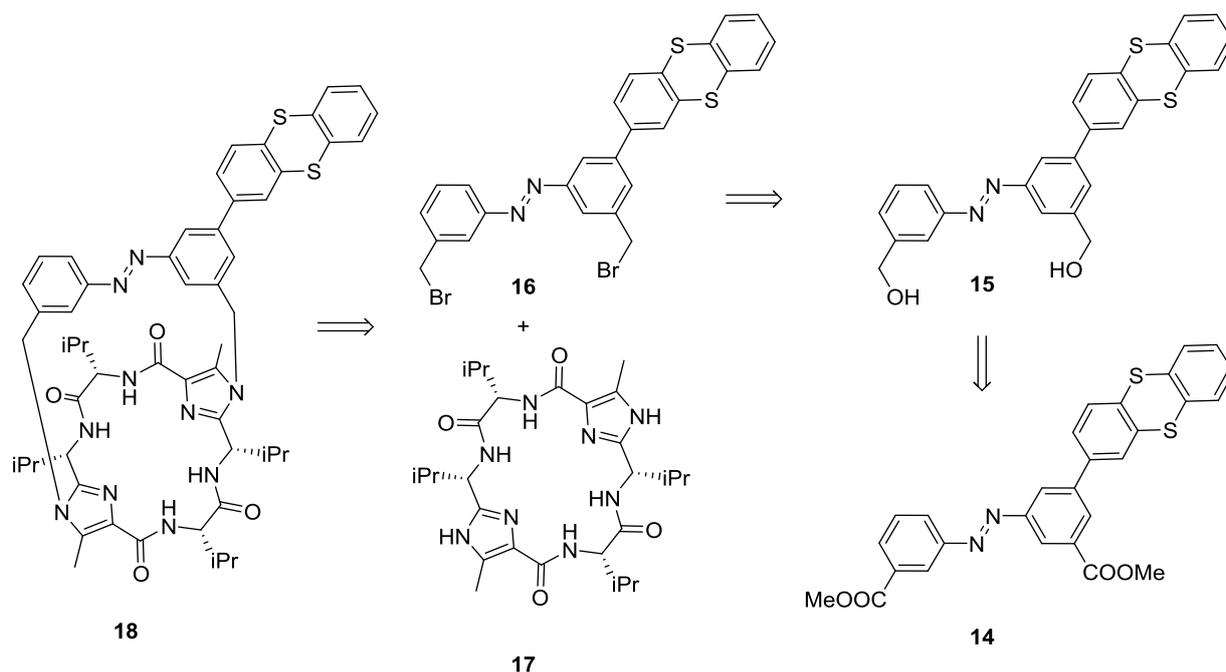


Abbildung 5.33: Konturplot des gesamten Schaltzyklus des Doppelschalters **14** (links), Ausschnitt aus dem UV/vis-Spektrum des Doppelschalters **14** im Bereich 280 - 350 nm für die Zustände **I-IV** (rechts).

Im Vergleich zu den bereits erhaltenen Spektren für die Zustände **I**, **II** und **IV** ergibt sich eine große Ähnlichkeit und der bisher unbekannte Zustand **III** zeigt das erwartete Verhalten. Die Bande für **III** (*cis* / Radikalkation) ist bei einer Wellenlänge von $\lambda = 310$ nm schwächer als die Bande für **II** (*trans* / Radikalkation), entsprechend einer geringeren Konzentration an *trans*-Azobenzol, dessen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang die Bande verursacht. Im Gegensatz dazu zeigt sie im Vergleich zu **IV** (*cis* / neutral) eine stärkere Intensität, was auch für das Radikalkation zu erwarten war. Im rechten Teil des Konturplots sind die Intensitätsänderungen der Banden bei den beiden Wellenlängen $\lambda = 310$ nm und $\lambda = 650$ nm dargestellt. Deutlich ist die Reversibilität des Prozesses zu erkennen, da sich die Intensitäten der beiden Banden auch nach zehn Schaltzyklen kaum verändern.

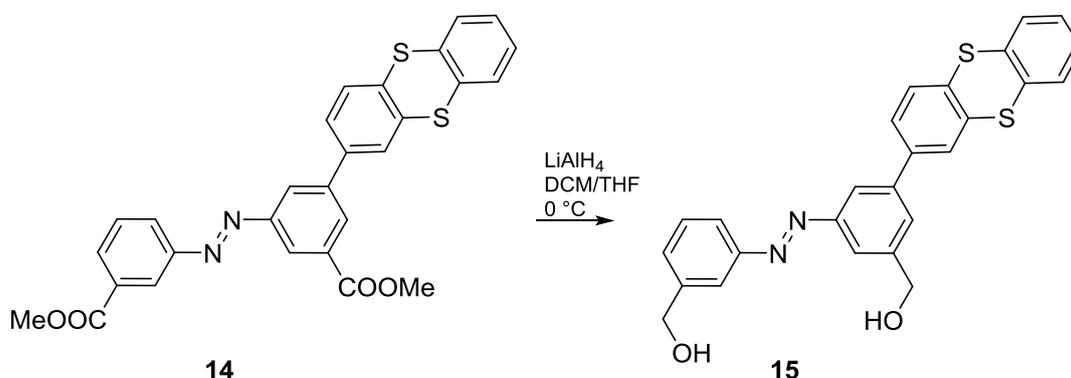
5.4 Vom Doppelschalter **14** zum Thianthren-Azobenzol-Schubmotor **18**5.4.1 Thianthren-Azobenzol-Schubmotor **18** – Synthese und Charakterisierung

Der Doppelschalter **14** ist noch nicht in der Lage, mechanische Arbeit zu verrichten, da seine Bewegungen nicht unidirektional sind. Um die Unidirektionalität zu erreichen, wird die chirale Klammer **17** benötigt, die die Bewegung des Azobenzolsystems nur in eine Richtung erlaubt. Die hierfür erforderlichen Syntheseschritte sind in Schema 5.15 dargestellt, das die Retrosynthese zeigt.



Schema 5.15: Retrosynthese des molekularen Schubmotors **18**.

Im ersten Schritt werden die beiden Methylestergruppen des molekularen Doppelschalters **14** zum primären Alkohol **15** reduziert.



Schema 5.16: Reduktion des molekularen Doppelschalters **14** zum Diol **15**.

5. Experimentalteil

Hierfür wurde der Doppelschalter **14** in trockenem Dichlormethan gelöst und eine Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran wurde bei 0 °C zugetropft (Schema 5.16). Nach Beendigung der Reaktion und der säulenchromatographischen Aufarbeitung konnte das Produkt **15** als orange Substanz mit einer Ausbeute von 82% gewonnen werden. Zur Charakterisierung des Produktes wurden NMR-Spektren, sowie Massenspektren aufgenommen. Im ^1H -NMR-Spektrum fehlen die für den Doppelschalter **14** charakteristischen Singulettpaare für die Methylcarboxylatgruppen bei 3.87 ppm bis 3.91 ppm bzw bei 3.98 ppm bis 4.01 ppm (Abbildung 5.34), die dem *cis*- bzw. *trans*-Isomeren der Azobenzoleinheit zugeordnet werden. Es treten jedoch analoge Singulettpaare für die beiden Wasserstoffatome der unterschiedlichen Methylengruppen des Diols **15** bei der chemischen Verschiebung 4.67 ppm und 4.71 ppm bzw. 4.49 ppm und 4.52 ppm auf. Die Integration der Signale ergibt ein Verhältnis der beiden Isomere von 84% *trans* zu 16% *cis*, wie es auch ähnlich im Edukt **14** gefunden wurde. Die übrigen Signale des ^1H -NMR-Spektrums zeigen im Wesentlichen die Verschiebungen und Aufspaltungen des Doppelschalters **14**. Die Anzahl der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum belegt das Vorliegen eines Gemisches der beiden Azobenzolisomeren. Die Signale der unterschiedlichen Methylengruppenpaare treten bei 64.8 ppm (*cis*-Isomer) bzw. 64.9 ppm (*trans*-Isomer) auf.

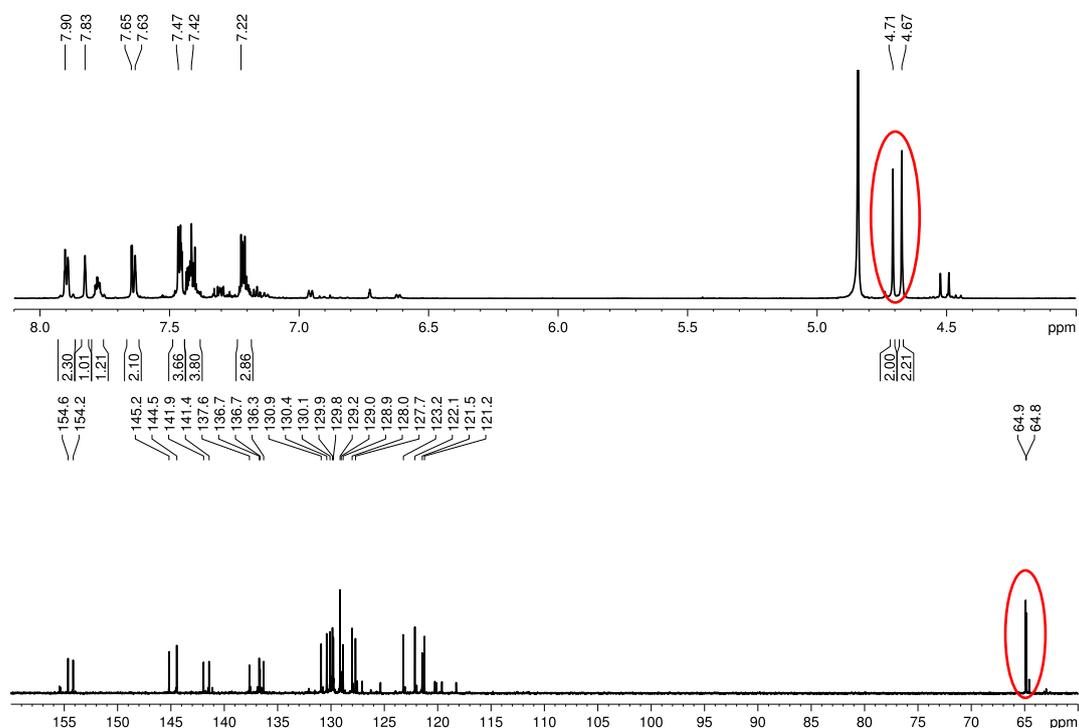
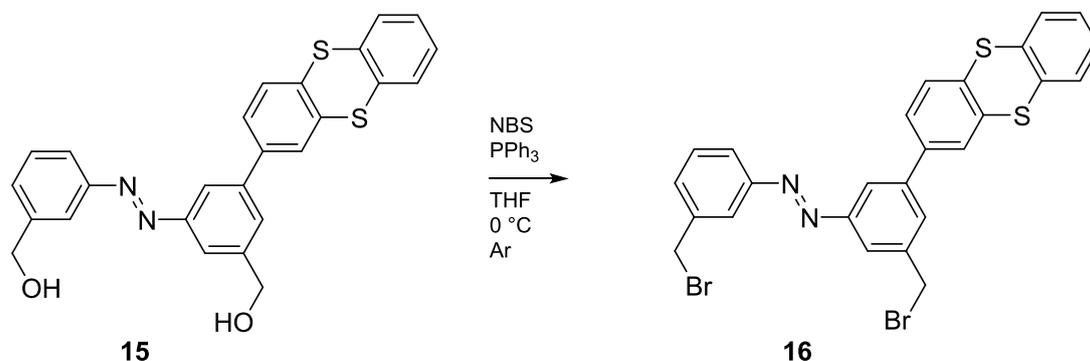


Abbildung 5.34: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR (oben) und dem ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) des Diols **15**, gemessen in deuteriertem Methanol bei 600 MHz bzw. 151 MHz.

Im nächsten Schritt wurden die Hydroxygruppen durch Brom substituiert. Hierfür wurde, wie in Schema 5.17 dargestellt, das Diol **15** unter Schutzgasatmosphäre in absolutem Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde *N*-Bromsuccinimid und Triphenylphosphin gegeben und der Ansatz wurde über Nacht gerührt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung wurde das Produkt **16** mit einer Ausbeute von 75% als oranger Feststoff erhalten.



Schema 5.17: Synthese des Dibromids **16** durch Bromierung des Diols **15**.

Zur eindeutigen Identifizierung und Charakterisierung des Dibromids **16** wurden die NMR-Spektroskopie und die Massenspektrometrie herangezogen.

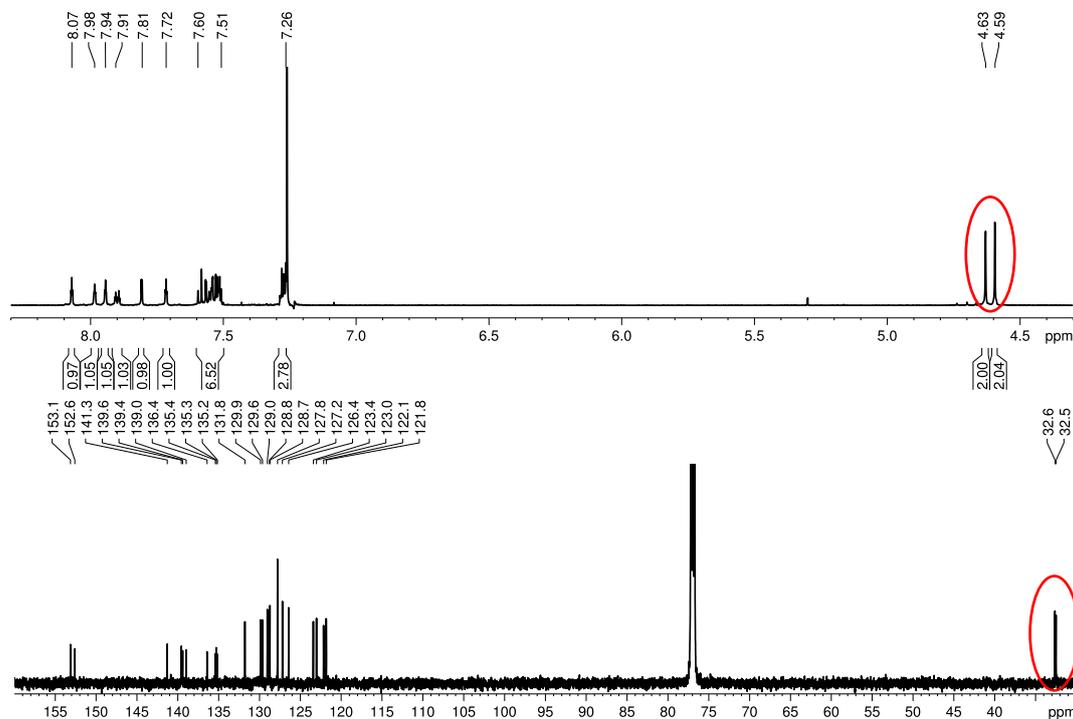


Abbildung 5.35: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, gemessen in CDCl₃) sowie aus dem ¹³C-NMR-Spektrum (151 MHz, gemessen in CDCl₃) des Dibromids **16**.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 5.35) finden sich die Methylensignale bei 4.59 ppm und 4.63 ppm. Ein zweites Singulettpaar, das das Vorliegen des zweiten Isomers anzeigen würde, ist im Spektrum nicht erkennbar. Daher weist das ^{13}C -NMR-Spektrum auch nur die Signale des *trans*-Isomeren auf.

Neben der NMR-Spektroskopie ist es möglich, den Erfolg der Synthese mit Hilfe der Massenspektrometrie zu belegen. In Abbildung 5.36 ist ein Ausschnitt des Massenspektrums des Dibromids **16** dargestellt, wobei der Fokus auf dem Molpeak der Substanz liegt. Neben der Genauigkeit zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum ist ebenfalls das Aufspaltungsmuster entscheidend. Da Brom in der Natur in verschiedenen Isotopen vorkommt, zeigen diese auch unterschiedliche Massenpeaks im Massenspektrum.

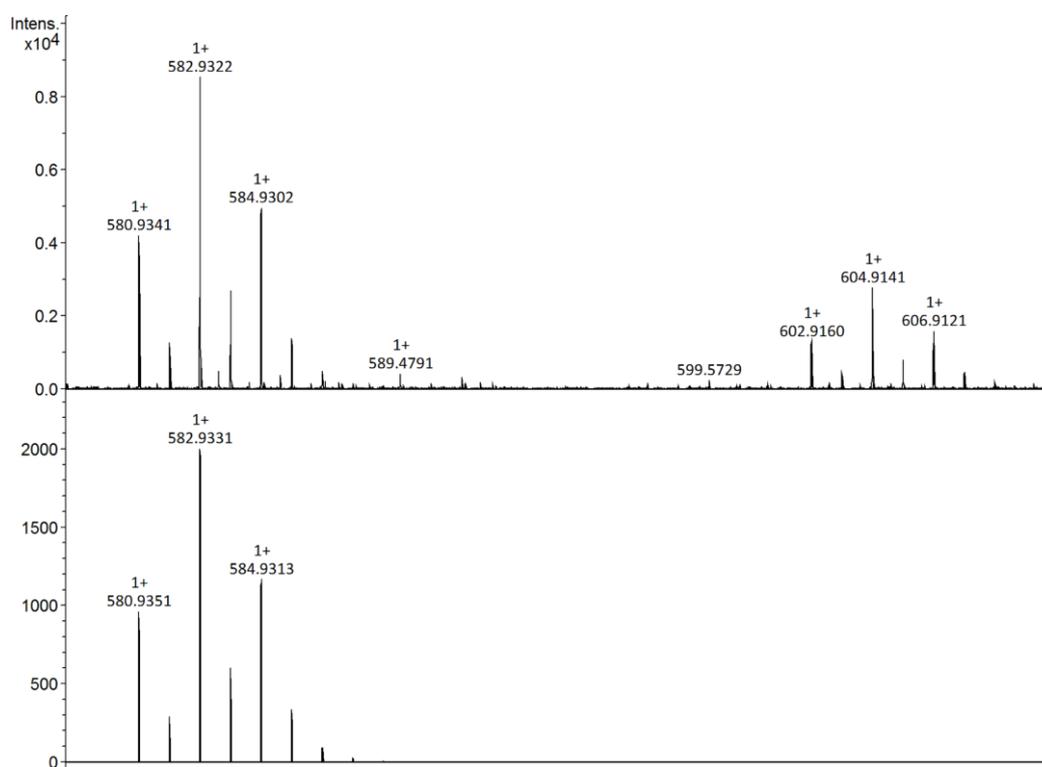
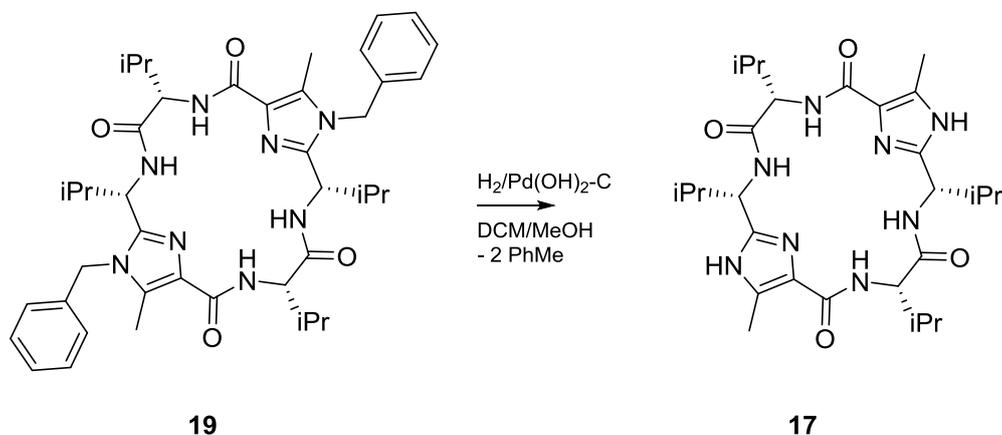


Abbildung 5.36: Ausschnitt aus dem Massenspektrum des Dibromids **16**.

Bevor das Dibromid **16** mit der chiralen Klammer **17** umgesetzt werden konnte, musste diese zunächst nach einer bekannten Synthese von Haberhauer *et al.*^[82], wie in Schema 5.18 gezeigt, geschützt werden, d. h. die zum Schutz der Aminogruppen eingeführten Benzylgruppen mussten hydrogenolytisch entfernt werden. Hierfür wurde die Valinklammer **19** in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol gelöst. Als heterogener Katalysator wurde Palladiumhydroxid auf Aktivkohle zur Reaktionslösung gegeben und der Ansatz wurde solange

unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt, bis eine DC-Kontrolle keine Hinweise auf das Vorhandensein des Eduktes **19** mehr zeigte. Im Anschluss wurde die Reaktion aufgearbeitet und das Produkt **17** mit einer Ausbeute von 94% als weißer Feststoff erhalten.



Schema 5.18: Entschützung der benzylgeschützten Valinklammer **19** durch Hydrogenolyse.

Zur Charakterisierung des Produktes wurden NMR-Spektren und Massenspektren aufgenommen. Abbildung 5.37 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der entschützten Valinklammer **17**. Im Gegensatz zum geschützten Edukt **19** sind im Produktspektrum keine Signale im aromatischen Bereich und keine benzylicchen Wasserstoffe zu erkennen. Die Signale der an Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffe finden sich zwischen 4.3 ppm und 4.7 ppm, das Singulett für die beiden Methylgruppen bei 0.88 ppm und das Multiplett für die Wasserstoffe an den zentralen Kohlenstoffatomen der Isopropylgruppen bei 2.22 ppm.

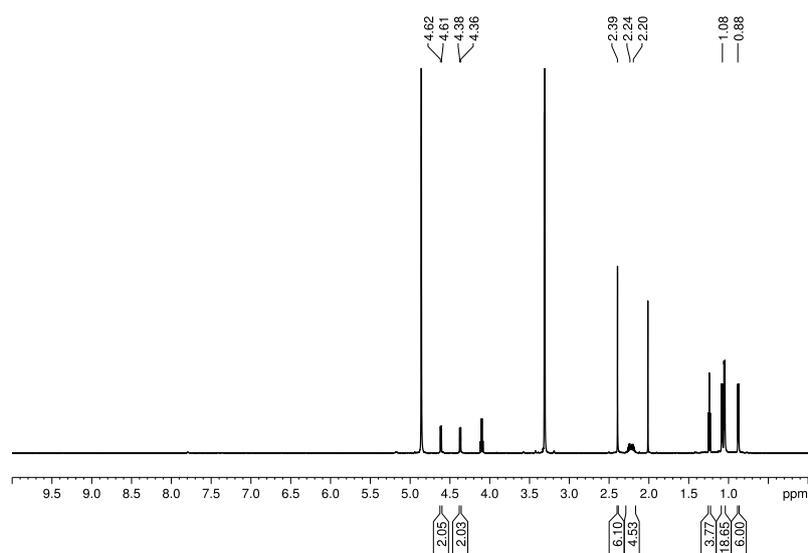
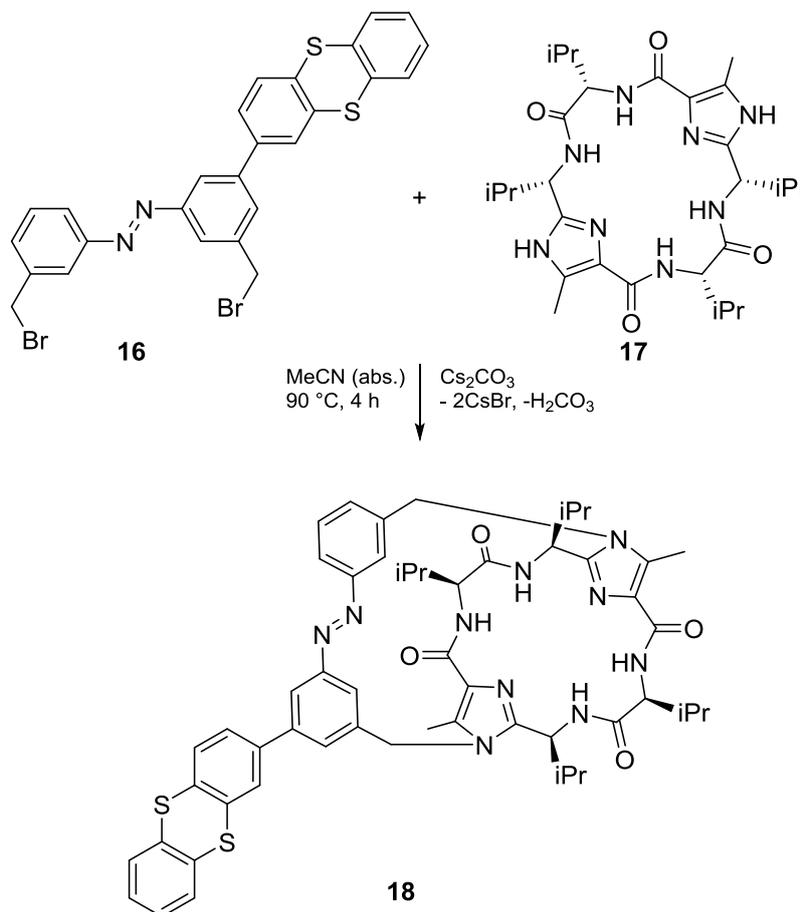


Abbildung 5.37: ^1H -NMR-Spektrum der entschützten chiralen Klammer **17** (600 MHz, in deuteriertem Methanol).

Im letzten Schritt der Synthese des Schubmotors **18** muss die chirale Klammer **17** mit dem Dibromid **16** umgesetzt werden. Hierfür wurden die beiden Reaktionspartner in trockenem Acetonitril mit Cäsiumcarbonat als Säurefänger gelöst und bei 90 °C für vier Stunden refluxiert. Nach der Aufarbeitung wurde der molekulare Schubmotor **18** mit einer Ausbeute von 18% erhalten (Schema 5.19).



Schema 5.19: Synthese des molekularen Schubmotors **18** aus dem Dibromid **16** und der chiralen Klammer **17**.

Der molekulare Schubmotor **18** wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie charakterisiert. Des Weiteren wurden für eine vollständige Charakterisierung sowohl UV/vis- und IR-Spektren gemessen als auch der Schmelzbereich bestimmt.

In Abbildung 5.38 ist das ¹H-NMR-Spektrum des Schubmotors **18** gezeigt. Die Integration und Lage der Signale belegen den Erfolg der Synthese. Die Signale der Methylengruppen zwischen der chiralen Klammer und der Azobenzoleinheit finden sich bei einer Verschiebung von 5.44 ppm und 5.06 ppm.

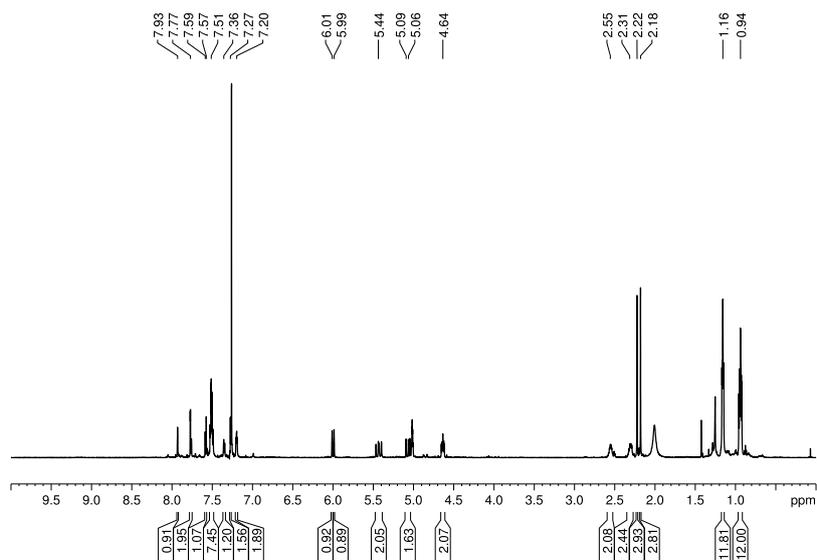


Abbildung 5.38: ^1H -NMR-Spektrum des molekularen Schubmotors **18** (600 MHz, gemessen in CDCl_3).

Ebenso zeigen die Lagen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 5.39), dass die Umsetzung entsprechend dem Schema 5.19 stattgefunden hat.

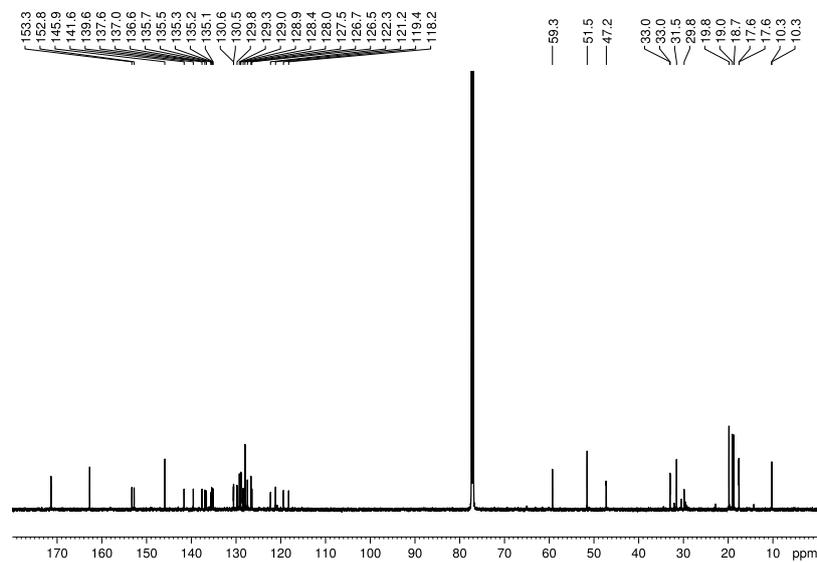


Abbildung 5.39: ^{13}C -NMR-Spektrum des Schubmotors **18** (151 MHz, gemessen in CDCl_3).

5.4.2 Thianthren-Azobenzol-Schubmotor **18** – Schaltung und Bewegung

Im molekularen Schubmotor **18** sind nach der Einführung der chiralen Klammer **17** die Voraussetzungen für die Unidirektionalität und damit für eine funktionsfähige molekulare Maschine, die mechanische Arbeit verrichten kann, gegeben. Im Doppelschalter **14** konnten bereits alle möglichen Bewegungen durch Bestrahlung bzw. durch elektrische Spannung angeregt werden. Die nachfolgenden Untersuchungen werden zeigen, dass dies auch in dem durch die chirale Klammer deutlich komplexeren Molekül des Schubmotors **18** möglich ist.

Es wurde hierfür, wie bei den bereits beschriebenen weniger komplexen Systemen, vorgegangen. Die Bewegung der Azobenzoleinheit nach Bestrahlung wurde ebenso mit der UV/vis-Spektroskopie verfolgt wie die Strukturänderung der Thianthreneinheit auf Grund des Redoxvorganges während der Aufzeichnung von Cyclovoltammogrammen (CVUV-Spektroskopie). Zur Bestätigung der Unidirektionalität der Azobenzoleinheit wurden zusätzlich CD-spektroskopische Messungen durchgeführt.

Zunächst wurde die Bewegung der Thianthreneinheit als Folge der Oxidation bzw. Reduktion des molekularen Schubmotors **18** untersucht. Hierfür wurde eine 0.3 mM Lösung von **18** in Dichlormethan hergestellt und ein Cyclovoltammogramm aufgezeichnet, das in Abbildung 5.40 gezeigt ist.

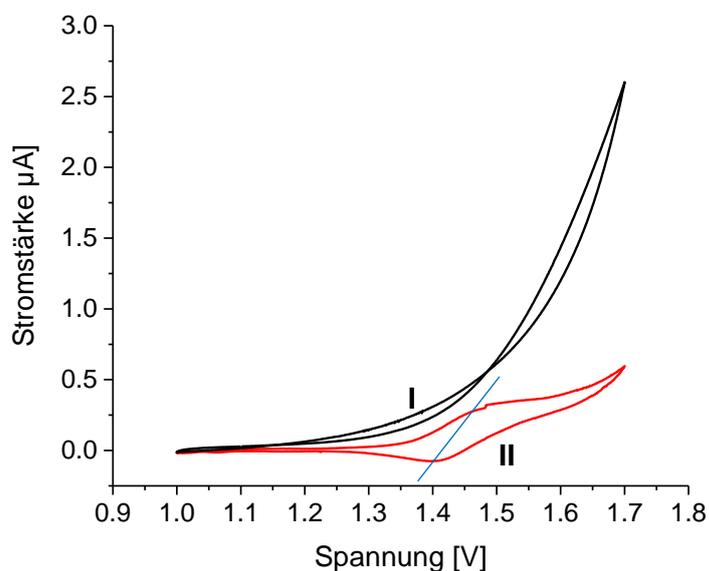


Abbildung 5.40: Cyclovoltammogramm des Schubmotors **18** (rot), mit Anzeige der zwei unterschiedlichen Zustände getrennt durch die blaue Linie: **I** *trans* / neutral und **II** *trans* / Radikalkation. Konzentration 0.3 mM in DCM mit TBAHFP (0.01 mM) als Leitsalz (schwarz).

Deutlich ist der Redoxprozess mit einer ausgeprägten Schulter für die Oxidation bei 1.46 V und für die Reduktion bei 1.40 V zu erkennen. Somit ergibt sich für den Redoxprozess des molekularen Schubmotors **18** ein Halbstufenpotential von $E_{1/2}=1.43$ V. Bereits an dieser Stelle wurde der Prozess auf seine Reversibilität überprüft, indem der Spannungsdurchlauf zehnmal wiederholt wurde, ohne dass eine Veränderung der Lage der Signale oder deren Intensität beobachtet werden konnte.

Die Strukturänderung auf Grund des Schaltvorganges der Thianthreneinheit im Schubmotor **18** wurde durch Aufnahme von CVUV-Spektren bestätigt, wie der Konturplot und der 3D-Plot in Abbildung 5.41 zeigen.

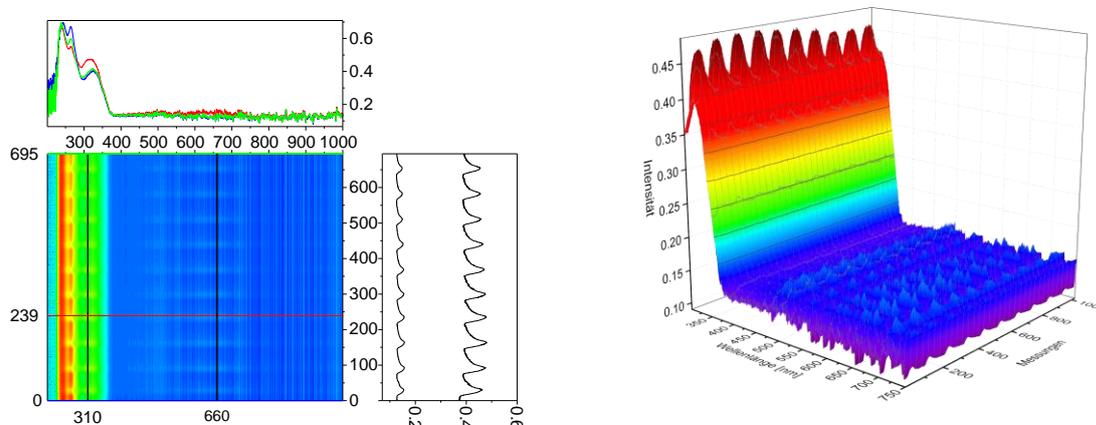


Abbildung 5.41: Konturplot (links) und 3D-Plot (rechts) der CVUV-Messungen des Schubmotors **18**, aufgezeichnet während der cyclovoltammetrischen Messungen.

Im oberen Teil des Konturplots sind drei UV/vis-Spektren dargestellt, die vor der Oxidation (blauer Graph), nach der Oxidation (roter Graph) und schließlich nach der Reduktion (grüner Graph) aufgezeichnet wurden. Als Folge der Strukturänderung durch die Oxidation nimmt die Intensität der UV/vis-Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 310$ nm deutlich zu. Weniger ausgeprägt ist die Intensitätszunahme der Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 660$ nm. Im rechten Teil des Konturplots ist die Änderung der Intensität der beiden Signale gegen die Zeit aufgetragen. Beide Banden weisen nach der Reduktion wieder die ursprüngliche Intensität auf. Auch nach mehreren Wiederholungen des Redoxvorganges sind keine Änderungen bei den relevanten Signalen in den UV-Spektren zu erkennen, so dass der Vorgang im Schubmotor **18** vollkommen reversibel ist. Rechts in Abbildung 5.41 ist der 3D-Plot der cyclovoltammetrischen Messung gezeigt. Die Änderung der Bande bei $\lambda = 310$ nm und damit die Bewegung des Thianthrens ist auch in dieser Darstellung gut zu erkennen. Der elektrochemisch angeregte, reversible Übergang von Zustand **I** (*trans* / neutral, links der blauen Linie in Abbildung 5.41) in den

Zustand **II** (*trans* / Radikalkation, rechts der blauen Linie in Abbildung 5.41) des Schubmotors ist damit UV/vis-spektroskopisch nachweisbar.

Zur Untersuchung der *trans-cis*-Photoisomerisierung und damit der Bewegung der Azobenzoleinheit, wurde der Schubmotor **18**, wie oben für den Doppelschalter **14** beschrieben, während der UV/vis-Aufnahmen zusätzlich mit den Wellenlängen $\lambda = 365$ nm bzw. $\lambda = 405$ nm bestrahlt. Den erhaltenen UV-Konturplot und 3D-Plot zeigt Abbildung 5.42.

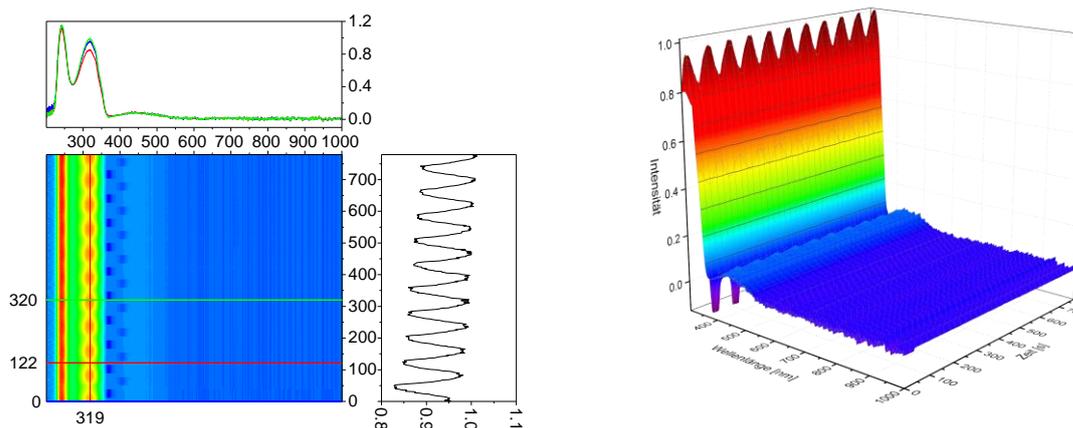


Abbildung 5.42: Konturplot (links) und 3D-Plot (rechts) der CV/UV-Messungen des Schubmotors **18**, aufgezeichnet während der Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm bzw. $\lambda = 405$ nm.

Im oberen Teil des Konturplots sind drei unterschiedliche UV/vis-Spektren zu drei verschiedenen Zeiten während der Messung abgebildet. Das erste Spektrum (blauer Graph) stellt den molekularen Schubmotor **18** in Zustand **I** (*trans* / neutral) dar. Die Bestrahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm führt zu einer *trans-cis*-Isomerisierung und zur Verminderung der Intensität der UV/vis-Bande bei der Wellenlänge $\lambda = 319$ nm. Der Schubmotor **18** geht vom Zustand **I** (*trans* / neutral) in den Zustand **IV** (*cis* / neutral) über (roter Graph). Zur Rückführung von **18** in den Ausgangszustand **I** (*trans* / neutral) wird die Lösung mit $\lambda = 405$ nm bestrahlt. Die Intensität der UV/vis-Bande bei $\lambda = 319$ nm nimmt zu (grüner Graph) und entspricht wieder dem Ausgangszustand. Die Änderung der Intensität der Absorption bei der Wellenlänge $\lambda = 319$ nm über insgesamt zehn Einstrahlungszyklen von jeweils 70 Sekunden ist im rechten Teil des Konturplots aufgetragen. Die Reversibilität des Prozesses ist deutlich zu erkennen, da sich sowohl die Intensität der Signale, als auch die Lage während des kompletten Messvorganges kaum verändert. Ebenso zeigt der 3D-Plot die Zunahme beziehungsweise Abnahme der Intensität der UV/vis-Bande bei $\lambda = 319$ nm entsprechend der strukturellen Veränderung der Azobenzoleinheit.

Der molekulare Motor **18** und der Doppelschalter **14** unterscheiden sich durch die chirale Klammer **17**, die die Bewegungsmöglichkeiten der Azobenzoleinheit vermindert und nur noch eine unidirektionale Bewegung der Azobenzoleinheit erlaubt. Im Doppelschalter **14** ist es der Azobenzoleinheit durch die Schaltung in die *cis*-Form noch möglich, zwei verschiedene isomere Strukturen einzunehmen. Zum einen kann der Doppelschalter **14** in der *P*-Form und zum anderen in der *M*-Form vorliegen. Im molekularen Schubmotor **18** ist eine dieser beiden isomeren Strukturen auf Grund der sterisch anspruchsvollen, chiralen Klammer bevorzugt, so dass nur noch eine der beiden möglichen Strukturen gebildet wird und die Bewegung unidirektional wird.

Quantenmechanische Berechnungen der Strukturen des *trans*-Motors (Zustand **I**), des *cis*-(*P*)-Motors (Zustand **IV**) und des *cis*-(*M*)-Motors (Zustand **V**) wurden mit Hilfe der Methode B3LYP und dem Basissatz 6-31G* im Arbeitskreis Haberhauer durchgeführt. Zudem wurden die CD-Spektren der Zustände **I**, **IV** und **V** mittels TD-B3LYP/6-31G* berechnet und simuliert. In Abbildung 5.43 sind die drei geometrieoptimierten Strukturen der Zustände dargestellt.

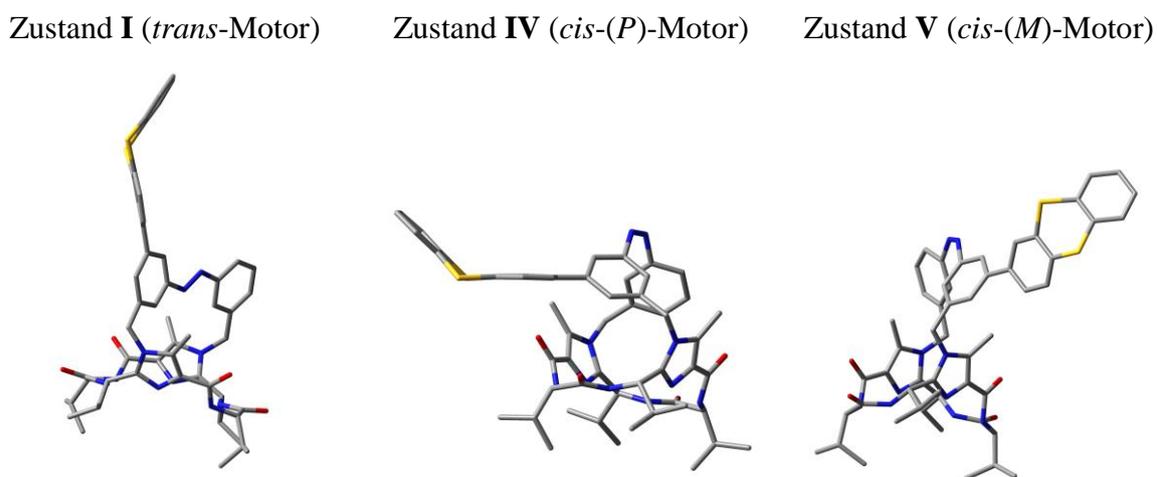


Abbildung 5.43: Mittels B3LYP/6-31G* geometrieoptimierte Strukturen der Zustände **I** (*trans*-Motor), **IV** (*cis*-(*P*)-Motor) und **V** (*cis*-(*M*)-Motor).

Ein Vergleich der berechneten Energien der beiden *cis*-Formen des Schubmotors **18** zeigt eine Diskriminierung der *M*-Form (Zustand **V**) um 20.2 kcal mol⁻¹ gegenüber der *P*-Form (Zustand **IV**), so dass davon ausgegangen werden kann, dass in einer Lösung lediglich der *cis*-(*P*)-Motor (**IV**) vorliegt. Dieser große energetische Unterschied zwischen den beiden isomeren Formen ist mit starken repulsiven Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen der Azobenzoleinheit und den Methylgruppen der chiralen Klammer zu erklären.

Um die Unidirektionalität der *cis-trans*-Isomerisierung der Azobenzoleinheit zu belegen, wurden CD-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.44 dargestellt. Für die Messungen wurde eine Lösung mit einer Konzentration von 0.1 mM des molekularen Schubmotors **18** verwendet. Zunächst wurde die Lösung ohne weitere Bestrahlung vermessen (blauer Graph in Abbildung 5.44, Zustand **I** des Bewegungszyklus, *trans* / neutral). Im Anschluss wurde die Probe mit der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm für 30 Sekunden bestrahlt, um die *trans-cis*-Isomerisierung des Azobenzols zu initiieren und erneut ein CD-Spektrum aufgezeichnet (roter Graph in Abbildung 5.44, Zustand **IV** des Bewegungszyklus, *cis* / neutral). Anschließend wurde mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm bestrahlt, um die Photoisomerisierung rückgängig zu machen und ein weiteres CD-Spektrum der Probe aufgezeichnet (grüner Graph in Abbildung 5.44).

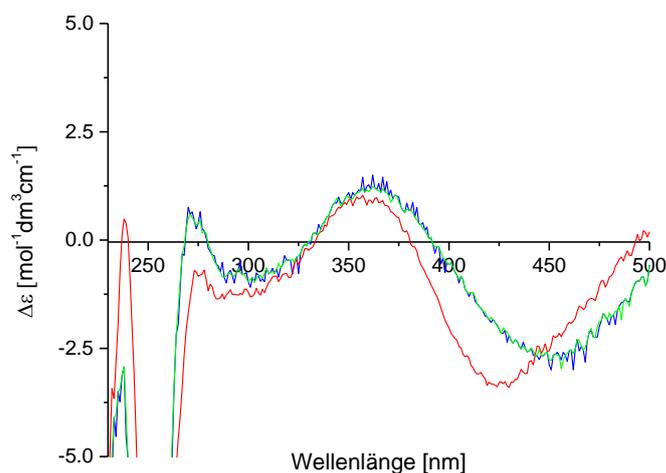


Abbildung 5.44: CD-Spektrum des Motors **18** vor der Bestrahlung (blau), nach der Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm (rot) und nach Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm (grün).

Abbildung 5.44 zeigt die hypsochrome Verschiebung der Bande bei $\lambda = 450$ nm nach etwa $\lambda = 425$ nm für die nach der Bestrahlung vermessene Probe. Erneute Bestrahlung führt zur Rückisomerisierung und damit zu einer bathochromen Verschiebung. Das Spektrum entspricht wieder dem Ausgangsspektrum. Durch diese Unterschiede in den Spektren der beiden Zustände war es zunächst möglich, die Bewegung der Azobenzolgruppe im Schubmotor **18** im Sinne einer lichtinduzierten *trans-cis*-Isomerisierung erneut zu belegen.

Die in Abbildung 5.45 dargestellten, berechneten CD-Spektren zeigen die Unterschiede zwischen dem Grundzustand **I** (*trans* / neutral, blauer Graph), dem *cis*-(*P*)-Zustand **IV**(**P**) des Motors (*cis*-(*P*) / neutral, roter Graph) und dem *cis*-(*M*)-Zustand **IV**(**M**) des Motors (*cis*-(*M*) / neu-

tral, grüner Graph). Im Gegensatz zur *P*-Form, die einen negativen Cotton-Effekt für die berechnete $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei einer Wellenlänge von ungefähr $\lambda = 460$ nm aufweist, zeigt die *M*-Form einen positiven Cotton-Effekt für die berechnete $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei ungefähr $\lambda = 600$ nm. Des Weiteren zeigt das berechnete CD-Spektrum für den Zustand **I** (*trans* / neutral, blauer Graph) einen negativen Cotton-Effekt bei einer Wellenlänge von ungefähr $\lambda = 490$ nm. Die Ergebnisse der Berechnungen zeigen auch eine bathochrome Verschiebung der Bande für den *trans*-Motor (Zustand **I**) beim Übergang zum *cis*-(*P*)-Motor (Zustand **IV**-(*P*)), wohingegen eine hypsochrome Verschiebung für die Bande des *trans*-Motors (Zustand **I**) beim Übergang in den *cis*-(*M*)-Motor erscheinen müsste. Die Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten CD-Spektren beweist, dass die Bewegung der Azobenzoleinheit vom Zustand **I** zum Zustand **IV**-(*P*) einen unidirektionalen Verlauf nimmt.

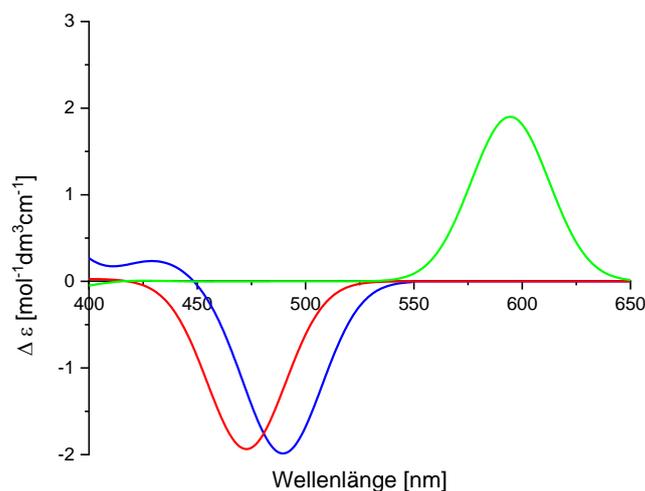
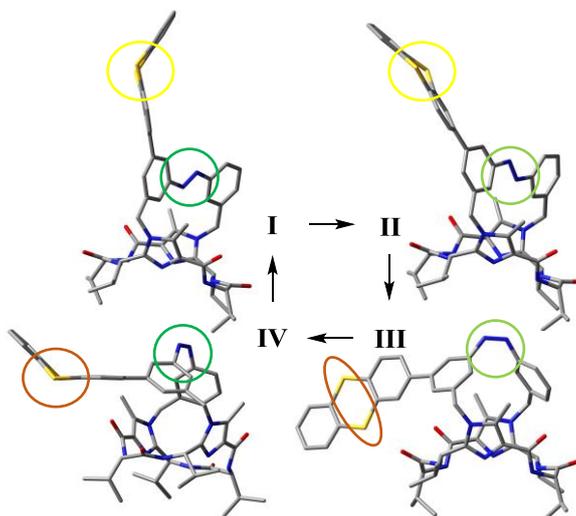


Abbildung 5.45: CD-Spektren des *trans*-Motors (Zustand **I**, blau), des *cis*-(*P*)-Motors (Zustand **IV**, rot) und des *cis*-(*M*)-Motors (Zustand **V**, grün), berechnet mit TD-B3LYP/6-31G*.

Die Existenz aller photochemisch und durch elektrische Spannung induzierten Bewegungen und die resultierenden Zustände und ebenso der unidirektionale Übergang der Azobenzoleinheit von *trans* zu *cis* und vice versa wurden bisher einzeln bewiesen und charakterisiert. Im Folgenden wird nun der komplette Bewegungszyklus des Schubmotors **18** charakterisiert. Schema 5.20 zeigt vier mittels B3LYP/6-31G* geometrieoptimierten Zustände.

Die farbigen Kreise bzw. Ellipsen in Schema 5.20 zeigen die Positionen in den Molekülen an, in denen die Schaltbewegungen stattfinden. Beim Übergang von Zustand **I** in Zustand **II** durch Oxidation des Thianthrens wird dieses gestreckt (gelbe Kreise). Durch Bestrahlung mit

$\lambda = 365$ nm erfolgt die *trans-cis*-Isomerisierung des Azobenzolteils entsprechend dem Übergang von Zustand **II** in Zustand **III(P)** (hellgrüne Kreise). Reduktion führt zum Abknicken des Thianthrens beim Übergang von Zustand **III(P)** zum Zustand **IV(P)** (braune Kreise) und schließlich wird durch Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm und durch die *cis-trans*-Isomerisierung der Ausgangszustand **I** wieder erreicht (dunkelgrüne Kreise).



Schema 5.20: Geometrieoptimierte Strukturen der vier einzelnen Zustände (B3LYP/6-31G*), **I** (*trans* / neutral) → **II** (*trans* / Radikalkation), **II** → **III** (*cis* / Radikalkation), **III** → **IV** (*cis* / neutral), **IV** → **I** (*trans* / neutral).

Für die Untersuchung des gesamten Zyklus wurden CVUV-Messungen durchgeführt, wobei die Lösung während der cyclovoltammetrischen Messung, wie bereits beim Doppelschalter **14**, entweder mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm bestrahlt wurde, um die Azobenzoleinheit in der *trans*-Konformation zu halten oder in diese zu schalten, oder mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm, um das *cis*-Isomer zu bilden. In Abbildung 5.46 ist das entsprechende Cyclovoltammogramm des Bewegungszyklus, mit der Kennzeichnung aller vier Zustände, dargestellt.

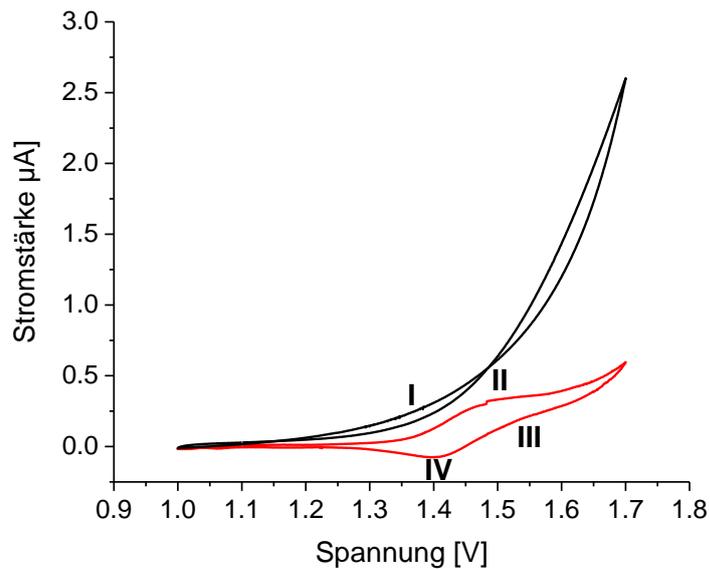


Abbildung 5.46: Cyclovoltammogramm des gesamten Bewegungszyklus des Schubmotors **18** mit Anzeige der vier unterschiedlichen Zustände (rot). Konzentration 0.3 mM in DCM mit TBAHFP (0.01 mM) als Leitsalz (schwarz).

Auch hier sind die Signale für den Redoxprozess bei ungefähr 1.5 V (Oxidation) und 1.4 V (Reduktion) zu erkennen. Der Nachweis aller vier Zustände konnte zudem über die CVUV-Spektroskopie erbracht werden. Der resultierende Konturplot ist in Abbildung 5.47 links und die UV/vis-Spektren aller vier Zustände sind in Abbildung 5.47 rechts gezeigt.

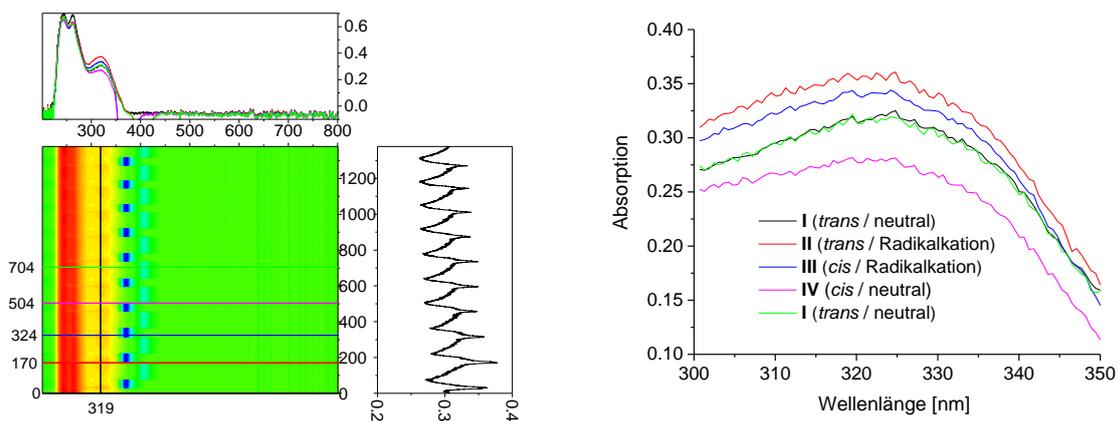


Abbildung 5.47: Konturplot des gesamten Schaltzyklus des Schubmotors **18** (links), UV/vis-Spektrum des Schubmotors **18** (rechts).

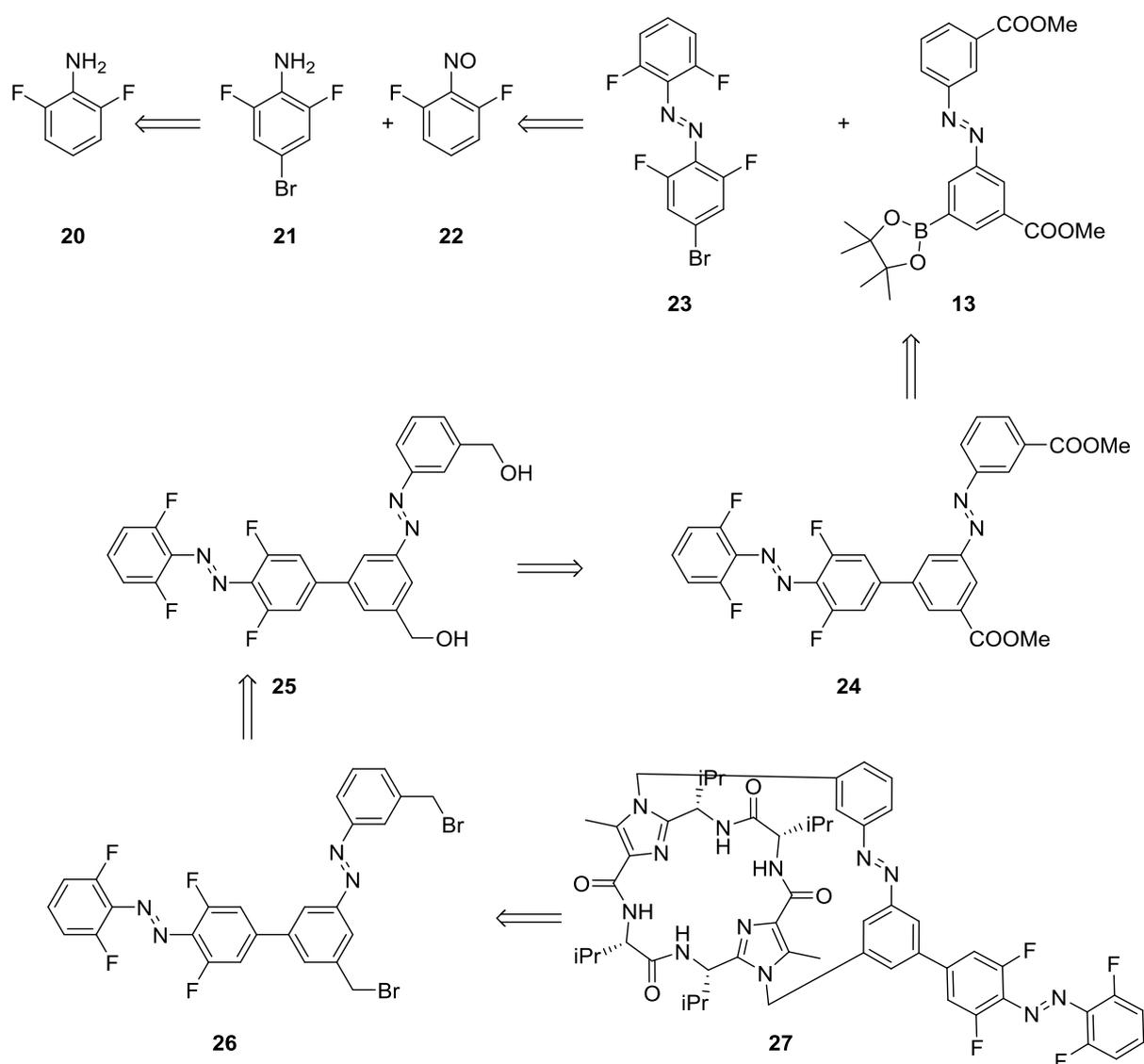
Im Konturplot links sind die Zeiten der Einstrahlungen mit der Wellenlängen $\lambda = 365$ nm an den dunkelblauen und die mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm an den hellblauen Rechtecken zu

erkennen. Rechts im Konturplot ist die Messung bei der Wellenlänge $\lambda = 319$ nm gezeigt. Aufgetragen ist die Intensität der Bande gegen die Zeit. Die Reversibilität des Prozesses ist eindeutig zu erkennen, da es zu keiner signifikanten Veränderung der Intensität oder der Lage der Signale bei mehrmaligem Durchlaufen des Schaltzyklus kommt. Im oberen Teil des Konturplots sind die UV/vis-Spektren der vier verschiedenen Zustände, die während der cyclovoltammetrischen Messungen und wechselnder Bestrahlung durchlaufen werden, dargestellt. Bereits in diesen Spektren sind die Bewegungen anhand der Änderung der Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 320$ nm zu erkennen. Vergrößert ist dieser Bereich der UV/vis-Spektren im rechten Teil von Abbildung 5.47 zu sehen. Alle vier Zustände konnten anhand eines entsprechenden Spektrums nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit den zuvor gemessenen Spektren der Zustände **I** (*trans* / neutral), **II** (*trans* / Radikalkation) und **IV(P)** (*cis* / neutral) zeigt eine hohe Übereinstimmung. Ebenso konnte der bis dahin noch nicht charakterisierte Zustand **III(P)** (*cis* / Radikalkation) mit dieser Messmethode nachgewiesen werden. Dieser zeichnet sich durch eine im Vergleich zu Zustand **II** (*trans* / Radikalkation) geringere Intensität der Bande bei $\lambda = 319$ nm aus.

5.5 Fluorazobenzolhaltige Lichtschalter

5.5.1 Fluorazobenzolhaltige Schalter, Doppelschalter und Motoren – Synthese

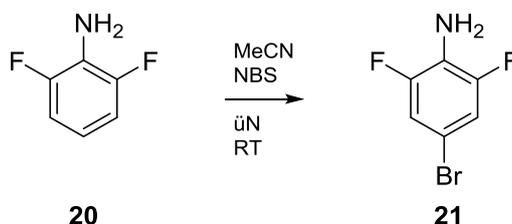
Neben dem bereits in Kapitel 5.3.1 vorgestellten Azobenzolsystem **12**, das mit Thianthren zum Doppelschalter gekoppelt und mit der chiralen Valinklammer **17** zum molekularen Motor **18** überbrückt wurde und welches mit den zwei Wellenlängen $\lambda = 365$ nm und $\lambda = 405$ nm geschaltet werden kann, sollte das Tetrafluorazobenzolsystem **23** dargestellt und auf seine Schaltfähigkeit untersucht werden. Im weiteren Verlauf sollte dieses dann mit dem oben beschriebenen Azobenzol **13** gekuppelt und die nicht-fluorierte Azobenzoleinheit, wie in Kapitel 5.4.1, mit der chiralen Klammer **17** verbrückt werden. Schema 5.21 zeigt die Retrosynthese des beschriebenen Diazobenzolschalters **27**.



Schema 5.21: Retrosynthese des Diazobenzolmotors **27** mit einem fluorierten und einem nicht-fluorierten Azobenzolsystem.

In der Literatur sind bereits fluorierte Azobenzolsysteme beschrieben, die im Vergleich zu nicht-fluorierten Systemen mit Licht höheren Wellenlängen geschaltet werden können. Experimentelle Untersuchungen für das fluorierte Azobenzol **23** ergaben Anregungswellenlängen von $\lambda = 405$ nm für die Schaltung von *cis*- nach *trans*- bzw. $\lambda = 530$ nm für die Schaltung von *trans*- nach *cis*-Azobenzol.

Um die Synthese des überbrückten Doppelazobenzolsystems **27** durchzuführen, musste zunächst das 2,6-Difluoranilin (**20**) in der *para*-Position bromiert werden. Hierfür wurde eine von Hecht *et al.*^[83] im Jahr 2012 vorgestellte Synthese genutzt, bei der das 2,6-Difluoranilin (**20**) in Acetonitril gelöst und die entsprechende Menge *N*-Bromsuccinimid hinzugegeben wird (Schema 5.22). Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde das 4-Brom-2,6-difluoranilin (**21**) mit einer Ausbeute von 87% erhalten. Es wurde ohne säulenchromatographische Reinigung zur Synthese des Azobenzols eingesetzt.



Schema 5.22: Synthese von 4-Brom-2,6-difluoranilin (**21**), aus 2,6-Difluoranilin (**20**) mit NBS in Acetonitril.

Das erhaltene Produkt wurde ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Abbildung 5.48). Im Vergleich zum Eduktspektrum, welches zwei Signale im aromatischen Bereich aufweist, befindet sich im Spektrum für das bromierte Produkt **21** nur noch ein Signal bei 7.00 ppm. Die Protonen der Aminogruppe ergeben ein Singulett bei 3.67 ppm von gleicher Intensität.

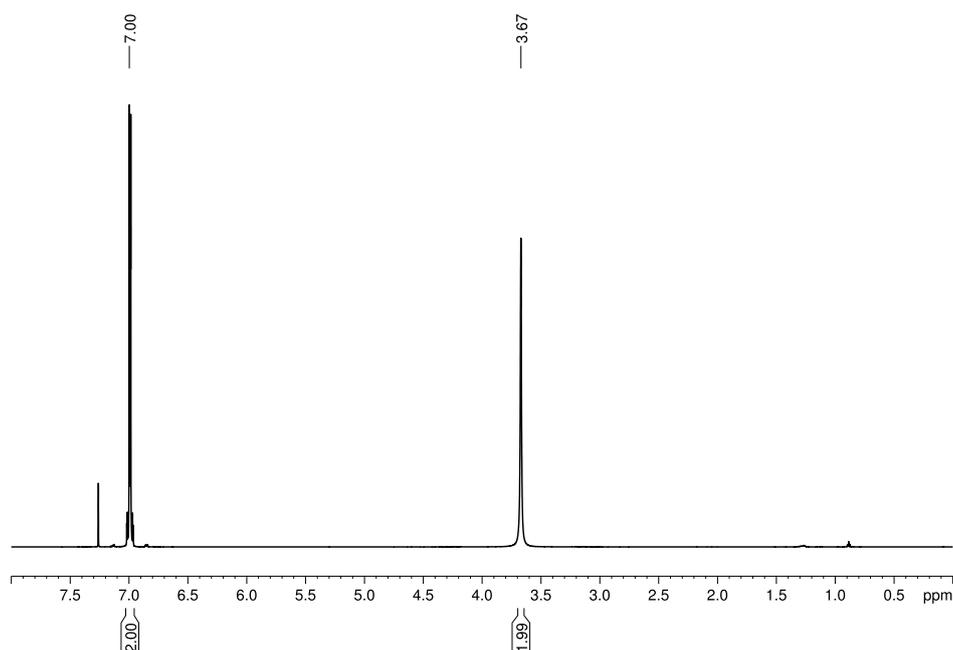
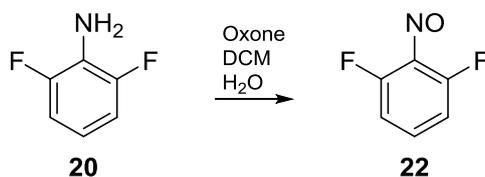


Abbildung 5.48: ^1H -NMR-Spektrum von 4-Brom-2,6-difluoranilin (**21**) (600 MHz, gemessen in CDCl_3).

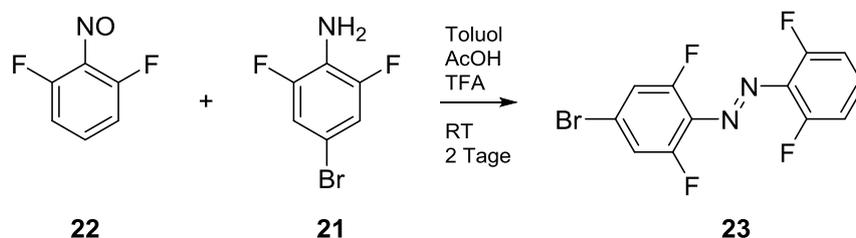
Neben dem 4-Brom-2,6-difluoranilin (**21**) musste das zur Kupplung erforderliche 2,6-Difluornitrosobenzol (**22**) hergestellt werden. Auch bei dieser Synthesewurde 2,6-Difluoranilin (**20**) als Edukt genutzt, welches in Dichlormethan vorgelegt und unter kräftigem Rühren mit Kaliumperoxomonosulfat (Oxone[®]), gelöst in Wasser, versetzt wurde (Schema 5.23). Nach einer Reaktionszeit von einem Tag bei Raumtemperatur konnte das Produkt nach Aufarbeitung und einer säulenchromatographischen Reinigung mit einer Ausbeute von 48% erhalten werden.



Schema 5.23: Oxidation von 2,6-Difluoranilin (**20**) mit Oxone[®] (Kaliumperoxomonosulfat) zu 2,6-Difluornitrosobenzol (**22**).

Bereits während der Reaktion zeichnete sich eine erfolgreiche Umsetzung ab, da es zu einer Farbveränderung von farblos nach grün kam, was die typische Farbe von Nitrosoverbindungen ist. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte die Umsetzung im Sinne von Schema 5.23 bestätigt werden. Das Spektrum zeigt kein Signal mehr für die Protonen der Aminogruppe.

Zur Synthese des Azobenzols **23** wurden die beiden hergestellten Aromaten **21** und **22** miteinander gekuppelt. Hierfür wurden beide Edukte in Toluol vorgelegt und zu dieser Lösung konzentrierte Essigsäure sowie Trifluoressigsäure zugegeben. Die Mischung wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt (Schema 5.24). Nach der Aufarbeitung und einer säulenchromatographischen Reinigung wurde das fluorierte Azobenzol **23** mit einer Ausbeute von 68% erhalten.



Schema 5.24: Synthese des fluorierten Azobenzols **23** aus der Nitrosoverbindung **22** und dem Amin **21**.

Auch bei dieser Reaktion konnte eine Farbveränderung von grün nach orange, was der typischen Farbe von Azobenzolverbindungen entspricht, beobachtet werden.

Dass die Umsetzung entsprechend Schema 5.24 stattfand, wurde NMR-spektroskopisch belegt. Abbildung 5.49 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Azobenzolsystems **23** in einem Bereich von 0.0 ppm bis 9.0 ppm. Im aromatischen Bereich befinden sich lediglich drei unterschiedliche Signale mit einem Protonenverhältnis von 2:2:1, das dem im unsymmetrischen, fluorierten Azobenzol **23** entspricht. Der vergrößerte aromatische Bereich in Abbildung 5.49 zeigt die Aufspaltungen der Signale, die insbesondere durch die Kopplungen zwischen den Protonen und den Fluoratomen gekennzeichnet sind. So kommt es für das *para*-ständige Wasserstoffatom zu einem Multiplett bei einer Verschiebung von 7.37 ppm, sowie zu Multipletts für die *meta*-ständigen Wasserstoffatome bei einer Verschiebung von 7.26 ppm und 7.04 ppm. Ein schwaches Multiplett bei einer ungefähren chemischen Verschiebung von 6.85 ppm ist ein Hinweis darauf, dass auch das *cis*-Isomer zu geringen Anteilen im Produkt enthalten ist.

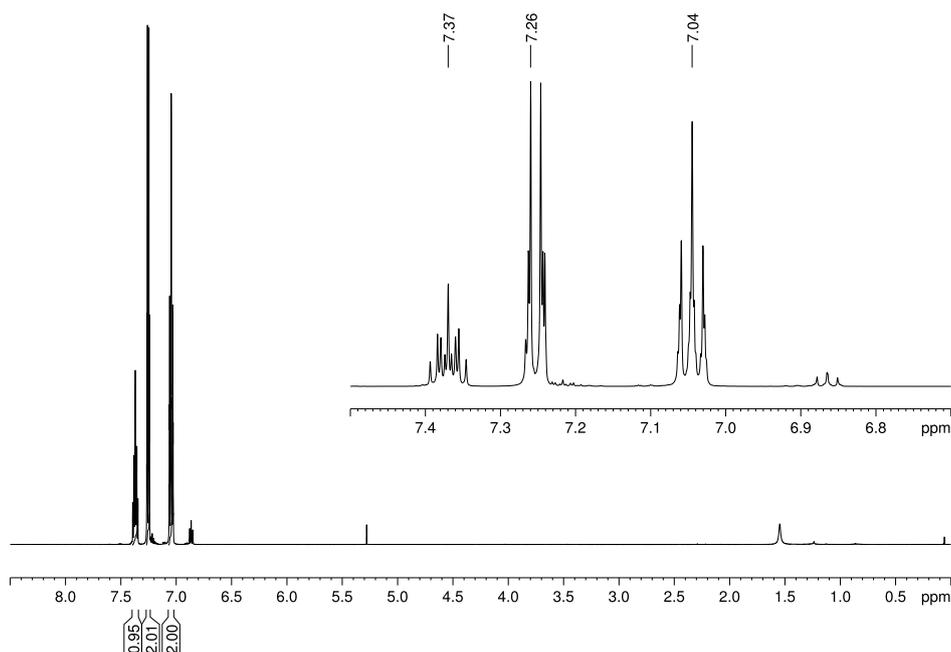
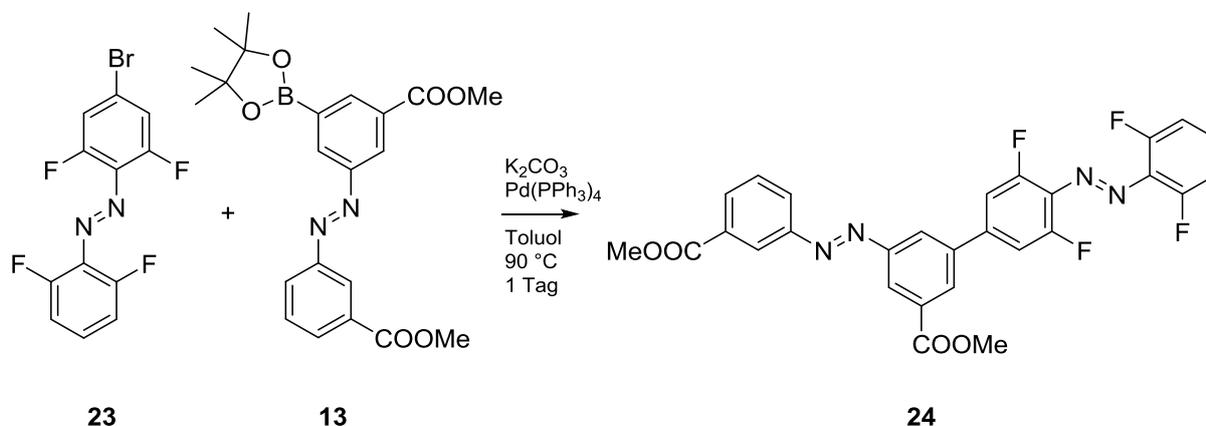


Abbildung 5.49: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Azobenzols **23** (600 MHz, gemessen in CDCl_3) von 0.0 ppm bis 9.0 ppm sowie der vergrößerte aromatische Bereich von 6.7 ppm bis 7.5 ppm.

Im nächsten Schritt wurde die fluorierte Azobenzolverbindung **23** mit dem bereits aus Kapitel 5.3.1 bekannten Boronesterazobenzol **13** über eine *Suzuki*-Reaktion gekuppelt, wie in Schema 5.25 gezeigt. Die beiden Edukte wurden zunächst unter Schutzgasatmosphäre in Toluol gelöst und zu dieser Lösung Kaliumcarbonat und der Katalysator Tetra(triphenylphosphin)palladium (0) zugegeben. Der Ansatz wurde bei 90 °C einen Tag unter Rückfluss gerührt, im Anschluss aufgearbeitet und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Das Doppelazobenzolsystem **24** wurde mit einer Ausbeute von 18% erhalten. Die Charakterisierung des Produktes erfolgte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch.



Schema 5.25: *Suzuki*-Kupplung des bromierten Azobenzols **23** mit dem Boronester-substituierten Azobenzol **13** zum fluorierten Doppelazobenzolschalter **24**.

Abbildung 5.50 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Doppelazobenzolschalters **24** in der *trans-trans*-Stellung, in dem die zwei unterschiedlichen Singulets für die beiden Methylestergruppen bei einer Verschiebung von 4.02 ppm und 3.98 ppm deutlich zu erkennen sind. Ferner konnte eine eindeutige Zuordnung der weiteren Peaks im aromatischen Bereich vorgenommen werden. Ebenso wie bei den bereits vorgestellten Azobenzolverbindungen sind auch hier weitere Signale für die *cis*-Isomere zu erkennen.

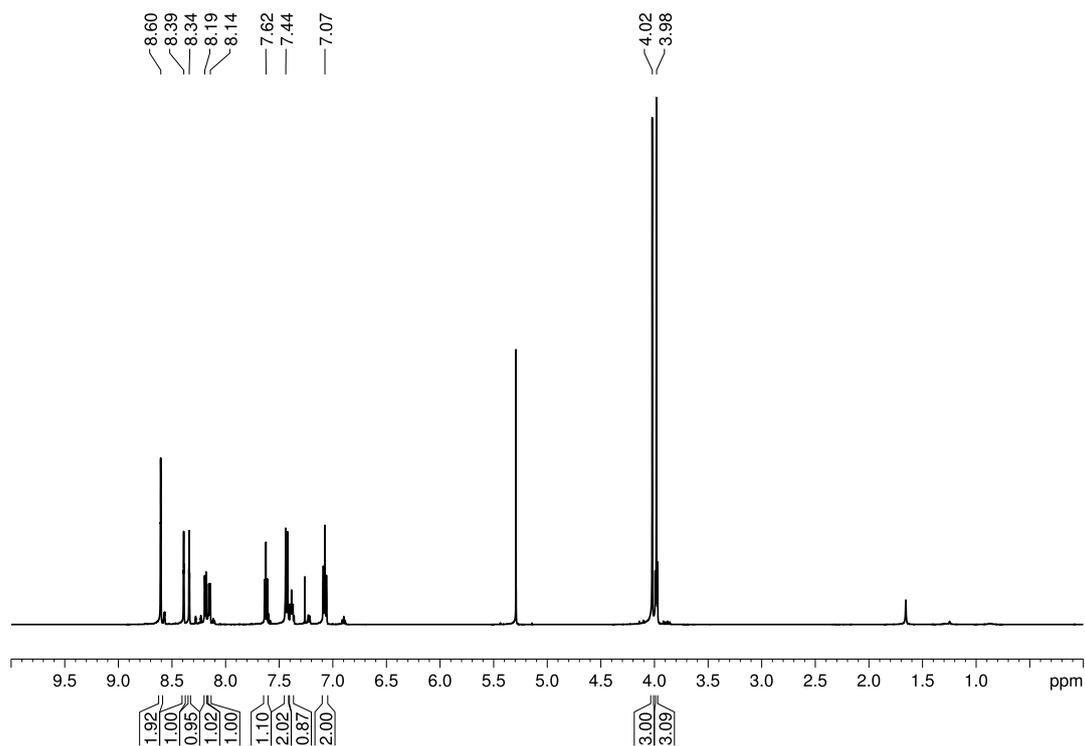
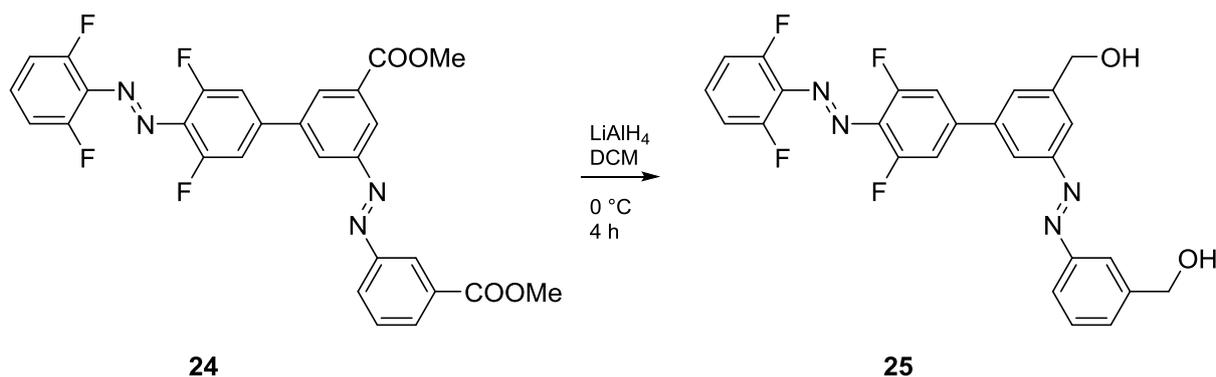


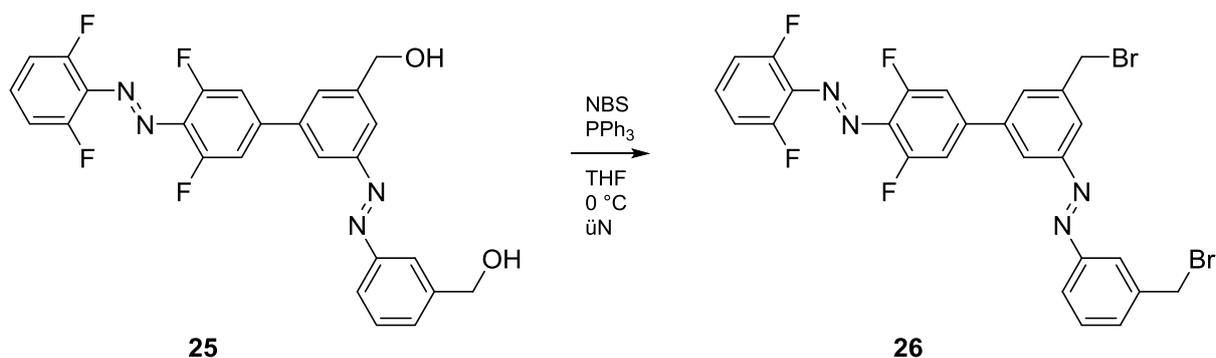
Abbildung 5.50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Doppelazobenzols **24** im Bereich von 0.0 ppm bis 10.0 ppm (600 MHz, gemessen in CDCl_3).

Um die Verbrückung mit der Valinklammer **17** im Doppelschalter **24** durchführen zu können und so zum molekularen Motor **27** zu gelangen, mussten in bekannter Weise die Methylcarboxylatgruppen an der nicht-fluorierten Azobenzoleinheit zu den Hydroxylgruppen reduziert und anschließend bromiert werden. Hierfür wurde der Doppelschalter **24** in Dichlormethan gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wurde unter Argonschutzgasatmosphäre Lithiumaluminiumhydrid, gelöst in Tetrahydrofuran, vorsichtig zugetropft und die Reaktionslösung vier Stunden gerührt (Schema 5.26). Nach der Aufarbeitung konnte das Produkt **25** mit einer Ausbeute von 95% isoliert und ohne säulenchromatographische Reinigung für die nachfolgende Bromierung eingesetzt werden.



Schema 5.26: Reduktion des Doppelazobenzols **24** mit Lithiumaluminiumhydrid.

Für die Bromierung wurde das Diol **25** in trockenem Tetrahydrofuran unter Argonatmosphäre gelöst und *N*-Bromsuccinimid und Triphenylphosphin bei 0 °C zugegeben (Schema 5.27). Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, im Anschluss aufgearbeitet und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt **26** wurde in einer Ausbeute von 45% erhalten.



Schema 5.27: Bromierung des Diols **25** mit *N*-Bromsuccinimid und Triphenylphosphin.

Abbildung 4.51 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum des Dibromids **26**. Die Signale für die beiden Methylengruppen liegen bei einer Verschiebung von 32.3 ppm und 32.8 ppm, während sie bei dem Diol **25** noch im Bereich von 60 - 70 ppm lagen.

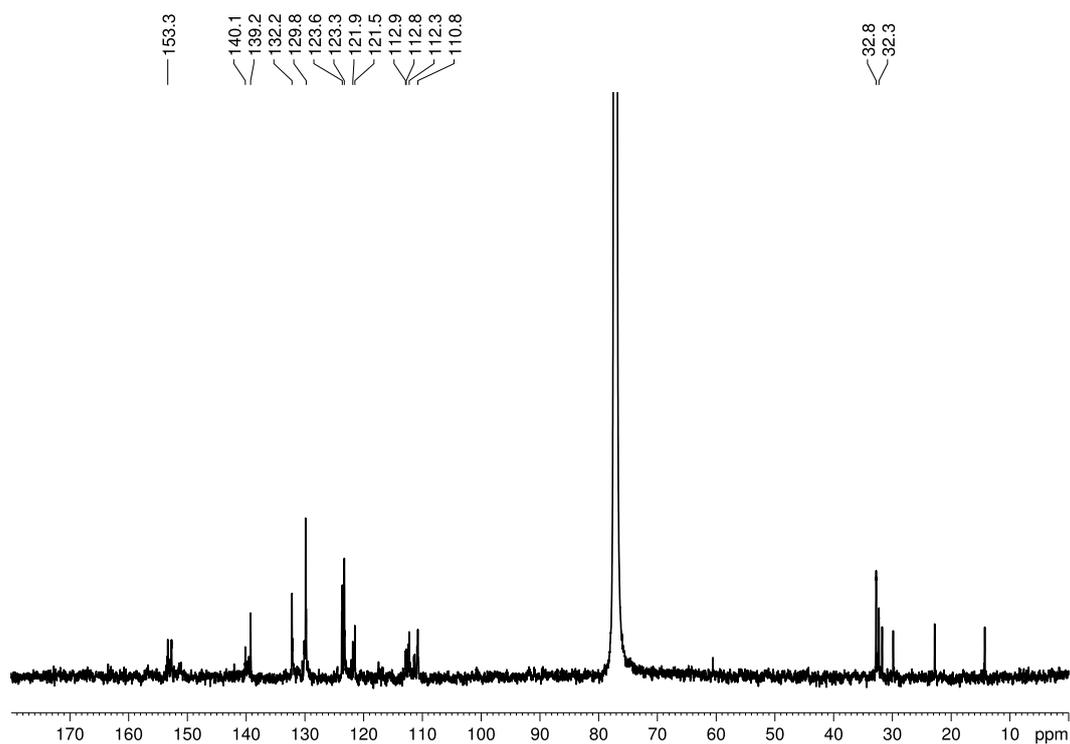


Abbildung 5.51: ^{13}C -NMR-Spektrum des Dibromids **26** (151 MHz, gemessen in CDCl_3).

Eine eindeutige Charakterisierung konnte mittels Massenspektrometrie vorgenommen werden. Das in Abbildung 5.52 gezeigte Massenspektrum enthält den Molpeak des Produktes **26**. Darüber hinaus bestätigt das Isotopenmuster des gemessenen Spektrums, das durch die beiden Bromatome entsteht, die Struktur des Produktes.

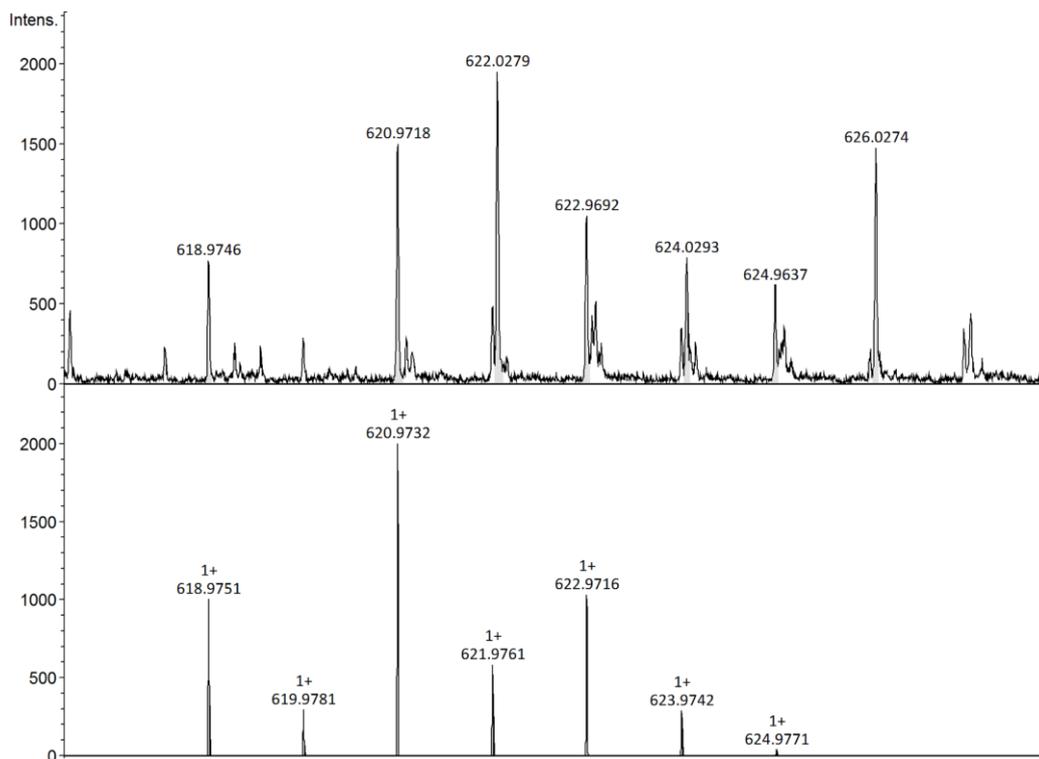
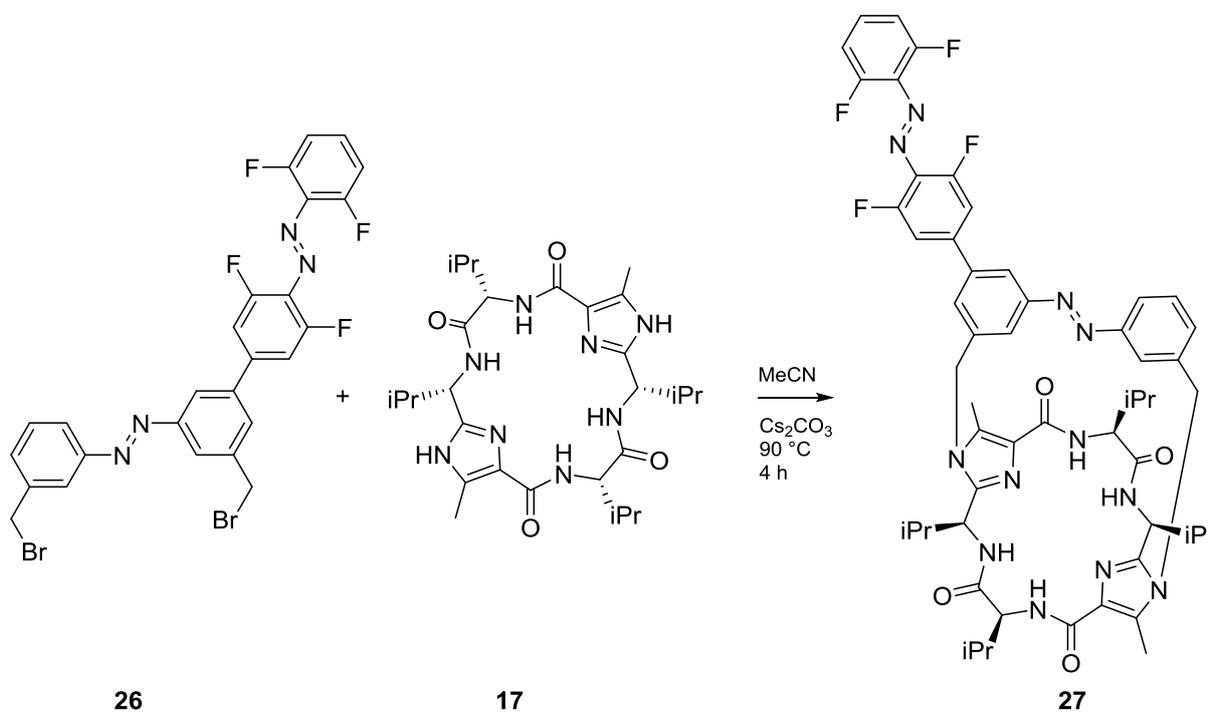


Abbildung 5.52: Ausschnitt aus dem Massenspektrum des Dibromids **26**.

Im letzten Schritt der Synthese des Diazobenzolmotors **27** wird die nicht-fluorierte Azobenzol-einheit in **26** mit der chiralen Valinklammer **17**, entsprechend dem Schema 5.28, überbrückt.



Schema 5.28: Synthese des molekularen Motors **27** aus der chiralen Klammer **17** und dem Dibromid **26**.

Dafür wurden das Dibromid **26** und die chirale Klammer **17** unter Argonschutzgasatmosphäre in Acetonitril gelöst und mit Cäsiumcarbonat versetzt. Der Ansatz wurde vier Stunden bei einer Temperatur von 90 °C refluxiert, im Anschluss aufgearbeitet und das verbleibende Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Der molekulare Motor **27** wurde mit 24% Ausbeute erhalten. Die Charakterisierung erfolgte über NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie und zusätzlich über UV/vis- und IR-Spektroskopie sowie die Bestimmung des Schmelzbereichs. In Abbildung 5.53 ist das Massenspektrum des Motors **27** dargestellt. Das Spektrum enthält den Molpeak des Diazobenzolmotors **27**, d. h. die Umsetzung hat, wie in Schema 5.28 gezeigt, stattgefunden.

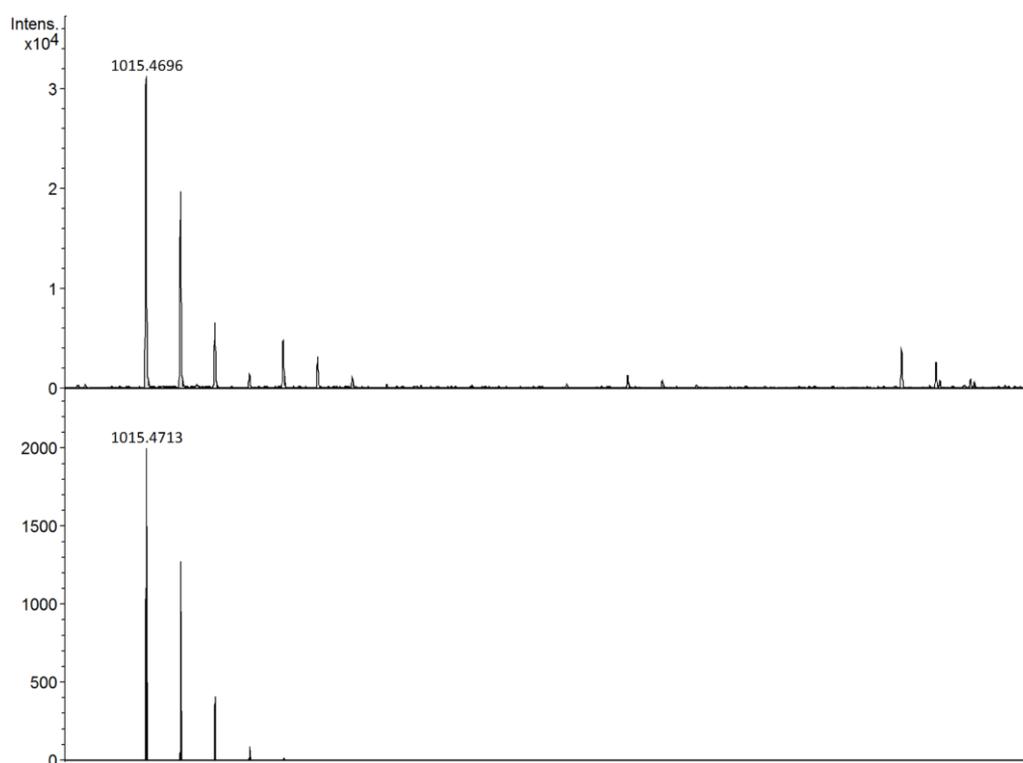


Abbildung 5.53: Massenspektrum des molekularen Motors **27**.

In Abbildung 5.54 ist das ^1H -NMR-Spektrum des molekularen Motors **27** abgebildet. Deutlich sind die ins Hochfeld verschobenen Signale für die zwei unterschiedlichen Isopropylgruppen, bei einer Verschiebung von 0.94 ppm und 1.16 ppm zu erkennen. Diese fielen im Edukt, der unsubstituierten chiralen Klammer **17**, noch zu einem Signal zusammen.

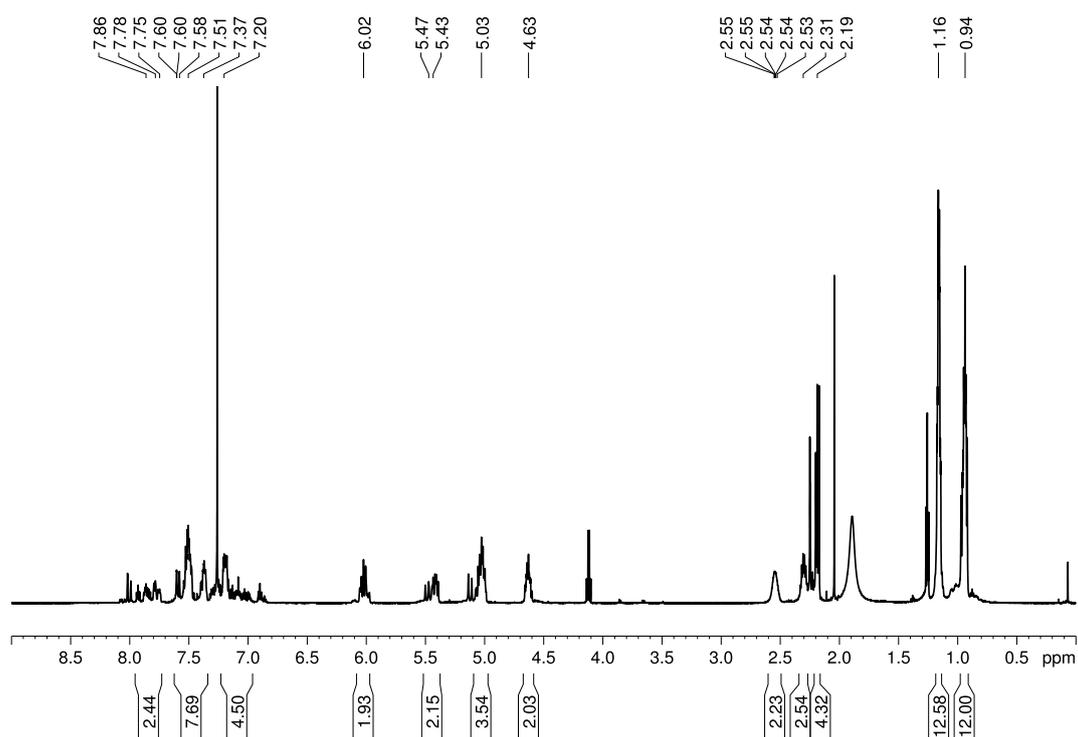


Abbildung 5.54: ^1H -NMR-Spektrum des molekularen Motors **27** (600 MHz, gemessen in CDCl_3).

Neben dem molekularen Doppelazobenzolmotor **27** konnte ein zweiter molekularer Motor **28** dargestellt werden, bei dem wiederum eine fluorierte und eine nicht-fluorierte Azobenzoleinheit gekuppelt und die nicht-fluorierte Einheit mit Hilfe der chiralen Klammer überbrückt wurde (Abbildung 5.55).

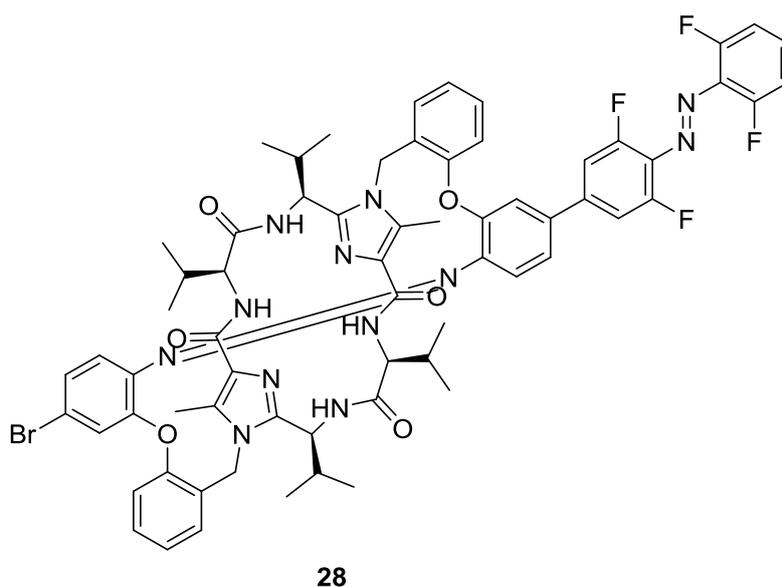
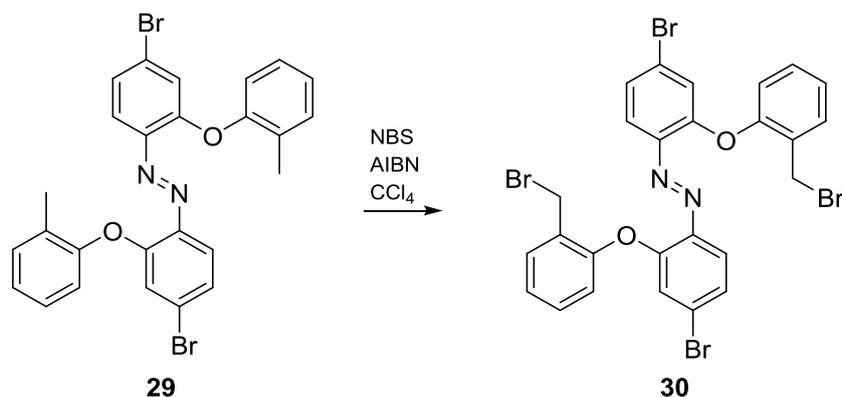


Abbildung 5.55: Struktur des eingebetteten, molekularen Doppelazobenzolmotors **28**.

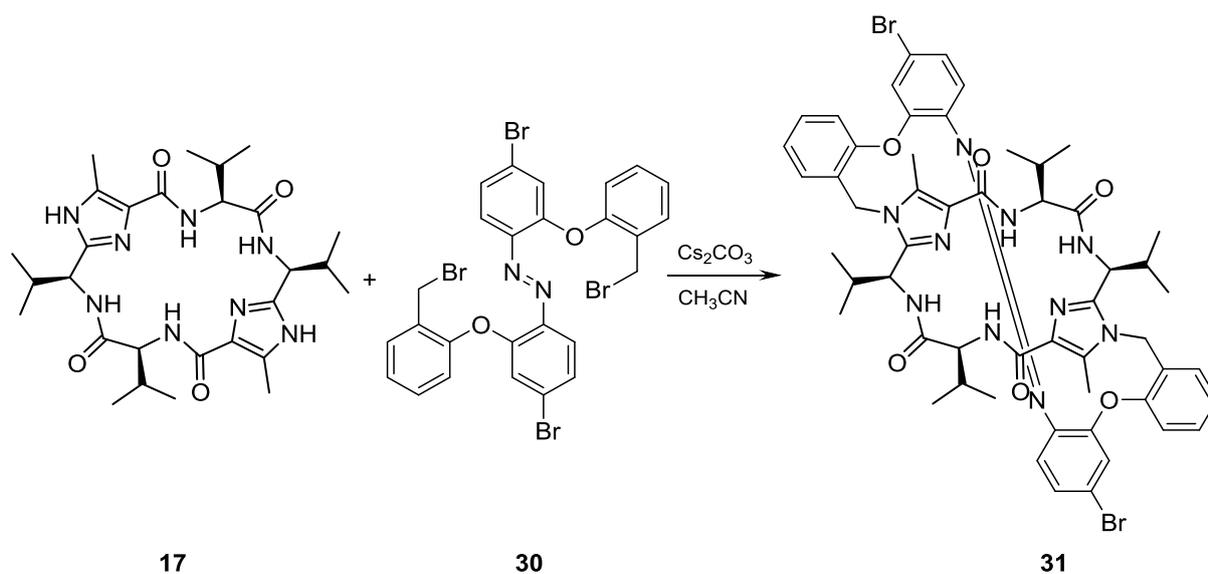
5. Experimentalteil

Zu Beginn der Synthese wurde das bereits im Arbeitskreis vorhandene Azobenzolsystem **29**, wie in Schema 5.29 gezeigt, mit Hilfe von *N*-Bromsuccinimid und AIBN in Tetrachlormethan bromiert. Nach der Aufarbeitung und einer säulenchromatographischen Reinigung konnte das Produkt **30** mit einer Ausbeute von 47% als orangefarbener Feststoff isoliert werden. Das Produkt **30** wurde NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert.



Schema 5.29: Bromierung des Azobenzolsystems **29** zum Azobenzolsystem **30**.

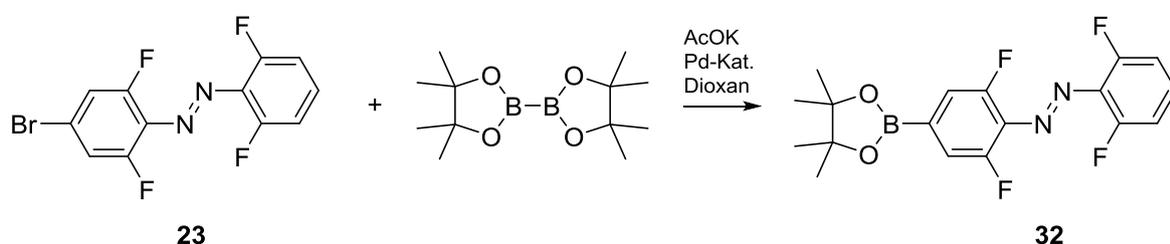
Um die Unidirektionalität der Schaltung der Azobenzolverbindung zu erreichen, wurde das Produkt **30** mit der chiralen Klammer **17** über die benzylichen Bromide überbrückt, wie in Schema 5.30 gezeigt. Hierfür wurde Dibromid **30** in Acetonitril gelöst und die ungeschützte Valinklammer **17** sowie Cäsiumcarbonat hinzugegeben und die Reaktionsmischung bei 90 °C vier Stunden refluxiert. Das Produkt **31** wurde nach der Aufarbeitung und der säulenchromatographischen Reinigung mit einer Ausbeute von 18% erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie.



Schema 5.30: Synthese von **31** aus der Valinklammer **17** und dem bromierten Azobenzol **30**.

In früheren Arbeiten wurde diese Art von eingebetteten Azobenzolverbindungen bereits untersucht. Sie zeichnete sich durch eine große Verhältnisänderung bei der *trans-cis*-Isomerisierung aus. So konnte durch Bestrahlung ein Verhältnis von 35% des *trans*- zu 65% des *cis*-Konformeren erreicht werden.^[84]

Für eine Kupplung des auf diese Weise dargestellten, eingebetteten Azobenzolsystems **31** und der fluorierten Azobenzoleinheit **23** musste der Boronsäureester **32** der fluorierten Einheit, wie in Schema 5.31 gezeigt, synthetisiert werden. Für die Synthese wurden das Azobenzol **23** und das Bis(pinakolato)diboron unter Schutzgas in 1,4-Dioxan gelöst, das Kaliumacetat sowie der Palladiumkatalysator hinzugegeben und die Reaktion wurde für zwei Tage bei 90 °C refluxiert. Anschließend wurde das Rohprodukt aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt. Der Boronsäureester **32** wurde mit einer Ausbeute von 50% erhalten.



Schema 5.31: Synthese des Boronsäureesters **32** aus **23** und Bis(pinakolato)diboron.

Zur Charakterisierung des Produktes wurde die NMR-Spektroskopie genutzt. In Abbildung 5.56 ist das ¹H-NMR-Spektrum des Boronesters **32** dargestellt. Bei einer Verschiebung von 1.36 ppm ist deutlich ein starkes Singulett zu erkennen, das den zwölf Wasserstoffatomen der Methylgruppen in der Boronestergruppe zuzuordnen ist. Die weiteren Signale im aromatischen Bereich können den übrigen Wasserstoffatomen in den Ringen zugeordnet werden.

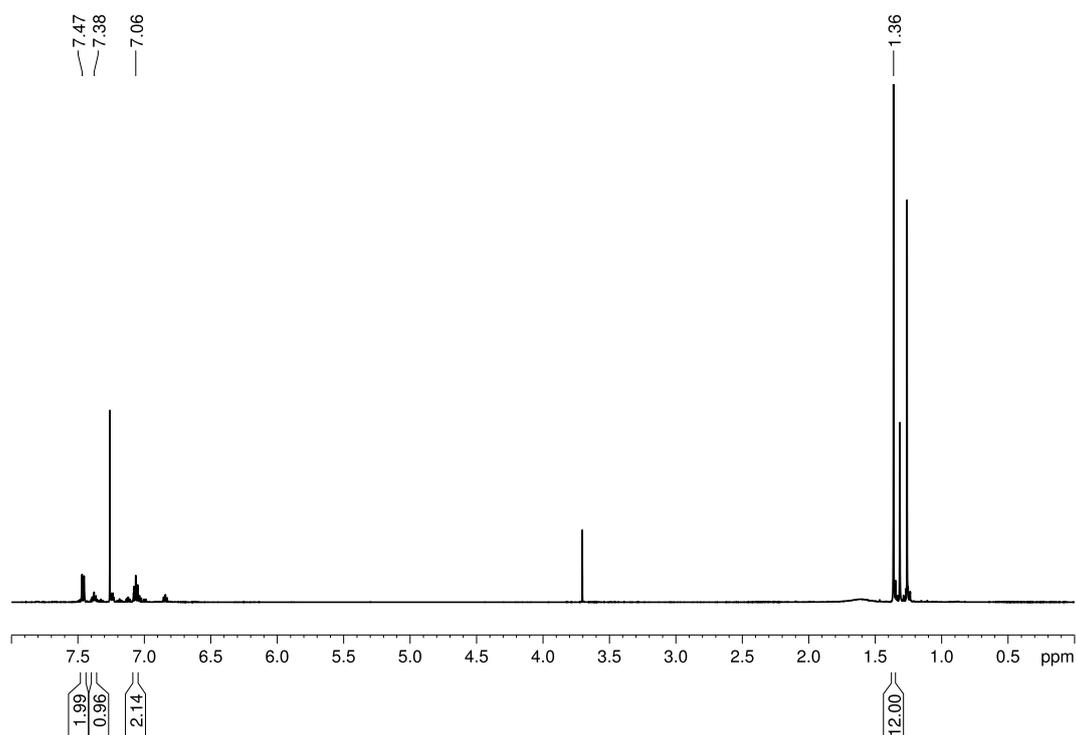
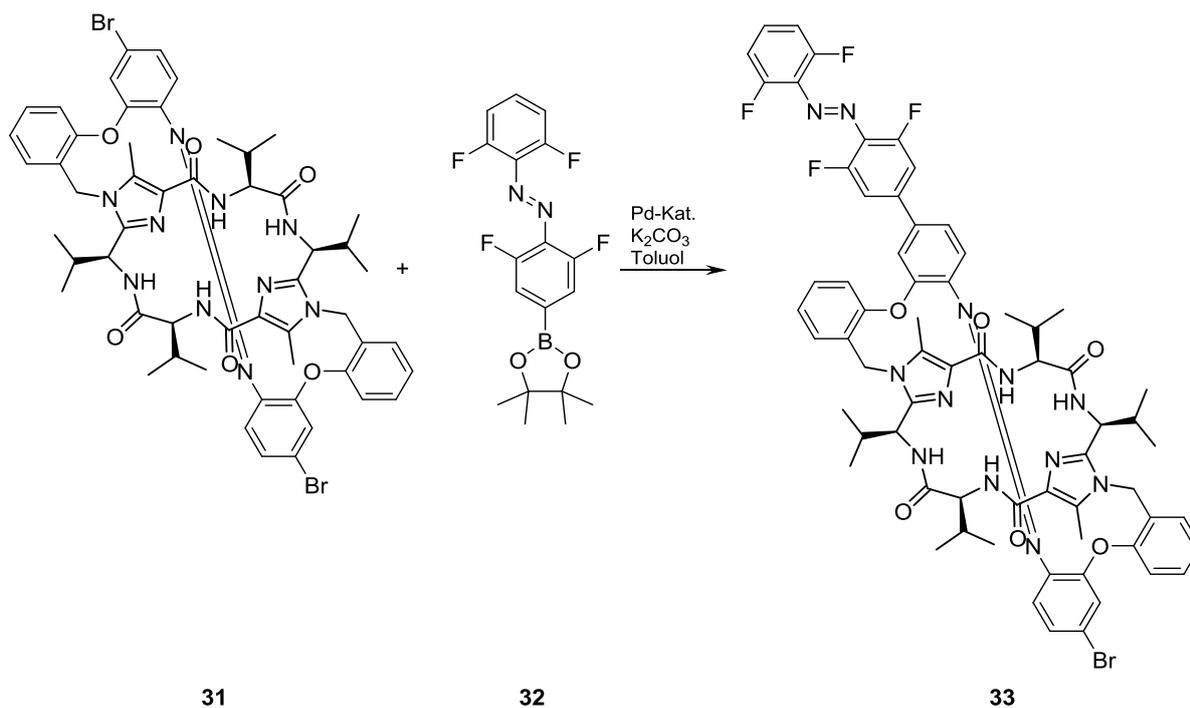


Abbildung 5.56: ^1H NMR-Spektrum des Boronesters **32** (600 MHz, gemessen in CDCl_3).

Zur Fertigstellung des molekularen Doppelazobenzolmotors **33** musste der Boronester **32** mit dem eingebetteten Azobenzolsystem **31** mittels *Suzuki*-Reaktion gekuppelt werden. Hierfür wurden die beiden Edukte unter Argonschutzgasatmosphäre in Toluol gelöst und eine gesättigte Kaliumcarbonatlösung sowie der Palladiumkatalysator wurden hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde fünf Stunden bei 90 °C gerührt (Schema 5.32). Anschließend wurde der Ansatz aufgearbeitet und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt **33** wurde mit einer Ausbeute von 17% erhalten.



Schema 5.32: Synthese des molekularen, eingebetteten Doppelazobenzolmotors **33**.

Eine Charakterisierung des Produktes erfolgte auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Menge nur über die Massenspektrometrie. In Abbildung 5.57 ist das Massenspektrum des eingebetteten, molekularen Doppelazobenzolmotors **33** gezeigt.

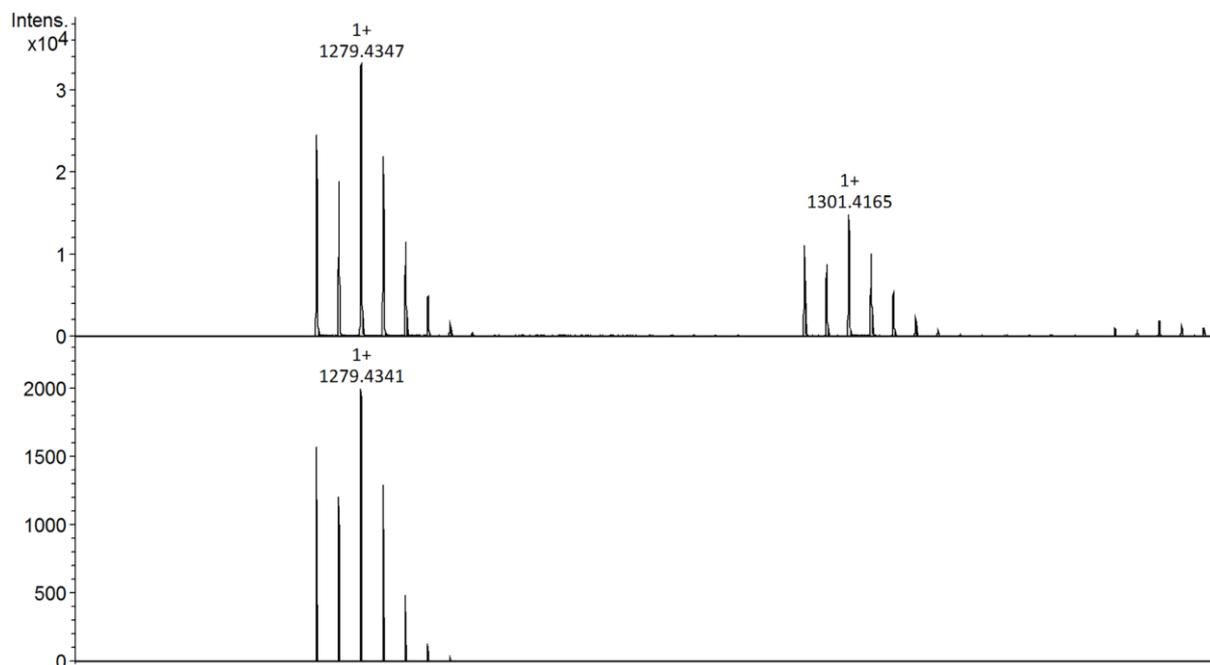


Abbildung 5.57: Massenspektrum des eingebetteten, molekularen Doppelazobenzolmotors **33**.

5.5.2 Fluorazobenzolhaltige Schalter, Doppelschalter und Motoren – Schaltung

Das fluorierte Azobenzol **23** wurde hinsichtlich seiner photoinduzierten Schaltbarkeit mittels UV/vis-Spektroskopie untersucht. Für diese Experimente wurde eine 50 μM Lösung benutzt. Um die Schaltung der Azobenzoleinheit zu induzieren, wurde die Lösung mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen bestrahlt. Zunächst wurde eine Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm genutzt, was nach den Ergebnissen aus Kapitel 5.3.2 zu einer maximalen Konzentration an *trans*-Azobenzol in der Lösung führen sollte. Nach der Aufnahme eines UV/vis-Spektrums wurde die gleiche Lösung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm bestrahlt, um eine Isomerisierung vom *trans*- zum *cis*-Isomer des fluorierten Azobenzols zu initiieren. Nach einer erneuten Aufnahme eines UV/vis-Spektrums wurde die Probe abermals mit $\lambda = 405$ nm bestrahlt, um das System wieder zurück in seinen Ausgangszustand zu schalten. In Abbildung 5.58 sind die UV/vis-Spektren gezeigt, die aus den drei Messungen resultieren.

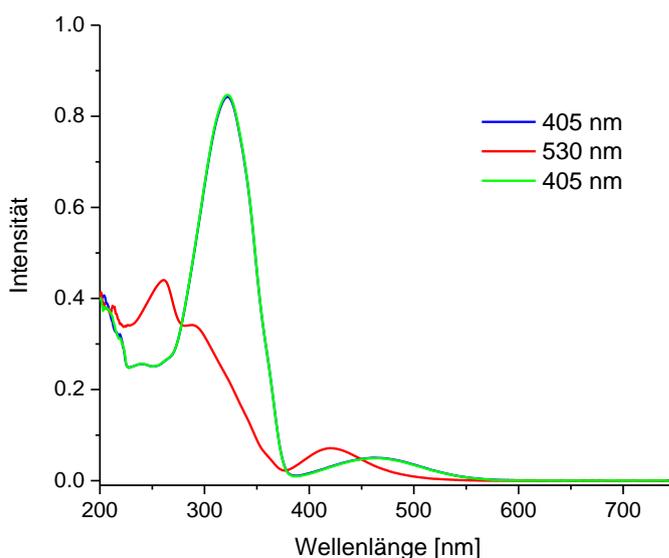


Abbildung 5.58: UV/vis-Spektren der Bestrahlungsexperimente des 2,6,2'6'-Tetrafluor-4-bromazobenzols (**23**). Nach Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm: blaues Spektrum; nach Bestrahlung mit $\lambda = 530$ nm: rotes Spektrum; nach erneuter Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm: grünes Spektrum.

Das blaue UV/vis-Spektrum entspricht dem Azobenzol **23** in seiner *trans*-Konfiguration, mit der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 322$ nm und der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei $\lambda = 461$ nm. Durch die Bestrahlung der Probe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm kommt es zu einer hypsochromen Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande von 40 nm zu einer Wellenlänge von $\lambda = 420$ nm. Gleichzeitig kommt es zu einer starken Abnahme der Intensität und zu einer hypsochromen Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei $\lambda = 322$ nm hin zu $\lambda = 260$ nm. Durch die

erneute Bestrahlung der Probe mit $\lambda = 405$ nm für 30 Sekunden wird die vollständige Rückisomerisierung des Azobenzols erreicht, was durch das grüne Spektrum, welches identisch mit dem Ausgangsspektrum ist, belegt wird.

Die Plausibilität der gemessenen UV/vis-Spektren wurde mittels quantenmechanischer Rechnungen geprüft. Die UV/vis-Spektren für das *trans*- und das *cis*-Isomer wurden mit der Methode B3LYP und dem entsprechenden Basissatz 6-311+G* simuliert. In Abbildung 5.59 sind die berechneten UV/vis-Spektren der beiden Isomere abgebildet. Auch hier ist der gleiche Effekt wie bei den experimentell ermittelten Daten zu beobachten. Das *cis*-Azobenzol zeigt im Vergleich zum *trans*-Azobenzol eine hypsochrome Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande von $\lambda = 526$ nm zu $\lambda = 467$ nm, was einer Differenz von 59 nm entspricht. Ebenso ergeben die berechneten Daten für die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des *cis*-Isomeren ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge $\lambda = 295$ nm und im Vergleich zum berechneten *trans*-Isomeren eine deutliche Abnahme der Intensität und eine hypsochrome Verschiebung.

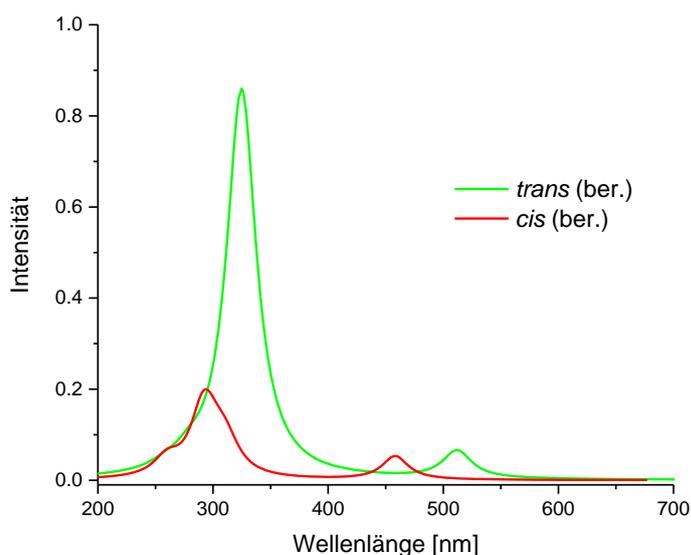
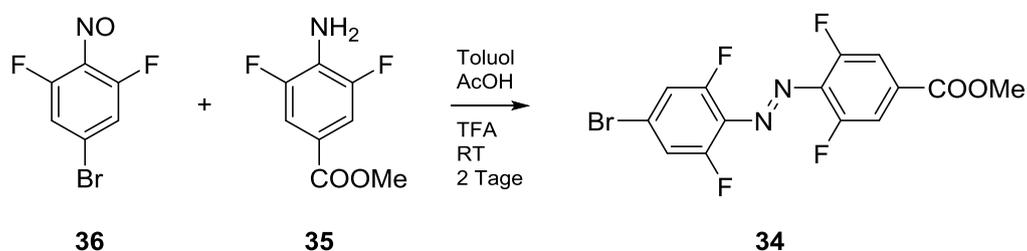


Abbildung 5.59: Mittels B3LYP/6-311+G* berechnete UV/vis-Spektren des *trans*-Azobenzols **23** (grün) und des *cis*-Azobenzols **23** (rot).

Die Ergebnisse der rechnerischen Simulation der UV/vis-Spektren für das *trans*- und das *cis*-Azobenzol entsprechen tendenziell den Änderungen, die auch die tatsächlichen UV/vis-Spektren zeigen, sie geben jedoch keine exakte Aussage über die Lage der entsprechenden Banden ($n \rightarrow \pi^*$ -Bande und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande). So kommt es zu einer Differenz zwischen den $n \rightarrow \pi^*$ -Banden der experimentell- und berechneten UV/vis-Spektren von 65 nm für das *trans*-Azobenzol und zu einer Differenz von 47 nm zwischen den *cis*-Azobenzolen. Jedoch liegen die Unter-

schiede zwischen den Verschiebungen in den experimentellen Daten mit 41 nm und bei den berechneten Daten mit 53 nm, ungefähr in der gleichen Größenordnung. Der Grund für diese Abweichungen liegt sicherlich darin, dass bei dieser Art von Berechnungen Lösungsmittelfekte außer Acht gelassen werden. Ferner besteht die Möglichkeit, dass die verwendete Methode (B3LYP) als auch der genutzte Basissatz (6-311+G*) das System nur unzureichend beschreiben. Trotzdem wurde das System mit Hilfe von B3LYP/6-311+G* berechnet, da dies die bisher meist genutzte Methode ist und somit eine Vergleichbarkeit mit anderen Systemen gewährleistet werden kann. Zudem ist zu beachten, dass bei den Berechnungen immer von einem Isomer ausgegangen wird, jedoch in der Messlösung immer beide Isomere im Gleichgewicht vorliegen.

Neben den Untersuchungen zur Schaltung des Azobenzols mittels UV/vis-Spektroskopie konnte die Bewegung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Für diese Untersuchung wurde das Azobenzol **34**, welches das NMR-spektroskopisch einfach zuzuordnende Singulett der Methylestergruppe bei einer chemischen Verschiebung im Bereich von 3.90 - 4.00 ppm enthält, wie in Schema 5.33 gezeigt, hergestellt. Die Synthese erfolgte analog zum einfach bromierten Azobenzol **23**, jedoch mit dem Methyl-3,5-(difluor)-4-aminobenzoat (**35**) und der Nitrosoverbindung **36** als Reaktionskomponenten. Für die Charakterisierung wurde die NMR-Spektroskopie sowie die Massenspektrometrie genutzt.



Schema 5.33: Darstellung des fluorierten Azobenzols **34**.

Für die Untersuchung wurde die Probe zunächst wieder mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm bestrahlt. Das entsprechende Singulett für die Methylestergruppe des *trans*-Isomers befindet sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei einer Verschiebung von 3.97 ppm, das Singulett für das *cis*-Isomer bei einer Verschiebung von 3.92 ppm. Die Integration der Signale nach der Bestrahlung der Probe mit $\lambda = 405$ nm ergibt ein Verhältnis von 88% *trans*- zu 12% *cis*-Isomer (Abbildung 5.60, blaues Spektrum). Im Anschluss an die Messung wurde die Probe 30 Sekunden mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm bestrahlt, um eine Isomerisierung von *trans* nach *cis* zu erreichen. Das aufgezeichnete $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Veränderung der beiden Signalintensitäten

hin zu 69% des *trans*- und 31% des *cis*-Isomeren (Abbildung 5.60, rotes Spektrum). Eine erneute Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm stellt das ursprüngliche Verhältnis der beiden Isomeren zueinander wieder her. Die Konzentration des *cis*-Isomers wurde durch die Bestrahlung auf das Dreifache erhöht, jedoch konnte nur eine maximale Konzentration von etwa 30% des *cis*-Isomers erhalten werden. Die vollständige Substitution aller *ortho*-Stellungen des Azobenzols führt offensichtlich im Vergleich zum im Kapitel 5.3.1 beschriebenen Azobenzol **12**, in dem keine Substituenten in *ortho*-Stellung vorhanden waren, in der *cis*-Konformation zu einer sterisch und damit auch energetisch ungünstigen Struktur und damit zu einer ausgeprägteren Bevorzugung des *trans*-Isomers.

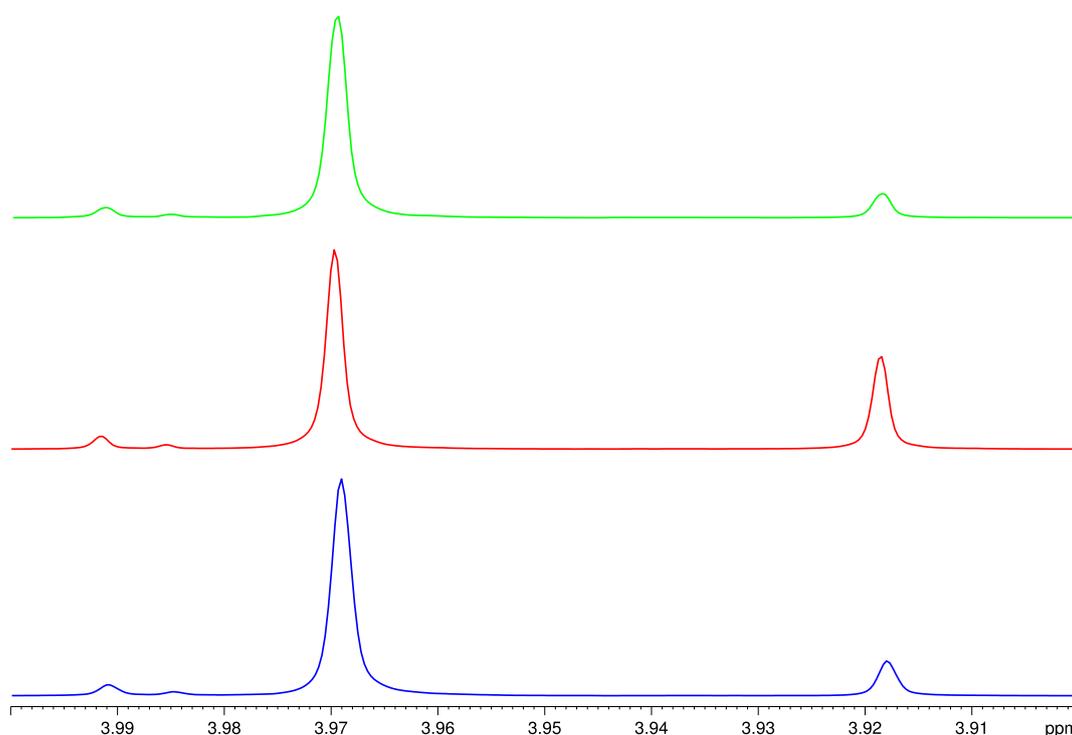
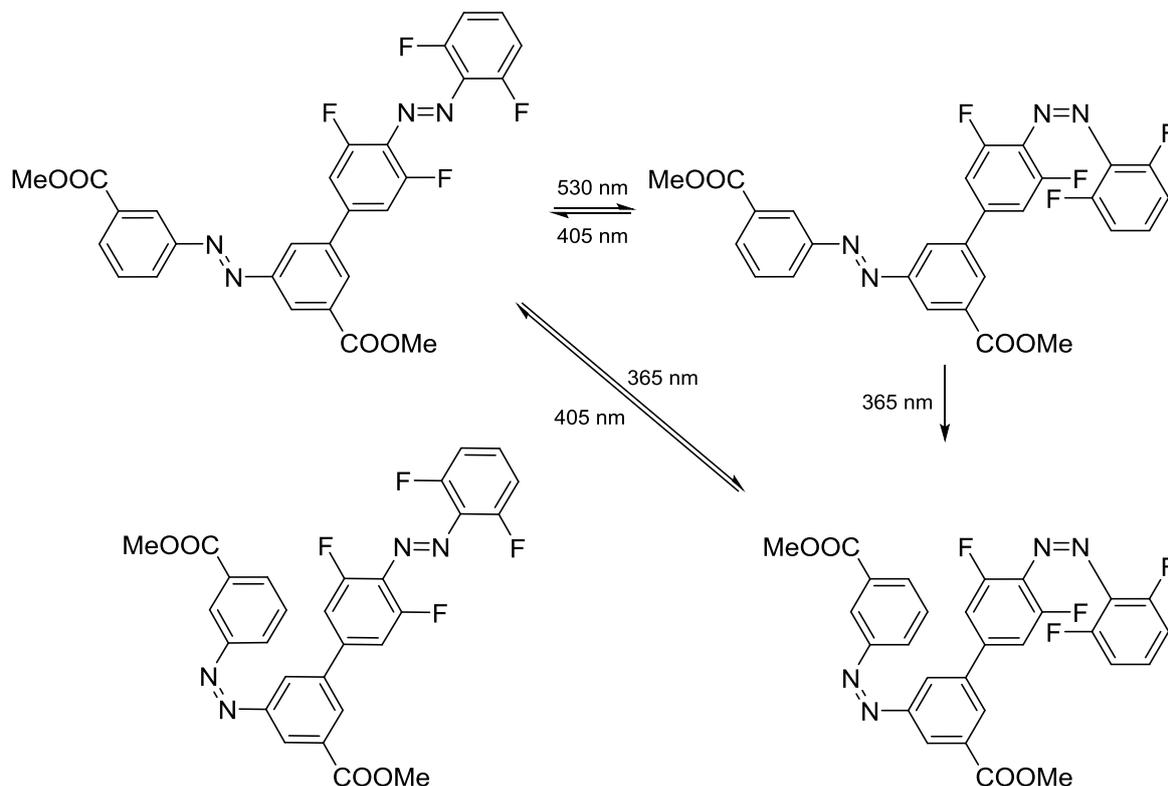


Abbildung 5.60: ^1H -NMR-Spektren des Azobenzols **34** im Bereich von 3.90 - 4.00 ppm (600 MHz, gemessen in CDCl_3). Nach Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm (blau), nach Bestrahlung mit $\lambda = 530$ nm (rot) und nach Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm (grün).

Bei einer Bestrahlung der Probe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm, mit der die bisher dargestellten und untersuchten Azobenzole geschaltet wurden, konnte keine signifikante Veränderung der Intensität der Methylsignale, die auf eine *trans-cis*-Isomerisierung hinweisen würde, im NMR-Spektrum festgestellt werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die fluorierten Azobenzole **23** und **34** selektiv mit den beiden Wellenlängen $\lambda = 405$ nm und $\lambda = 530$ nm geschaltet werden können.

Mit den Ergebnissen der Untersuchung der Schaltfähigkeit der einfachen Azobenzole **23** und **34** waren die Voraussetzungen geschaffen, auch das Doppelazobenzolsystem **24**, aufgebaut aus einer in *ortho*-Stellung perfluorierten Azobenzoleinheit und einer 2,2'-(Dimethylcarboxylato)-azobenzoleinheit, auf seine Schaltfähigkeit zu untersuchen. In Schema 5.34 sind die Strukturen der vier möglichen Isomeren gezeigt.



Schema 5.34: Isomere des Doppelazobenzolsystems **24** mit den entsprechenden Wellenlängen für die Photoisomerisierungen.

Hierfür wurden, wie bereits bei den anderen Systemen, zunächst UV/vis-Experimente sowie quantenmechanische Berechnungen zur Simulation der UV/vis-Spektren durchgeführt, um diese im Anschluss auf Plausibilität zu prüfen. In Abbildung 5.61 sind die UV/vis-Spektren abgebildet, die mit Hilfe der Methode B3LYP und dem Basissatz 6-31G* berechnet wurden. Die berechneten UV/vis-Spektren für die vier Isomeren unterscheiden sich deutlich. So zeigt das *trans(Fluor)/trans*-Isomer die charakteristischen Banden für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei einer Wellenlänge von $\lambda = 535$ nm und für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei $\lambda = 353$ nm. Eine Differenzierung zwischen den Übergängen der unterschiedlichen Azobenzolsysteme im Doppelschalter **24**, erkennbar an zusätzlichen Absorptionsmaxima, ergeben die Berechnungen nicht. Für das UV/vis-Spektrum des *trans(Fluor)/cis*-Isomeren ergeben die Berechnungen dagegen ein drittes Absorptionsmaximum für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei einer Wellenlänge von $\lambda = 480$ nm,

welches dem Übergang des *cis*-Isomeren der nicht-fluorierten Azobenzoleinheit zuzuordnen ist. Auch kommt es für die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande zu einer leichten hypsochromen Verschiebung zu einer Wellenlänge von $\lambda = 345$ nm, sowie zu einem deutlichen Intensitätsverlust. Ein ähnlicher Effekt ist bei dem *cis(Fluor)/trans*-Isomer zu beobachten, wobei die Berechnungen hier lediglich eine $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei $\lambda = 458$ nm und für die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande eine hypsochrome Verschiebung auf $\lambda = 337$ nm ergeben. Der größte Unterschied im Vergleich zum *trans(Fluor)/trans*-Isomer berechnet sich für das *cis(Fluor)/cis*-Isomer, welches erneut zwei $n \rightarrow \pi^*$ -Banden bei $\lambda = 477$ nm und $\lambda = 461$ nm und einen starken Intensitätsverlust, sowie eine starke Blauverschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande zeigt (Abbildung 5.61).

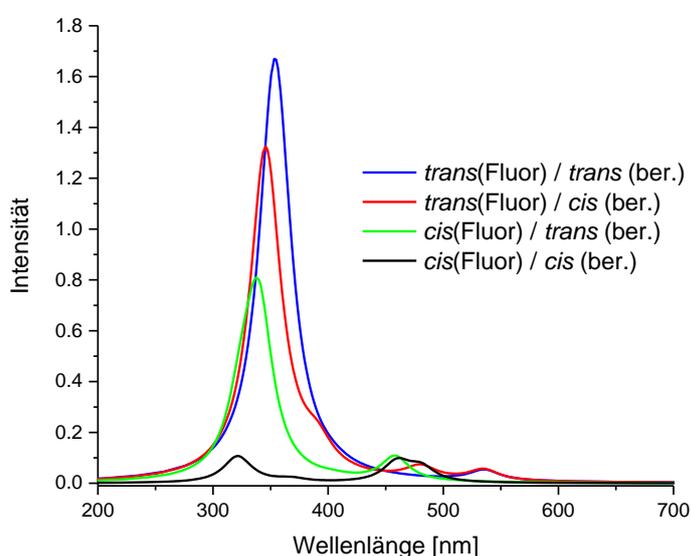


Abbildung 5.61: Berechnete UV/vis-Spektren der vier Isomere des Doppelazobenzols **24**.

Für die experimentellen Untersuchungen des Doppelazobenzols **24** wurde zunächst eine 100 μM Lösung hergestellt und mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm für 30 Sekunden bestrahlt, um eine maximale Konzentration des *trans(Fluor)/trans*-Isomeren zu erhalten. Das anschließend aufgezeichnete UV/vis-Spektrum zeigt der blaue Graph in der Abbildung 5.62. Die Signale für die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande befinden sich bei einer Wellenlänge von $\lambda = 328$ nm und für die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 451$ nm. Diese Werte weichen von den zuvor berechneten Werten für das *trans(Fluor)/trans*-Isomer, bei dem die Banden bei $\lambda = 353$ nm und $\lambda = 535$ nm lagen, erheblich ab. Im nächsten Schritt wurde die Probe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm bestrahlt, um zu versuchen, die fluorierte Azobenzoleinheit in ihre *cis*-Konformation zu überführen. Der rote Graph in Abbildung 5.62 zeigt das erhaltene Spektrum für das *cis(Fluor)/trans*-Isomer. Die Maxima der beiden Banden liegen bei Wellenlängen von $\lambda = 302$ nm

($\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande) und $\lambda = 423$ nm ($n \rightarrow \pi^*$ -Bande). Auch in diesem Fall weichen die experimentell erhaltenen Werte um 35 - 40 nm von den rechnerisch erhaltenen ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande $\lambda = 337$ nm, $n \rightarrow \pi^*$ -Bande $\lambda = 477$ nm) ab. Die nach den Berechnungen erwartete dritte Bande wird nicht beobachtet. Nach einer erneuten Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm konnte das Ausgangsspektrum wieder erhalten werden (Abbildung 5.62, grüner Graph).

Um eine Isomerisierung der nicht-fluorierten Azobenzoleinheit des Doppelazosystems **24** von *trans* nach *cis* zu erreichen, wurde die Probe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm bestrahlt und im Anschluss vermessen (Abbildung 5.62 schwarzes Spektrum). Auch in diesem Fall ist die Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande zu einer Wellenlänge von $\lambda = 427$ nm zu erkennen. Dies entspricht ungefähr der Verschiebung, wie sie nach der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm gefunden wurde. Ein Unterschied zwischen den Spektren nach der Bestrahlung mit $\lambda = 530$ nm und $\lambda = 365$ nm ist bei der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande zu erkennen. Hier fällt die hypsochrome Verschiebung etwas geringer aus, hin zu einer Wellenlänge von $\lambda = 318$ nm, was einem Unterschied von 16 nm entspricht. Auch in diesem Fall konnte das Ausgangsspektrum durch eine Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm wieder erhalten werden.

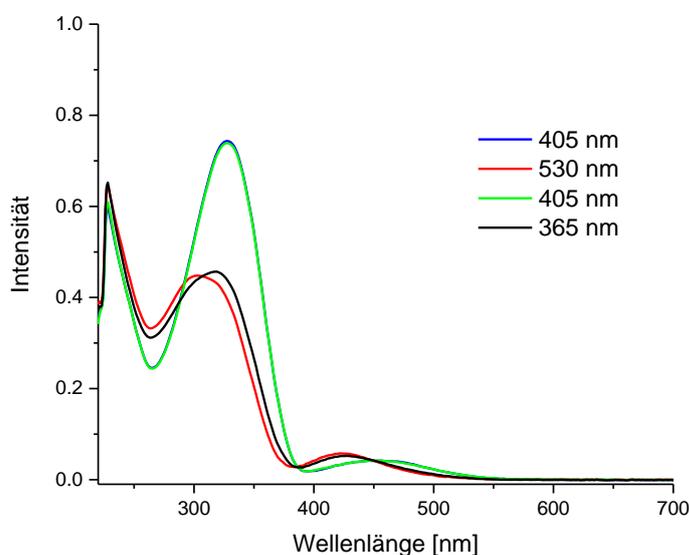


Abbildung 5.62: UV/vis-Spektren des Doppelazobenzols **24** nach der Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm (blau), nach der Bestrahlung mit $\lambda = 530$ nm (rot), nach erneuter Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm (grün) und nach Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm (schwarz).

Da eine Schaltung der beiden Azobenzoleinheiten mittels UV/vis-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte, sollte im nächsten Schritt die Bewegung der beiden Einheiten im molekularen Doppelazobenzolmotor **27** mit Hilfe der UV/vis-, der CD-Spektroskopie und der

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) belegt werden. Zunächst wurden zur Untersuchung der Schaltung CD-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die unidirektionale Bewegung der nicht-fluorierten, überbrückten Azobenzoleinheit zu belegen. Hierfür wurde erneut eine 100 μM Lösung des molekularen Motors **27** hergestellt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung wurde mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm für 60 Sekunden bestrahlt, um eine maximale Konzentration des *trans/trans* Isomeren zu erhalten (Abbildung 5.63 blaues Spektrum). Hierbei wurde ein negativer Cotton-Effekt bei einer Wellenlänge von $\lambda = 445$ nm festgestellt. Im Anschluss wurde die gleiche Probe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm für eine Dauer von 15 Sekunden bestrahlt, was zu einer *trans-cis*-Isomerisierung beider Azobenzolgruppen führen sollte. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 5.63 (rotes Spektrum) abgebildet. Deutlich ist eine hypsochrome Verschiebung des negativen Cotton-Effekts zu einer Wellenlänge von $\lambda = 423$ nm zu erkennen. Eine Rückschaltung konnte durch die Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm realisiert werden, so dass das Ausgangsspektrum wieder erzeugt werden konnte. Bereits diese Ergebnisse belegen die unidirektionale Bewegung der nicht-fluorierten Azobenzoleinheit, da lediglich ein Signal im CD-Spektrum zu erkennen ist.

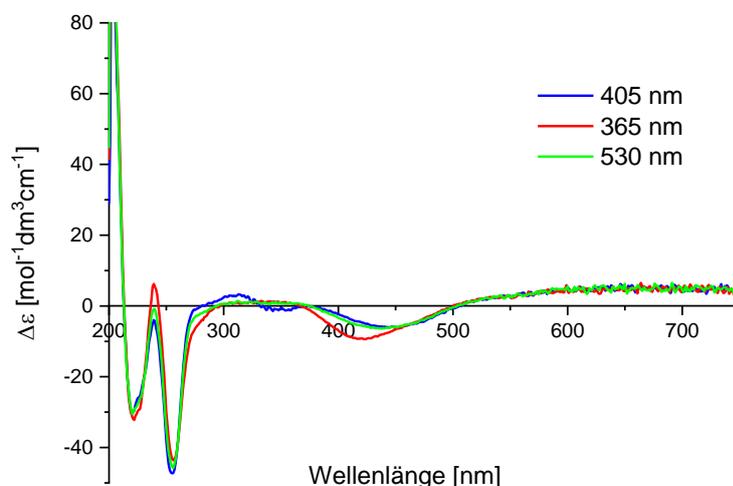


Abbildung 5.63: CD-Spektren des molekularen Doppelazobenzolmotors **27**, nach Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm für 60 Sekunden, nach Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm für 15 Sekunden und nach Bestrahlung mit $\lambda = 530$ nm für 15 Sekunden. Konzentration 100 μM in Methanol, in einem Bereich von 220 nm bis 750 nm.

Des Weiteren sollte der Einfluss der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm auf die Schaltung der nicht-fluorierten Einheit untersucht werden. Hierfür wurde die Probe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm für 15 Sekunden bestrahlt und ein CD-Spektrum aufgenommen (Abbildung 5.63 grünes Spektrum). Die Einstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm

führt nicht zu einer merklichen Veränderung des CD-Spektrums verglichen mit dem Spektrum nach Einstrahlung mit $\lambda = 405$ nm. Damit konnte gezeigt werden, dass die nicht-fluorierte Azobenzoleinheit des molekularen Doppelazomotors **27** nur mit den beiden Wellenlänge $\lambda = 365$ nm und $\lambda = 405$ nm zu einer Bewegung angeregt werden kann.

Die zwei Zustände der nicht-fluorierten Azobenzoleinheit können nicht nur über die CD-Spektroskopie, sondern ebenfalls mit Hilfe der HPLC nachgewiesen werden. Abbildung 5.64 zeigt das HPLC-Spektrum des Doppelazobenzolmotors **27**.

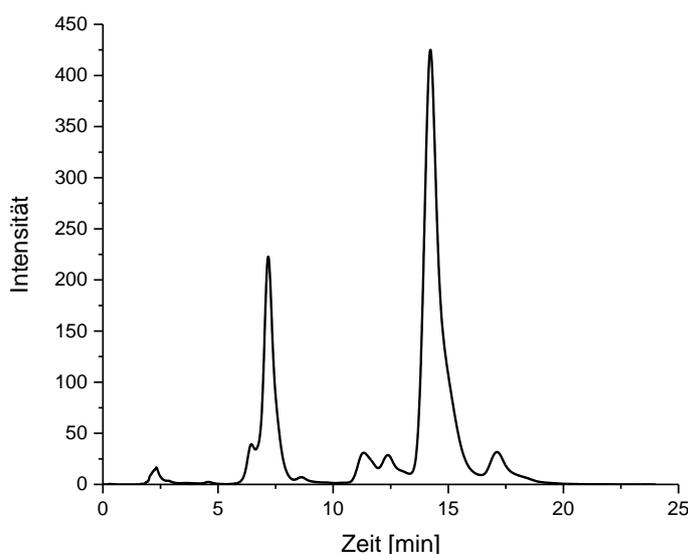


Abbildung 5.64: HPLC-Spektrum des molekularen Doppelazobenzolmotors **27**, gemessen in MeOH/H₂O (85/15).

Unmittelbar nach der Trennung der Isomeren wurden CD-Spektren der einzelnen Fraktionen aufgezeichnet und es konnten die Isomeren durch Vergleich mit den CD-Spektren, die nach Bestrahlung erhalten wurden, zugeordnet werden.

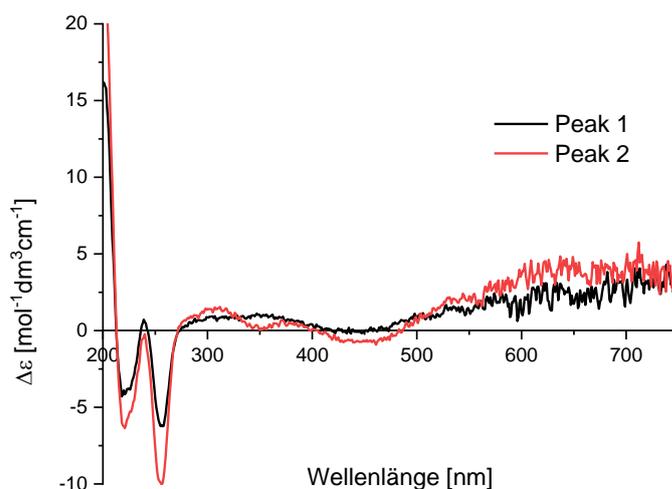


Abbildung 5.65: CD-Spektren des Doppelazobenzolmotors **27**, nach Trennung mittels HPLC.

Die Bewegung der fluorierten Azobenzoleinheit konnte über die CD-Spektroskopie nicht bewiesen werden, hierfür mussten UV/vis-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Erneut wurde eine 100 μM Lösung des Doppelazobenzolmotors **27** für die Untersuchungen hergestellt und zunächst mit der Wellenlänge $\lambda = 405$ nm für 60 Sekunden bestrahlt, um den Anteil der *trans/trans*-Isomeren im Motor **27** zu maximieren (Abbildung 5.66 blaues Spektrum). Deutlich sind sowohl die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei einer Wellenlänge von ungefähr $\lambda = 441$ nm als auch die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 338$ nm zu erkennen. Als nächstes wurde die Probe mit $\lambda = 365$ nm bestrahlt, was zu einer Anreicherung der *cis*-Konformationen im molekularen Motor führen sollte. Belegt wird dies durch eine hypsochrome Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande von $\lambda = 441$ nm hin zu $\lambda = 424$ nm und durch eine hypsochrome Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande von $\lambda = 338$ nm hin zu $\lambda = 323$ nm (Abbildung 5.66 schwarzes Spektrum). Eine Rückisomerisierung durch eine Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm führte wieder zum Ausgangsspektrum (Abbildung 5.66 grünes Spektrum).

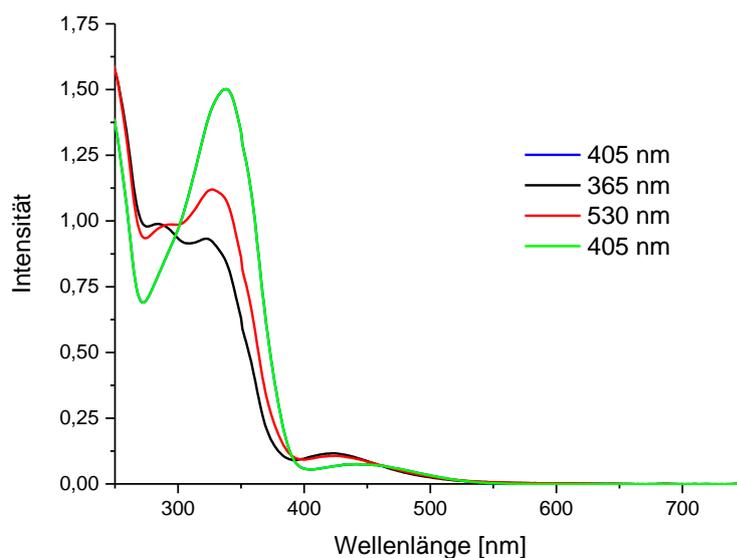


Abbildung 5.66: UV/vis-Spektrum des molekularen Doppelazobenzolmotors **27**, nach Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm für 15 Sekunden (blaues/grünes Spektrum), nach Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm für 15 Sekunden (schwarzes Spektrum) und nach Bestrahlung mit $\lambda = 530$ nm für 15 Sekunden (rotes Spektrum), mit einer Konzentration von $100 \mu\text{M}$ in Methanol.

Im nächsten Schritt wurde die Probe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm für 15 Sekunden bestrahlt, um lediglich die fluorierte Azobenzoleinheit in ihre *cis*-Konfiguration zu überführen und das entsprechende UV/vis-Spektrum aufzuzeichnen (Abbildung 5.66 rotes Spektrum). Hierbei ist erneut die hypsochrome Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande von $\lambda = 441$ nm hin zu $\lambda = 424$ nm zu erkennen. Ebenso ist wieder eine deutliche Veränderung bei der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande zu beobachten, die sich ebenfalls von der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande der Messung nach einer Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm unterscheidet. Nach der Bestrahlung mit $\lambda = 530$ nm liegt das Maximum der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei einer Wellenlängenverschiebung von $\lambda = 327$ nm, im Gegensatz dazu lag sie nach der Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm bei 323 nm. Des Weiteren ist die Intensität der Bande größer, so dass davon ausgegangen werden kann, dass lediglich das fluorierte Azobenzol eine *trans-cis*-Isomerisierung vollzogen hat. Dies ist damit zu erklären, dass es bei der Bestrahlung mit der energiereicheren Wellenlänge $\lambda = 365$ nm zu einer Isomerisierung von beiden Azobenzoleinheiten kommt, so dass auch die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande eine geringere Intensität aufweist.

Ebenso wie der fluorierte Doppelazobenzolmotor **27** sollte auch der eingebettete fluorierte Doppelazobenzolmotor **33** auf seine Schaltfähigkeit mittels CD-, UV/vis-Spektroskopie und HPLC untersucht werden.

Als erstes wurde der Motor **33** mittels HPLC auf Reinheit überprüft. Hierfür wurde eine ungefähr 100 μM Lösung des Motors hergestellt und in der HPLC untersucht. Das aus dieser Messung resultierende Spektrum ist in Abbildung 5.67 gezeigt.

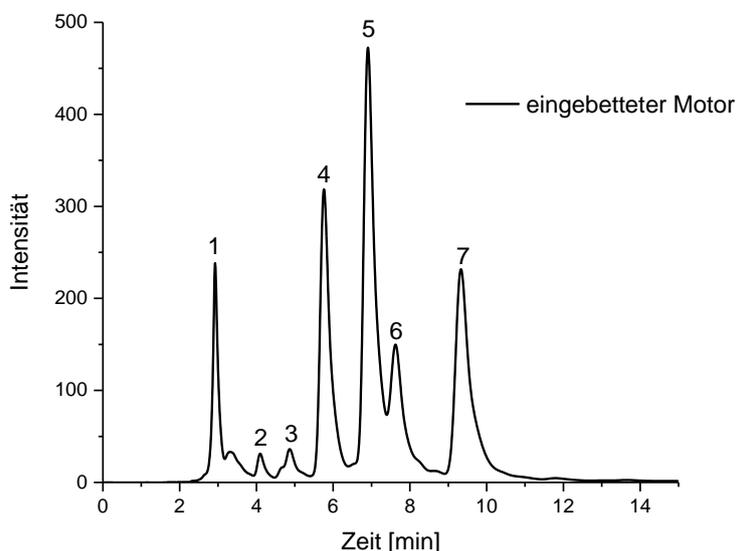


Abbildung 5.67: HPLC-Spektrum des eingebetteten molekularen Motors **33**.

Bei dieser Messung konnten sieben Fraktionen erhalten werden, die jedoch nicht alle dem dargestellten Motor **33** zugeordnet werden können, da auch hier lediglich vier *trans/cis*-Isomere möglich sind. Nach der Trennung wurden die Fraktionen nochmals einzeln untersucht, um nachfolgende, erneute Gleichgewichtseinstellungen zwischen den Isomeren zu verfolgen und so Fraktionen, die Verunreinigungen des Produktes darstellen, zu erkennen. Die Untersuchung von Fraktion fünf ist in Abbildung 5.68 gezeigt.

Deutlich sind zwei neue Signale nach der Trennung und der erneuten Einspritzung zu erkennen. Diese sind nach einem Vergleich mit dem zuvor gemessenen Spektrum aus Abbildung 5.67 am ehesten den Fraktionen drei und sieben zuzuordnen und könnten daher Isomere des Motors **33** sein, die sich im Zuge einer Gleichgewichtseinstellung aus dem reinen Isomer der Fraktion fünf gebildet haben.

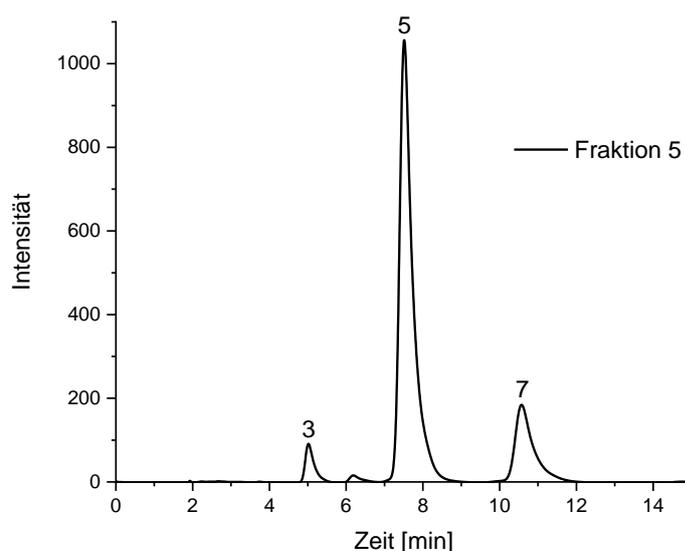


Abbildung 5.68: HPLC-Spektrum der Fraktion 5.

Demzufolge wurden die Fraktionen drei, fünf und sieben der ersten HPLC-Trennung vereinigt und die Probe auf ihr Verhalten bei einer Bestrahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen untersucht. Hierfür wurde die Probe genauso wie bei dem bereits vorgestellten molekularen Doppelazobenzolmotor **27** zunächst mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm bestrahlt, um die beiden Azobenzoleinheiten möglichst in ihre *trans*-Konformation zu überführen. Diese Probe wurde dann in der HPLC untersucht und es resultierte der blaue Graph in Abbildung 5.69, der vier Maxima sehr unterschiedlicher Intensität zeigt, die den vier Isomeren zugeordnet werden. Anschließend wurde die Probe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm bestrahlt, was nach den bisherigen Erfahrungen zu einer *trans-cis*-Isomerisierung beider Azobenzoleinheiten führen sollte (Abbildung 5.69 rotes Spektrum). Das Spektrum zeigt die Signale der vier Isomeren bei ähnlichen Retentionszeiten, wie sie auch im vorher aufgezeichneten Spektrum nach Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm gefunden wurden, jedoch sind die Signalintensitäten, wie erwartet, deutlich unterschiedlich. Eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den einzelnen Isomeren des eingebetteten molekularen Doppelazobenzolmotors **33** ist nicht möglich. Im letzten Schritt wurde die Probe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm bestrahlt, was lediglich zu einer *trans-cis*-Isomerisierung der fluorierten Azobenzoleinheit führen sollte (Abbildung 5.69 grünes Spektrum). Diese Messung ergab die größten Unterschiede bei den Intensitäten der Signale im Vergleich zu den beiden vorherigen. So kommt es zu einem starken Anstieg von Signal fünf, wohingegen die beiden Signale drei und sieben stark zurückgehen. Dies widerspricht den bisherigen Beobachtungen, da das System **33** nach der Bestrahlung im *cis(Fluor)/trans-*

Zustand vorliegen sollte. Das Maximum der Signale aus allen Messungen sollte jedoch der *trans*(Fluor)/*trans*-Zustand haben, der lediglich durch die Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm erreicht werden kann und nicht mit $\lambda = 530$ nm. Somit konnte zwar mit Hilfe der HPLC gezeigt werden, dass es zu einer Bewegung im eingebetteten molekularen Doppelazobenzolmotor **33** kommt, jedoch konnte weder eine eindeutige Aussage über die drei Zustände gemacht werden, noch konnte gezeigt werden, dass die fluorierte Azobenzoleinheit lediglich mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm von *trans* nach *cis* geschaltet werden kann.

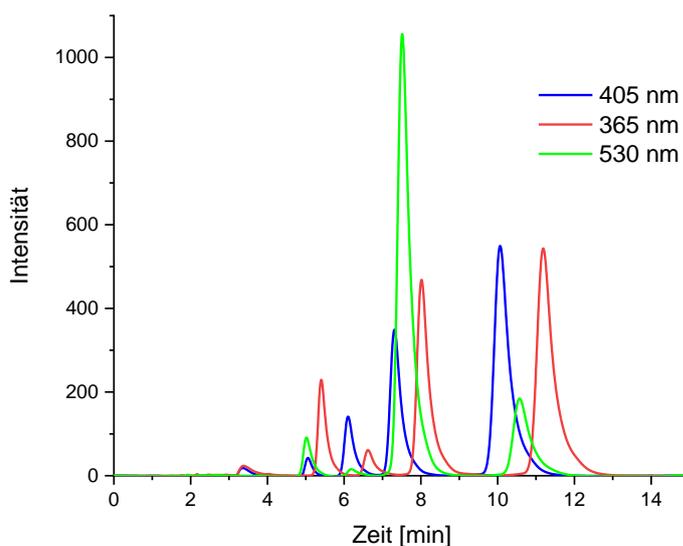


Abbildung 5.69: HPLC-Spektren des eingebetteten, molekularen Doppelazobenzolmotors **33** nach einer Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm (blauer Graph), nach einer Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm (roter Graph) und nach einer Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm (grüner Graph).

Um eine genauere Aussage über die Wellenlänge machen zu können, mit der die nicht-fluorierte Einheit geschaltet werden kann, sollten CD-spektroskopische Messungen durchgeführt werden. Für die Untersuchungen wurde wieder eine $100 \mu\text{M}$ Lösung des Motors **33** dargestellt und vermessen. Zunächst wurde die Probe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm bestrahlt, um erneut einen möglichst hohen Anteil der *trans*-Isomeren im System **33** zu erhalten. Das aus dieser Messung resultierende Spektrum ist in Abbildung 5.70 blau dargestellt. Im Vergleich zu den CD-Spektren des eingebetteten molekularen Motors **31** ohne die fluorierte Azobenzoleinheit, die bereits von Haberhauer *et al.*^[84] publiziert wurden, ist ein annähernd gleiches Verhalten mit einem positiven Cotton-Effekt bei einer Wellenlänge von $\lambda = 480$ nm zu erkennen (Abbildung 5.70 blaues Spektrum). Als nächstes wurde die Probe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm für 15 Sekunden bestrahlt und erneut ein CD-Spektrum aufgezeichnet, um eine unidirektionale

Bewegung der nicht-fluorierten Azobenzoleinheit zu erkennen. Auf Grund der publizierten Daten wurde ein negativer Cotton-Effekt bei einer Wellenlänge von ungefähr $\lambda = 420$ nm erwartet.^[84] Die Messungen ergaben jedoch einen positiven Cotton-Effekt bei einer annähernd gleichen Wellenlänge von $\lambda = 489$ nm, was darauf hindeutet, dass es durch die Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm zu keiner unidirektionalen Bewegung gekommen ist (Abbildung 5.70 rotes Spektrum). Die Bestrahlung der Probe mit $\lambda = 365$ nm führt weder bei den HPLC- noch bei den CD-Untersuchungen zu einer Änderung der Probe, die auf eine deutliche Schaltung oder gar auf eine unidirektionale Schaltung der nicht fluorierten Azobenzoleinheit hinweist.

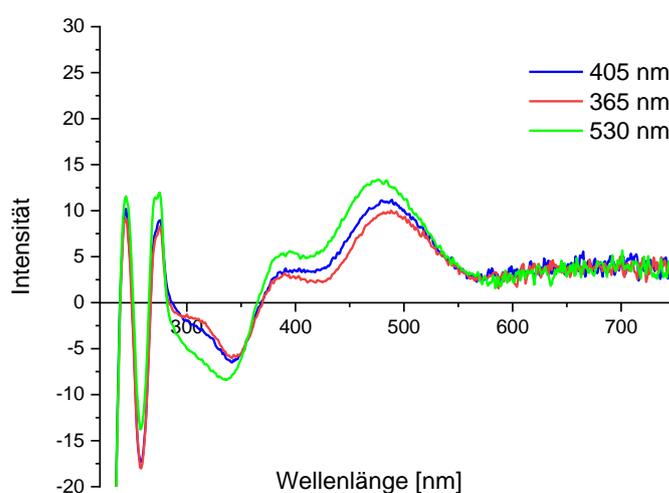


Abbildung 5.70: CD-Spektren des eingebetteten, molekularen Doppelazobenzolmotors **33** nach einer Bestrahlung mit $\lambda = 405$ nm für 60 Sekunden (blaues Spektrum), nach einer Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm für 15 Sekunden (rotes Spektrum) und nach einer Bestrahlung mit $\lambda = 530$ nm für 15 Sekunden (grünes Spektrum). Konzentration $100 \mu\text{M}$ in Methanol in einem Bereich von 220 nm bis 750 nm.

Des Weiteren wurde die Veränderung im CD-Spektrum nach einer Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 530$ nm für 15 Sekunden untersucht (Abbildung 5.70 grünes Spektrum). Auch nach dieser Bestrahlung konnte eine geringe Veränderung festgestellt werden, wobei es auch diesmal nicht zu einem negativen Cotton-Effekt kam. Vielmehr stieg die Intensität der Bande minimal an und das Maximum verschob sich zu einer Wellenlänge von $\lambda = 476$ nm.

Da ein eindeutiger Nachweis für die unidirektionale Schaltung des eingebetteten Doppelazobenzolmotors **33** nicht erbracht werden konnte, wurde die Untersuchung nicht fortgesetzt.

5.6 Elektrochemische Doppelschalter

5.6.1 Thianthren-Ferrocen-Doppelschalter – Synthese

Die Kombination von Thianthren und Azobenzol im Doppelschalter **14** und im molekularen Schubmotor **18** wurde in den Kapiteln 5.3.1 bis 5.4.2 beschrieben. Die unabhängige elektrochemische bzw. photochemische Anregung der beiden Einheiten ermöglicht einen Bewegungszyklus mit vier unterschiedlichen Strukturen und auf Grund der chiralen Klammer eine unidirektionale Bewegung. Im Folgenden werden die Synthese und die Schalteigenschaften von den in Abbildung 5.71 gezeigten Thianthren-Ferrocen-Doppelschaltern **37** und **38**, die ausschließlich elektrochemisch angeregt werden, beschrieben.

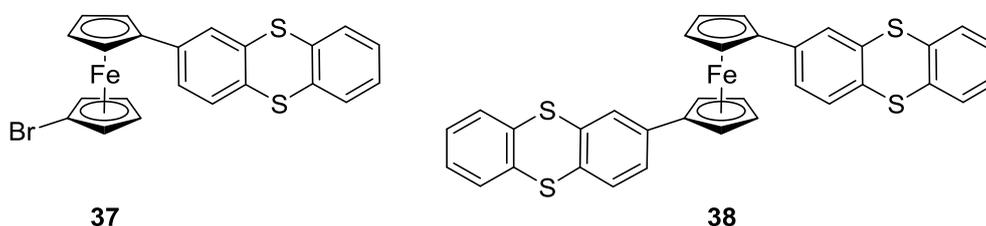
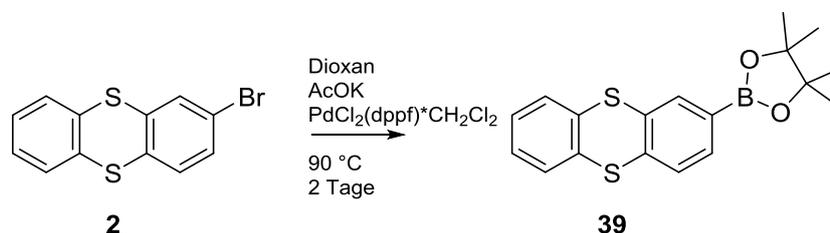


Abbildung 5.71: 1-Brom-1'-(2-thianthren)ferrocen (**37**) (links) und 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**) (rechts).

Für die Synthese der beiden Thianthren-Ferrocen-Systeme **37** und **38** wurde jeweils vom Boronester des Thianthrens **39** und dem 1,1'-Dibromferrocen (**40**) ausgegangen, die über eine *Suzuki*-Kupplung miteinander verknüpft wurden. Der Boronester des Thianthrens **39** wurde, wie in Schema 5.35 dargestellt, aus 2-Bromthianthren (**2**) und Bis(pinakolato)diboron in 1,4-Dioxan hergestellt. Als Katalysator wurden (1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen)palladium(II)-chlorid sowie Kaliumacetat eingesetzt.



Schema 5.35: Synthese des 2-Pinakolatoboronthianthrens **39** aus 2-Bromthianthren (**2**).

Nach der Aufarbeitung und einer säulenchromatographischen Reinigung wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 51% erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie. In Abbildung 5.72 sind sowohl das ¹H-NMR-, als auch das

5. Experimentalteil

^{13}C -NMR-Spektrum des Boronesters **39** abgebildet. Beide Spektren enthalten das für die Pina-
kol-Gruppe charakteristische Signal, ein Singulett für die Protonen und die Kohlenstoffe der
Methylgruppen. Das asymmetrische Aufspaltungsmuster im aromatischen Bereich des
 ^1H -NMR-Spektrums gleicht dem des 2-Bromthianthren (**2**), mit vier unterschiedlichen Signalen
in einem Verhältnis von 1:1:2:2.

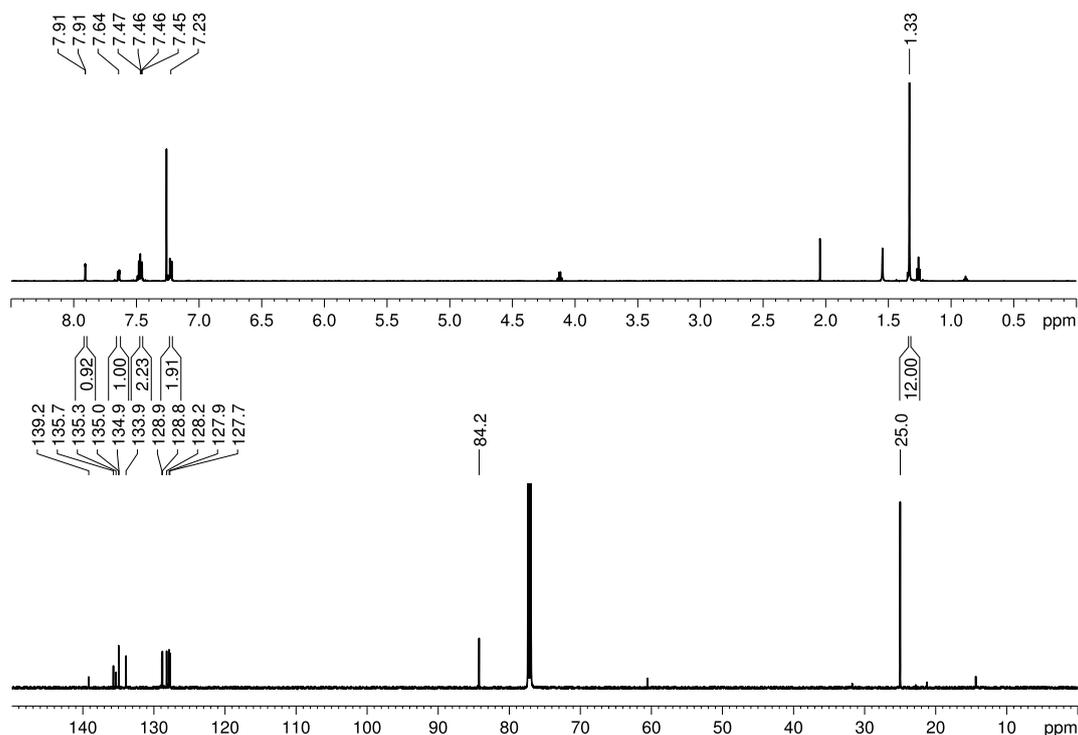
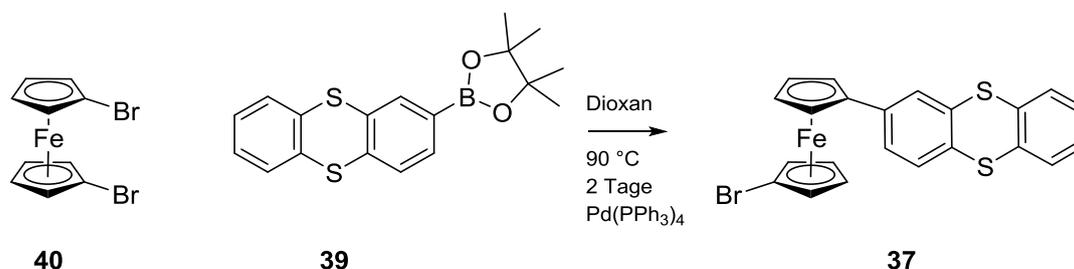


Abbildung 5.72: ^1H -NMR-Spektrum des Thianthrenboronesters **39** (600 MHz, gemessen in CDCl_3) (oben), sowie das ^{13}C -NMR-Spektrum (151 MHz, gemessen in CDCl_3) (unten).

Die Kupplung des 1,1'-Dibromferrocens (**40**) mit dem Thianthrenboronsäureester **39** erfolgte unter Schutzgasatmosphäre in 1,4-Dioxan mit dem Palladiumkatalysator Tetra(triphenylphosphin)-palladium(0) entsprechend dem Schema 5.36.



Schema 5.36: Synthese von 1-Brom-1'-(2-thianthren)ferrocen (**37**), ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen (**40**) und Thianthrenboronsäureester **39**.

Nach der Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde das Produkt **37** mit einer Ausbeute von 20% erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, sowie der Massenspektrometrie. Das ^1H -NMR-Spektrum des unsymmetrisch substituierten Ferrocens **37** ist in Abbildung 5.73 dargestellt.

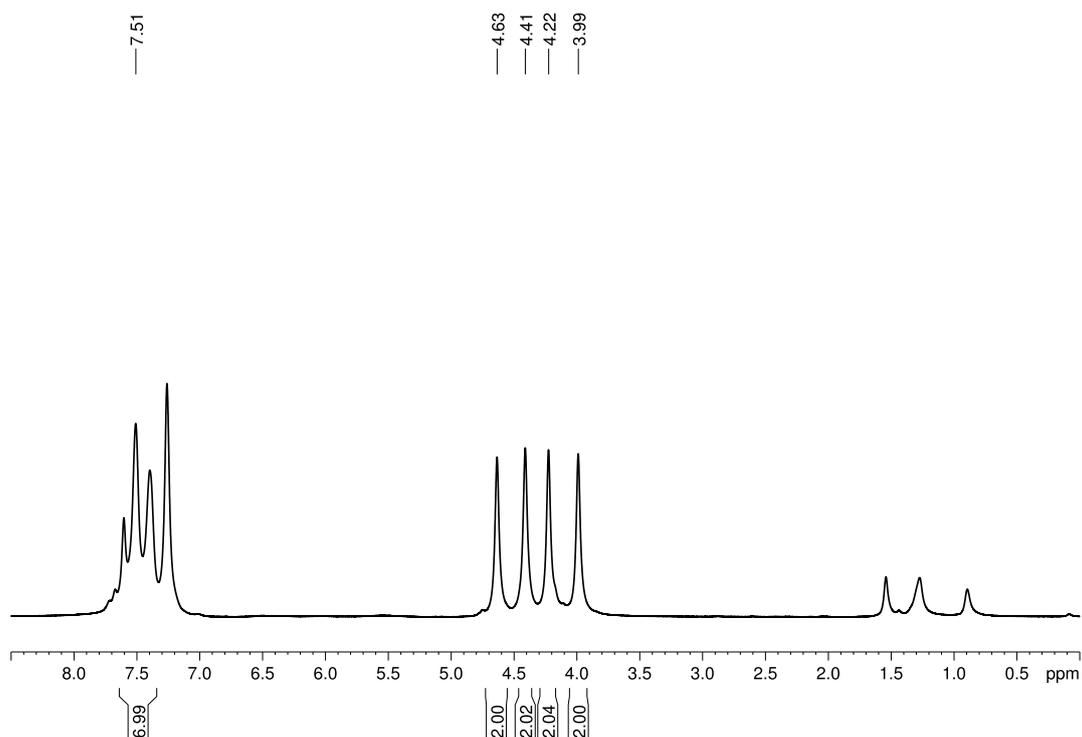


Abbildung 5.73: ^1H -NMR-Spektrum von 1-Brom-1'-(2-thianthren)ferrocen (**37**) (600 MHz, gemessen in CDCl_3).

Deutlich sind die vier Singulets der unterschiedlich substituierten Cyclopentadienyleinheiten bei einer Verschiebung von 3.99 - 4.63 ppm zu erkennen, die den Wasserstoffatomen der beiden Ringe zugeordnet werden können. Die Signale für die Wasserstoffatome des Thianthrenrestes finden sich bei einer Verschiebung von 7.30 - 7.70 ppm im aromatischen Bereich.

In Abbildung 5.74 ist das Massenspektrum des 1-Brom-1'-(2-thianthren)ferrocen (**37**) dargestellt. Das Spektrum enthält den Molpeak von **37**. Ferner ist deutlich das Aufspaltungsmuster bedingt durch das Bromatom zu erkennen, was die Struktur des Produktes eindeutig belegt.

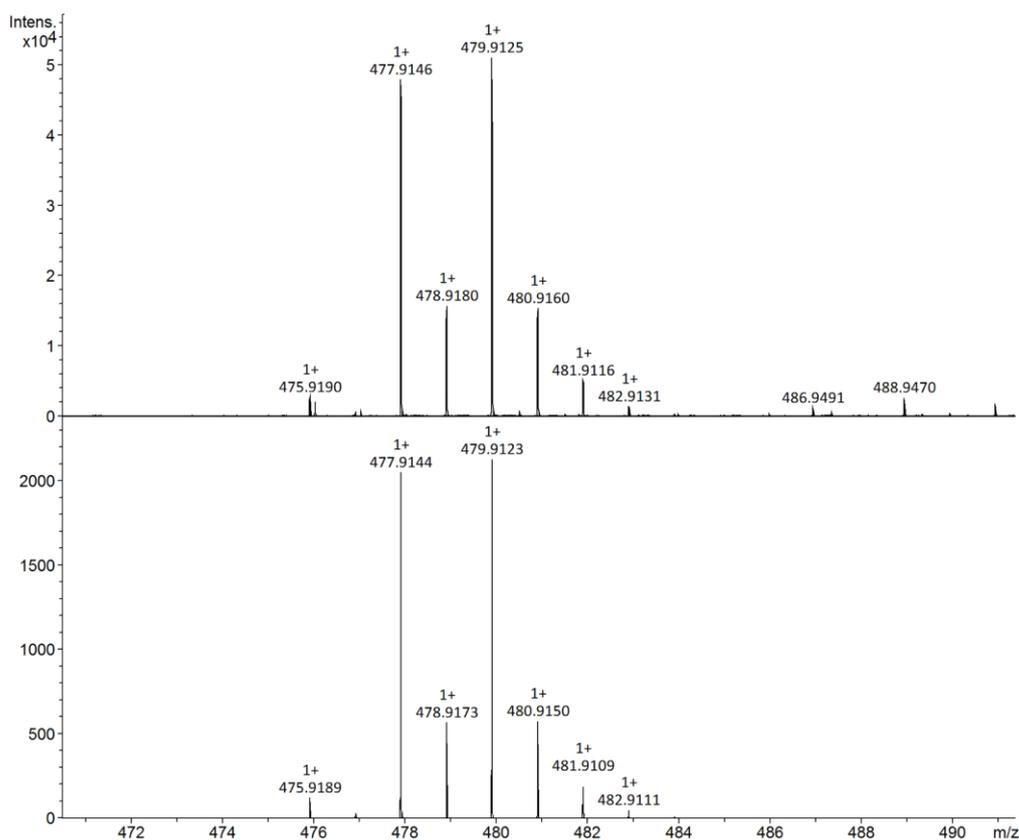
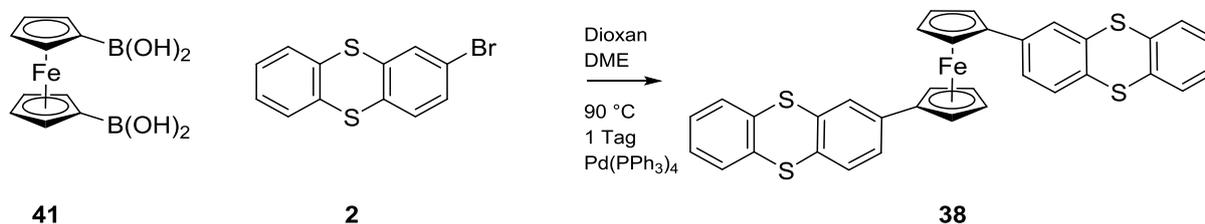


Abbildung 5.74: Ausschnitt aus dem Massenspektrum des 1-Brom-1'-(2-thianthren)ferrocen (**37**).

Für die Synthese des 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**) wurde ebenfalls die *Suzuki*-Reaktion genutzt. Hierfür wurde das bereits in Kapitel 5.2.1 beschriebene 2-Bromthianthren (**2**) und 1,1'-Ferrocendiboronsäure (**41**) unter Argonschutzgasatmosphäre in 1,2-Dimethoxyethan und 1,4-Dioxan gelöst und zu dieser Lösung Natriumcarbonat, 2 M Natronlauge und der Palladiumkatalysator zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 90 °C einen Tag gerührt (Schema 5.37). Nach der Aufarbeitung und der säulenchromatographischen Reinigung wurde das symmetrisch substituierte Ferrocen mit einer Ausbeute von 34% erhalten.



Schema 5.37: Synthese von 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**) aus 1,1'-Ferrocendiboronsäure (**41**) und 2-Bromthianthren (**2**).

Zur Charakterisierung des Produktes **38** wurden wieder ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren aufgenommen. Im Massenspektrum war eindeutig der Molpeak der Substanz **38** zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die für die Wasserstoffatome an den Cyclopentadienylringen charakteristischen Singulets bei einer Verschiebung von 4.3 ppm und 4.6 ppm zu erkennen. Da es sich um ein symmetrisches Molekül handelt, treten im Vergleich zum 1-Brom-1'(2-thianthren)ferrocen (**37**) lediglich zwei Singulets im ^1H -NMR-Spektrum auf (Abbildung 5.75 oben). Im aromatischen Bereich sind weitere Signale zu erkennen, die den Thianthrenresten des 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**) zugeordnet werden können.

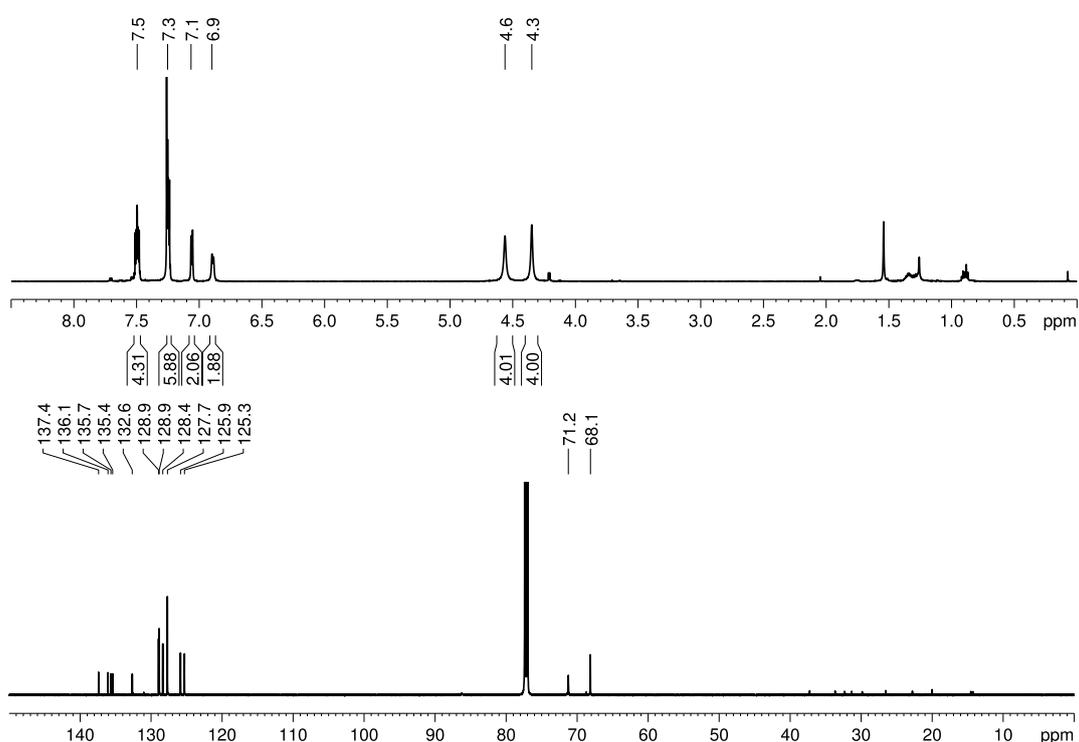


Abbildung 5.75: ^1H -NMR-Spektrum von 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**) (oben, 600 MHz, CDCl_3), sowie das ^{13}C -NMR-Spektrum (unten, 151 MHz, gemessen in CDCl_3).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei einer Verschiebung von 68.1 ppm und 71.2 ppm, die den Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienylanionen zugeordnet werden, wobei hier die unsubstituierten Kohlenstoffe annähernd chemisch äquivalent sind und daher nur ein Signal aufweisen.

5.6.2 Thianthren-Ferrocen-Doppelschalter – Schaltung

Nachdem die Synthese und die NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung der beiden Doppelschalter 1-Brom-1'-(2-thianthren)ferrocen (**37**) und 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**) erfolgt war, wurden die beiden Produkte auf ihre Schalteigenschaften untersucht. Die Bewegungen des Thianthrens und verschiedener, substituierter Thianthrene im Laufe eines Redoxzyklus wurden bereits in den Kapiteln 5.1 und 5.2.2 beschrieben.

Im nicht substituierten Ferrocen ist in der Gasphase die ekliptische Form, in der die Cyclopentadienylringe auf Deckung stehend angeordnet sind, gegenüber der gestaffelten Konformation der Ringe energetisch bevorzugt. Im kristallinen Zustand dagegen liegt unter Normalbedingungen die gestaffelte Konformation vor. Der Abstand der beiden Ringsysteme im Ferrocen beträgt 332 pm und entspricht damit dem üblichen van-der-Waals-Abstand zweier π -Systeme. Die Rotationsbarriere für die Cyclopentadienylringe ist in der Gasphase und in Lösung gering, kann jedoch durch Substituenten stark beeinflusst werden, da diese mit zunehmendem Raumbedarf eine gestaffelte Konformation favorisieren. Attraktive Wechselwirkungen zwischen den Substituenten an den beiden Cyclopentadienylringen dagegen führen zu einer ekliptischen Konformation. So beschreibt M. Majchrzak die ekliptische Konformation von 1,1'-biphenylsubstituierten Ferrocenen mit einem Abstand der beiden Phenylringe von 350 pm und damit vergleichbar dem Abstand der Cyclopentadienylringe im Ferrocen.^[85]

Die Möglichkeit, die Drehung der Cyclopentadienylringe zu steuern, macht ein symmetrisch Thianthren-substituiertes Ferrocen als molekularen Schalter attraktiv. Die Thianthreneinheiten an den beiden Cyclopentadienylringen, die im oxidierten Zustand abgeflacht sind und so intermolekulare Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen ermöglichen, könnten zu einem Dimer assoziieren, was eine ekliptische Anordnung der beiden Cyclopentadienylringe zur Folge hätte, die im nicht oxidierten Fall nicht gegeben sein muss. Auf die Assoziation der Thianthrenradikalkationen zu Dimeren mit einem Abstand von etwa 300 pm und damit vergleichbar dem Abstand der Cyclopentadienylringe im Ferrocen, wurde bereits in Kapitel 5.1 hingewiesen.^[69] Die intramolekulare Dimerisierung würde eine Drehbewegung der Cyclopentadienylringe aus der gestaffelten in die ekliptische Konformation erzwingen. Dass derartige Drehbewegungen möglich sind, wurde an Ferrocen-Azobenzolschaltern gezeigt.^[86]

In Falle des 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocens **38** würde die Oxidation der Thianthrene zwei aufeinanderfolgende Bewegungen initiieren. Erstens die Abflachung der Thianthrene und daran anschließend die Drehung der Cyclopentadienylringe bis hin zur ekliptischen Stellung mit den beiden Thianthrenradikalkationen übereinander angeordnet.

Um sicher zu stellen, dass es bei den cyclovoltammetrischen Messungen zu keiner Überschneidung der Redoxpotentiale der Ferroceneinheit mit denen der Thianthreneinheiten kommt, wurden zunächst Messungen des reinen Ferrocens (**42**) sowie des 1,1'-Dibromferrocens (**40**) durchgeführt. Hierfür wurde für beide Messungen eine 1.0 mM Lösung der beiden Substanzen hergestellt und vermessen. Die beiden Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 5.76 dargestellt.

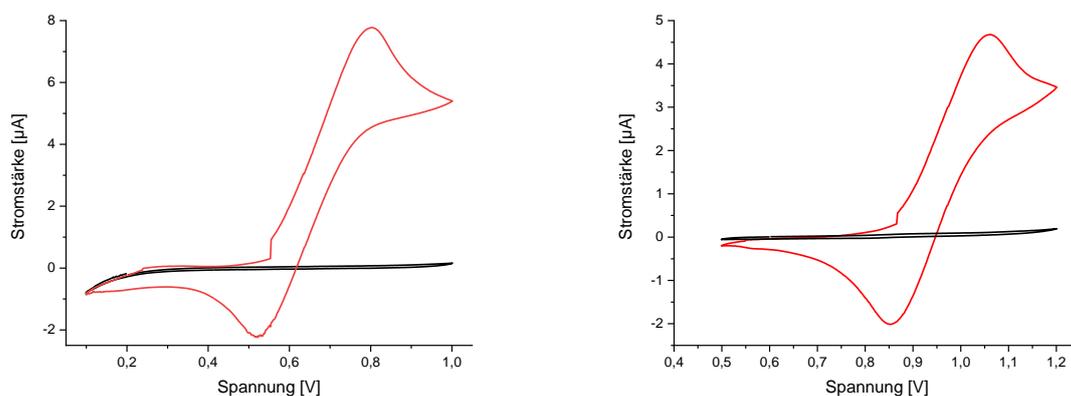


Abbildung 5.76: Cyclovoltammogramme von Ferrocen (**42**) (links, rot, Konzentration 1.0 mM in DCM) und 1,1'-Dibromferrocen (**40**) (rechts, rot, Konzentration 1.0 mM in DCM), mit TBAHFP (0.01 mM) als Leitsalz (schwarz).

Beide zeigen jeweils ein ausgeprägtes Oxidationssignal bei 0.79 V und 1.05 V, sowie Reduktionssignale bei 0.53 V und 0.86 V, woraus sich die Halbstufenpotentiale von 0.62 V für das Ferrocen (**42**) und 0.95 V für das Dibromferrocen (**40**) errechnen. Bei einem Vergleich mit den Halbstufenpotentialen der Thianthrenderivate **1**, **3**, **4**, **5**, **14** und **18** aus den Kapiteln 5.1, 5.2.2, 5.4.2 und 5.5.2 mit den beiden Ferrocenen **40** und **42** ist ein deutlicher Unterschied von mehr als 0.4 V bis hin zu beinahe 1.0 V zu erkennen. Liegen die Halbstufenpotentiale bei den Thianthrenderivaten in einem Bereich von 1.37 - 1.59 V, so sind die der Ferrocene bei 0.62 - 0.95 V zu finden.

Im Weiteren wurde eine Mischung aus 1,1'-Dibromferrocen (**40**) und reinem Thianthren (**1**) cyclovoltammetrisch untersucht. Erneut wurde hierfür eine Lösung mit einer Konzentration von 1.0 mM, sowohl des 1,1'-Dibromferrocens (**40**) als auch des Thianthrens (**1**) hergestellt. Das gemessene Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 5.77 dargestellt und zeigt die erwarteten Signale für die Oxidation und die Reduktion des 1,1'-Dibromferrocens (**40**) bei einer Spannung von 0.98 V und 0.78 V, sowie die entsprechenden Signale für das Thianthren (**1**) bei 1.53 V sowie bei 1.35 V. Dies entspricht einem Halbstufenpotential von 0.88 V für das 1,1'-Dibromferrocen (**40**), sowie 1.44 V für das Thianthren (**1**).

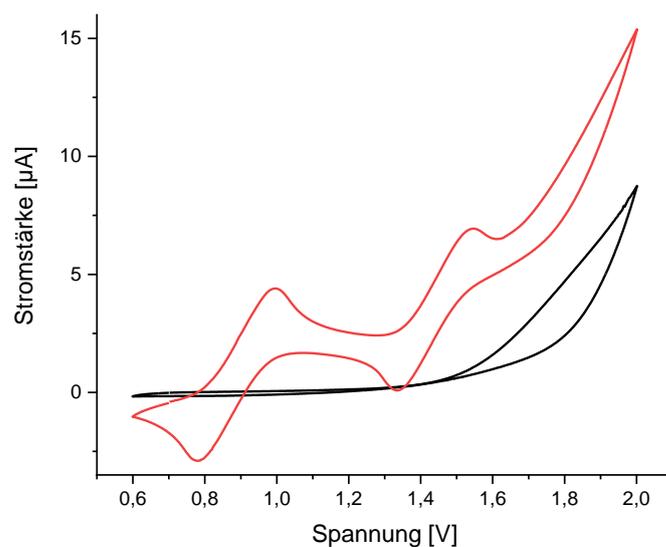


Abbildung 5.77: Cyclovoltammogramm einer Mischung aus 1,1'-Dibromferrocen (**40**) und Thianthren (**1**) (rot, Konzentration 1.0 mM in DCM), mit TBAHFP (0.01 mM) als Leitsalz (schwarz).

Die Werte weichen etwas von denen der reinen Substanzen ab, d. h. die Anwesenheit der jeweils anderen Komponente hat einen Einfluss auf die Redoxpotentiale. Da jedoch sowohl die Oxidationspotentiale als auch die Reduktionspotentiale der Ferrocen- und der Thianthrenderivaten sich um mindestens 0.4 V unterscheiden, sollte eine unabhängige Schaltung der beiden Einheiten möglich sein.

In Abbildung 5.78 ist das Cyclovoltammogramm des 1-Brom-1'-(2-thianthren)ferrocens (**37**) abgebildet. Hierfür wurde, wie bei den vorangegangenen Messungen, eine 1.0 mM Lösung genutzt. Zunächst zeigt das Spektrum eine Oxidation bei einer Spannung von 0.82 V (blauer Kreis 1), welche im Bereich des Eisen(II)-Eisen(III)-Überganges des Ferrocens liegt und diesem zugeordnet wurde. Bei wesentlich höherer Spannung von 1.49 V (grüner Kreis 1), erfolgt schließlich die Oxidation des Thianthrens, erkennbar an einer deutlichen Schulter im Graphen. Der Reduktionsteil des Graphen verläuft ungewöhnlich und zeigt nicht den für die bisher betrachteten reversiblen Prozesse üblichen, zum Oxidationsteil symmetrischen Verlauf. Bei etwa 1.40 V, wo der Reduktionspeak des Thianthrens erwartet wird, ist nur eine schwache Schulter erkennbar (grüner Kreis 2) gefolgt von einem stark ausgeprägten Minimum bei 1.18 V (grüner Kreis 3). Ein ähnlich niedriges Reduktionspotential und eine derart hohe Intensität des Signals wurden bei den bisher untersuchten Thianthrenderivaten nicht beobachtet und sind nicht mit der Einelektronenreduktion des Thianthrens zu erklären. Das Reduktionssignal des Ferrocens erscheint als Schulter bei etwa 0.70 V (blauer Kreis 2) und damit im Vergleich zu den Spektren

des Ferrocens in Abbildung 5.76 und Abbildung 5.77, die ein ausgeprägtes Minimum für die Reduktion zeigen, ebenfalls verändert. Mehrfache Wiederholungen der Messung mit neuen Proben bestätigten die Ergebnisse. Das Cyclovoltammogramm deutet darauf hin, dass das 1-Brom-1'(2-thianthren)ferrocen (**37**) durch die Oxidation des Ferrocens und des Thianthrens Veränderungen erfährt, die das Reduktionsverhalten signifikant beeinflussen.

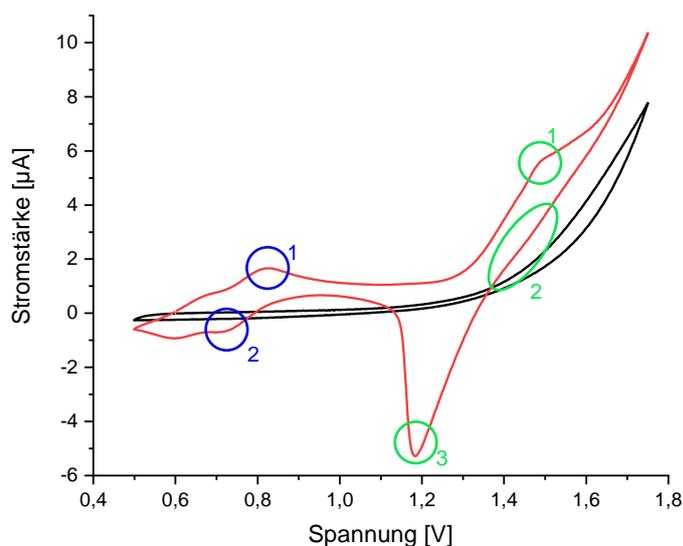


Abbildung 5.78: Cyclovoltammogramm von 1-Brom-1'(2-thianthren)ferrocen (**37**) (rot, Konzentration 0.3 mM in DCM), mit TBAHFP (0.01 mM) als Leitsalz (schwarz).

Da die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von 1-Brom-1'(2-thianthren)ferrocen (**37**) Hinweise darauf ergaben, dass durch die Oxidation Folgereaktionen hervorgerufen werden, wurde das symmetrisch substituierte 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**) cyclovoltammetrisch in zwei Schritten charakterisiert. Die 0.3 mM Lösung von **38** wurde zunächst nur einem Bereich von 0.3 V bis 1.0 V vermessen, so dass die Spannung nur ausreicht, um die Oxidation des Ferrocens, nicht jedoch die des Thianthrens, zu ermöglichen. Das Cyclovoltammogramm der entsprechenden Messung ist in Abbildung 5.79 gezeigt.

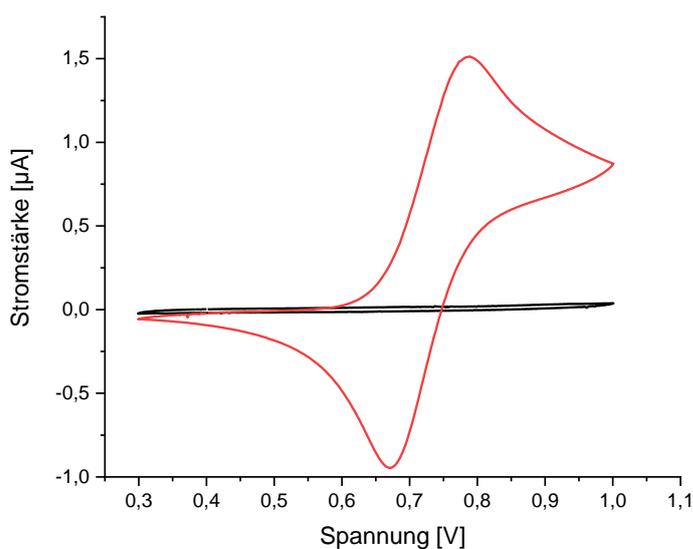


Abbildung 5.79: Cyclovoltammogramm von 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**) (rot, Konzentration 0.3 mM in DCM), in einem Bereich von 0.3 V bis 1.0 V, mit TBAHFP (0.01 mM) als Leitsalz (schwarz).

Die Messung ergibt zwei deutliche Signale für den Redoxprozess der Ferroceneinheit, mit dem Oxidationssignal bei 0.79 V, sowie dem Reduktionssignal bei 0.67 V. Dies entspricht einem Halbstufenpotential von 0.73 V, was dem Bereich der bereits zuvor gemessenen Ferrocenderivate (**40** und **42**) entspricht. Der Redoxprozess des Ferrocens wird daher nicht durch die Thianthrens substituenten an den Cyclopentadienylringen beeinflusst. Im zweiten Schritt wurde 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**) nun im Spannungsbereich von 0.3 V bis 2.0 V untersucht, der auch den Spannungsbereich umfasst, der für den Redoxprozess der Thianthrene notwendig ist. Die Spektren für drei aufeinanderfolgende Zyklen sind in Abbildung 5.80 gezeigt.

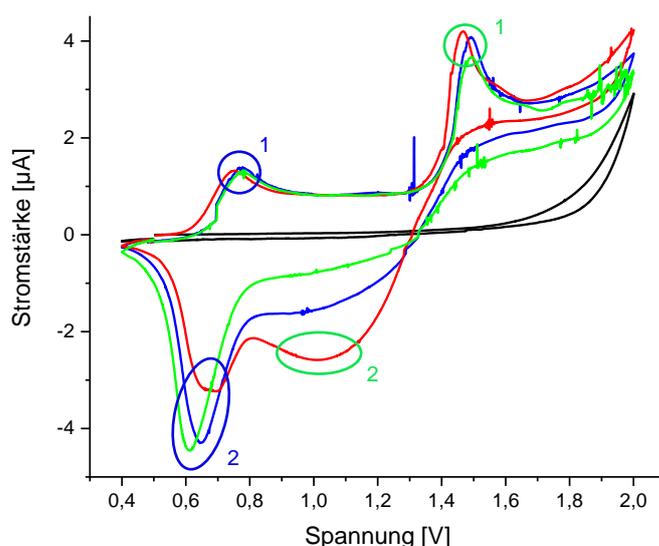


Abbildung 5.80: Cyclovoltammogramme von 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**) (rot = Zyklus 1, blau = Zyklus 2, grün = Zyklus 3, Konzentration 0.3 mM in DCM), mit TBAHFP (0.01 mM) als Leitsalz (schwarz).

Auch bei dieser Messung, konnten verschiedene Prozesse im Cyclovoltammogramm beobachtet werden. Alle drei Zyklen zeigen einen ersten Oxidationspeak bei 0.75 V (blauer Kreis 1.), was in guter Übereinstimmung mit den zuvor gefundenen Signalen für die substituierte Ferroceneinheit und ebenso für das nicht substituierte Ferrocen ist. Ein weiterer Oxidationspeak findet sich bei 1.47 V (grüner Kreis 1) und damit in dem Bereich, der charakteristisch ist für die Thianthreneinheit. Bei der Rückkehr der Spannung zur Ausgangsposition (Reduktionsbereich) konnten jedoch nicht die zwei separaten, voneinander getrennten Signale für die entsprechenden Reduktionen beobachtet werden. Vielmehr wurde während des ersten Zyklus ein sehr breites Signal mit einem Minimum bei ungefähr 1.01 V (grüner Kreis 2) beobachtet, welches im Verlauf der beiden folgenden Messungen nur noch als ausgeprägte Schulter erscheint. Im Vergleich dazu stieg die Intensität des zweiten Reduktionspeaks, der bei der ersten Messung ein breites Signal bei ungefähr 0.68 V (blauer Kreis 2) zeigte, im Verlauf von drei Messungen weiter an und ergab schließlich ein ausgeprägtes, scharfes Minimum bei 0.61 V. Die Lage dieses zweiten Signals entspricht am besten den bisher beobachteten Reduktionspotentialen der Ferroceneinheit. Eine unabhängige, mehrfache Schaltung der Thianthren- und der Ferroceneinheit in **38** scheint damit nicht möglich zu sein. Die Reduktion der durch die Oxidationen gebildeten Spezies erfolgt in einem Schritt.

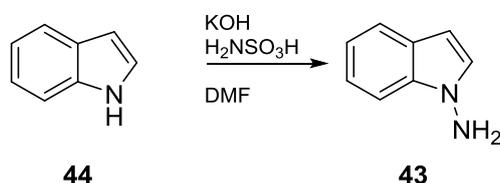
Eine mögliche Erklärung für das ungewöhnliche Reduktionsverhalten, insbesondere des 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**), könnte eine signifikante Strukturveränderung sein, wie sie bereits am Anfang dieses Kapitels beschrieben wurde. Die Oxidation des Ferrocens **38** führt zur Bildung der Thianthrenradikalkationen, die über starke Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen intramolekular ein stabiles Dimer bilden und so eine ekliptische Konformation des Ferrocens erzwingen. Die Reduktion dieser Spezies erfolgt nun nicht mehr bei den Spannungen, die für das Thianthrenradikalkation charakteristisch sind, sondern erst bei wesentlich niedrigerer Spannung, wie das Cyclovoltammogramm in Abbildung 5.80 zeigt. Diese Annahme würde auch den sich ändernden Verlauf der Reduktionsgraphen in der Abbildung 5.80 erklären. Der mit jedem Spannungszyklus flacher werdende Reduktionspeak für das Thianthrenradikalkation ist die Folge einer abnehmenden Konzentration an Ferrocen, in dem die Thianthrenradikalkationen an der Arbeitselektrode noch nicht das stabilere Dimere gebildet haben. Die Reversibilität der zweistufigen, cyclovoltametrischen Oxidation ist nicht gegeben. Ob das Ferrocen **38** durch die Reduktion zurückgebildet wird, oder andere Reaktionsprodukte entstehen, wurde nicht untersucht.

5.7 Synthese und Untersuchung des PLICT-Zustands von 1-Aminoindol (**43**)

In Kapitel 3.1.7 und 3.1.8 wurden die lichtinduzierten Bewegungen von Molekülen mit Donor- und Akzeptorgruppen, die an konjugierte Systeme gebunden sind, vorgestellt (TICT- und PLICT-Systeme). Die Anregung führt zu einer 90°-Drehung der Ebene, die von den Kohlenstoff- und den Heteroatomen der Donorgruppe aufgespannt wird und damit zur Planarität von Donor- und Akzeptorgruppe. Der Übergang zurück in den Grundzustand erfolgt spontan unter Fluoreszenz und bedarf damit keiner weiteren Anregung.

In diesem Kapitel werden die Synthese und das Fluoreszenzverhalten von 1-Aminoindol (**43**) sowie dessen Beeinflussung durch Komplexbildung mit verschiedenen Cyclodextrinen (β -CD, γ -CD und RAMEB-CD) untersucht. 1-Aminoindol (**43**) ist, wie in Kapitel 3.1.8 beschrieben, ein Molekül, das durch Bestrahlung in den PLICT-Zustand angeregt werden kann.

Für die Herstellung des 1-Aminoindols (**43**) wurde das kommerziell erworbene Indol (**44**) mit Kaliumhydroxid in Dimethylformamid suspendiert und zu dieser Lösung Amidosulfonsäure gelöst in Dimethylformamid langsam zugetropft. Nach der Aufarbeitung und der säulenchromatographischen Reinigung konnte das Produkt **43** mit Ausbeute von 35% erhalten werden (Schema 5.38).



Schema 5.38: Reaktionsschema zur Bildung des 1-Aminoindols (**43**).

Zur Aufnahme der Referenzspektren wurden von jeder Substanz eine 10 μM Lösung angesetzt und Fluoreszenzspektren aufgezeichnet. In Abbildung 5.81 sind exemplarisch die beiden getrennt gemessenen Fluoreszenzspektren von 1-Aminoindol (**43**) und β -Cyclodextrin (**45**) dargestellt. Das Spektrum des 1-Aminoindols (**43**) (schwarz) ist durch eine starke Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 440$ nm charakterisiert. Des Weiteren sind noch zwei wesentlich kleinere Signale bei $\lambda = 285$ nm, sowie bei $\lambda = 570$ nm vorhanden. Diese sind jedoch nicht der Substanz zuzuordnen, sondern vielmehr der Lampe des Fluoreszenzgerätes. Für die Aufnahme des Spektrums wurde die Probe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 285$ nm angeregt und einem Verstärkungsfaktor von 390 V gemessen. Ebenso wurden die Spektren der verschiedenen Cyclodextrine aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren der Cyclodextrine zeigen keine Banden im gemessenen Wellenlängenbereich, so dass davon ausgegangen werden kann, dass Veränderungen in den

Spektren durch die Komplexbildung hervorgerufen werden. Abbildung 5.81 zeigt das Fluoreszenzspektrum von 1-Aminoindol (**43**) (schwarzer Graph) und β -Cyclodextrin (**45**) (roter Graph).

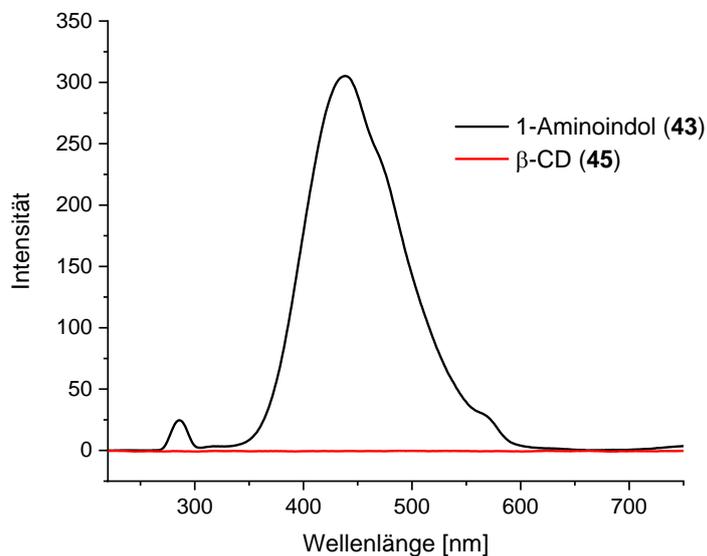


Abbildung 5.81: Fluoreszenzspektrum von 1-Aminoindol (**43**) (schwarz) und β -CD (**45**) (rot) in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Acetonitril (50:50).

Für die Untersuchung einer möglichen Komplexbildung wurden sechs Lösungen mit einer Konzentration von $10 \mu\text{M}$ 1-Aminoindol (**43**) und eine 0.5348 mM Lösung des β -CD's (**45**) hergestellt. Durch Mischen der Lösungen wurden Proben mit einem Verhältnis von 1-Aminoindol (**43**) zu β -CD (**45**) von 1:1 bis 1:5 erhalten. Ebenso wurden Proben aus 1-Aminoindol (**43**) und RAMEB-CD (**46**) präpariert. Die erhaltenen Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 5.82 gezeigt.

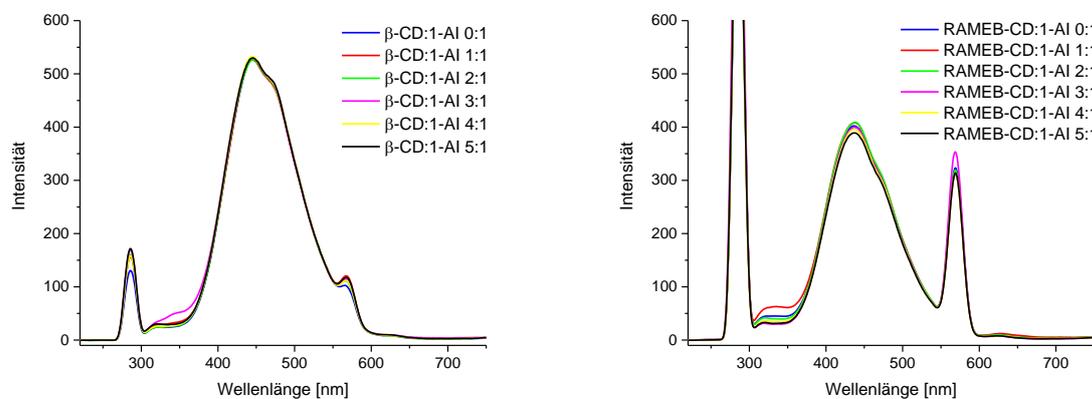


Abbildung 5.82: Fluoreszenzspektren der Komplexbildungsversuche von 1-Aminoindol (**43**) mit β -CD (**45**) (links) und RAMEB-CD (**46**) (rechts).

Die beiden Signale bei einer Wellenlänge von $\lambda = 285 \text{ nm}$ und $\lambda = 570 \text{ nm}$ sind wieder der Lampe des Fluoreszenzgerätes zuzuordnen. Das Hauptsignal bei einer Wellenlänge von ungefähr $\lambda = 450 \text{ nm}$ entspricht dem Signal, das bereits bei der Untersuchung des reinen 1-Aminoindols (**43**) gefunden wurde. Die Steigerung der Konzentration von β -CD (**45**) bzw. RAMEB-CD (**46**) verursacht keine merkliche Veränderung des Hauptsignals, ebenso treten keine neuen Emissionen im Spektrum auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es zu keiner Komplexbildung kommt. Ebenso wurden die Messungen mit α -CD (**47**) und γ -CD (**48**) durchgeführt, da sich diese nochmals deutlich in der Kavität von β -CD (**45**) unterscheiden. Jedoch kam es auch in diesen beiden Fällen zu keiner Änderung der Intensität, zu einer Verschiebung der Banden oder der Anzahl der Signale in den Fluoreszenzspektren.

Da die Erhöhung der Konzentration und die unmittelbar nach der Probenherstellung durchgeführte Messung keine Hinweise auf eine Komplexbildung ergab, wurden weitere Spektren nach 60 Minuten und nach 24 Stunden aufgezeichnet, um auszuschließen, dass die Komplexbildung langsam erfolgt und daher bei der unmittelbar gemessenen Probe nicht erkannt werden konnte. Wieder wurden Lösungen der entsprechenden Substanzen dargestellt und mittels Fluoreszenz nach 60 Sekunden, 60 Minuten und einem Tag untersucht. Die entsprechenden Spektren der Untersuchung mit β -CD (**45**) und dem RAMEB-CD (**46**) sind in Abbildung 5.83 gezeigt.

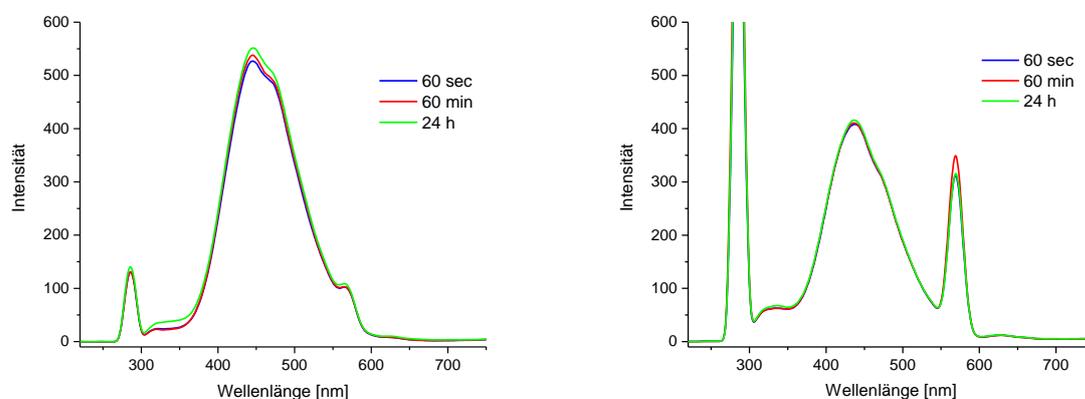


Abbildung 5.83: Fluoreszenzspektren der Komplexbildung von 1-Aminoindol (**43**) mit β -CD (**45**) und RAMEB-CD (**46**) nach 60 Sekunden, 60 Minuten und 24 Stunden.

Die Versuche zeigten, dass es auch bei einer längeren Reaktionszeit zu keiner merklichen Änderung in den Spektren kommt, d. h. eine Komplexbildung zwischen 1-Aminoindol (**43**) und verschiedenen Cyclodextrinen (**45**, **46**, **47** und **48**) nicht stattfindet.

Um eine mögliche Komplexbildung zu erzwingen, wurden schließlich noch bis zu 10^4 -fache Überschüsse der verschiedenen Cyclodextrine mit 1-Aminoindol (**43**) gemischt und die Proben

spektroskopisch untersucht. Hierfür wurde erneut eine 10 μM Lösung des 1-Aminoindols (**43**) in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Wasser hergestellt und mit den entsprechenden Mengen β -CD (**45**) und RAMEB-CD (**46**) versetzt.

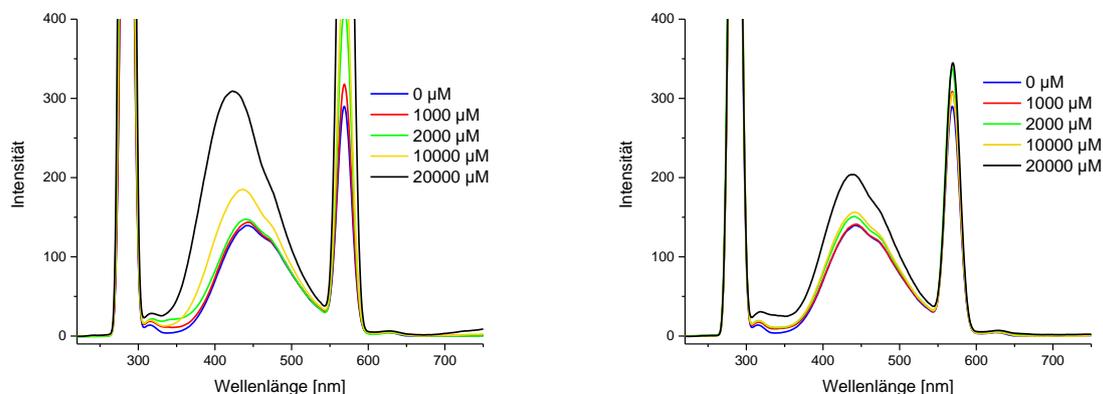


Abbildung 5.84: Fluoreszenzspektren der Komplexierung von 1-Aminoindol (**43**) mit unterschiedlichen Konzentrationen von β -CD (**45**) (links) und RAMEB-CD (**46**) (rechts).

Abbildung 5.84 zeigt die Fluoreszenzspektren der Mischungen von 1-Aminoindol (**43**) mit β -CD (**45**) (Abbildung 5.84 links) und RAMEB-CD (**46**) (Abbildung 5.84 rechts), mit den Lam-pensignalen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 285 \text{ nm}$ und $\lambda = 570 \text{ nm}$. Deutlich sind die Veränderungen in den Spektren durch die Zugabe von großen Mengen des entsprechenden Cyclo-dextrins zu erkennen. Auf der einen Seite ist ein starker Anstieg der Intensität des für 1-Ami-noindol (**43**) charakteristischen Signals zu sehen und auf der anderen Seite eine leichte hypsochrome Verschiebung des Maximums des entsprechenden Signals. In Tabelle 5.2 sind die Verschiebungen bei den unterschiedlichen Konzentrationen von β -CD (**45**) und RAMEB-CD (**46**) zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Hypsochrome Verschiebung der 1-Aminoindol-Bande bei verschiedenen Konzentrationen von β -CD (**45**) und RAMEB-CD (**46**).

| Konzentration [μM] | Wellenlänge [nm] β -CD | Wellenlänge [nm] RAMEB-CD |
|---------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| 0 | 444 | 444 |
| 1000 | 443 | 443 |
| 2000 | 440 | 441 |
| 10000 | 437 | 439 |
| 20000 | 423 | 437 |

Die Verschiebung der Banden in den Spektren kann verschiedene Ursachen haben. So könnte sie durch die Komplexierung des 1-Aminoindols (**43**) hervorgerufen werden. Jedoch gibt es keine Hinweise auf eine Komplexierung in den ^1H -NMR-Spektren, weder bei geringen noch bei den sehr hohen Überschüssen an Cyclodextrinen. Eine weitere Erklärung könnte der Einfluss der Cyclodextrine auf die Polarität der Lösung sein, die, wie in Kapitel 3.1.7 bereits beschrieben, die Fluoreszenz beeinflusst. Da bei den Untersuchungen mit einem großen Überschuss an Cyclodextrin gearbeitet wurde, veränderte sich die Polarität der Messlösung, was zu den Unterschieden in den Fluoreszenzspektren geführt haben könnte.

Somit konnte auch bei den Untersuchungen mit sehr hohen Cyclodextrin Überschüssen, trotz der Veränderungen in den Fluoreszenzspektren, kein eindeutiger Hinweis auf eine Komplexbildung des 1-Aminoindols (**43**) mit verschiedenen Cyclodextrinen (β -CD, RAMEB-CD) nachgewiesen werden.

Da alle Versuche eine Komplexbildung zwischen 1-Aminoindol (**43**) und unterschiedlichen Cyclodextrinen (**45**, **46**, **47** und **48**) zu erreichen und nachzuweisen fehlschlagen, wurde das Projekt beendet.



6. Präparativer Teil

6.1 Experimentelle und analytische Methoden

Lösungsmittel

Die eingesetzten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen abcr, Acros, Alfa Aeser, Sigma-Aldrich, TCI und dem Chemikalienlager der Universität Duisburg-Essen bezogen. Lösungsmittel in technischer Qualität für die Säulen- und Dünnschichtchromatographie wurden vor der Verwendung destilliert. Lösungsmittel in p.a. Qualität sowie sämtliche Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Schutzgas

Als Schutzgas wurde Argon (99.998%) der Firma Linde genutzt.

Vakuumpumpe

Bei den Rotationsverdampfern handelte es sich um Heidolph Laborota 4000 efficient mit einer Membranpumpe des Typs Vacubrand PC 511 NT.

Dünnschichtchromatographie

Für die Reaktionskontrolle und die Bestimmung der Retentionszeiten wurden mit Kieselgel beschichtete DC-Aluminiumfolien der Firma Macherey-Nagel des Typs POLYGRAM SIL G/UV254 verwendet. Die Detektion erfolgte mit einer UV-Lampe mit einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm beziehungsweise $\lambda = 366$ nm.

Säulenchromatographie

Als Säulenmaterial wurde Kieselgel des Typs MN60 M mit einer Porengröße von 0.040 mm bis 0.063 mm ASTM verwendet. Für die Mitteldruckflüssigkeitschromatografie (MPLC) wurde das Komplettsystem Spot II ultimate der Firma Armen Instruments verwendet. Für die Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC) wurde eine LC-NetII/ADC der Firma Jasco mit einer Säule der Marke VP250/8 Nucleosil 100-7 der Firma Macherey-Nagel genutzt.

Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden an einem Bruker Avance DMX300, Bruker Avance DRX500 sowie an einem Bruker Avance III HD 600 aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ be-

zieht sich auf das Lösungsmittel und ist in ppm angegeben. Die ^{13}C -Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Informationen über die Multiplizität der ^{13}C -NMR-Signale wurden aus DEPT135- und DEPT90-Spektren erhalten. Kopplungskonstanten werden als 2J -, 3J -, 4J -Kopplungen in Hertz angegeben. Folgende Abkürzungen werden für die Multiplizitäten verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin. = Quintett, dd = Dublett vom Dublett, ddd = Dublett vom Dublett vom Dublett, dt = Dublett vom Triplett und m = Multiplett. Breite Signale werden durch ein vorangestelltes b (=broad) gekennzeichnet. Alle Spektren wurden nach erster Ordnung interpretiert.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem *Bruker* BioTOF III und einem *Bruker* maXis mittels ESI-Direkteinlass gemessen.

IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit einem *Varian* 3100 FT-IR-Spektrometer (Excalibur Series). Die Proben wurden per ATR-Methode gemessen. Es wurde ein *miRacle*-Probenkopf der Firma *SPIKE* verwendet.

UV/VIS-Spektroskopie

Die Spektren sind mit einem *Jasco* V-550 Spektrometer in einem Bereich von 190 nm bis 650 nm aufgenommen worden. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet.

LED-Bestrahlung

Für die Bestrahlung wurden Lichtquellen der Firma *Sahlmann Photochemical Solutions* genutzt. Jeweils drei LEDs mit den Wellenlängen $\lambda = 365$ nm, $\lambda = 405$ nm und $\lambda = 530$ nm und zwei Quecksilber-Dampflampen *Philips PL-S 9W/12/2P* und *Philips PL-S 9W/01/2P* als Breitband UV-B Quelle beziehungsweise mit einem 311 nm UV-B Filter wurden verwendet.

Cyclovoltammetrie

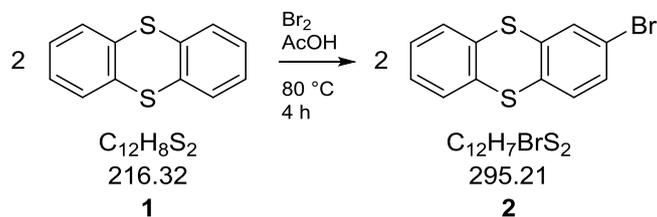
Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Autolab PGSTAT 101N der Firma Metrohm aufgenommen. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet, die mit einer 2 M LiCl-Lösung in Ethanol gefüllt war. Das Potential der Normalwasserstoffelektrode liegt bei Standardbedingungen bei 157 mV. Die Kombination aus UV und CV wurde mit einem Dioden-Array-UV-Detektor der Firma Avantes in einer speziell dafür entwickelten Küvette gemessen.

Schmelzbereich

Die Schmelzbereiche wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli Büchi in einer Kapillare gemessen.

6.2 Synthesevorschriften

6.2.1 2-Bromthianthren (2)

**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|----------------|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|----|
| Thianthren (1) | 216.32 | 503 | / | / | 2.33 | 1 |
| Brom | 159.81 | 374 | 0.12 | 3.12 | 2.33 | 1 |
| Essigsäure | 60.05 | / | 20.00 | / | / | / |

Durchführung:^[76]

Das Thianthren (1) wird in Essigsäure unter Argon suspendiert. Zu dieser Lösung wird vorsichtig das Brom hinzuge tropft. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf 80 °C erhitzt und für vier Stunden unter Rückfluss gerührt.

Im Anschluss der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und die flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck abdestilliert. Das verbleibende Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit *n*-Hexan als Laufmittel gereinigt

Habitus: weißer Feststoff

Ausbeute: 100 mg, 0.339 mmol, 15%

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.62 (d, ⁴ $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.47 (dd, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, ⁴ $J_{\text{H,H}}$ = 3.5 Hz, 2 H, H_{ar}), 7.34 (dd, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, ⁴ $J_{\text{H,H}}$ = 2.0 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.32 (d, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 8.3 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.25 (dd, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 7.0 Hz, ⁴ $J_{\text{H,H}}$ = 2.1 Hz, 2 H, H_{ar}) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.7, 135.1, 134.7, 134.7, 131.1, 130.5, 129.6, 128.8, 128.7, 127.9, 127.8, 121.1$ ppm.

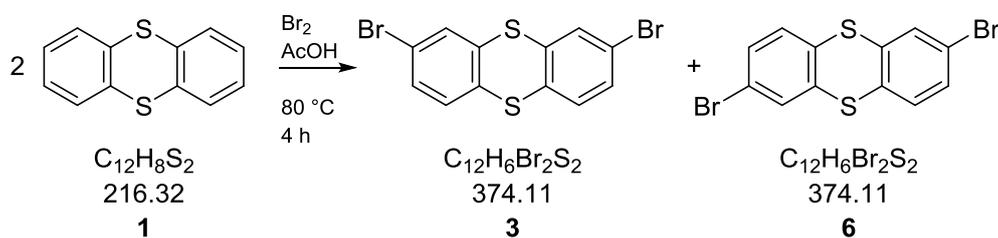
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3047, 2977, 2918, 2799, 2619, 1560, 2322, 2114, 2084, 1989, 1950, 1916, 1878, 1840, 1805, 1745, 1694, 1615, 1552, 1434, 1357, 1251, 1162, 1126, 1107, 1074, 1051, 1033, 977, 941, 874, 807, 788, 748, 713, 700, 662$ cm^{-1} .

UV/vis (DCM): $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 262 (3.79)$ nm.

$E_{1/2}$: ($c = 0.3$ mM in 0.1 M TBAHFP in DCM) 1.56 V.

Schmelzpunkt: 87-89 °C.

6.2.2 2,7- / 2,8-Dibromthianthren (3/6)

**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol^{-1}] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL^{-1}] | n [mmol] | eq |
|----------------|-----------------------------|----------|----------|-------------------------------|------------|------|
| Thianthren (1) | 216.32 | 500 | / | / | 2.33 | 1 |
| Brom | 159.81 | 374 | 0.12 | 3.12 | 2.33 | 1 |
| Essigsäure | 60.05 | / | 20.00 | / | / | / |

Durchführung:

Das Thianthren (1) wird in Essigsäure unter Argon suspendiert. Zu dieser Lösung wird vorsichtig das Brom hinzugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf 80°C erhitzt und vier Stunden unter Rückfluss gerührt.

Im Anschluss wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck abdestilliert. Das verbleibende Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit *n*-Hexan gereinigt.

Habitus: weißer Feststoff

Ausbeute: 73 mg, 0.247 mmol, 11%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.62$ (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 2 H, H_{ar}), 7.37 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 2 H, H_{ar}), 7.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 2 H, H_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.6, 137.2, 134.6, 134.2, 131.5, 131.4, 131.1, 131.0, 129.9, 129.8, 121.9, 121.8$ ppm.

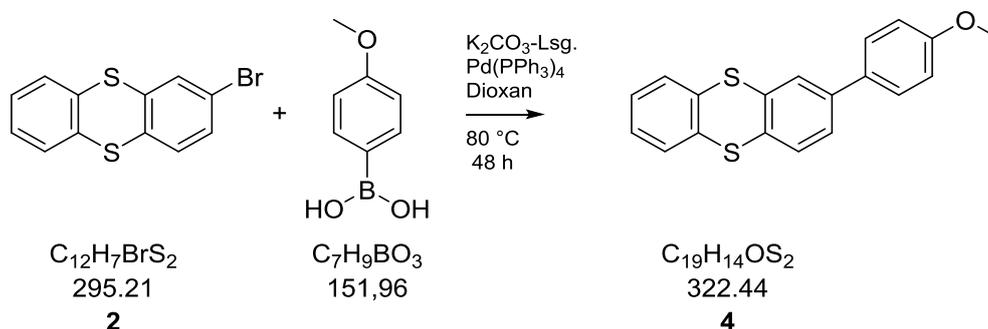
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3076, 3068, 2920, 2851, 2687, 2388, 2285, 2114, 1885, 1721, 1621, 1552, 1436, 1364, 1299, 1252, 1141, 1109, 1078, 1050, 1030, 1006, 945, 909, 870, 803, 784, 747, 674$ cm^{-1} .

UV/vis (DCM): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 264 (3.79) nm.

$E_{1/2}$: (c = 0.3 mM in 0.1 M TBAHFP in DCM) 1.59 V.

Schmelzpunkt: 156-157 °C.

6.2.3 2-(4-Methoxyphenyl)thianthren (4)

**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|-------------------------------|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|-------|
| 2-Bromthianthren (2) | 295.21 | 116 | / | / | 0.393 | 1 |
| 4-Methoxyphenylboronsäure | 151.96 | 60 | / | / | 0.393 | 1 |
| K_2CO_3 -Lsg. | 138.20 | / | 0.40 | / | 0.044 | / |
| $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ | 1155.56 | 12 | / | / | 0.010 | 0.026 |
| 1,4-Dioxan | 88.11 | / | 10.00 | 1.03 | / | / |

Durchführung:

2-Bromthianthren (2) und 4-Methoxyphenylboronsäure werden unter Argon in Dioxan gelöst und im Anschluss das Kaliumcarbonat zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 15 Minuten mit Argon durchspült bevor der Katalysator hinzugegeben wird. Dann wird die Reaktion auf 80 °C erhitzt und zwei Tage refluxiert.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit einer Mischung aus DCM und Wasser versetzt und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird nochmals mit DCM extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck wird das restliche Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit *n*-Hexan als Laufmittel gereinigt.

Habitus: weißer Feststoff

Ausbeute: 22 mg, 0.068 mmol, 17%

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.67$ (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.50 (m, 5 H, H_{ar}), 7.42 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.25 (m, 2 H, H_{ar}), 6.97 (s, 2 H, H_{ar}), 3.85 (s, 3 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.7, 140.2, 136.2, 135.7, 133.7, 132.3, 129.0, 128.9, 128.8, 128.2, 127.9, 127.8, 127.8, 126.9, 126.2, 114.5, 55.5$ ppm.

HRMS (ESI+): 323.0559 berechnet, 323.0550 gefunden für $[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{OS}_2+\text{H}]^+$; 345.0378 berechnet, 345.0370 gefunden für $[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{OS}_2+\text{Na}]^+$.

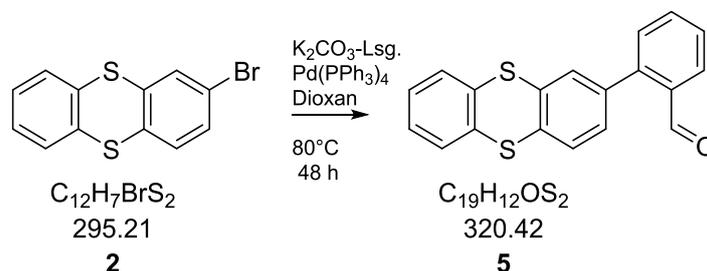
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3321, 2935, 2837, 2297, 2079, 1894, 1645, 1604, 1578, 1517, 1462, 1439, 1372, 1292, 1244, 1191, 1106, 1018, 882, 807, 797, 683, 662$ cm^{-1} .

UV/vis (DCM): $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 270 (3.89)$ nm.

$E_{1/2}$: ($c = 0.3$ mM in 0.1 M TBAHFP in DCM) 1.37 V.

Schmelzpunkt: 145-146 °C.

6.2.4 2-(2-Carboxyphenyl)thianthren (5)

**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|-------------------------------|----------------------------|----------|----------|------------------------------|----------------------|--------|
| 2-Bromthianthren (2) | 295.21 | 50 | / | / | 0.170 | 1 |
| 4-Methoxyphenylboronsäure | 149.94 | 26 | / | / | 0.170 | 1 |
| K_2CO_3 -Lsg. | 138.20 | / | 0.40 | / | 0.044 | / |
| $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ | 1155.56 | 5 | / | / | $4.33 \cdot 10^{-3}$ | 0.0026 |
| 1,4-Dioxan (abs.) | 88.11 | / | 5.00 | 1.03 | / | / |

Durchführung:

2-Bromthianthren (2) und 4-Methoxyphenylboronsäure werden unter Argon in Dioxan gelöst und im Anschluss das Kaliumcarbonat zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 15 Minuten mit Argon durchspült und der Katalysator zugefügt. Dann wird die Reaktion auf 80 °C erhitzt und zwei Tage refluxiert.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit einer Mischung aus DCM und Wasser versetzt und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird nochmals mit DCM extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus *n*-Hexan und Essigsäureethylester (3:1) gereinigt.

Habitus: weißer Feststoff

Ausbeute: 15 mg, 0.047 mmol, 27%

^1H NMR (600 MHz, DMSO): $\delta = 9.88$ (d, $^4J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1H, CHO), 7.93 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.75 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.69 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.68 (s, 1H, H_{ar}), 7.62 (m, 3H), 7.52 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz 1H, H_{ar}), 7.38 (m, 3H, H_{ar}) ppm.

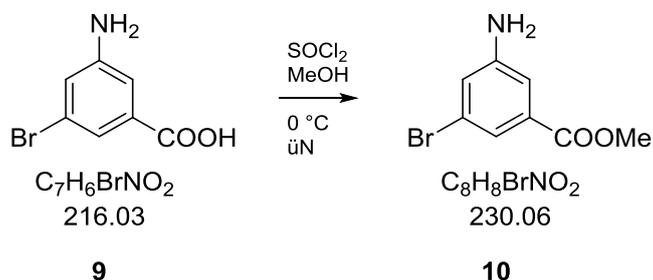
^{13}C NMR (151 MHz, DMSO): $\delta = 192.0, 144.4, 137.7, 136.3, 136.0, 135.3, 135.2, 133.9, 133.8, 130.8, 130.0, 129.6, 129.0, 128.9, 128.6, 128.4, 128.1, 128.0$ ppm.

HRMS (ESI+): 321.0402 berechnet, 321.0402 gefunden für $[\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}+\text{H}]^+$; 343.0222 berechnet, 343.0225 gefunden für $[\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}+\text{Na}]^+$; 358.9961 berechnet, 359.0154 gefunden für $[\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}+\text{K}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3049, 2923, 2853, 2114, 2087, 1903, 1726, 1582, 1542, 1491, 1433, 1379, 1322, 1281, 1255, 1207, 1150, 1108, 1031, 938, 895, 878, 816, 775, 754, 740, 716, 680, 663$ cm⁻¹.

UV/vis (DCM): λ_{max} (log ϵ) = 263 (5.21) nm.

Schmelzpunkt: 236-240 °C.

6.2.5 Methyl-3-brom-5-aminobenzoat (**10**)**Ansatz:**

| <i>Stoff</i> | <i>M [g mol⁻¹]</i> | <i>m [mg]</i> | <i>V [mL]</i> | <i>ρ [g mL⁻¹]</i> | <i>n [mmol]</i> | <i>eq</i> |
|-----------------------|-------------------------------|---------------|---------------|------------------------------|-----------------|-----------|
| <i>Amin 9</i> | 216.03 | 600 | / | / | 2.77 | 1 |
| <i>Thionylchlorid</i> | 118.97 | 6720 | 4.10 | 1.64 | 55.60 | 20 |
| <i>Methanol</i> | 32.04 | / | 50.00 | 0.79 | / | / |

Durchführung:

Das Amin **9** wird in Methanol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren langsam das Thionylchlorid getropft. Im Anschluss wird der Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Der Lösung wird solange NaHCO₃ zugegeben, bis ein pH-Wert von 7 erreicht ist. Die wässrige Phase wird dreimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt **10** im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Habitus: weißer Feststoff

Ausbeute: 635 mg, 2.76 mmol, 99%

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.52 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.25 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1 H, H_{ar}), 6.99 (dd, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1 H, H_{ar}), 3.88 (s, 3 H, CH₃) ppm.

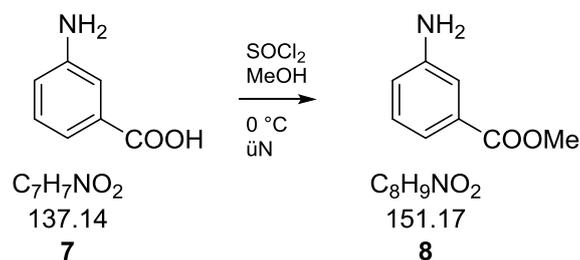
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.2, 147.8, 132.7, 123.0, 122.4, 121.8, 114.7, 52.6$ ppm.

HRMS (ESI+): 229.9822 berechnet, 229.9811 gefunden für $[\text{C}_8\text{H}_8^{79}\text{BrNO}_2+\text{H}]^+$, 251.9631 berechnet, 251.9631 gefunden für $[\text{C}_8\text{H}_8^{79}\text{BrNO}_2+\text{Na}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3409, 3328, 3221, 3095, 2952, 1708, 1637, 1601, 1568, 1467, 1430, 1309, 1241, 1187, 1115, 1003, 914, 852, 767, 729, 669$ cm^{-1} .

UV/VIS (DCM): $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 325 (3.50)$ nm.

Schmelzpunkt: 96-97 °C.

6.2.6 Methyl-3-aminobenzoat (**8**)**Ansatz:**

| <i>Stoff</i> | <i>M [g mol⁻¹]</i> | <i>m [g]</i> | <i>V [mL]</i> | <i>ρ [g mL⁻¹]</i> | <i>n [mol]</i> | <i>eq</i> |
|----------------------------------|-------------------------------|--------------|---------------|------------------------------|----------------|-----------|
| 3-Aminobenzoe- säure 7 | 137.14 | 5.00 | / | / | 0.036 | 1 |
| Thionylchlorid | 118.97 | 17.37 | 10.60 | 1.64 | 0.146 | 4 |
| Methanol | 32.04 | / | 250.00 | 0.79 | / | / |

Durchführung:

Das Amin **7** wird in Methanol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird langsam unter Rühren das Thionylchlorid getropft. Über Nacht wird der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Der Lösung wird solange NaHCO₃ zugegeben, bis ein pH-Wert von 7 erreicht ist. Die wässrige Phase wird dreimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, das Produkt **8** im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Habitus: weißer Feststoff

Ausbeute: 5.25 g, 0.035 mol, 95%

¹H NMR (500 MHz CDCl₃): δ = 7.42 (ddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.9 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.35 (dd, ⁴J_{H,H} = 2.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.21 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 8.0 Hz,

1 H, H_{ar}), 6.86 (ddd, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.9 Hz, 1 H, H_{ar}), 3.88 (s, 3 H, CH₃), 3.77 (s, 2 H, NH₂) ppm.

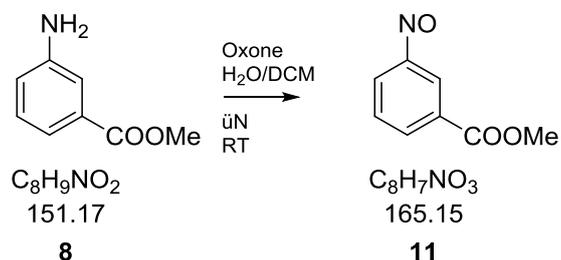
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 167.4, 146.4, 131.2, 129.3, 119.9, 119.6, 115.9, 52.15 ppm.

HRMS (ESI+): 152.0706 berechnet, 152.0705 gefunden für [C₈H₉NO₂+H]⁺; 174.0525 berechnet, 174.0518 gefunden für [C₈H₉NO₂+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3444, 3356, 3219, 3075, 3025, 2953, 2844, 1704, 1628, 1599, 1493, 1434, 1302, 1238, 1190, 1096, 993, 910, 816, 796, 755, 683 cm⁻¹.

UV/vis (DCM): λ_{max} (log ε) = 318 (3.52) nm.

Schmelzpunkt: 39-40 °C.

6.2.7 Methyl-3-nitrosobenzoat (**11**)**Ansatz:**

| <i>Stoff</i> | <i>M [g mol⁻¹]</i> | <i>m [mg]</i> | <i>V [mL]</i> | <i>ρ [g mL⁻¹]</i> | <i>n [mmol]</i> | <i>eq</i> |
|---------------------------------|-------------------------------|---------------|---------------|------------------------------|-----------------|-----------|
| <i>Methyl 3-amino-benzoat 8</i> | 151.17 | 809 | / | / | 5.35 | 1 |
| <i>Oxone[®]</i> | 307.38 | 3290 | / | / | 10.70 | 2 |
| <i>Wasser</i> | 18.02 | / | 20.00 | 1.00 | / | / |
| <i>Dichlormethan</i> | 84.93 | / | 15.00 | 1.33 | / | / |

Durchführung:^[77]

Das Amin **8** wird bei Raumtemperatur in Dichlormethan gelöst. Das Oxone[®] (Kaliumperoxomonosulfat) wird in 20 mL Wasser gelöst und langsam unter starkem Rühren zu dem Amin **8** getropft. Nach dem Zutropfen wird die Reaktion über Nacht gerührt. Im Anschluss werden die beiden Phasen voneinander getrennt und die organische Phase mit gesättigter Ammoniumchloridlösung, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumchlorid wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit DCM säulenchromatographisch gereinigt.

Habitus: brauner Feststoff

Ausbeute: 806 mg, 4.88 mmol, 91%

R_f-Wert: 0.55 in DCM

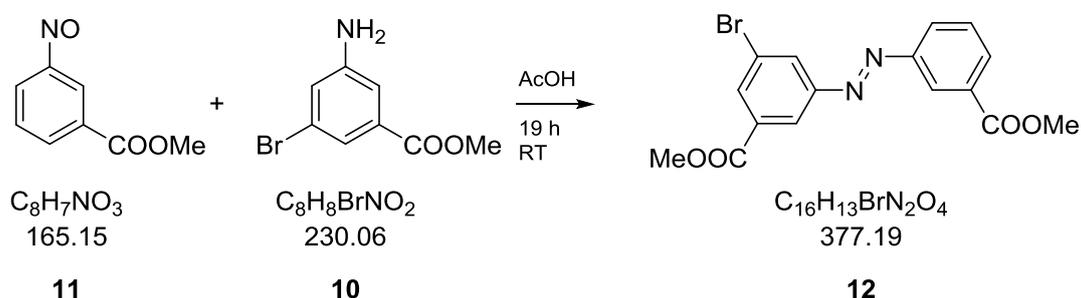
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.60$ (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz 1 H, H_{ar}), 8.38 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.00 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.70 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 1 H, H_{ar}), 4.00 (s, 3 H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.8, 164.9, 135.8, 131.9, 129.7, 123.9, 122.5, 52.8$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3088, 3021, 2964, 1724, 1614, 1585, 1528, 1429, 1432, 1349, 1293, 1258, 1193, 1153, 1132, 1078, 997, 967, 931, 822, 798, 753, 719, 672$ cm^{-1} .

UV/vis (DCM): $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 323 (3.54)$ nm.

Schmelzpunkt: 78-79 °C.

6.2.8 Azobenzol **12** aus Amin **10** und Methyl-3-nitrosobenzoat (**11**)**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol^{-1}] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL^{-1}] | n [mmol] | eq |
|--|-----------------------------|----------|----------|-------------------------------|------------|------|
| Methyl-3-brom-5-aminobenzoat (10) | 230.06 | 376 | / | / | 1.64 | 1 |
| Methyl-3-nitrosobenzoat (11) | 165.15 | 541 | / | / | 3.28 | 2 |
| Essigsäure | 60.05 | / | 25.00 | 1.05 | / | / |

Durchführung:

Das Amin **10** und die Nitrosoverbindung **11** werden in Essigsäure gelöst und 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand im Vakuum getrocknet und säulenchromatographisch mit DCM als Laufmittel gereinigt.

Habitus: oranger Feststoff

Ausbeute: 304 mg, 0.795 mmol, 49%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.59 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.55 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.29 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.25 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.19 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.12 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.63 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, H_{ar}), 3.99 (s, 3H, CH_3), 3.98 (s, 3H, CH_3) ppm.

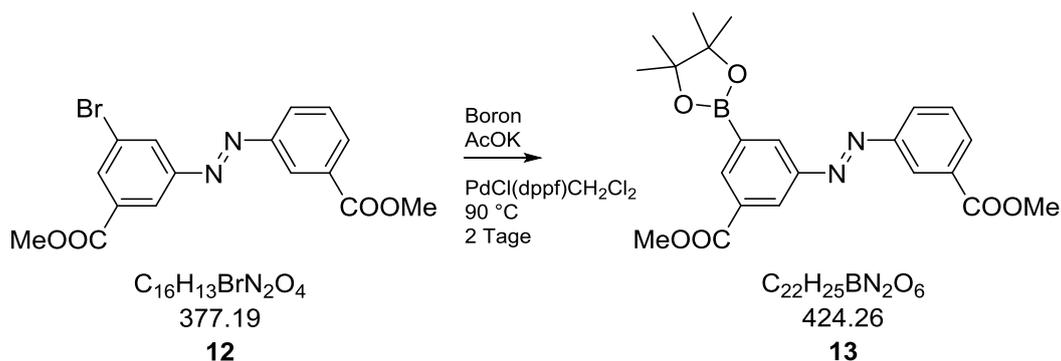
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 166.5, 165.3, 153.3, 152.3, 134.8, 133.0, 132.7, 131.6, 129.5, 128.9, 127.4, 124.5, 124.2, 123.3, 52.9, 52.5 ppm.

HRMS (ESI+): 377.0131 berechnet, 377.0127 gefunden für $[\text{C}_{16}\text{H}_{13}^{79}\text{BrN}_2\text{O}_4+\text{H}]^+$; 398.9951 berechnet, 398.9946 gefunden für $[\text{C}_{16}\text{H}_{13}^{79}\text{BrN}_2\text{O}_4+\text{Na}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3078, 2956, 1724, 1570, 1431, 1273, 1240, 1202, 1154, 1107, 1074, 985, 950, 913, 886, 848, 810, 763, 730, 682, 574 cm^{-1} .

UV/vis (DCM): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 319 (4.25) nm.

Schmelzpunkt: 112-113 °C.

6.2.9 Boronester **13** aus Azobenzol **12****Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|--|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|-------|
| Azobenzolssystem 12 | 377.19 | 323 | / | / | 0.856 | 1.0 |
| Bis(pinakolato)di- boron | 253.94 | 326 | / | / | 1.284 | 1.5 |
| Kaliumacetat | 98.15 | 252 | / | / | 2.569 | 3.0 |
| $\text{PdCl}(\text{dppf})\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 816.26 | 2 | / | / | 0.002 | 0.002 |
| 1,4-Dioxan (abs.) | 88.11 | / | 10.00 | 1.03 | / | / |

Durchführung:

Die Azobenzolverbindung **12** und das Bis(pinakolato)diboron werden unter Argon in 1,4-Dioxan gelöst und das Kaliumacetat bei Raumtemperatur zugegeben. Durch die Lösung wird 20 Minuten Argon geleitet bevor der Katalysator PdCl(dppf) hinzugegeben wird. Die Mischung wird auf 90 °C aufgeheizt und zwei Tage gerührt.

Im Anschluss wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus *n*-Hexan und Essigsäureethylester (2:1) als Laufmittel gereinigt.

Habitus: oranger Feststoff

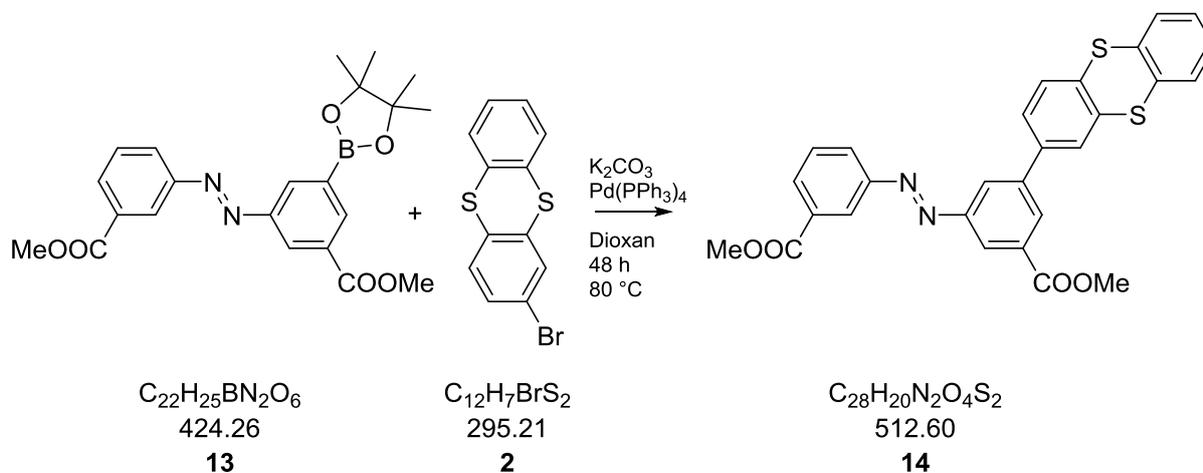
Ausbeute: 148 mg, 0.349 mmol, 41%

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.66 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.60 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.59 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.54 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.17 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.14 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.61 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1 H, H_{ar}), 3.99 (s, 3 H, CH_3), 3.98 (s, 3 H, CH_3), 1.39 (s, 12 H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 166.7, 166.2, 152.6, 152.1, 138.5, 133.5, 132.2, 131.5, 131.1, 129.4, 127.3, 126.7, 124.3, 84.6, 83.6, 52.5, 25.2, 25.1 ppm.

HRMS (ESI+): 425.1882 berechnet, 425.1882 gefunden für $[\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{BN}_2\text{O}_6+\text{H}]^+$, 447.1702 berechnet, 447.1700 gefunden für $[\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{BN}_2\text{O}_6+\text{Na}]^+$.

Schmelzpunkt: 135-136 °C.

6.2.10 Azobenzol-Thianthren-Doppelschalter **14****Ansatz:**

| <i>Stoff</i> | <i>M [g mol⁻¹]</i> | <i>m [mg]</i> | <i>V [mL]</i> | <i>ρ [g mL⁻¹]</i> | <i>n [mmol]</i> | <i>eq</i> |
|--|-------------------------------|---------------|---------------|------------------------------|-----------------|-----------|
| <i>Boronester 13</i> | 424.26 | 85 | / | / | 0.200 | 1.00 |
| <i>2-Bromthianthren (2)</i> | 295.21 | 60 | / | / | 0.200 | 1.00 |
| <i>Kaliumcarbonat-Lsg.</i> | 138.20 | / | 0.40 | / | / | / |
| <i>Pd(PPh₃)₄</i> | 1155.56 | 5 | / | / | 0.004 | 0.02 |
| <i>1,4-Dioxan</i> | 88.11 | / | 10.00 | 1.03 | / | / |

Durchführung:

Der Boronester **13** und das 2-Bromthianthren (**2**) werden unter Argon in Dioxan gelöst und mit einer gesättigten Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Dann wird die Lösung für 20 Minuten mit Argon durchspült und der Katalysator zugegeben. Die Suspension wird auf 80 °C erhitzt und für zwei Tage refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion werden Wasser und DCM zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird nochmals mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter

vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 5:1) gereinigt.

Habitus: oranger Feststoff

Ausbeute: 35 mg, 0.068 mmol, 34%

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.61 (dd, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.55 (dd, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.36 (dd, ⁴J_{H,H} = 2.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.30 (dd, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.20 (ddd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.18 (ddd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.81 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, ⁵J_{H,H} = 1.1 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.62 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.57 (s, 1 H, H_{ar}), 7.56 (s, 1 H, H_{ar}), 7.51 (m, 2 H, H_{ar}), 7.26 (m, 2 H, H_{ar}), 4.00 (s, 3 H, CH₃), 3.98 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 166.6, 166.4, 153.0, 152.4, 141.1, 139.1, 136.7, 135.9, 135.8, 135.4, 135.3, 132.4, 132.2, 131.6, 130.4, 129.5, 129.3, 129.2, 129.0, 128.9, 128.8, 128.1, 127.4, 127.3, 126.6, 125.5, 124.4, 123.4, 52.7, 52.5 ppm.

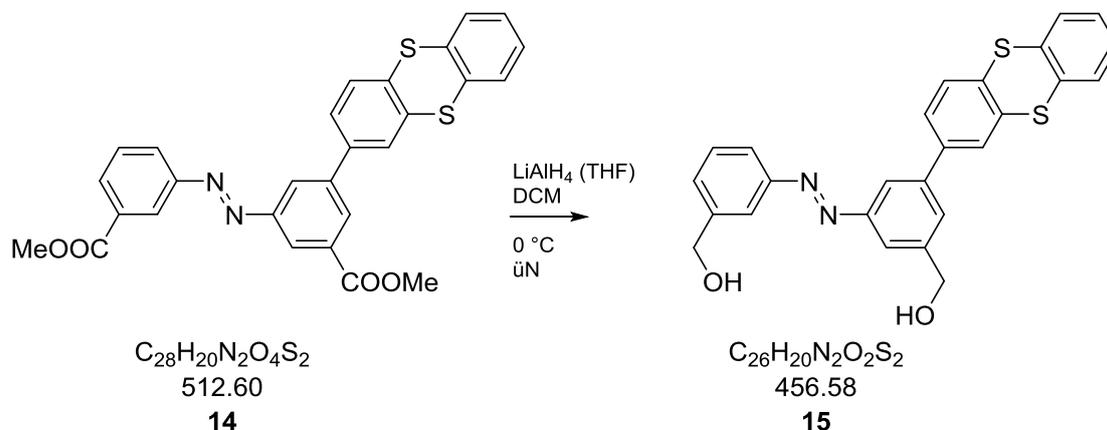
HRMS (ESI+): 513.0937 berechnet, 513.0925 gefunden für [C₂₈H₂₀N₂O₄S₂+H]⁺; 535.0757 berechnet, 535.0743 gefunden für [C₂₈H₂₀N₂O₄S₂+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2921, 2325, 2112, 1914, 1795, 1725, 1605, 1542, 1431, 1298, 1260, 1235, 1194, 1155, 1098, 1073, 996, 975, 955, 908, 873, 810, 756, 737, 685, 663 cm⁻¹.

UV/vis (DCM): λ_{max} (log ε) = 445 (1.59), 265 (3.55) nm.

E_{1/2}: (c = 0.3 mM in 0.1 M TBAHFP in DCM) 1.36 V.

Schmelzpunkt: 180-181 °C.

6.2.11 Dialkohol des Azobenzol-Thianthren-Doppelschalters **14****Ansatz:**

| Stoff | M [g mol^{-1}] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL^{-1}] | n [mmol] | eq |
|---------------------------------------|-----------------------------|----------|----------|-------------------------------|------------|------|
| Doppelschalter 14 | 512.60 | 150 | / | / | 0.293 | 1.0 |
| Lithiumaluminiumhydrid (2.4 M in THF) | 37.95 | 72 | / | / | 1.902 | 6.5 |
| Dichlormethan (abs.) | 138.20 | / | 20 | 1.33 | / | / |

Durchführung:

Der Azobenzol-Thianthren-Doppelschalter **14** wird unter Argon in absolutem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird Lithiumaluminiumhydrid, gelöst in THF, zugegeben und die Reaktionsmischung bei 0 °C 4 Stunden gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion werden 40 mL Dichlormethan und 1 mL Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase wird noch mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Habitus: oranger Feststoff

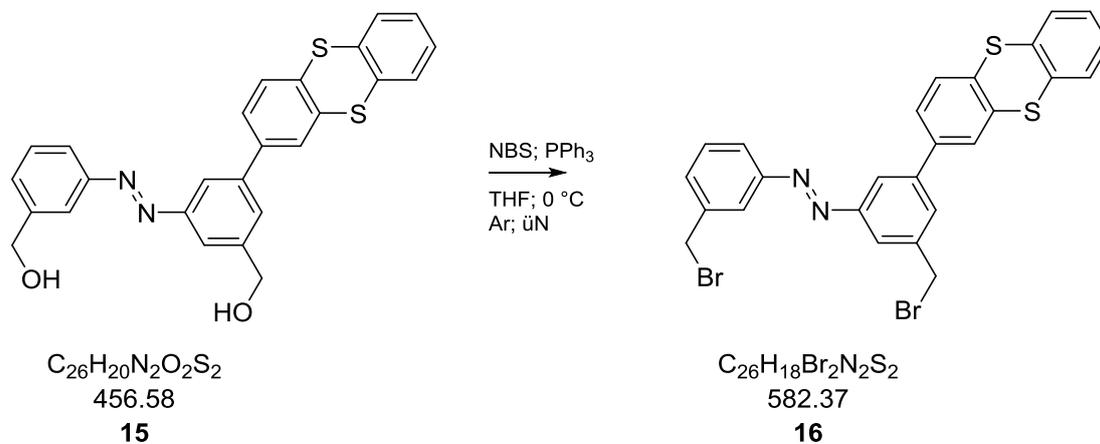
Ausbeute: 134 mg, 0.293 mmol, 100%

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ = 6.9-7.9 (4-m Gemisch *cis/trans*, 14 H, H_{ar}), 4.5-4.7 (4-s, Gemisch *cis/trans*, 4 H, CH₂) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, MeOD): δ = 154.6, 154.2, 145.2, 144.6, 141.9, 141.4, 137.6, 136.7, 136.6, 136.3, 130.9, 130.4, 130.1, 129.9, 129.8, 129.2, 129.0, 128.9, 128.0, 127.7, 123.2, 122.1, 121.5, 121.2, 64.9, 64.8 ppm.

HRMS (ESI+): 457.1039 berechnet, 457.1037 gefunden für [C₂₆H₂₀N₂O₂S₂+H]⁺; 479.0858 berechnet, 479.0855 gefunden für [C₂₆H₂₀N₂O₂S₂+Na]⁺.

Schmelzpunkt: 188-189 °C.

6.2.12 Dibromierter Azobenzol-Thianthren-Doppelschalter **16****Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|--------------------------|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|------|
| Dialkohol 15 | 456.58 | 100 | / | / | 0.219 | 1 |
| <i>N</i> -Bromsuccinimid | 177.99 | 117 | / | / | 0.657 | 3 |
| Triphenylphosphin | 262.28 | 172 | / | / | 0.657 | 3 |
| Tetrahydrofuran | 72.11 | / | 10 | 0.89 | / | / |

Durchf\u00fchrung:

Der Dialkohol **15** wird unter Argon in absolutem THF gel\u00f6st und auf 0 °C gek\u00fchlt. Zu dieser L\u00f6sung werden NBS und Triphenylphosphin gegeben. Die Mischung wird \u00fcber Nacht auf Raumtemperatur erw\u00e4rmt und im Anschluss die fl\u00fcchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der R\u00fcckstand wird s\u00e4ulenchromatographisch gereinigt (DCM als Laufmittel).

Habitus: oranger Feststoff

Ausbeute: 95 mg, 0.163 mmol, 75%

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.07$ (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz 1 H, H_{ar}), 7.98 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.94 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.90 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz 1 H, H_{ar}), 7.81 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.72 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz 1 H, H_{ar}), 7.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.56 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.51 (m, 4 H, H_{ar}), 7.27 (m, 2 H, H_{ar}), 4.63 (s, 2 H, CH_2), 4.59 (s, 2 H, CH_2) ppm.

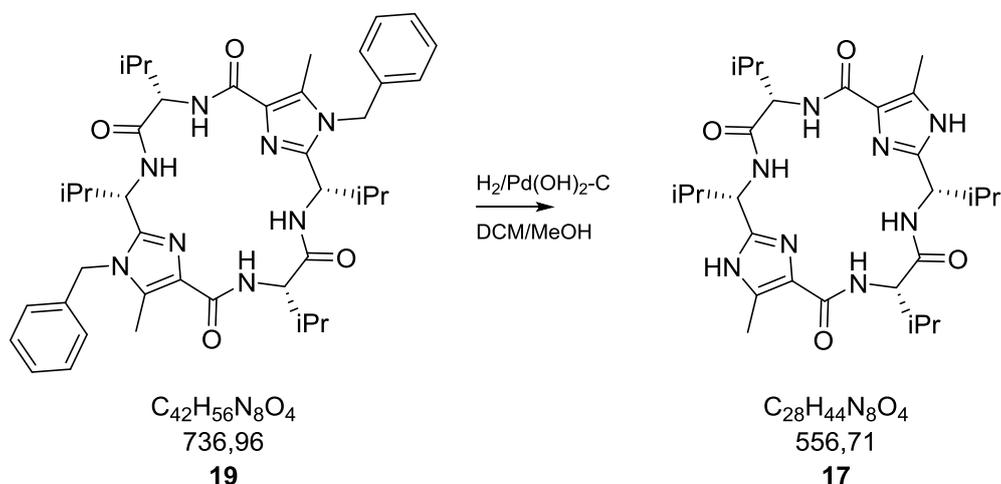
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.4, 152.8, 141.5, 139.8, 139.6, 139.0, 136.6, 135.4, 135.3, 135.2, 131.8, 130.1, 129.8, 129.2, 129.0, 128.9, 128.0, 127.4, 127.2, 126.6, 123.6, 123.2, 122.4, 122.0, 32.8, 32.7$ ppm.

HRMS (ESI+): 582.9331 berechnet, 582.9322 gefunden für $[\text{C}_{26}\text{H}_{18}^{79}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2+\text{H}]^+$; 604.9151 berechnet, 604.9141 gefunden für $[\text{C}_{26}\text{H}_{18}^{79}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2+\text{Na}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3055, 2961, 2927, 2853, 2324, 1896, 1794, 1719, 1604, 1586, 1561, 1542, 1439, 1368, 1313, 1291, 1255, 1209, 1135, 1109, 1079, 1050, 1031, 999, 976, 901, 877, 819, 793, 746, 690, 658$ cm^{-1} .

UV/vis (DCM): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 324 (3.52), 264 (3.77) nm.

Schmelzpunkt: 192-193 °C.

6.2.13 Valinklammer **17****Ansatz:**

| Stoff | M [g mol^{-1}] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL^{-1}] | n [mmol] | eq |
|--|-----------------------------|----------|----------|-------------------------------|------------|----|
| <i>L</i> -Valinklammer geschützt 19 | 736.96 | 397 | / | / | 0.539 | 1 |
| Palladiumhydroxid/C | / | 50 | / | / | / | / |
| DCM | 84.93 | / | 30 | 1.33 | / | / |
| Methanol | 32.04 | / | 50 | 0.79 | / | / |

Durchführung:

Die geschützte *L*-Valinklammer **19** wird in wenig DCM gelöst und die Lösung mit Methanol verdünnt. Der Katalysator wird zugegeben und die Reaktion bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre solange gerührt, bis kein Edukt mehr nachweisbar ist (laut DC-Kontrolle (Laufmittel DCM:EE:MeOH 75:25:1)).

Im Anschluss an die Reaktion wird der Katalysator vorsichtig abfiltriert und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (DCM:EE:MeOH 75:25:1 als Laufmittel).

Habitus: leicht gelber Feststoff

Ausbeute: 280 mg, 0.503 mmol, 94%

^1H NMR (600 MHz, CD_3OD): $\delta = 4.62$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2 H, CH), 4.37 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2 H, CH), 2.39 (s, 6 H, CH_3), 2.18-2.17 (m, 4 H, CH), 1.10-1.04 (m, 18 H, CH_3), 0.88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 6 H, CH_3) ppm.

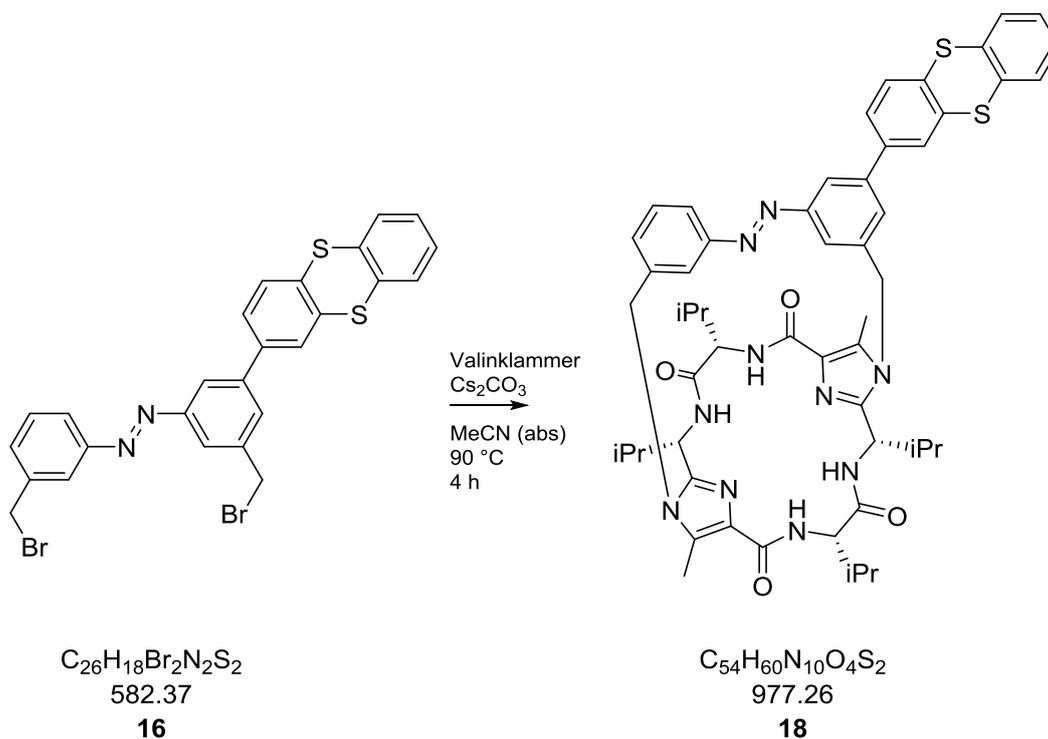
^{13}C NMR (151 MHz, CD_3OD): $\delta = 173.6, 165.9, 146.9, 133.5, 130.7, 61.3, 54.9, 34.2, 32.3, 20.1, 20.0, 19.4, 19.2, 10.8$ ppm.

HRMS (ESI+): 557.3558 berechnet, 557.3564 gefunden für $[\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_4 + \text{H}]^+$; 579.3378 berechnet, 579.3381 gefunden für $[\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_4 + \text{Na}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3361, 3214, 3122, 2964, 2875, 1645, 1600, 1526, 1505, 1465, 1390, 1371, 1337, 1309, 1223, 1155, 1034, 985, 929, 880, 813, 780$ cm^{-1} .

UV/vis (MeOH): $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 239 (4.35)$.

Schmelzpunkt: > 250 $^{\circ}\text{C}$.

6.2.14 Molekularer Azobenzol-Thianthren-Schubmotor **18****Ansatz:**

| Stoff | $M [g \text{ mol}^{-1}]$ | $m [mg]$ | $V [mL]$ | $\rho [g \text{ mL}^{-1}]$ | $n [mmol]$ | eq |
|----------------------------------|--------------------------|----------|----------|----------------------------|------------|------|
| Azobenzolverbindung 16 | 582.37 | 33 | / | / | 0.057 | 1 |
| Valinklammer 17 | 556.71 | 32 | / | / | 0.057 | 1 |
| Cs_2CO_3 | 325.82 | 185 | / | / | 0.567 | 10 |
| Acetonitril | 41.05 | 31 | 40 | 0.78 | / | / |

Durchführung:

Die Azoverbindung **16** und die entschützte Valinklammer **17** werden unter Argon in Acetonitril gelöst und mit Cäsiumcarbonat versetzt. Diese Reaktionsmischung wird dann auf 90 °C erhitzt und vier Stunden gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion, wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Lösung Wasser und Dichlormethan zugesetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird nochmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (DCM/EE/MeOH 75:25:1 als Laufmittel) gereinigt.

Habitus: oranger Feststoff

Ausbeute: 10 mg, 0.01 mmol, 18%

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.93 (dd, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.77 (dd, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 2 H, H_{ar}), 7.58 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.54-7.47 (m, 6 H, H_{ar}), 7.36 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.29-7.26 (dd, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, ³J_{H,H} = 5.0 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.21-7.16 (ddd, ⁴J_{H,H} = 4.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 3.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 2 H, H_{ar}), 6.01 (s, 1 H, CH₂), 5.99 (s, 1 H, CH₂), 5.43 (d, ²J_{H,H} = 23.4 Hz, 1 H, CH₂), 5.41 (d, ⁴J_{H,H} = 23.4 Hz, 1 H, CH₂), 5.09 (m, 4 H, CH₂), 4.64 (m, 2 H, CH₂), 2.56 (m, 2 H, CH), 2.31 (m, 2 H, CH), 2.22 (s, 3 H, CH₃), 2.18 (s, 3 H, CH₃), 1.16 (m, 12 H, CH₃), 0.94 (m, 12 H, CH₃) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 171.4, 162.7, 153.3, 152.8, 145.9, 141.6, 139.6, 137.6, 136.9, 136.6, 135.7, 135.5, 135.3, 135.2, 135.1, 130.6, 130.5, 129.8, 129.3, 129.0, 128.9, 128.4, 128.0, 127.5, 126.7, 126.5, 122.3, 121.2, 119.4, 118.2, 59.3, 51.5, 47.3, 33.0, 32.9, 31.5, 29.8, 19.8, 19.0, 18.7, 17.6, 17.5, 10.3, 10.2 ppm.

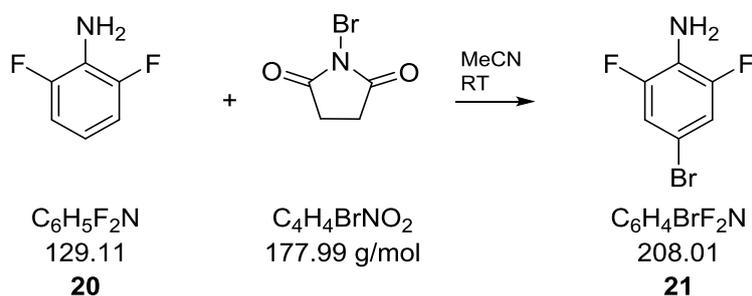
HRMS (ESI⁺): 977.4313 berechnet, 977.4302 gefunden für [C₅₄H₆₀N₁₀O₄S₂+H]⁺; 999.4133 berechnet, 999.4118 gefunden für [C₅₄H₆₀N₁₀O₄S₂+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2921, 2325, 2112, 1914, 1795, 1725, 1605, 1542, 1431, 1298, 1260, 1235, 1194, 1155, 1098, 1073, 996, 975, 955, 908, 873, 810, 756, 737, 685, 663 cm⁻¹.

UV/vis (DCM): λ_{max} (log ε) = 445 (2.22), 322 (3.86) nm.

E_{1/2}: (c = 0.3 mM in 0.1 M TBAHFP in DCM) 1.45 V.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

6.2.15 4-Brom-2,6-difluoranilin (**21**)**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [g] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|------------------------------------|----------------------------|---------|----------|------------------------------|------------|-----|
| 2,6-Difluoranilin (20) | 129.11 | 5.00 | / | / | 38.72 | 1.0 |
| <i>N</i> -Bromsuccinimid | 177.99 | 7.00 | / | / | 38.72 | 1.0 |
| Acetonitril | 41.05 | / | 100 | 0.78 | / | / |

Durchführung:

2,6-Difluoranilin (**20**) wird in Acetonitril gelöst und zu dieser Lösung wird das *N*-Bromsuccinimid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur solange gerührt, bis die DC-Kontrolle einen vollständigen Umsatz zeigt.

Im Anschluss wird Essigsäureethylester und Wasser zugegeben, die beiden Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch mehrmals mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Anschluss mit einer Mischung aus *n*-Hexan und Dichlormethan (1:1) säulenchromatographisch gereinigt.

Habitus: rosa Feststoff

Ausbeute: 7.00 g, 33.65 mmol, 87%

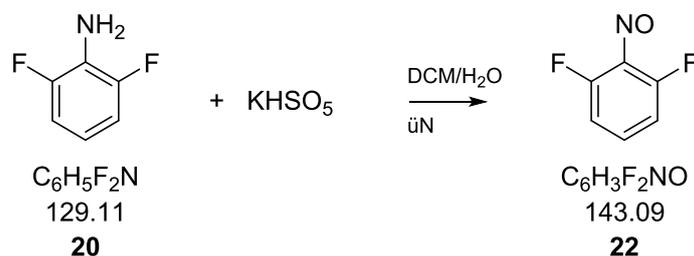
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.00 (m, 2 H, H_{ar}), 3.22 (s, 2 H, NH) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.5, 123.4, 114.6, 107.0$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3422, 3329, 3093, 2113, 1920, 1643, 1606, 1583, 1499, 1429, 1299, 1242, 1151, 964, 870, 840, 761, 718$ cm^{-1} .

UV/vis (MeCN): $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 240 (7.38)$ nm.

Schmelzpunkt: 64-65 °C.

6.2.16 2,6-Difluornitrosobenzol (**22**)**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [g] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|------------------------------------|----------------------------|---------|----------|------------------------------|------------|-----|
| 2,6-Difluoranilin (20) | 129.11 | 5.00 | / | / | 38.726 | 1.0 |
| Oxone [®] | 307.38 | 29.76 | / | / | 96.816 | 2.5 |
| Dichlormethan | 84.93 | / | 50 | 1.33 | / | / |
| Wasser | 18.00 | / | 50 | 1.00 | | |

Durchführung:

2,6-Difluoranilin (**20**) wird in DCM gelöst. Zu dieser Lösung wird das Oxone[®], gelöst in Wasser, unter kräftigem Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden gerührt.

Im Anschluss werden die Phasen getrennt und die organische Phase nacheinander mit NH₄Cl-Lösung, NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Dann wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt.

Habitus: weißer Feststoff

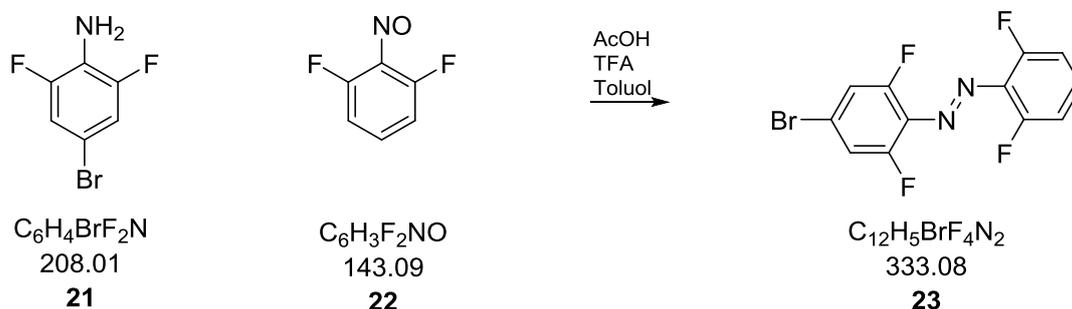
Ausbeute: 4.28 g, 30 mmol, 77%

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): 7.63 (m, 1 H, H_{ar}), 7.12 (m, 2 H, H_{ar}) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 154.6, 152.8, 137.4, 113.2 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3069, 2727, 2341, 1946, 1866, 1687, 1608, 1562, 1476, 1344, 1280, 1244, 1195, 1154, 1058, 1016, 972, 924, 891, 855, 784, 733, 691 cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 73-74 °C.

6.2.17 4-Brom-2,6,2',6'-tetrafluorazobenzol (**23**)**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [g] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|--|----------------------------|---------|----------|------------------------------|------------|------|
| 2,6-Difluoro-4-bromoanilin (21) | 208.01 | 1.00 | / | / | 4.8 | 1.0 |
| 1,3-Difluoro-2-nitrosobenzol (22) | 143.09 | 1.40 | / | / | 9.6 | 2.0 |
| Toluol | 92.14 | / | 45 | / | / | / |
| Essigsäure | 60.05 | / | 45 | / | / | / |
| Trifluoressigsäure | 114.02 | / | 10 | / | / | / |

Durchführung:

Die beiden Edukte 2,6-Difluoro-4-bromoanilin (**21**) und 1,3-Difluoro-2-nitrosobenzol (**22**) werden in Toluol gelöst und zu dieser Mischung wird noch ein Gemisch aus Essigsäure und Trifluoressigsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Im Anschluss wird Wasser hinzugegeben, mit Essigsäureethylester extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit einem Gemisch aus Dichlormethan und *n*-Hexan (4:1) säulenchromatographisch gereinigt.

Habitus: orange/roter Feststoff

Ausbeute: 1.1 g, 3.3 mmol, 68%

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.37$ (m, 1 H, H_{ar}), 7.26 (m, 2 H, H_{ar}), 7.04 (m, 2 H, H_{ar}) ppm.

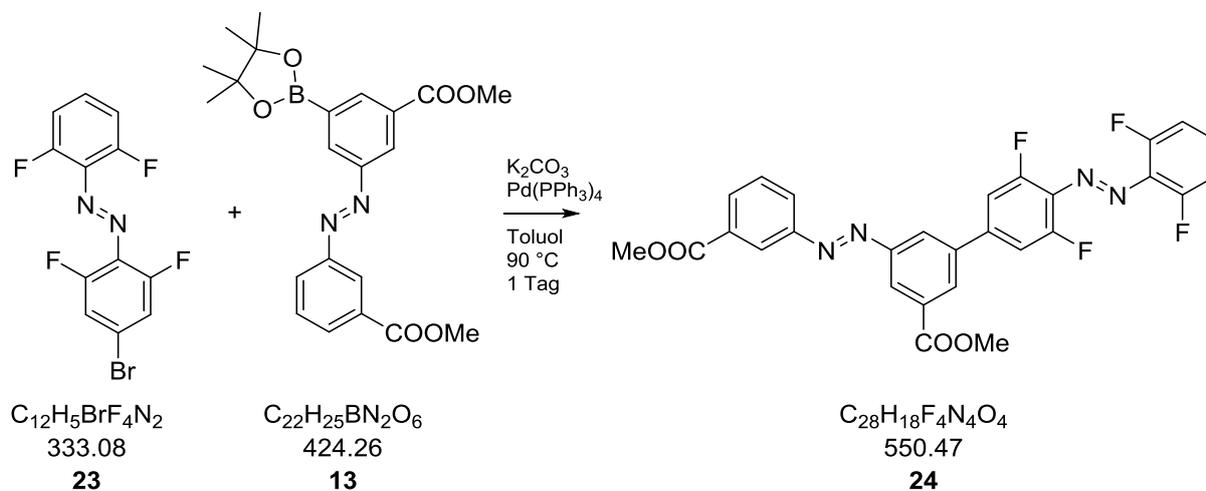
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.7, 132.0, 131.8, 131.0, 124.1, 116.9, 112.9$ ppm.

HRMS (ESI+): 332.9645 berechnet, 332.9646 gefunden für $[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{BrF}_4\text{N}_2+\text{H}]^+$; 354.9464 berechnet, 354.9463 gefunden für $[\text{C}_{14}\text{H}_7\text{BrF}_4\text{N}_2\text{O}_2+\text{Na}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3099, 2112, 1609, 1561, 1469, 1415, 1281, 1242, 1197, 1154, 1081, 1050, 1016, 974, 892, 844, 787, 735, 692$ cm^{-1} .

UV/vis (DCM): *E*-Isomer: λ_{max} ($\log \epsilon$) = 470, 313 nm.

Schmelzpunkt: 90-93 °C.

6.2.18 Doppelazobenzol-Schalter **24****Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|-----------------------------|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|------|
| Bromazo 23 | 333.08 | 325 | / | / | 0.98 | 2.0 |
| Boronazo 13 | 424.26 | 207 | / | / | 0.49 | 1.0 |
| Kaliumcarbonat ges. Lsg. | 138.20 | / | 0.65 | / | / | / |
| $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ | 1155.56 | 10 | / | / | / | / |
| Toluol | 92.14 | / | 10 | 0.87 | / | / |

Durchführung:

Die beiden Edukte 4-Brom-2,6,2',6'-tetrafluorazobenzol (**23**) und Boronazobenzol **13** werden unter Argon in Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wird unter Rühren eine gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben. Anschließend wird der Palladiumkatalysator zugegeben und die Reaktionsmischung bei 90 °C einen Tag unter Rückfluss gerührt.

Anschließend wird die Reaktion auf Raumtemperatur gekühlt und eine Mischung aus Wasser und DCM wird zugegeben. Die beiden Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird

noch mehrmals mit DCM extrahiert. Danach wird die organische Phase nochmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und DCM (1:1) gereinigt.

Habitus: orange/roter Feststoff

Ausbeute: 115 mg, 0.208 mmol, 21%

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): *E*-Isomer δ = 8.60 (dd, ⁴*J*_{H,H} = 3.1 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.6 Hz, 2 H, H_{ar}), 8.39 (dd, ⁴*J*_{H,H} = 2.0 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.6 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.34 (dd, ⁴*J*_{H,H} = 2.0 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.6 Hz, 2 H, H_{ar}), 8.19 (ddd, ³*J*_{H,H} = 7.7 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 2.0 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.0 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.14 (ddd, ³*J*_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 2.1 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.2 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.62 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.2 Hz, ³*J*_{H,H} = 7.8 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.44 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.0 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 2.0 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.38 (m, 1 H, H_{ar}), 7.07 (dd, ³*J*_{H,H} = 8.4 Hz, ³*J*_{H,H} = 8.0 Hz, 1 H, H_{ar}), 4.02 (s, 3 H, CH₃), 3.98 (s, 3 H, CH₃) ppm.

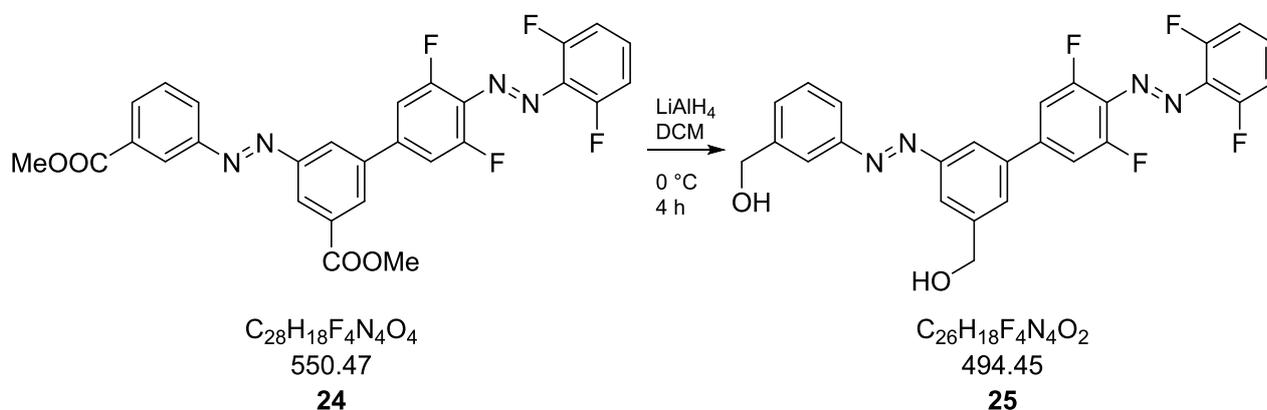
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 166.4, 157.1, 157.0, 155.3, 152.3, 143.0, 139.2, 132.6, 132.4, 131.6, 130.2, 129.5, 127.4, 125.3, 124.6, 124.4, 112.9, 111.4, 52.8, 52.5 ppm.

HRMS (ESI⁺): 551.1337 berechnet, 551.1328 gefunden für [C₂₈H₁₈F₄N₄O₄+H]⁺; 573.1156 berechnet, 573.1146 gefunden für [C₂₈H₁₈F₄N₄O₄+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3097, 2964, 2410, 1726, 1625, 1435, 1426, 1338, 1295, 1276, 1243, 1219, 1197, 1157, 1102, 1058, 996, 910, 855, 806, 765, 727, 688, 657 cm⁻¹.

UV/vis (DCM): λ_{max} (log ϵ) = 463, 320.

Schmelzpunkt: 200-202 °C.

6.2.19 Diol des Doppelazobenzol-Schalters **25****Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|---------------------------------------|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|------|
| Doppelazoverbindung 24 | 550.47 | 100 | / | / | 0.300 | 1.0 |
| Lithiumaluminiumhydrid (2.4 M in THF) | 37.95 | 34.18 | / | / | 0.901 | 3.0 |
| Dichlormethan | 138.20 | / | 10 | / | / | / |

Durchführung:

Die Azoverbindung **24** wird unter Argon in Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird LiAlH₄, gelöst in THF, zugegeben und die Reaktionsmischung wird weiter bei 0 °C 4 Stunden gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion werden Dichlormethan und wenig Wasser hinzugegeben, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Im Anschluss werden die organischen Phasen vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Habitus: orange/roter Feststoff

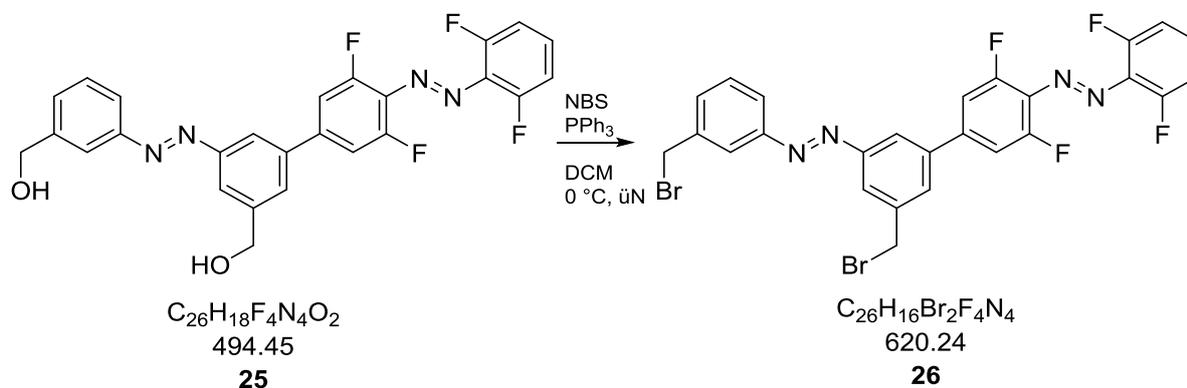
Ausbeute: 90 mg, 0.182 mmol, 60%

¹H NMR (600 MHz, CD₃OD): δ = 7.2-7.9 (m Gemisch *cis/trans*, 12 H, H_{ar}), 4.7 (4-s, Gemisch *cis/trans*, 4 H, CH₂) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CD₃OD): δ = 154.6, 154.1, 152.8, 145.6, 145.0, 144.5, 141.8, 131.0, 130.8, 130.3, 128.1, 123.1, 123.0, 122.2, 122.0, 121.9, 121.5, 120.9, 120.6, 120.3, 113.9, 113.7, 110.6, 110.3, 64.7, 64.6 ppm.

HRMS (ESI+): 495.1439 berechnet, 495.1429 gefunden für [C₂₆H₁₈F₄N₄O₂+H]⁺; 517.1258 berechnet, 517.1248 gefunden für [C₂₆H₁₈F₄N₄O₂+H]⁺.

Schmelzpunkt: 188-189 °C.

6.2.20 Dibromid des Doppelazobenzol-Schalters **26****Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|---------------------------|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|------|
| Diol 25 | 494.45 | 100 | / | / | 0.202 | 1.0 |
| <i>N</i> -Bromsuccinimid | 177.99 | 108 | / | / | 0.607 | 3.0 |
| Triphenylphosphin | 262.28 | 159 | / | / | 0.607 | 3.0 |
| Tetrahydrofuran (abs.) | 72.11 | / | 10 | | | |

Durchführung:

Der Dialkohol **25** wird unter Argon in absolutem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden NBS und Triphenylphosphin gegeben. Die Mischung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und im Anschluss werden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (DCM).

Habitus: orange/roter Feststoff

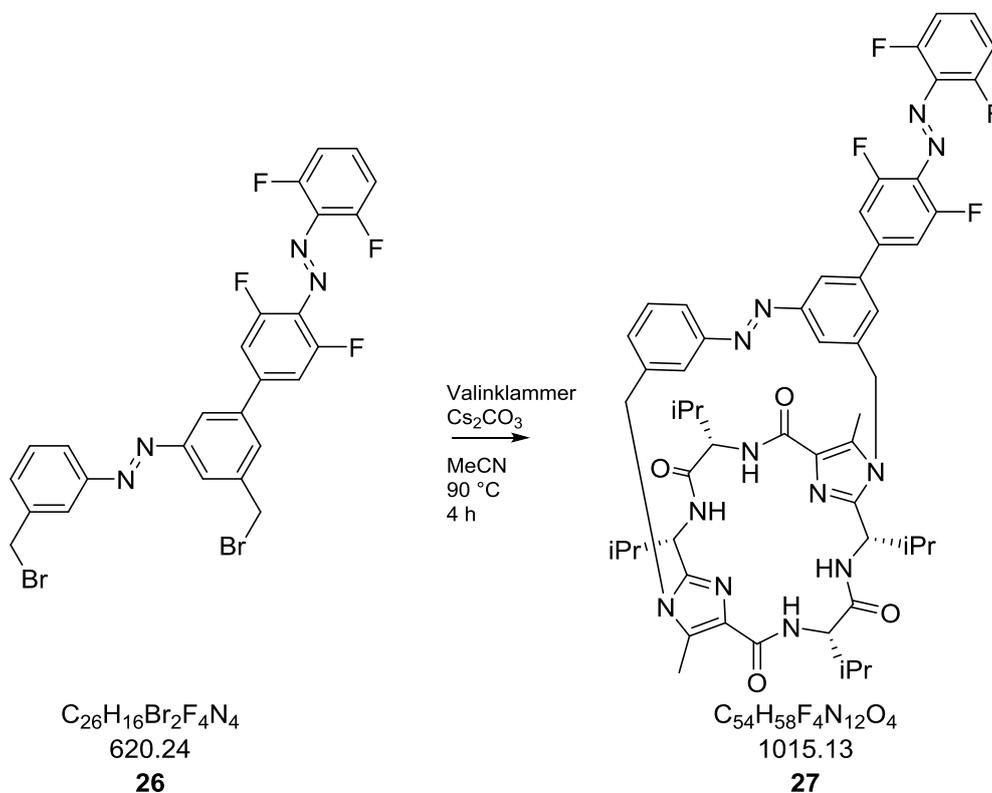
Ausbeute: 31 mg, 0.0505 mmol, 25%

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.01$ (m, 3 H, H_{ar}), 7.92 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, H_{ar}), 7.77 (d, 1 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, H_{ar}), 7.66 (dd, 1 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, H_{ar}), 7.54 (m, 3 H, H_{ar}), 7.21 (d, 1 H, $^4J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, H_{ar}), 7.09 (m, 1 H, H_{ar}), 6.90 (dd, 1 H, $^4J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, H_{ar}), 4.60 (s, 2 H, CH_2), 4.59 (s, 2 H, CH_2) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.3, 152.7, 140.1, 139.2, 132.2, 130.1, 129.9, 129.8, 123.6, 123.3, 121.9, 121.7, 121.5, 112.9, 112.8, 112.3, 111.3, 110.9, 110.8, 32.8, 32.3$ ppm.

HRMS (ESI+): 620.9732 berechnet, 620.9718 gefunden für $[\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{F}_4\text{N}_4+\text{H}]^+$; 642.9551 berechnet, 642.9517 gefunden für $[\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{F}_4\text{N}_4+\text{Na}]^+$.

Schmelzpunkt: 240-241 °C.

6.2.21 Molekularer Motor **27****Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|--------------------------|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|------|
| Dibromid 26 | 620.24 | 15 | / | / | 0.024 | 1 |
| Valinklammer 17 | 556.71 | 13 | / | / | 0.024 | 1 |
| Cs_2CO_3 | 325.82 | 79 | / | / | 0.240 | 10 |
| Acetonitril | 41.05 | / | 10 | 0.78 | / | / |

Durchführung:

Die Azobenzolverbindung **26** und die Valinklammer **17** werden unter Argon in Acetonitril gelöst und mit Cäsiumcarbonat versetzt. Diese Reaktionsmischung wird dann auf 90 °C erhitzt und vier Stunden gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Lösung wird Wasser und Dichlormethan zugesetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird nochmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und im Anschluss über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das zurückbleibende Rohprodukt wird säulenchromatographisch (DCM/EE/MeOH 75:25:1) gereinigt.

Habitus: oranger Feststoff

Ausbeute: 12 mg, 0.01 mmol, 41%

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.93 (t, 1 H, H_{ar}), 7.77 (t, 2 H, ⁴J_{H,H} = 4.6 Hz, H_{ar}), 7.58 (t, 1 H, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, H_{ar}), 7.54-7.47 (m, 6 H, H_{ar}), 7.36 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1 H_{ar}), 7.29-7.26 (m, 1 H, H_{ar}), 7.21-7.16 (m, 2 H, H_{ar}), 6.01 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1 H, H_{ar}), 5.99 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1 H, H_{ar}), 5.44 (m, 2 H, CH₂), 5.09 (m, 4 H, CH₂), 4.62 (m, 2 H, CH₂), 2.56 (m, 2 H, CH), 2.31 (m, 2 H, CH), 2.19 (m, 6 H, Imidazol-CH₃), 2.18 (s, 3 H, CH₃), 1.16 (m, 12 H, CH₃), 0.94 (m, 12 H, CH₃) ppm.

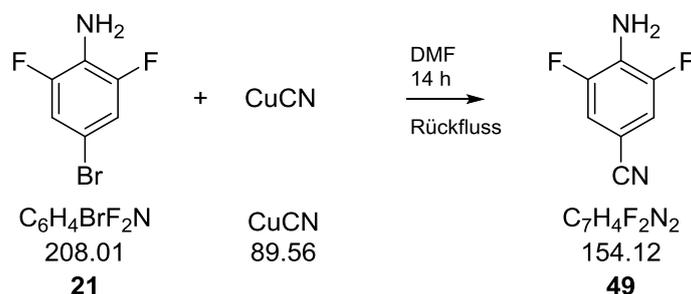
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 171.3, 162.7, 162.6, 153.2, 152.8, 146.0, 138.0, 137.1, 135.1, 129.9, 128.6, 126.2, 122.7, 121.6, 119.1, 59.3, 51.5, 47.2, 33.1, 31.6, 29.9, 19.8, 19.1, 18.7, 17.6, 14.3, 10.3 ppm.

HRMS (ESI+): 1015.4713 berechnet, 1015.4696 gefunden für [C₅₄H₅₈F₄N₁₂O₄+H]⁺; 1037.4532 berechnet, 1037.4474 gefunden für [C₅₄H₅₈F₄N₁₂O₄+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063, 2963, 2931, 2108, 1919, 1659, 1593, 1502, 1466, 1429, 1388, 1371, 1333, 1220, 1145, 1102, 1046, 1026, 950, 887, 855, 783, 761, 695 cm⁻¹.

UV/vis (DCM): λ_{max} (log ε) = 445 (2.22), 322 (3.86) nm.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

6.2.22 4-Amino-3,5-difluorbenzonitril (**49**)**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [g] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|--|----------------------------|---------|----------|------------------------------|------------|------|
| 4-Brom-2,6-difluoranilin (21) | 208.01 | 5.0 | / | / | 24 | 1.0 |
| Kupfercyanid | 89.56 | 6.5 | / | / | 72 | 3.0 |
| Dimethylformamid | 73.09 | / | 50 | 0.78 | / | / |

Durchführung:

4-Brom-2,6-difluoranilin (**21**) wird in DMF gelöst und zu dieser Lösung wird das Kupfercyanid gegeben. Die Reaktionslösung wird für 14 h refluxiert. Im Anschluss wird eine 12%ige Ammoniaklösung und Essigsäureethylester zugegeben. Die beiden Phasen werden getrennt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und im Anschluss mit Dichlormethan und *n*-Hexan (2:1) gereinigt.

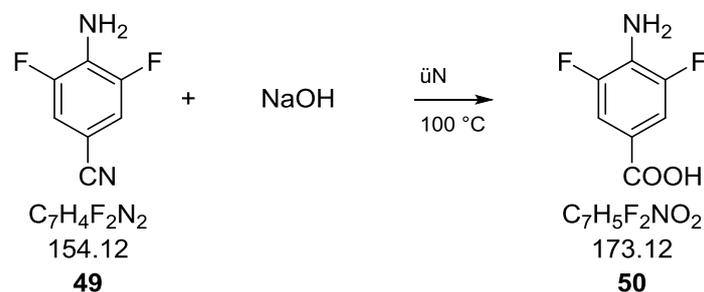
Habitus: weißer Feststoff

Ausbeute: 2.03 g, 13.2 mmol, 55%

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.15 (m, 2 H, H_{ar}), 4.28 (s, 2 H, NH) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 151.7, 129.8, 118.0, 115.7, 98.5 ppm.

Vollständige Analyse siehe.^[83]

6.2.23 4-Amino-3,5-difluorbenzoesäure (**50**)**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|---------------------------------------|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|------|
| 4-Amino-3,5-benzonitril (49) | 154.12 | 505 | / | / | 3.27 | 1.0 |
| NaOH (1 M) | 40.00 | / | 80 | / | / | / |

Durchführung:

4-Amino-3,5-benzonitril **49** wird in einer 1 M Natronlauge suspendiert und 14 Stunden refluxiert. Im Anschluss wird die Lösung auf einen pH-Wert von 4-5 gebracht und die Lösung wird mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt.

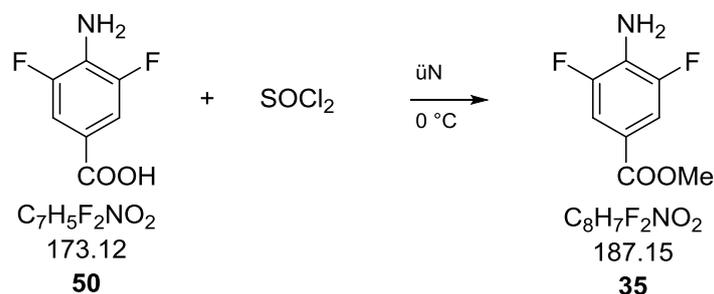
Habitus: roter Feststoff

Ausbeute: 565 mg, 3.27 mmol, 100%

¹H NMR (600 MHz, DMSO): δ = 12.67 (s, 1H, COOH), 7.39 (m, 2 H, H_{ar}), 6.06 (s, 2 H, NH₂) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, DMSO): δ = 152.5, 150.9, 123.4, 114.6, 107.0 ppm.

Vollständige Analyse siehe.^[83]

6.2.24 Methyl-4-amino-3,5-difluorbenzoat (**35**)**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol^{-1}] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL^{-1}] | n [mmol] | eq |
|--|-----------------------------|----------|----------|-------------------------------|------------|------|
| 4-Amino-3,5-difluorbenzoesäure (50) | 173.12 | 565 | / | / | 3.26 | 1.0 |
| Thionylchlorid | 118.96 | 7765 | 4.7 | 1.64 | 65.27 | 20 |
| Methanol | 32.07 | / | 100.0 | 0.78 | / | / |

Durchführung:

4-Amino-3,5-difluorbenzoesäure (**50**) wird in Methanol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird vorsichtig das Thionylchlorid getropft und die Reaktion über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Im Anschluss werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und mit Wasser und Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und dann im Vakuum entfernt.

Habitus: brauner Feststoff

Ausbeute: 579 mg, 3.09 mmol, 95%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (m, 2 H, H_{ar}), 4.18 (s, 2H, H_{ar}), 3.86 (s, 3 H, CH_3) ppm.

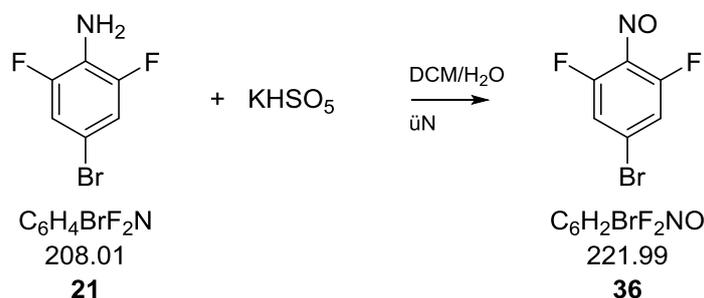
$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.6, 151.4, 128.9, 118.0, 112.6, 52.2$ ppm.

HRMS (ESI+): 188.0518 berechnet, 188.0515 gefunden für $[\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_2\text{NO}_2+\text{H}]^+$; 210.0337 berechnet, 210.0336 gefunden für $[\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_2\text{NO}_2+\text{Na}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3495, 3357, 3077, 2705, 1698, 1638, 1582, 1532, 1442, 1349, 1278, 1223, 1146, 1083, 1021, 994, 956, 912, 889, 766, 743 \text{ cm}^{-1}$.

UV/vis (DCM): $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 263 \text{ nm}$.

Schmelzpunkt: 74-77 °C.

6.2.25 4-Brom-2,6-difluornitrosobenzol (**36**)**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|--|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|------|
| 4-Brom-2,6-difluoranilin (21) | 208.01 | 253 | / | / | 1.22 | 1.0 |
| Oxone® | 307.38 | 748 | / | / | 2.44 | 2.0 |
| Dichlormethan | 84.93 | / | 15 | 1.33 | / | / |
| Wasser | 18.00 | / | 15 | 1.00 | | |

Durchführung:

4-Brom-2,6-difluoranilin (**21**) wird in DCM gelöst. Zu dieser Lösung wird das Oxone®, gelöst in Wasser, unter kräftigem Rühren getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden gerührt. Im Anschluss werden die Phasen getrennt und die organische Phase nacheinander mit NH₄Cl-Lösung, NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Dann wird die Mischung über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt.

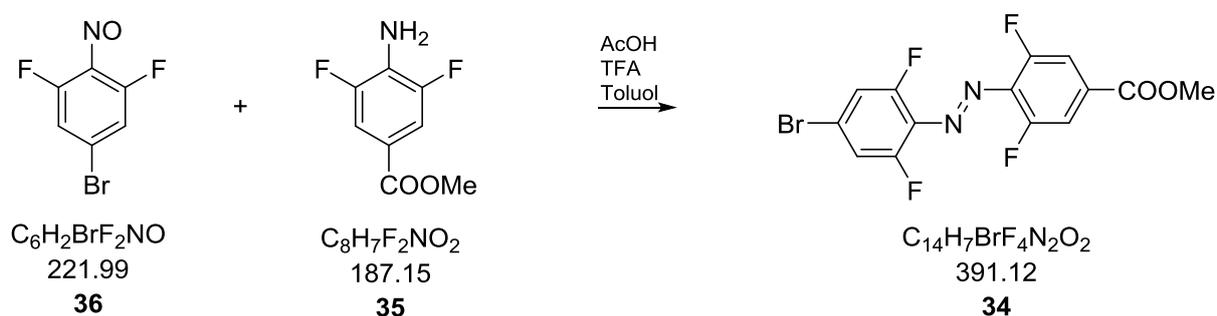
Habitus: beiger Feststoff

Ausbeute: 146 mg, 0.66 mmol, 54%

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.35$ (m, 2 H, H_{ar}) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 154.4, 152.6, 130.7, 117.0$ ppm.

Vollständige Analyse siehe.^[87]

6.2.26 Azobenzol **34** aus Nitroverbindung **36** und Amin **35****Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|---------------------------|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|------|
| Nitroverbindung 36 | 221.99 | 100 | / | / | 0.45 | 1.0 |
| Amin 35 | 187.15 | 84 | / | / | 0.45 | 1.0 |
| Toluol | 92.14 | / | 20 | / | / | / |
| Essigsäure | 60.05 | / | 20 | / | / | / |
| Trifluoressigsäure | 114.02 | / | 10 | / | / | / |

Durchführung:

Die beiden Edukte **35** und **36** werden in Toluol gelöst und zu dieser Mischung wird noch ein Gemisch aus Essigsäure und Trifluoressigsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Im Anschluss wird Wasser hinzugegeben, mit Essigsäureethylester extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit einem Gemisch aus Dichlormethan und *n*-Hexan (4:1) säulenchromatographisch gereinigt.

Habitus: orange/roter Feststoff

Ausbeute: 80 mg, 0.20 mmol, 44%

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): *E*-Isomer $\delta = 7.73$ (m, 2 H, H_{ar}), 7.30 (m, 2 H, H_{ar}), 3.97 (s, 3 H, CH_3) ppm.

Z-Isomer: 7.56 (m, 2 H, H_{ar}), 7.07 (m, 2 H, H_{ar}), 3.92 (s, 3 H, CH_3) ppm.

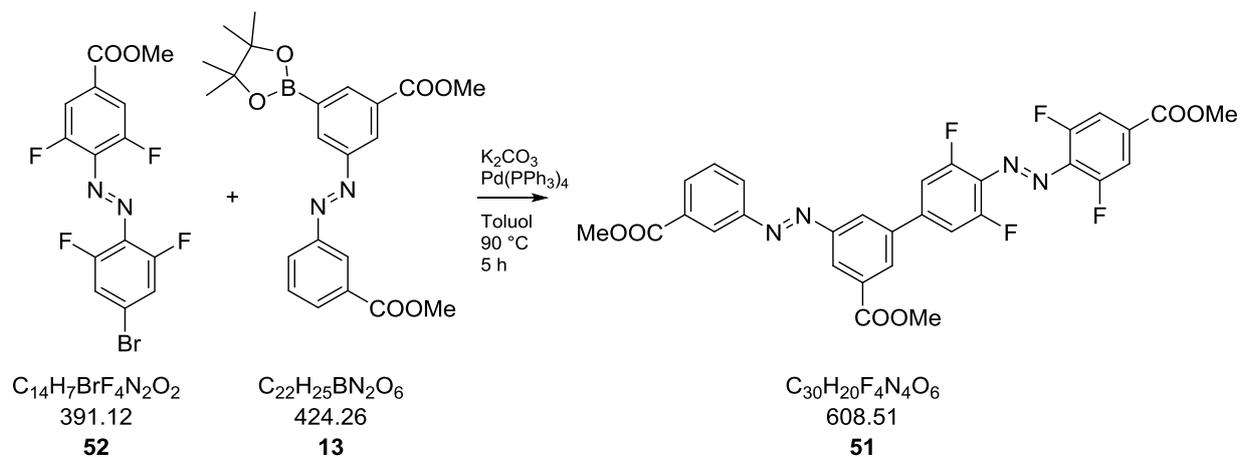
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.4, 156.7, 155.9, 154.9, 154.2, 134.6, 133.0, 130.7, 125.3, 117.1, 117.0, 114.2, 53.1$ ppm.

HRMS (ESI+): 390.9700 berechnet, 390.9695 gefunden für $[\text{C}_{14}\text{H}_7\text{BrF}_4\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3098, 2997, 2959, 2359, 1727, 1601, 1577, 1484, 1432, 1348, 1292, 1255, 1197, 1083, 1051, 996, 915, 889, 856, 765, 747, 694$ cm^{-1} .

UV/vis (DCM): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 463 (0.10378), 320 (1.8724).

Schmelzpunkt: 148-149 °C.

6.2.27 Doppelazobenzol-Schalter **51****Ansatz:**

| Stoff | M [g mol^{-1}] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL^{-1}] | n [mmol] | eq |
|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|-----------------------|------|
| Bromazo 52 | 391.12 | 20 | / | / | 0.05 | 1.0 |
| Boronazo 13 | 424.26 | 30 | / | / | 0.06 | 1.2 |
| Kaliumcarbonat ges. Lsg. | 138.20 | / | 0.65 | / | / | / |
| $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ | 1155.56 | 10 | / | / | / | / |
| Toluol | 92.14 | / | 3.00 | 0.87 | / | / |

Durchführung:

Die beiden Edukte **52** und **13** werden unter Argon in Toluol gelöst, zu dieser Lösung wird unter Rühren eine gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben. Anschließend wird der Palladiumkatalysator zugegeben und die Reaktionsmischung bei 90 °C für fünf Stunden unter Rückfluss gerührt.

Anschließend wird die Reaktion auf Raumtemperatur gekühlt und eine Mischung aus Wasser und Essigsäureethylester zugegeben. Die beiden Phasen werden getrennt und die wässrige

Phase wird noch mehrmals mit Essigsäureethylester extrahiert. Danach wird die organische Phase nochmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Essigsäureethylester (2:1) gereinigt.

Habitus: orange/roter Feststoff

Ausbeute: 6 mg, 0.009 mmol, 18%

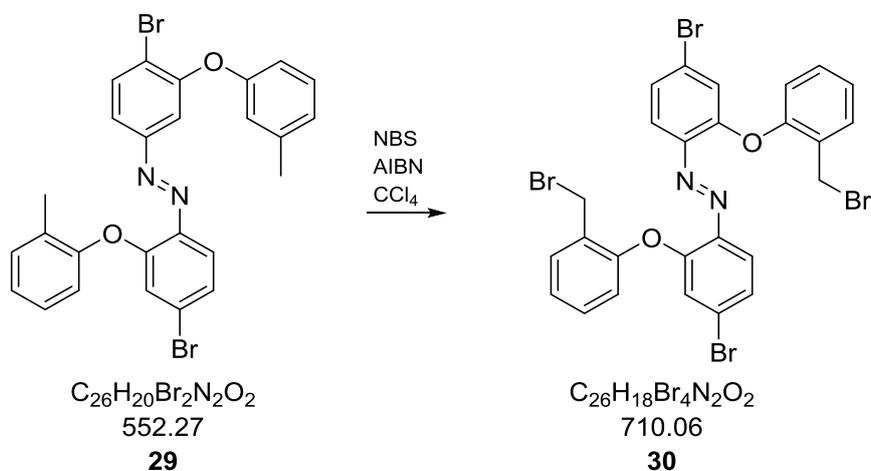
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.67 (dd, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.64 (dd, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.44 (dd, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.39 (s, ⁴J_{H,H} = 2.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.21 (ddd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.19 (ddd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 3.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1 H, H_{ar}) 7.76 (dd, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.65 (dd, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.49 (dd, ³J_{H,H} = 9.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1 H, H_{ar}), 4.04 (s, 3 H, CH₃), 4.00 (s, 3 H, CH₃), 3.98 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 166.3, 165.8, 164.2, 157.1, 155.7, 155.3, 154.02, 152.9, 152.2, 143.9, 139.0, 132.5, 131.5, 130.1, 129.3, 127.2, 125.1, 124.7, 124.2, 114.0, 111.4, 52.9, 52.7, 52.4 ppm.

HRMS (ESI+): 609.1392 berechnet, 609.1380 gefunden für [C₃₀H₂₀F₄N₄O₆+H]⁺; 631.1211 berechnet, 631.1201 gefunden für [C₃₀H₂₀F₄N₄O₆+Na]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3097, 2960, 2359, 1726, 1625, 1576, 1435, 1404, 1343, 1301, 1276, 1246, 1216, 1197, 1157, 1102, 1058, 996, 910, 855, 806, 765, 727, 688, 657 cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 240-241 °C.

6.2.28 Azobenzol **30****Ansatz:**

| Stoff | $M [g mol^{-1}]$ | $m [mg]$ | $V [mL]$ | $\rho [g mL^{-1}]$ | $n [mmol]$ | eq |
|--------------------------|------------------|----------|----------|--------------------|------------|------|
| Azoverbindung 29 | 552.27 | 36 | / | / | 0.065 | 1.0 |
| <i>N</i> -Bromsuccinimid | 177.99 | 23 | / | / | 0.130 | 2.0 |
| AIBN | 164.21 | 6 | / | / | 0.033 | 0.5 |
| Tetrachlormethan | 153.82 | | | | | |

Durchführung: ^[84]

Das Azobenzolsystem **29** wird mit AIBN und NBS in Tetrachlormethan gelöst und bei 85 °C für drei Stunden gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Das Rohprodukt wird mit einem Gemisch aus n-Hexan und DCM (5:1) säulenchromatographisch gereinigt.

Habitus: oranger Feststoff

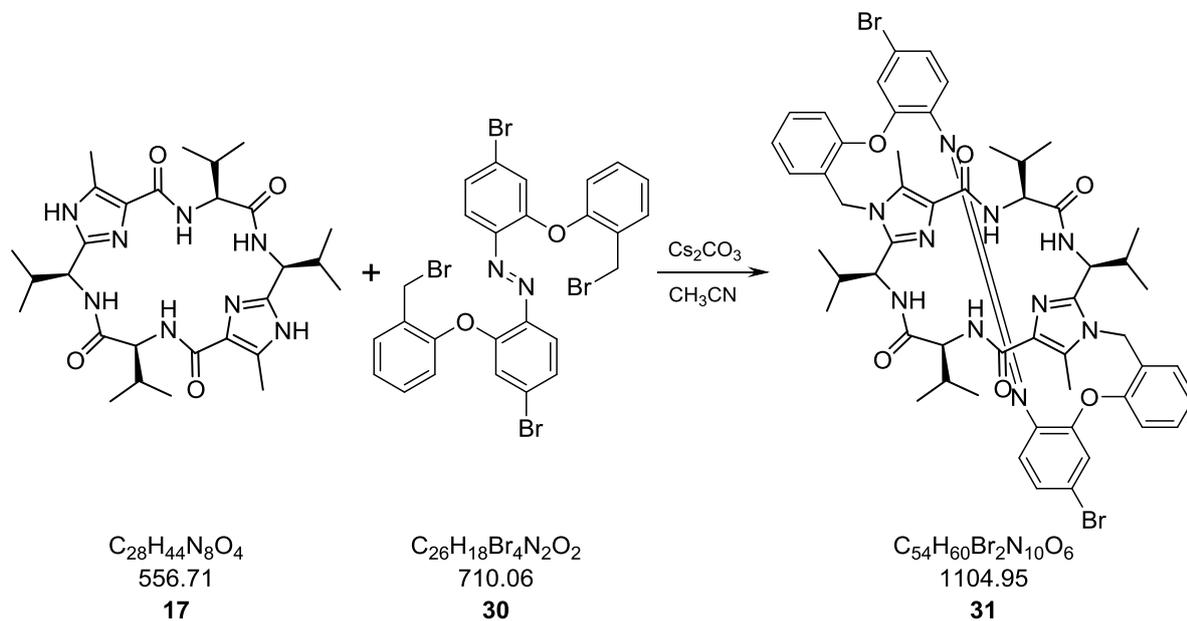
Ausbeute: 21 mg, 0.031 mmol, 47%

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): d = 7.48 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2 H, H_{ar}), 7.31-7.27 (m, 4 H, H_{ar}), 7.25-7.21 (m, 4 H, H_{ar}), 7.12-7.09 (m, 2 H, H_{ar}), 6.79 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 2 H, H_{ar}), 4.66 (s, 4 H, CH_2) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): d = 156.2, 154.9, 143.0, 131.5, 130.4, 128.1, 127.9, 126.6, 124.4, 124.0, 119.1, 118.1, 28.1 ppm.

HRMS (ESI+): 732.7959 berechnet, 732.7961 gefunden für $[\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2+\text{Na}]^+$.

Vollständige Analytik siehe.^[84]

6.2.29 Eingebetteter, einfacher Azobenzolmotor **31****Ansatz:**

| Stoff | $M [g mol^{-1}]$ | $m [mg]$ | $V [mL]$ | $\rho [g mL^{-1}]$ | $n [mmol]$ | eq |
|-------------------------|------------------|----------|----------|--------------------|------------|-------|
| Azoverbindung 30 | 710.06 | 25 | / | / | 0.035 | 1.00 |
| Valinklammer 17 | 556.71 | 17 | / | / | 0.031 | 0.87 |
| Cäsiumcarbonat | 164.21 | 58 | / | / | 0.352 | 10.00 |
| Acetonitril | 41.05 | / | 10 | / | / | / |

Durchführung: ^[84]

Die beiden Edukte **17** und **30** werden unter Argon in Acetonitril gelöst und das Cäsiumcarbonat zugegeben. Die Lösung wird anschließend sofort in ein heißes Ölbad getaucht und bei 90 °C vier Stunden refluxiert.

Im Anschluss wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser und Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten

organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan, Essigsäureethylester und Methanol (75:25:5) chromatographisch gereinigt.

Habitus: orange/roter Feststoff

Ausbeute: 6 mg, 0.0054 mmol, 18%

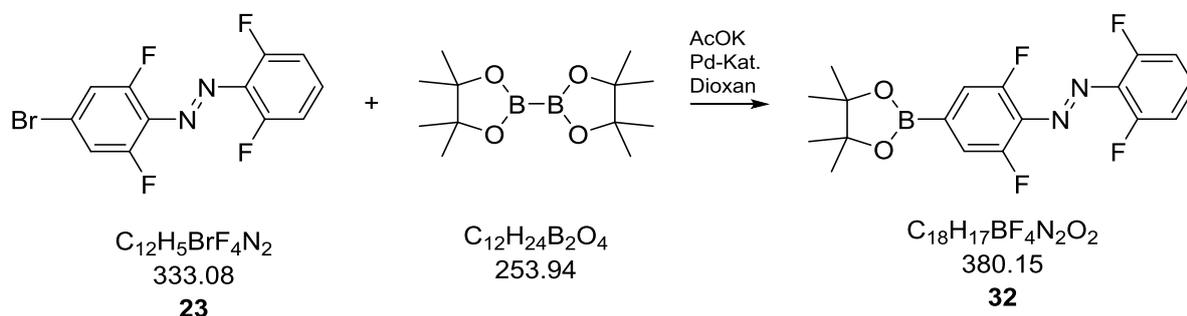
$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, MeOD): *trans*-Isomer: d = 7.62 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2 H, H_{ar}), 7.34 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, 2 H, H_{ar}), 7.13 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2 H, H_{ar}), 7.10 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2 H, H_{ar}), 7.07 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2 H, H_{ar}), 6.24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2 H, H_{ar}), 6.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2 H, H_{ar}), 5.77 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, 2 H, NH_2), 5.57 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 2 H, NH_2), 5.02 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, 2 H, NH_2), 4.05 (m, 2 H), 2.49 (s, 6 H, CH_3), 2.21 (m, 2 H), 2.03 (m, 2 H), 1.02 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, CH_3), 0.98 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, CH_3), 0.93 (m, 12 H, CH_3) ppm.

cis-Isomer: d = 7.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2 H, H_{ar}), 7.31 (m, 2 H, H_{ar}), 7.17 (m, 4 H, H_{ar}), 7.03 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1 H, H_{ar}), 6.98 (m, 1 H, H_{ar}), 6.57 (m, 1 H, H_{ar}), 6.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 1 H, H_{ar}), 6.19 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1 H, H_{ar}), 5.77 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15.4$ Hz, 1 H, NH_2), 5.64 (m, 1 H), 5.56 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 1 H, NH_2), 5.36 (m, 1 H), 5.29 (m, 1 H), 5.05 (m, 1 H), 4.99 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15.4$ Hz, 1 H), 4.21 (m, 1 H), 4.07 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1 H), 2.47 (s, 3 H), 2.32 (m, 3 H, CH_3), 2.23 (m, 2 H), 2.04 (m, 1 H), 0.97 (m, 24 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, MeOD): = 172.1, 163.9, 160.2, 152.5, 147.7, 144.1, 135.3, 133.1, 132.0, 131.2, 130.4, 129.0, 127.5, 123.7, 122.5, 117.5, 114.7, 59.9, 52.7, 49.1, 47.3, 35.8, 34.0, 20.1, 19.3, 19.2, 18.9, 11.3 ppm.

HRMS (ESI+): 1127.2941 berechnet, 1127.2955 gefunden für $[\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{Br}_2\text{N}_{10}\text{O}_6+\text{Na}]^+$.

Vollständige Analytik siehe.^[84]

6.2.30 Boronester **32****Ansatz:**

| <i>Stoff</i> | <i>M [g mol⁻¹]</i> | <i>m [g]</i> | <i>V [mL]</i> | <i>ρ [g mL⁻¹]</i> | <i>n [mmol]</i> | <i>eq</i> |
|--|-------------------------------|--------------|---------------|------------------------------|-----------------|-----------|
| <i>Azobenzol 23</i> | 333.08 | 1.86 | / | / | 5.60 | 1.0 |
| <i>Bis(pinakolato)diboron</i> | 253.94 | 2.13 | / | / | 8.40 | 1.5 |
| <i>Kaliumacetat</i> | 98.15 | 113 | / | / | 16.80 | 3 |
| <i>PdCl₂(dppf)*CH₂Cl₂</i> | 816.64 | 10 | / | / | / | / |
| <i>1,4-Dioxan (abs.)</i> | 88.11 | / | 10 | / | / | / |

Durchführung:

Das Azobenzol **23**, Bis(pinakolato)diboron und Kaliumacetat werden unter Schutzgas vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Im Anschluss wird der Katalysator zugegeben und die Reaktion bei 90 °C 2 Tage refluxiert.

Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer Mischung aus Wasser und DCM versetzt. Die beiden Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch aus DCM und n-Hexan (2:1) gereinigt.

Habitus: orange/roter Feststoff

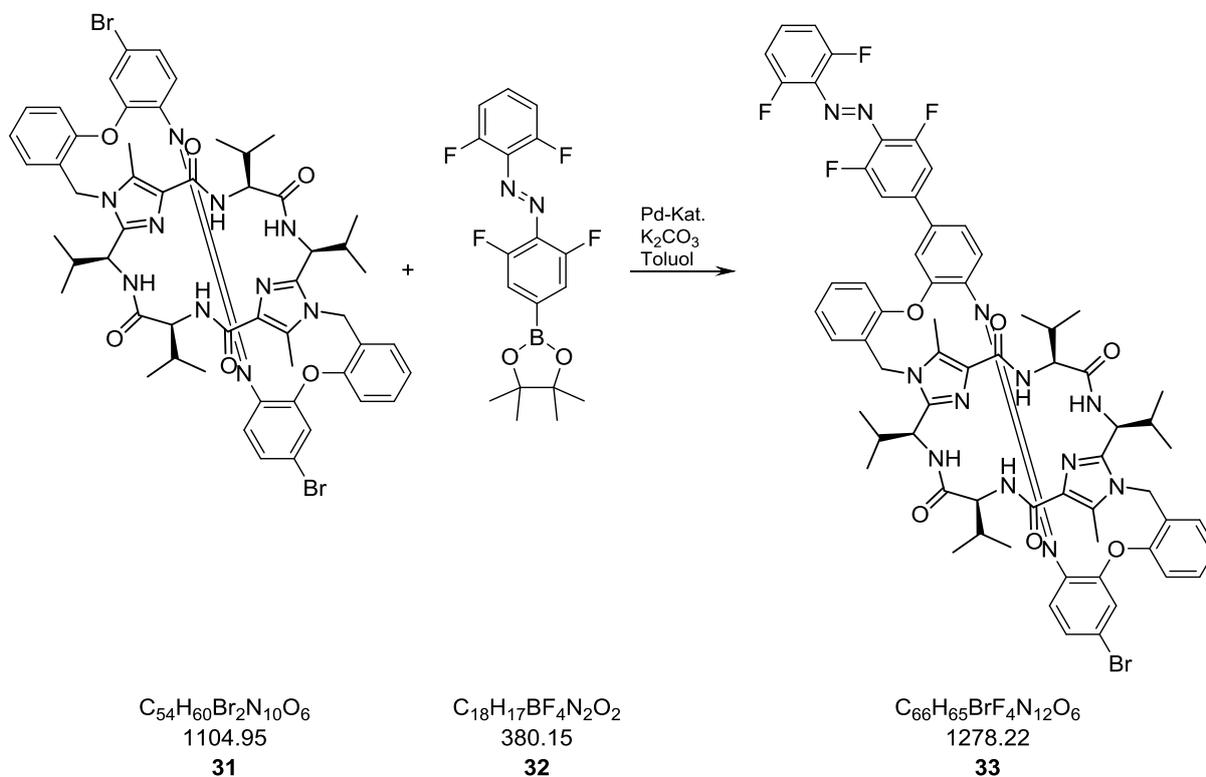
Ausbeute: 1065 mg, 2.80 mmol, 50%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.47$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, 2 H, H_{ar}), 7.38 (m, 1H, H_{ar}), 7.06 (t, 3.97 $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, 2 H, H_{ar}), 1.36 (s, 12 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.7, 156.6, 155.9, 154.9, 154.1, 133.4, 131.8, 118.4, 112.8, 84.9, 25.0$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3296, 2979, 2940, 2833, 2788, 1921, 1770, 1614, 1588, 1567, 1474, 1414, 1372, 1328, 1259, 1243, 1205, 1140, 1089, 1045, 1024, 967, 925, 873, 849, 787, 695$ cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 148-149 °C.

6.2.31 Eingebetteter Doppelazobenzolmotor **33****Ansatz:**

| <i>Stoff</i> | <i>M [g mol⁻¹]</i> | <i>m [mg]</i> | <i>V [mL]</i> | <i>ρ [g mL⁻¹]</i> | <i>n [mmol]</i> | <i>eq</i> |
|---|-------------------------------|---------------|---------------|------------------------------|-----------------|-----------|
| <i>Azobenzol 31</i> | 1104.95 | 25 | / | / | 0.023 | 1.00 |
| <i>Azoboron 32</i> | 380.15 | 15 | / | / | 0.040 | 1.75 |
| <i>K₂CO₃-Lsg.</i> | 138.20 | / | 0.400 | / | / | / |
| <i>Palladium-Kat.</i> | 1155.56 | 5 | / | / | / | / |
| <i>Toluol</i> | 92.14 | / | 10 | / | / | / |

Durchführung:

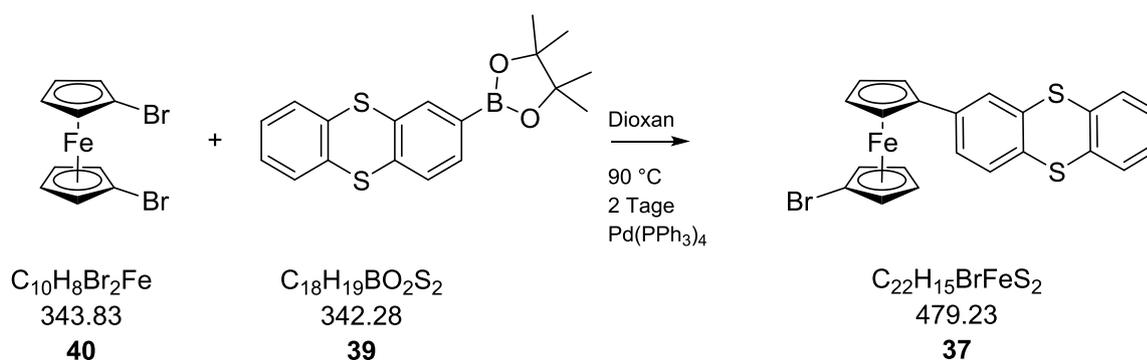
Die beiden Edukte **31** und **32** werden unter Argon in Toluol gelöst und zu dieser Lösung wird unter Rühren die Kaliumcarbonatlösung und der Palladium-Katalysator hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 90 °C fünf Stunden refluxiert und im Anschluss auf Raumtemperatur gekühlt.

Die Mischung wird mit Wasser und Essigsäureethylester versetzt, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch einmal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nochmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Essigsäureethylester (75:25) gereinigt.

Habitus: orange-roter Feststoff

Ausbeute: 5 mg, 0.0004 mmol, 17%

HRMS (ESI+): 1279.4341 berechnet, 1279.4347 gefunden für $[\text{C}_{66}\text{H}_{65}\text{BrF}_4\text{N}_{12}\text{O}_6+\text{H}]^+$;
1301.4165 berechnet, 1301.4160 gefunden für $[\text{C}_{66}\text{H}_{65}\text{BrF}_4\text{N}_{12}\text{O}_6+\text{Na}]^+$.

6.2.32 1-Brom-1'-(2-thianthren)ferrocen **37****Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|---------------------------------|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|------|
| Boronthianthren 39 | 342.28 | 132 | / | / | 0.386 | 1.00 |
| Dibromferrocen (40) | 343.83 | 200 | / | / | 0.578 | 1.50 |
| Kaliumcarbonat | 138.20 | / | 0.40 | / | / | / |
| $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ | 1155.56 | 10 | / | / | 0.008 | 0.02 |
| 1,4-Dioxan (abs.) | 88.11 | / | 10.00 | 1.03 | / | / |

Durchführung:

Das Boronthianthren **39** und das Dibromferrocen (**40**) werden unter Schutzgas in Dioxan gelöst und die Lösung wird viermal entgast. Dann werden die gesättigte Kaliumcarbonatlösung und der Katalystor zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 90 °C erhitzt und zwei Tage refluxiert. Im Anschluss wird eine Mischung aus Wasser und Dichlormethan zugegeben, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird noch mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nochmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit einer Mischung aus *n*-Hexan und Essigsäureethylester (20:1) säulenchromatographisch gereinigt.

Habitus: oranger Feststoff

Ausbeute: 24 mg, 0.193 mmol, 20%

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_3CN): δ = 7.69 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.56-7.52 (m, 2 H, H_{ar}), 7.45 (m, 2 H, H_{ar}), 7.33-7.30 (m, 2 H, H_{ar}), 4.75 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 2 H, H_{Cp}), 4.43 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 2 H, H_{Cp}), 4.24 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 2 H, H_{Cp}), 4.03 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 2 H, H_{Cp}) ppm.

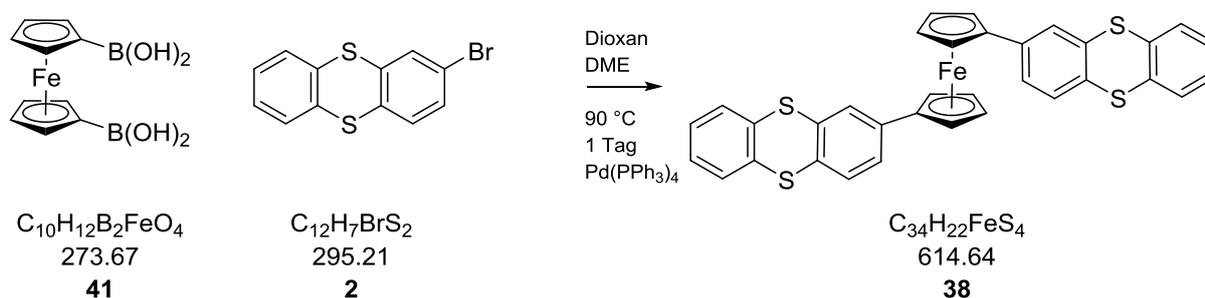
$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CD_3CN): δ = 138.2, 135.6, 135.5, 135.4, 132.7, 129.0, 128.8, 127.7, 127.6, 126.9, 126.2, 125.6, 71.9, 71.8, 68.9, 68.8 ppm.

HRMS (ESI+): 479.9123 berechnet, 479.9126 gefunden für $[\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{FeBrS}_2]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3097, 3049, 2922, 2852, 2089, 1944, 1894, 1681, 1582, 1541, 1489, 1430, 1405, 1377, 1348, 1318, 1284, 1253, 1204, 1150, 1107, 1056, 1033, 936, 901, 875, 839, 818, 738, 661 cm^{-1} .

UV/vis (DCM): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 262 (4.67) nm.

Schmelzpunkt: 148-153 $^{\circ}\text{C}$.

6.2.33 1,1'-Di(2-thianthren)ferrocen (**38**)**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol ⁻¹] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL ⁻¹] | n [mmol] | eq |
|---|----------------------------|----------|----------|------------------------------|------------|------|
| 2-Bromothianthren (2) | 295.21 | 85 | / | / | 0.288 | 1.50 |
| 1,1'-Ferrocendiboronsäure (41) | 273.67 | 27 | / | / | 0.096 | 0.50 |
| Natriumcarbonat | 105.99 | 20 | / | / | 0.192 | 1.00 |
| Natronlauge. (2 M) | 39.99 | / | 1.0 | / | / | / |
| $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ | 1155.56 | 5 | / | / | 0.004 | 0.02 |
| 1,4-Dioxan | 88.11 | / | 15.00 | 1.03 | / | / |
| 1,2-Dimethoxyethan | 90.12 | / | 15.00 | 0.86 | / | / |

Durchführung:

2-Bromthianthren (**2**) und 1,1'-Ferrocendiboronsäure (**41**) werden unter Argon in DME und Dioxan gelöst. Zu dieser Lösung wird das Natriumcarbonat und die 2 M Natronlauge zugefügt. Im Anschluss wird der Katalysator zum Reaktionsgemisch gegeben und die Reaktion wird bei 90 °C für 24 Stunden unter Argon gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und eine Mischung aus Wasser und DCM hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die

organischen Phasen werden vereinigt, nochmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus *n*-Hexan und Essigsäureethylester (20:1) als Laufmittel gereinigt.

Habitus: orange, goldener Feststoff

Ausbeute: 20 mg, 0.033 mmol, 34%

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ (m, 4 H, H_{ar}), 7.25 (m, 6 H, H_{ar}), 7.05 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 2 H, H_{ar}), 6.90 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 2 H, H_{ar}), 4.56 (s, 4 H, H_{Cp}), 4.35 (s, 4 H, H_{Cp}) ppm.

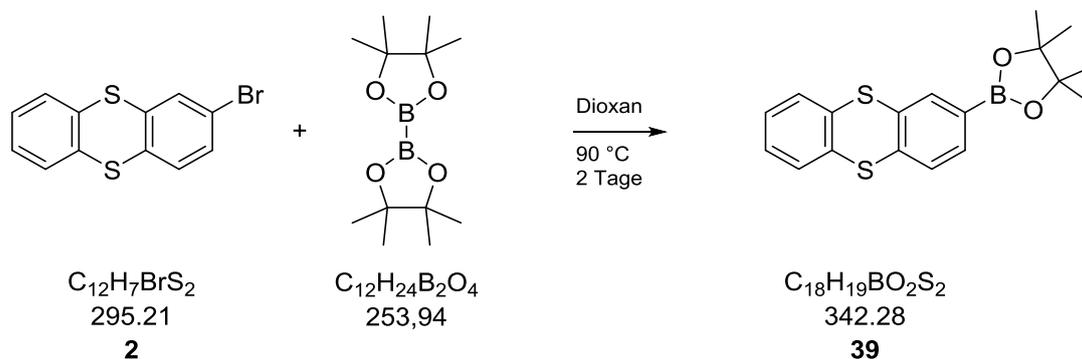
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.4, 136.1, 135.7, 135.4, 132.7, 129.0, 128.9, 128.4, 128.0, 125.9, 125.3, 71.2, 68.1$ ppm.

HRMS (ESI+): 613.9948 berechnet, 613.9947 gefunden für $[\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{FeS}_4]^+$; 636.9846 berechnet, 636.9839 gefunden für $[\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{FeS}_4 + \text{Na}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3049, 2923, 2853, 2114, 2087, 1903, 1726, 1582, 1542, 1491, 1433, 1379, 1322, 1281, 1255, 1207, 1150, 1108, 1031, 938, 895, 878, 816, 775, 754, 740, 716, 680, 663$ cm^{-1} .

UV/vis (DCM): $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 263 (5.21)$ nm.

Schmelzpunkt: 236-240 °C.

6.2.34 Boronthianthren **39****Ansatz:**

| <i>Stoff</i> | <i>M [g mol⁻¹]</i> | <i>m [mg]</i> | <i>V [mL]</i> | <i>ρ [g mL⁻¹]</i> | <i>n [mmol]</i> | <i>eq</i> |
|--|-------------------------------|---------------|---------------|------------------------------|-----------------|-----------|
| <i>2-Bromthianthren</i> (2) | 295.21 | 102 | / | / | 0.346 | 1.00 |
| <i>Bis(pinakolato)diboron</i> | 253.94 | 131 | / | / | 0.518 | 1.50 |
| <i>Kaliumacetat</i> | 98.15 | 101 | / | / | 1.037 | 3.00 |
| <i>PdCl₂(dppf)*CH₂Cl₂</i> | 816.64 | 5 | / | / | 0.007 | 0.02 |
| <i>1,4-Dioxan (abs.)</i> | 88.11 | / | 15.00 | 1.03 | / | / |

Durchführung:

Das 2-Bromthianthren (**2**) wird unter Argon in Dioxan gelöst und mit Kaliumacetat versetzt. Anschließend wird das Bis(pinakolato)diboron hinzugegeben und unter Rühren mit Argon durchspült. Der Katalysator wird zugegeben und das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C erwärmt und zwei Tage refluxiert.

Nach Beendigung der Reaktion wird eine Mischung aus Wasser und Dichlormethan zugegeben, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird nochmal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel wird unter vermindertem

Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus *n*-Hexan und Essigsäureethylester (10:1) als Laufmittel gereinigt.

Habitus: weißer Feststoff

Ausbeute: 60 mg, 0.346 mmol, 51%

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.02 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.65 (dd, ³J_{H,H} = 7.70 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.25 Hz, 1 H, H_{ar}) 7.46 (m, 3 H, H_{ar}), 7.23 (m, 2 H, H_{ar}), 1.33 (s, 12 H, CH₃) ppm.

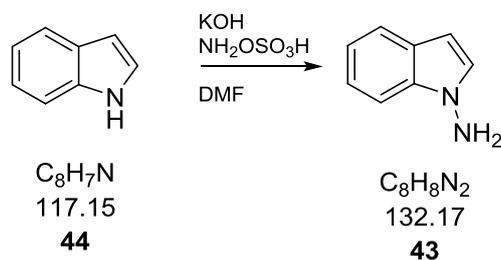
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 139.2, 135.7, 135.3, 135.0, 134.9, 133.9, 128.9, 128.8, 128.2, 127.9, 127.7, 84.2, 25.0 ppm.

HRMS (ESI+): 343.0996 berechnet, 343.0996 gefunden für [C₁₈H₁₉BO₂S₂+H]⁺; 365.0815 berechnet, 365.0813 gefunden für [C₁₈H₁₉BO₂S₂+Na]⁺; 381.0554 berechnet, 381.2976 gefunden für [C₁₈H₁₉BO₂S₂+K]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063, 3001, 2975, 2928, 2630, 1920, 1736, 1581, 1531, 1469, 1446, 1369, 1348, 1318, 1275, 1253, 1214, 1167, 1136, 1091, 1051, 1031, 963, 913, 864, 830, 756, 725, 669 cm⁻¹.

UV/vis (DCM): λ_{max} (log ε) = 262 (4.59) nm.

Schmelzpunkt: 145-148 °C.

6.2.35 1-Aminoindol (**43**)**Ansatz:**

| Stoff | M [g mol^{-1}] | m [mg] | V [mL] | ρ [g mL^{-1}] | n [mmol] | eq |
|----------------------------|-----------------------------|----------|----------|-------------------------------|------------|------|
| Indol (44) | 117.15 | 500 | / | / | 4.268 | 1.0 |
| Kaliumhydroxid | 56.11 | 5029 | / | / | 89.629 | 21.0 |
| Hydroxylamin-O-sulfonsäure | 113.09 | 2270 | / | / | 20.060 | 4.7 |
| Dimethylformamid (abs.) | 73.09 | / | 30.00 | 0.95 | / | / |

Durchführung:

Das Indol (**44**) wird unter Schutzgas in einem Dreihalskolben vorgelegt und das Kaliumhydroxid wird hinzugegeben. Die beiden Substanzen werden in trockenem DMF suspendiert. In einem zweiten Kolben wird die Sulfonsäure ebenfalls in trockenem DMF gelöst und vorsichtig zur ersten Lösung zugetropft, so dass die Innentemperatur 8 °C nicht übersteigt. Nach dem Zutropfen wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und Wasser zugeben. Nach Filtration wird Toluol hinzugefügt, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch mehrmals mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Dichlormethan gereinigt.

Habitus: weißer Feststoff

Ausbeute: 197 mg, 1.49 mmol, 35%

Vollständige Charakterisierung siehe.^[46]





7. Literatur

- [1] a) R. P. Feynman, *Viel Spielraum nach unten* **1959**; b) R. P. Feynman, *Plenty of Room at the Bottom* **1959**; c) R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, 23.
- [2] a) http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/press.pdf **2016**, 14.06.2017; b) D. A. Leigh, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 14722-14724; c) D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14506-14508; d) B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 11206-11226; e) B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11060-11078; f) J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 11244-11277; g) J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11094-11125; h) J. P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 11228-11242; i) J. P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11080-11093.
- [3] a) E. R. Kay, D. A. Leigh, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 10218-10226; b) B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6635-6652.
- [4] a) C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2186-2199; b) M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 38, 3284-3287.
- [5] a) U. G. Perera, F. Ample, H. Kersell, Y. Zhang, G. Vives, J. Echeverria, M. Grisolia, G. Rapenne, C. Joachim, S. W. Hla, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, 8, 46-51; b) J. Michl, E. C. Sykes, *ACS Nano* **2009**, 3, 1042-1048; c) J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5910-5915; d) N. Koumura, R. W. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, 401, 152-155.
- [6] a) A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, I. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, W. H. Wurpel, *Science* **2001**, 291, 2124-2128; b) R. A. Bissel, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133-137.
- [7] V. Serreli, C. F. Lee, E. R. Kay, D. A. Leigh, *Nature* **2007**, 445, 523-527.
- [8] J. D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, 303, 1845-1849.
- [9] a) C. Cheng, P. R. McGonigal, S. T. Schneebeli, H. Li, N. A. Vermeulen, C. Ke, J. F. Stoddart, *Nature Nanotechnol.* **2015**, 10, 547-553; b) G. Ragazzon, M. Baroncini, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *Nature Nanotechnol.* **2015**, 10, 70-75.
- [10] a) T. Muraoka, K. Kinbara, K. Y., T. Aida, *Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5612-5613; b) Y. Shirai, J. F. Morin, T. Sasaki, J. M. Guerrero, J. M. Tour, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1043-1055.
- [11] R. A. Freitas Jr., *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2005**, 2, 1-25.

- [12] G. M. Patel, G. C. Patel, R. B. Patel, J. K. Patel, M. Patel, *J. Drug. Target.* **2006**, *14*, 63-67.
- [13] S. Balasubramanian, D. Kagan, C. M. J. Hu, S. Campuzano, M. J. Lobo-Castanon, N. Lim, D. Y. Kang, M. Zimmerman, L. F. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4161-4164.
- [14] a) V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines* **2003**; b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines – Concepts and Perspectives for the Nanoworld* **2008**, Wiley-VCH, Weinheim; c) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72-196; d) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191; e) B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular Switches 2nd ed.* Wiley-VCH, Weinheim **2011**.
- [15] B. S. L. Collins, J. C. M. Kistemaker, E. Otten, B. L. Feringa, *Nature Chemistry* **2016**, *8*, 860-866.
- [16] a) Y. Shiraishi, Y. Tokitoh, G. Nishimura, T. Hirai, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2611-2614; b) L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 674-678.
- [17] B. L. Feringa, N. Koumura, R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, *Applied Physics A* **2014**, *75*, 301-308.
- [18] M. Klok, N. Boyle, M. T. Pryce, A. Meetsma, W. R. Browne, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10484-10485.
- [19] a) M. R. Wilson, J. Sola, A. Carlone, S. M. Goldup, N. Lebrasseur, D. A. Leigh, *Nature* **2016**, *534*, 235-240; b) A. Coskun, M. Banaszak, R. D. Astumian, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 19-30; c) J. B. Schönborn, R. Herges, B. Hartke, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 234906/234901-234906/234906; d) j. V. Hernández, E. R. Kay, D. A. Leigh, *Science* **2004**, *306*, 1532-1537; e) D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, *Nature* **2003**, *424*, 174-179.
- [20] a) T. Ohtake, H. Tanaka, T. Matsumoto, M. Kimura, A. Ohta, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6590-6602; b) V. A. Azov, J. Cordes, D. Schlüter, T. Dülcks, M. Böckmann, N. L. Doltsinis, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11714-11721.
- [21] C. Tepper, G. Haberhauer, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 977-985.
- [22] T. R. Kelly, C. M. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657-3658.
- [23] a) G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9474-9477; b) G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9286-9289.
- [24] Y. Hirshberg, E. Fischer, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1723-1723.

- [25] a) R. M. Kellogg, M. B. Groen, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3093-3100; b) S. C. Wood, B. F. Mallory, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3373-3377.
- [26] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275-284.
- [27] B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504-513.
- [28] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism Molecules and Systems Ind ed. Elsevier* **1990**.
- [29] a) H. Rau, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 248-258; b) H. Rau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 224-235.
- [30] S. G. Kumar, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915-1925.
- [31] S. Shinkai, K. Shigematsu, M. Sato, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1982**, *1*, 2735-2739.
- [32] K. Takaishi, M. Kawamoto, A. Muranaka, M. Uchiyama, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3252-3255.
- [33] G. A. Breault, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *Tetrahedron* **1995**, *55*, 5265-5293.
- [34] a) R. S. Forgan, J. P. Sauvage, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5434-5364; b) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1643-1663; c) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725-2828.
- [35] a) G. Haberhauer, C. Kallweit, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2468-2471; b) G. Haberhauer, C. Kallweit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2418-2421.
- [36] a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840; b) J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831-847.
- [37] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702-706.
- [38] G. Chen, Y. Zhao, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 668-671.
- [39] a) G. Haberhauer, C. Tepper, C. Wölper, D. Bläser, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2325-2333; b) C. Tepper, G. Haberhauer, *Chemistry* **2011**, *17*, 8060-8065.
- [40] D. Liese, *Fluoreszenz von TICT- und PLICT-Systemen* **2016**, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen.
- [41] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge, I. Seiboldblankenstein, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 695-706.
- [42] a) W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969-986; b) W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 971-988.
- [43] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899-4031.
- [44] a) J. Lipinske, H. Chojnacki, Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 449-453; b) W. Rettig, R. Gleiter, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4676-4680; c) C.

- Bulliard, M. Allan, G. Wirtz, E. Haselbach, K. A. Zachariasse, N. Detzer, S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7766-7772.
- [45] a) R. Bunte, K. D. Gundermann, J. Leitich, O. E. Polansky, M. Zander, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1683-1688; b) M. Zander, W. Rettig, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *110*, 602-610.
- [46] G. Haberhauer, R. Gleiter, C. Burkhardt, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 971-978.
- [47] a) A. Villiers, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1891**, *11*, 536-538; b) F. Schardinger, *Z. Untersuch. Nahr. u. Genußm.* **1903**, *19*, 865-880.
- [48] a) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851-870; b) G. Wenz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 803-822.
- [49] a) J. Szejtli, *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 1743-1754; b) J. Szejtli, *Topics in Inclusion Science*, Springer, Kluwer, **1988**.
- [50] J. Szejtli, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1825-1845.
- [51] A. P. Croft, A. Bartsch, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1417-1474.
- [52] a) W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 343-361; b) W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 344-362.
- [53] J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743-1754.
- [54] L. Liu, Q.-X. Giuo, *Journal of Inclusion Phenomena* **2002**, *42*, 1-42.
- [55] a) M. Sakurai, M. Kitagawa, H. Hoshi, Y. Inoue, R. Chujo, *Carbohydrate Research* **1990**, *198*, 181-191; b) S. Yasuda, K. Miyake, J. Sumaoka, M. Komiyama, H. Shigekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 3888-3891.
- [56] a) X. Liao, G. Chen, X. Liu, W. Chen, F. Chen, M. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4409-4413; b) X. Liao, G. Chen, X. Liu, W. Chen, F. Chen, M. Jiang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4511-4515.
- [57] a) Y. Wang, N. Ma, Z. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2881-2884; b) Y. Wang, N. Ma, Z. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2823-2826.
- [58] P. V. Jog, S. M. Gin, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3693-3696.
- [59] P. Wan, Y. Jiang, Y. Wang, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Commun.* **2008**, 5710-5712.
- [60] D. P. Ferris, Y.-L. Thao, N. M. Khashab, H. A. Khatib, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1686-1688.
- [61] a) S. K. Nalluri, B. J. Ravoo, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5499-5502; b) S. K. Nalluri, B. J. Ravoo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5371-5374.
- [62] a) C. Kallweit, G. Haberhauer, S. Woitschetzki, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6358-6365; b) G. Haberhauer, C. Burkhardt, S. Woitschetzki, C. Wölper, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1887-1895; c) C. Burkhardt, G. Haberhauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1308-1317.

- [63] C. Burkhart, *Synthese und Analyse von verschiedenen, unidirektionalen Redoxschaltern* **2014**, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen.
- [64] a) J. Stenhouse, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1869**, *149*, 247-255; b) J. Stenhouse, *Proc. R. Soc. Lond.* **1868**, *17*, 62-67.
- [65] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1865**, *3*, 98-110.
- [66] a) R. Wizinger, *Angew. Chem.* **1929**, *42*, 668-670; b) E. Bergmann, M. Tschudnowsky, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 457-463.
- [67] I. Rowe, B. Post, *Acta Cryst.* **1958**, *11*, 372-374.
- [68] a) E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc.* **1962**, *0*, 4963-4965; b) W. Rundel, K. Scheffler, *Tetrahedron Letters* **1963**, *15*, 993-996; c) Y. Murata, L. Hughes, H. J. Shine, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1968**, *4*, 573-576; d) B. K. Bandlish, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 561-563.
- [69] H. Bock, A. Rauschenbach, C. Näther, M. Kleine, Z. Havlas, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2043-2049.
- [70] A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Strategies and Tactics in Organic Synthesis* **2012**, *8*, 317-350.
- [71] P. Rapta, L. Kress, P. Hapiot, L. Dunsch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4181-4185.
- [72] J. Beck, T. Bredow, R. T. Tjahjanto, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 145-152.
- [73] R. T. Tjahjanto, *Thianthrene and Related Heterocycles: Metal Complexes, Radical Cation Salts and Semiconductors* **2009**, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- [74] M. E. Speer, M. Kolek, J. J. Jassoy, J. Heine, M. Winter, P. M. Bieker, B. Esser, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15261-15264.
- [75] *Turbomole, V6.3 2011 1989–2007*, A development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH.
- [76] H. Morita, Y. Oida, T. Ariga, S. Fukumoto, M. C. Sheikh, T. Fujii, T. Yoshimura, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4672-4679.
- [77] B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2350-2352.
- [78] J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469.
- [79] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [80] L. Kürti, B. Czakó, *Strategic Applications of Organic Named Reactions in Organic Synthesis* **2005**, Elsevier Academic Press.

- [81] a) K. L. Billingsley, K. W. Anderson, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3484-3488; b) L. Li, S. Zhao, A. Joshi-Pangu, M. Diane, M. R. Biscoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14027-14030; c) T. Di Franco, A. Epenoy, X. Hu, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4910-4913; d) H. Li, Y. L. Zhong, C. Y. Chen, A. E. Ferraro, D. Wang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3616-3619.
- [82] a) G. Haberhauer, T. Oeser, F. Rominger, *Chem. Commun.* **2005**, 2799-2801; b) G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4397-4399; c) G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4476-4479.
- [83] D. Bleger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20597-20600.
- [84] G. Haberhauer, C. Kallweit, C. Wölper, D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7879-7882.
- [85] M. Majchrzak, S. Kostera, M. Grzelak, B. Marciniak, M. Kubicki, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 39947-39954.
- [86] X. Xia, Y. Haojie, W. Li, Z. ul-Abdin, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 105296-105316.
- [87] F. Zhao, L. Grubert, S. Hecht, D. Bleger, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3323-3326.
- [88] C. Burkhart, G. Haberhauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1294.

8. Anhang

8.1 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Synthese und Charakterisierung sauber stimulierbarer molekularer
Schalter, Doppelschalter und Motoren“**

selbst verfasst und ich dabei keine anderen Quellen genutzt habe als die von mir angegebenen. Des Weiteren erkläre ich, dass ich diese Arbeit in dieser oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht habe.

Essen, den 13.02.2018

8.2 Abkürzungsverzeichnis

| | | |
|-------------------|---|--|
| AcOH | = | Essigsäure |
| abs. | = | absolut |
| B3LYP | = | Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr |
| BDTBT | = | Benzodithiolylbithienyl |
| CDCl ₃ | = | deutertes Chloroform |
| CD | = | Circular Dichroismus |
| Cp | = | Cyclopentadienylanion |
| CV | = | Cyclovoltammetrie |
| DC | = | Dünnschichtchromatographie |
| DCM | = | Dichlormethan |
| DFT | = | Dichtefunktionaltheorie |
| DME | = | 1,2-Dimethoxyethan |
| DMSO | = | Dimethylsulfoxid |
| dppf | = | 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocene |
| EE | = | Essigsäureethylester |
| $E_{1/2}$ | = | Halbstufenpotential |
| eq | = | Äquivalente |
| ESI | = | Elektronensprayionisation |
| <i>et al.</i> | = | et alii |
| HOMO | = | Highest Occupied Molecular Orbital |
| HPLC | = | High Performance Liquid Chromatography |
| HR-MS | = | High Resolution Mass Spectrometry |
| IR | = | Infrarot |

| | | |
|------------|---|--|
| LUMO | = | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| LED | = | Light Emitting Diode |
| NBS | = | <i>N</i> -Bromsuccinimid |
| NMR | = | Nuclear Magnetic Resonance |
| p.a. | = | pro analysi |
| ppm | = | parts per million |
| pH | = | Potentia Hydrogenii (Wasserstoffionen-Aktivität) |
| RT | = | Raumtemperatur |
| Smp. | = | Schmelzpunkt |
| TBAHFP | = | Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat |
| TFA | = | Trifluoressigsäure |
| THF | = | Tetrahydrofuran |
| TICT | = | Twisted Intramolecular Charge Transfer |
| TTF | = | Tetrathiafulvalen |
| PLICT | = | PLanarized Intramolecular Charge Transfer |
| UV/vis | = | Ultraviolett / sichtbar |
| üN | = | über Nacht |
| ϵ | = | Extinktionskoeffizient |

8.3 Publikationsliste

- G. Haberhauer, C. Burkhart, S. Woitschetzki, C. Wölper, „Light and Chemically Driven Molecular Machines Showing a Unidirectional Four-State Switching Cycle”, *J. Org. Chem.* **2014**, *20*, 13801-13810.^[62b]
- G. Haberhauer, R. Gleiter, C. Burkhart, „Planarized Intramolecular Charge Transfer: A Concept for Fluorophores with both Large Stokes Shifts and High Fluorescence Quantum Yields”, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 971-978.^[46]
- C. Burkhart, G. Haberhauer, „A Light- and Electricity-Driven Molecular Pushing Motor”, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1308-1317.^[62c]

8.4 Vorträge

- C. Burkhart, “Light and Chemically-Driven Molecular Breaststroke Swimmer”, *Oral Presentation at the JCF Symposium Ruhr 2015 at the University Duisburg-Essen* **2015**.
- C. Burkhart, „Light and Chemically-Driven Molecular Breaststroke Swimmer“, *Oral Presentation at the ISACS19: Challenges in Organic Chemistry, University of California, Irvine* **2016**.
- C. Burkhart, „A Light- and Electricity-Driven Molecular Pushing Motor”, *Oral Presentation at the SupraChem 2017, RWTH Aachen* **2017**.

8.5 Poster

- G. Haberhauer, C. Burkhart, „A Light and Chemically-Driven Molecular Machine Imitating the Arm Movement of a Human Breaststroke Swimmer” Poster at the *JCF Symposium Ruhr 2015 at the University Duisburg-Essen* **2015**.
- G. Haberhauer, C. Burkhart, „A Light- and Electricity-Driven Molecular Pushing Motor”, *Poster at the SupraChem 2017, RWTH Aachen* **2017**.

8.6 Cover

- Front Cover *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1294.^[88]

8.7 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gebhard Haberhauer danke ich besonders für das interessante und herausfordernde Thema, sowie für die stetige Hilfe bei Fragen und Problemen, als auch für die Durchführung zahlreicher DFT-Rechnungen.

Herrn Prof. Dr. Georg Jansen danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. Rumann danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Für die kritische Durchsicht meiner Arbeit möchte ich mich bei Meike Kießler und David Liese herzlich bedanken.

Herrn Sven Fabig danke ich für die tollen, manchmal auch schweren gemeinsamen Jahre während des Studiums, der Bachelor- und der Masterarbeit sowie der Promotion, aus denen heraus auch außerhalb der Universität eine Freundschaft entstanden ist.

Herrn Christof Füten gilt ein besonderer Dank für die guten chemischen als auch fußballbezogenen Diskussionen, sowie für eine tolle Reise in die USA.

Für die hilfreichen Diskussionen und Hilfestellungen, sowie für die tolle gemeinsame Reise in die USA danke ich Abdulselem Adam.

Ein großer Dank geht an meine Auszubildende Katrin Steiger, die während ihrer Zeit viele Synthesen und noch mehr Säulen für mich durchgeführt hat. Darüber hinaus danke ich ihr für die allzeit gute Stimmung im Labor und die Freundschaft, die daraus entstanden ist.

Allen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreis Haberhauer, Kevin Beverungen, Patrizia Chamier-Ciminski, Wulf Engelen, Silvia Ernst, Martin Floß, Alexandra Janiszewski, Christine Kallweit, Mathis Kreuzahler, Saber Mehrparvar, Gina Paulus, Miriam Rüter, Jennifer Schang, Christina Tepper, Julian Vollrodt und Sascha Woitschetzki möchte ich für die unvergessliche Zeit während meiner Bachelor-, Master- und Doktorarbeit danken.

Helma Kallweit und Petra Schneider möchte ich für die synthetische Hilfe, als auch für ihre Hilfe bei den aufwendigen HPLC-Trennungen und der Aufnahme der CD-Spektren ganz besonders danken.

Für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren, den Bestrahlungsexperimenten und gleichzeitigen spannenden Diskussionen möchte ich Heinz Bandmann, Felix Niemeyer und Torsten Schaller danken.

Für ein offenes Ohr und für die Hilfe bei allen technischen Problemen möchte ich Klaus Kowski meinen herzlichen Dank aussprechen.

Gudrun Heinrich danke ich für die Aufnahme meiner Massenspektren.

Bedanken möchte ich mich auch beim Arbeitskreis von Herrn Professor Schrader für die Möglichkeit ihre Geräte zu benutzen.

Ein besonderer Dank geht an meine Freundin Meike, die mir in den letzten Jahren geholfen und mich in den schwierigen Phasen immer unterstützt und aufgemuntert hat.

Auch meinem Bruder möchte ich einen großen Dank für die Hilfe und Ratschläge während meines Studiums aussprechen, sowie für die nötige Ablenkung im Stadion bei Bier und Würstchen.

Der größte Dank geht an dieser Stelle an meine Eltern, die mich nicht nur während meines Studiums unterstützt, sondern auch bei jeder Klausur mitgelitten haben. Auch für die immerwährende Aufmunterung und den Glauben an mich während meiner Doktorarbeit möchte ich euch danken.

8.8 NMR-Spektren

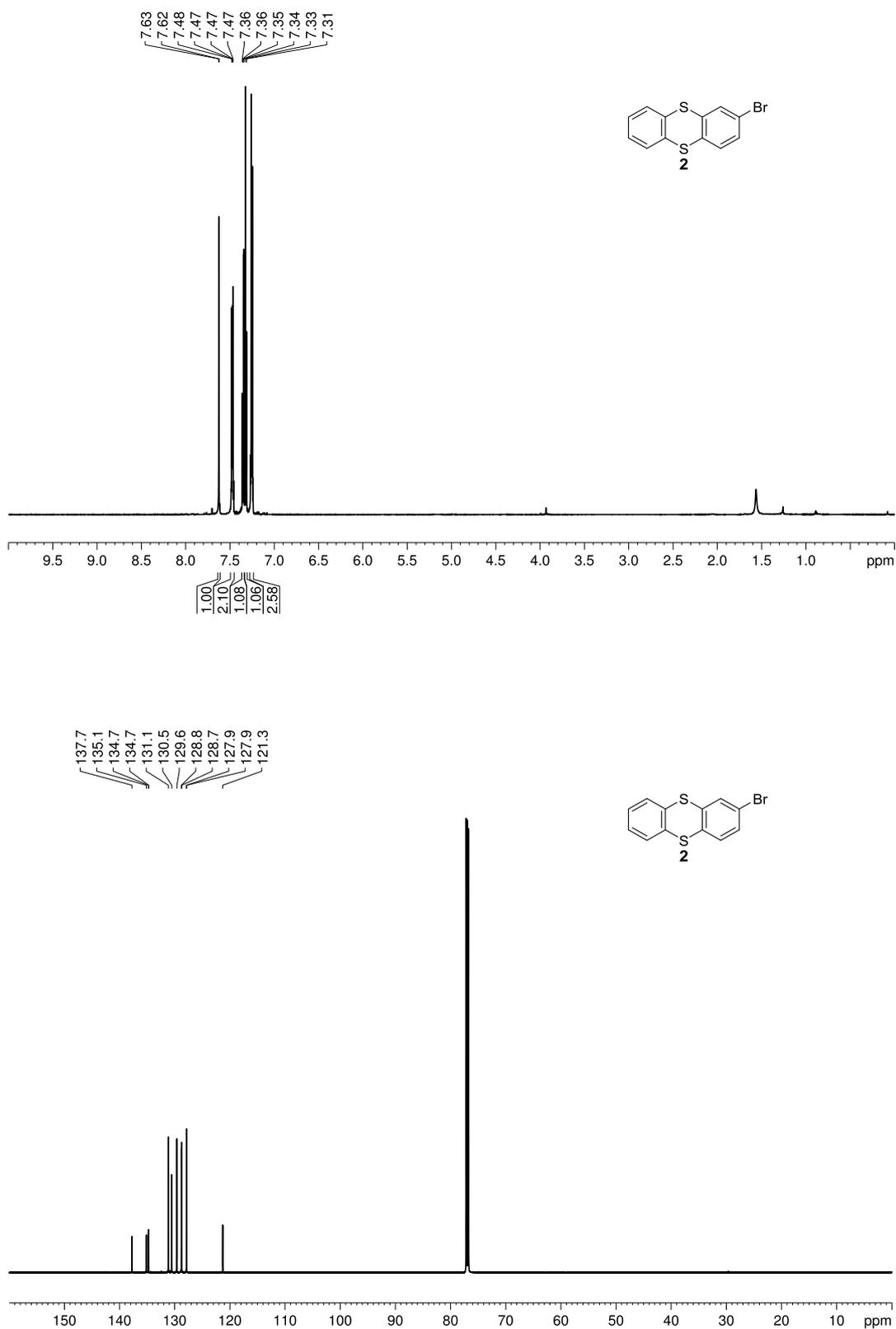


Abbildung 8.1: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von 2-Bromthianthren (2) in CDCl₃ bei 600 MHz.

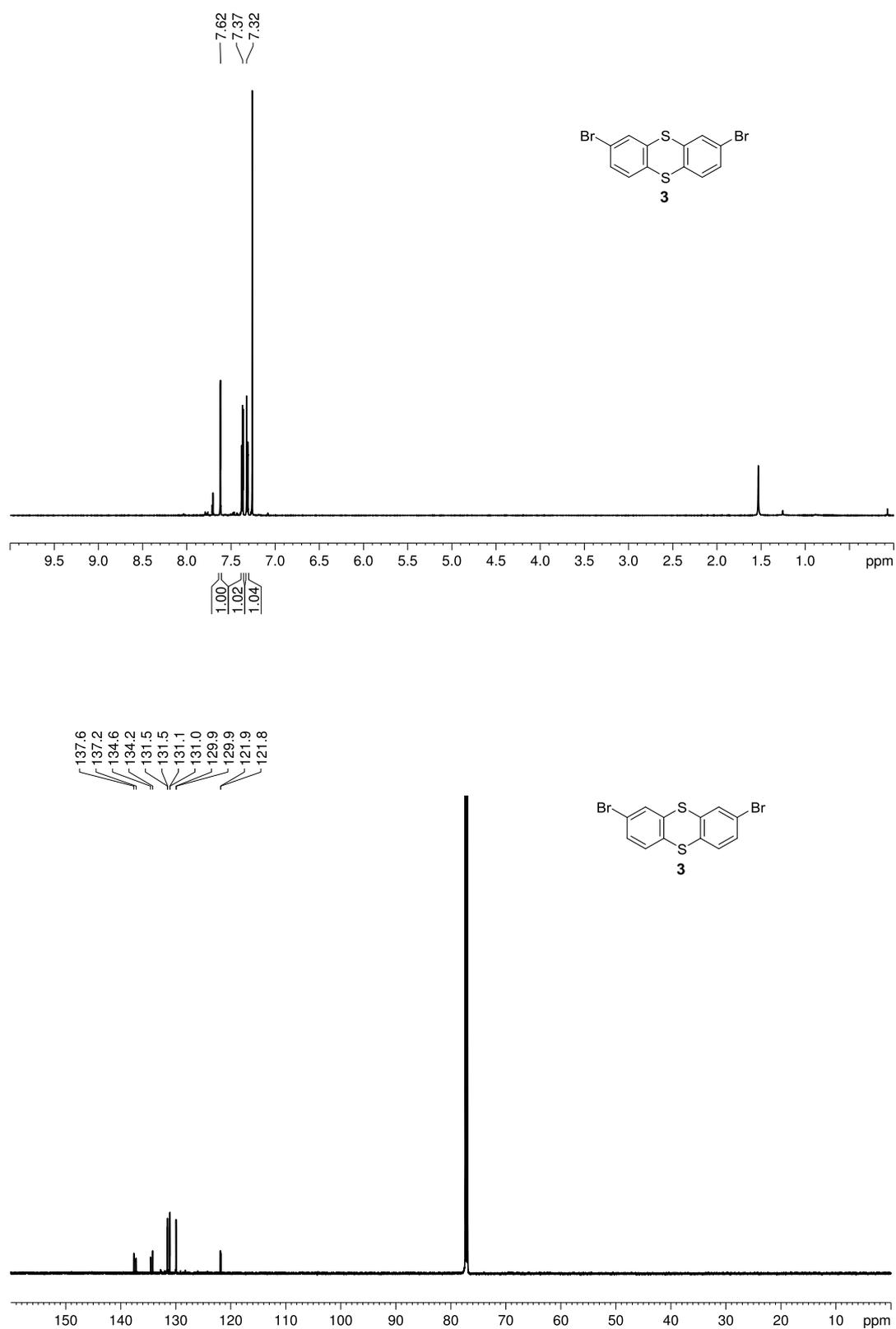


Abbildung 8.2: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum von 2,7-/2,8-Dibromthianthren (3/6) in CDCl_3 bei 600 MHz.

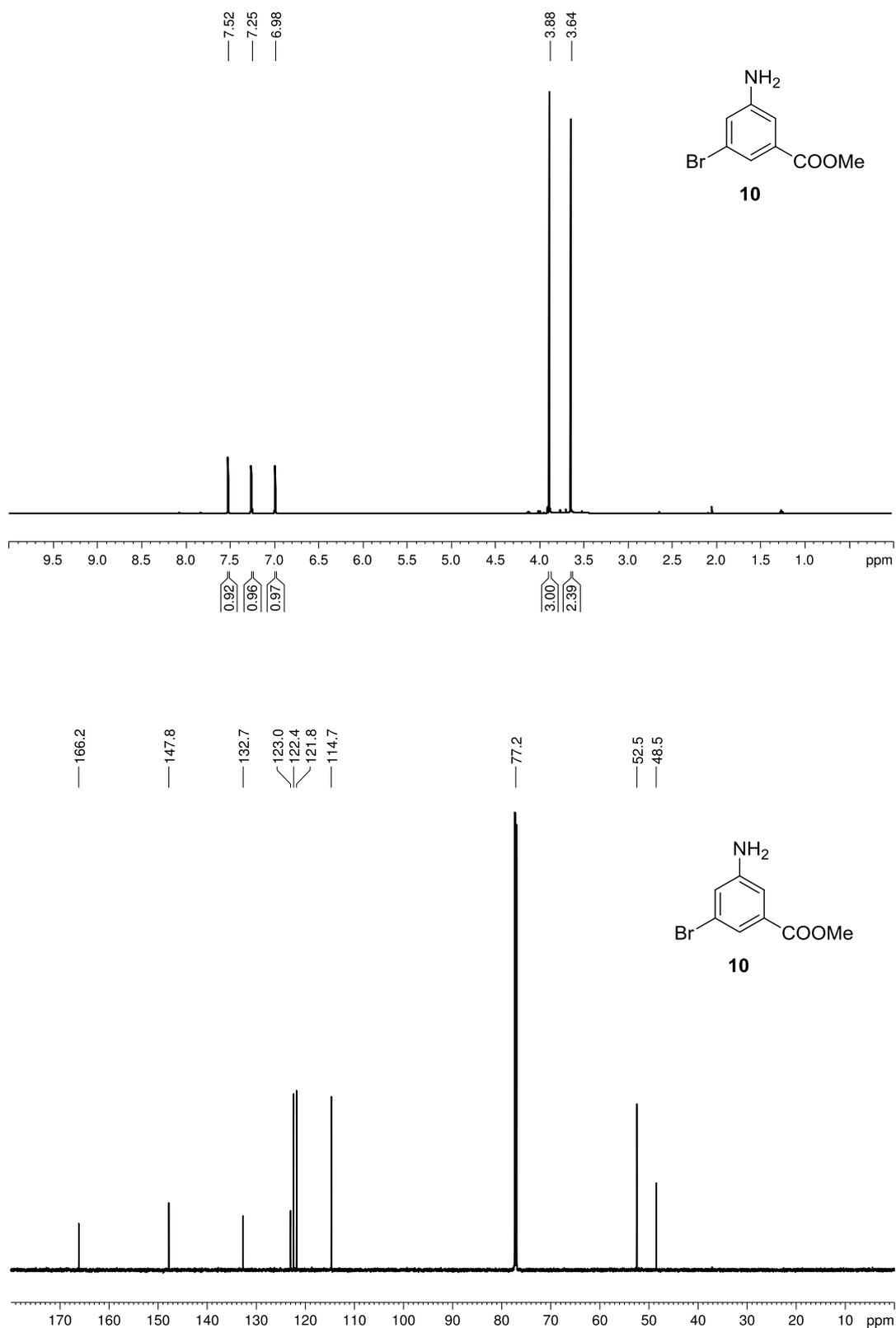


Abbildung 8.3: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Methyl-3-brom-5-aminobenzoat (**10**) in CDCl_3 bei 600 MHz.

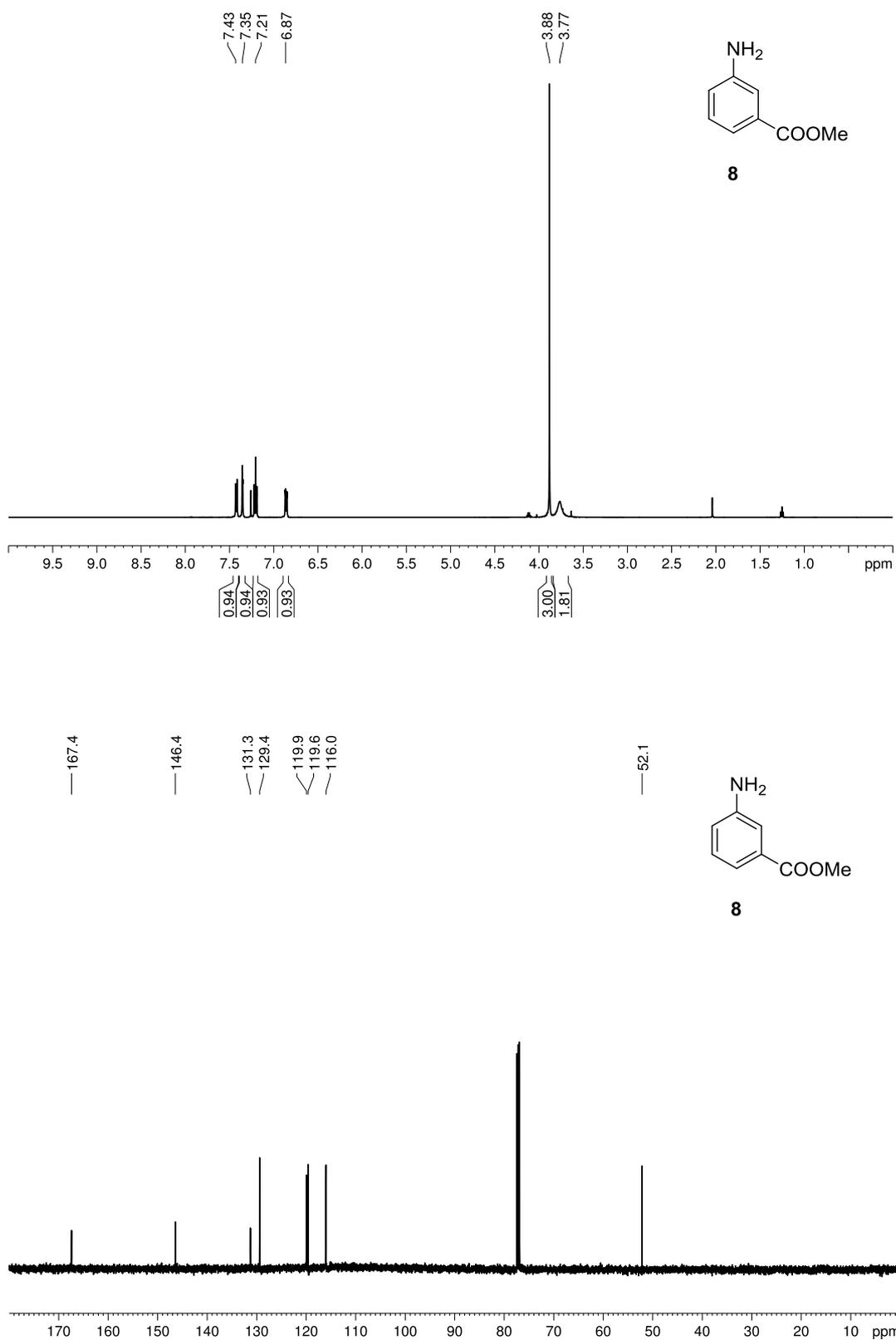


Abbildung 8.4: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Methyl-3-aminobenzoat (**8**) in CDCl_3 bei 600 MHz.

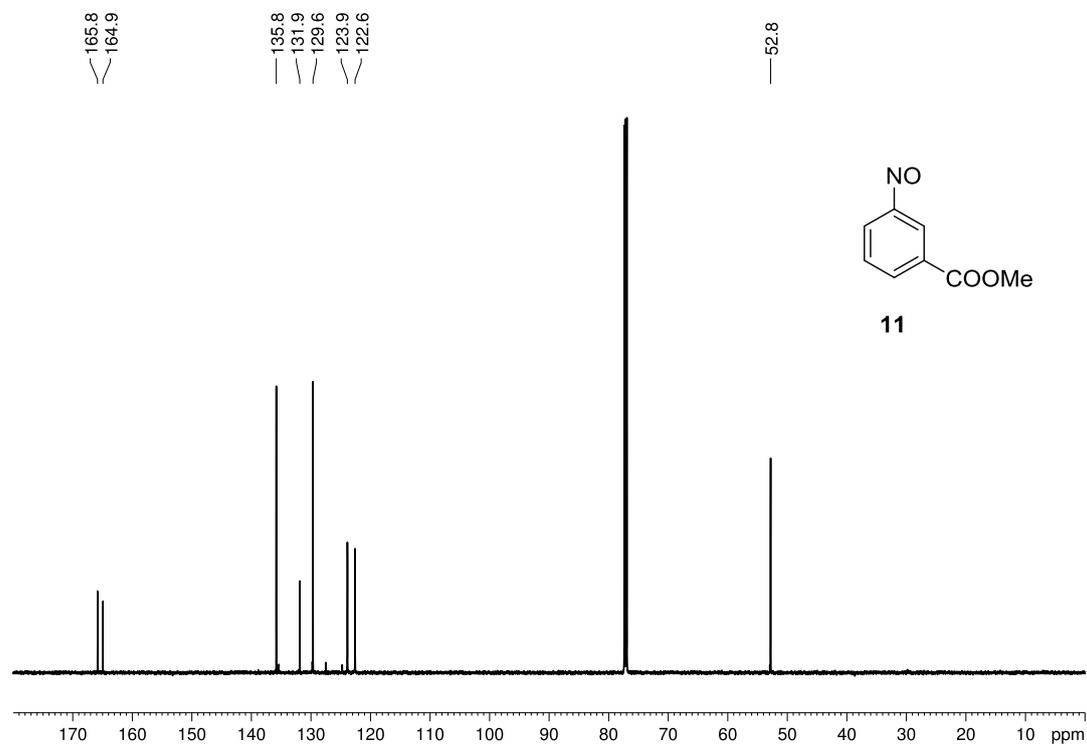
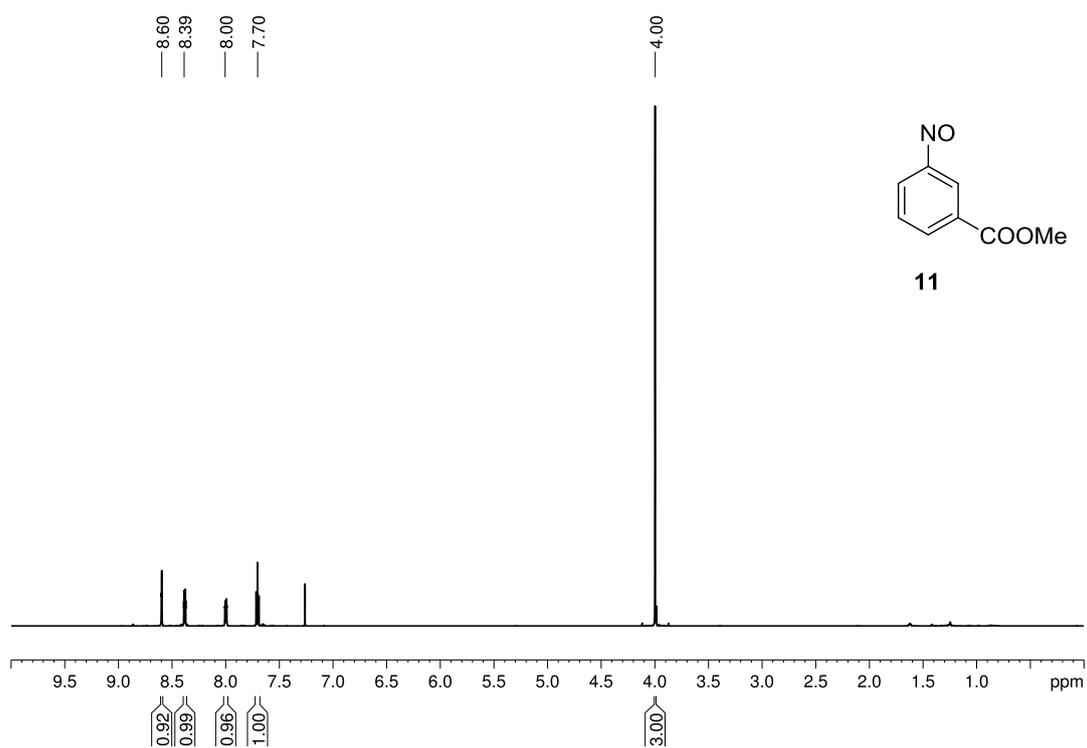


Abbildung 8.5: ¹H- und ¹³C-NMR- Spektrum von Methyl-3-nitrobenzoat (**11**) in CDCl₃ bei 600 MHz.

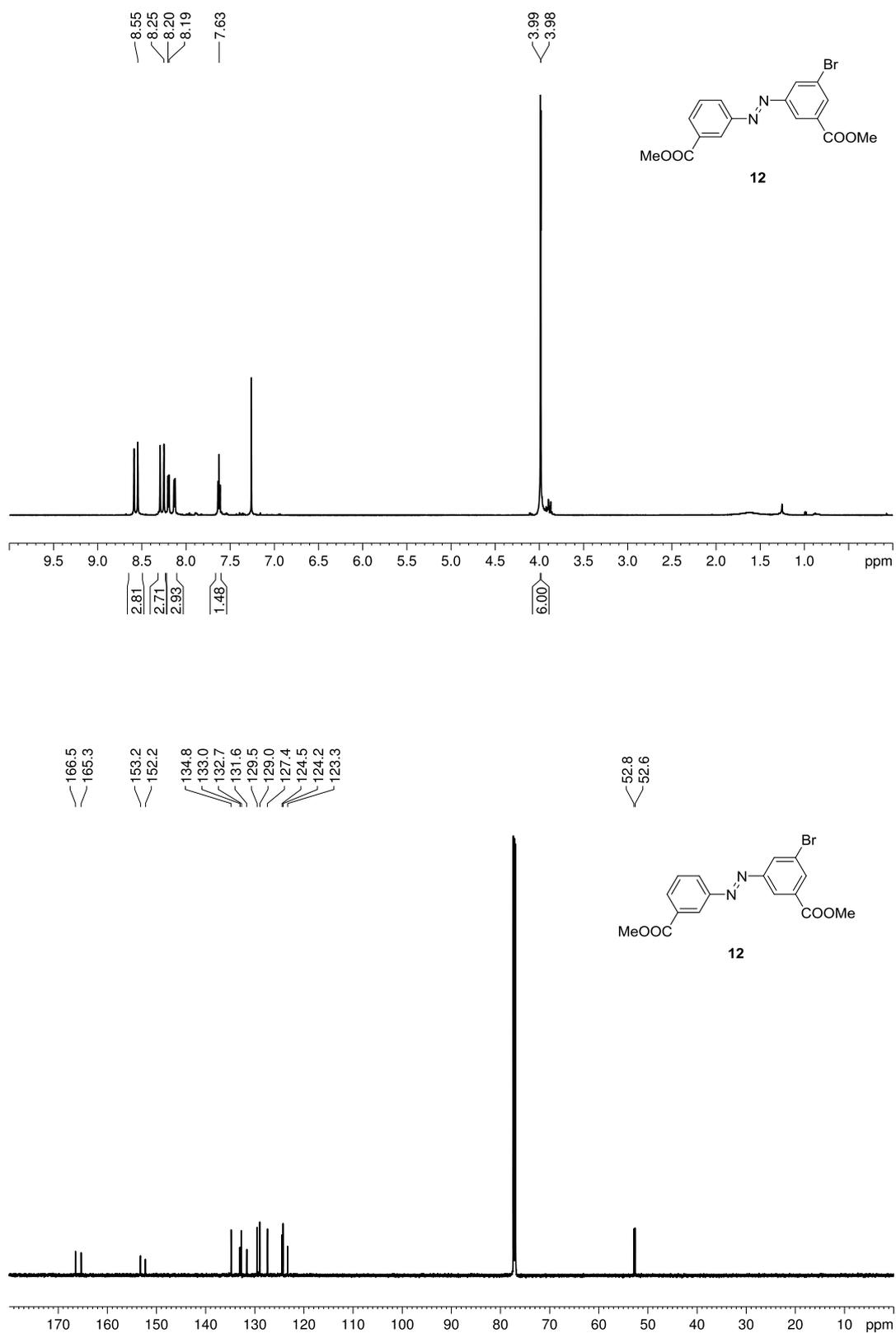


Abbildung 8.6: ¹H- und ¹³C-NMR- Spektrum von Azobenzol **12** in CDCl₃ bei 600 MHz.

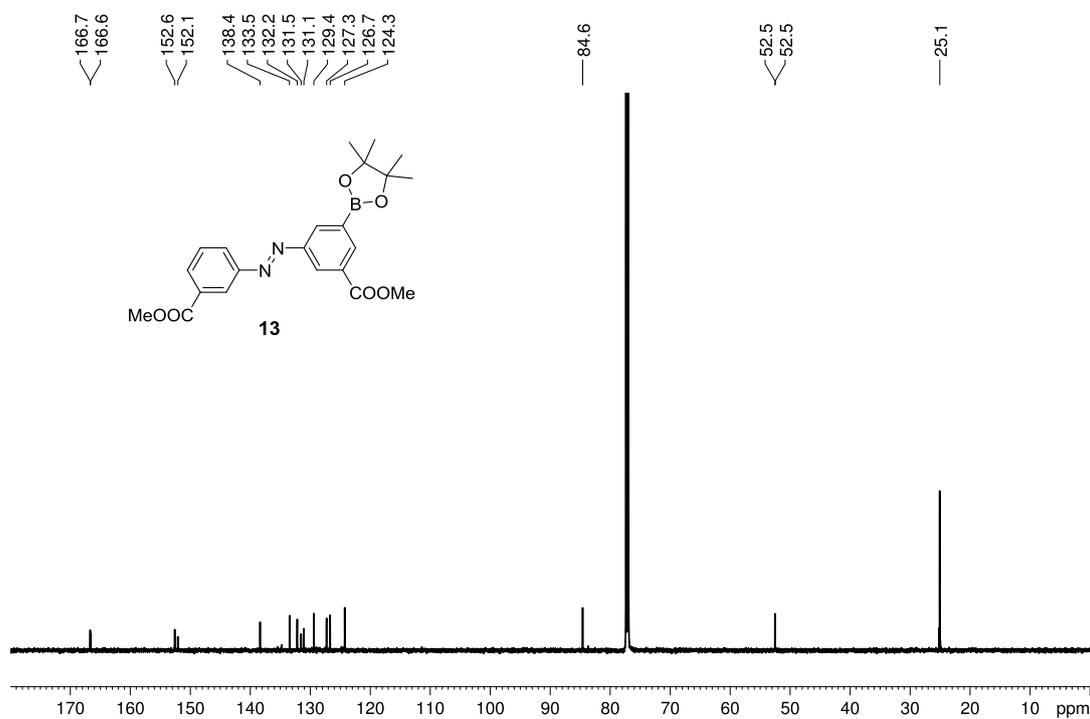
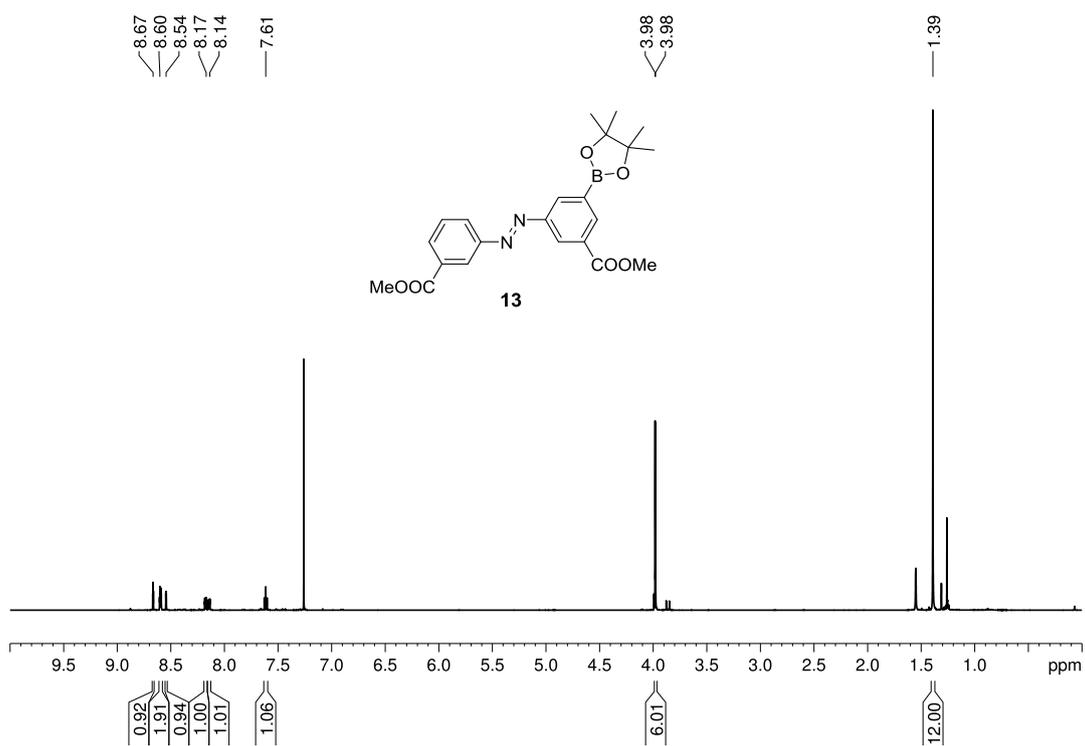


Abbildung 8.7: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von Boronester **13** in CDCl₃ bei 600 MHz.

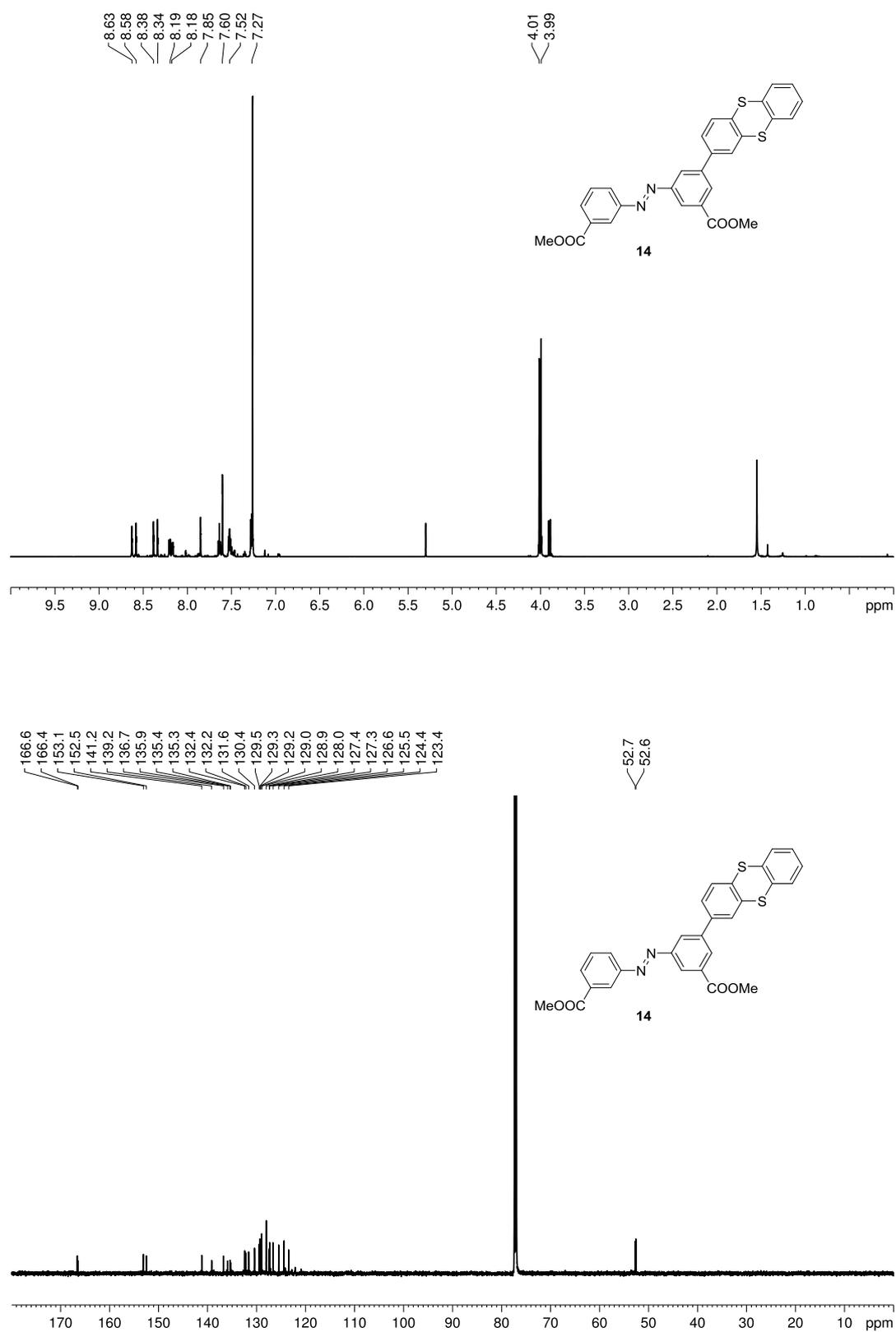


Abbildung 8.8: ¹H- und ¹³C-NMR- Spektrum des Azobenzol-Thianthren-Doppelschalters **14** in CDCl₃ bei 600 MHz.

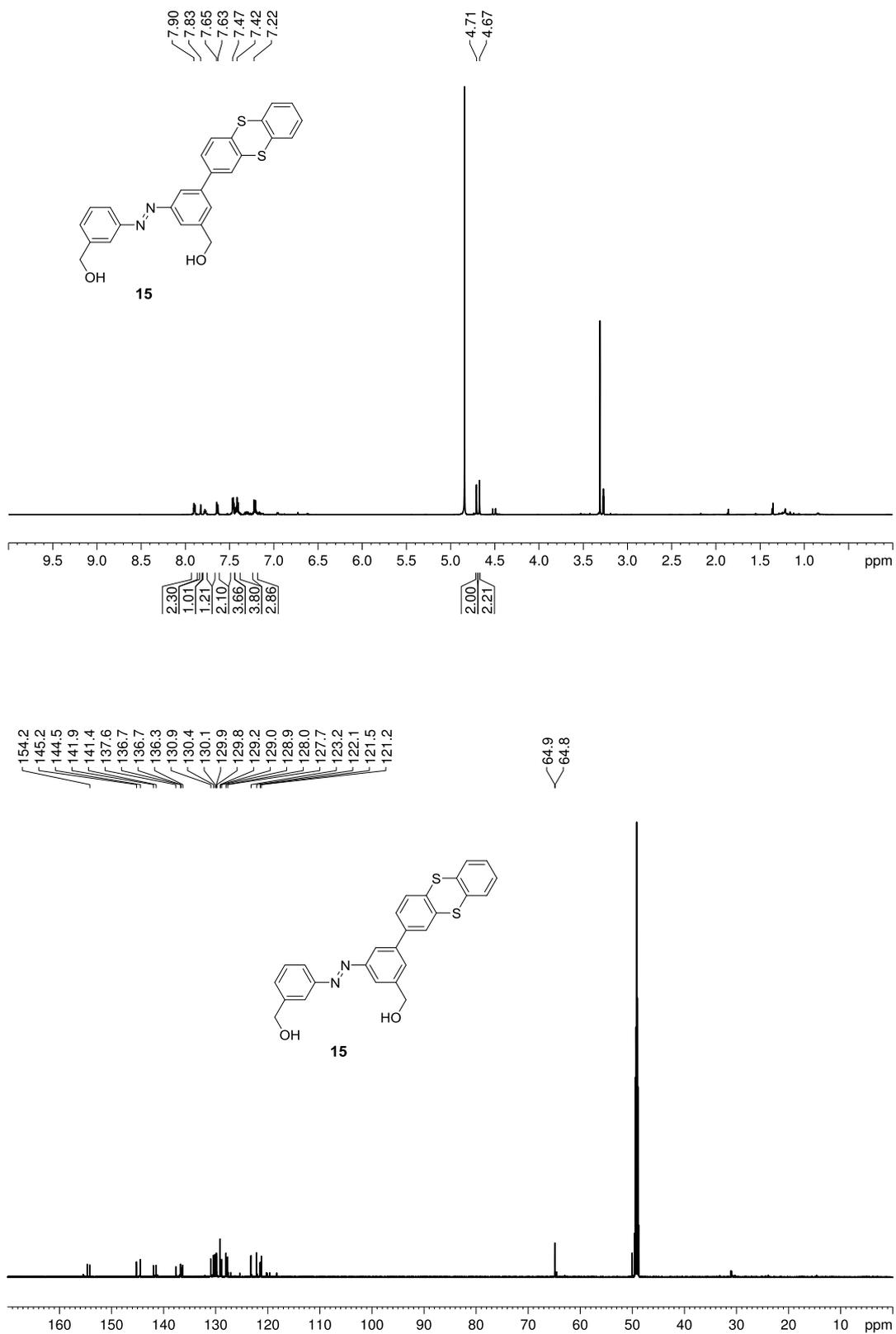


Abbildung 8.9: ¹H- und ¹³C-NMR- Spektrum des Dialkohols **15** in CD₃OD bei 600 MHz.

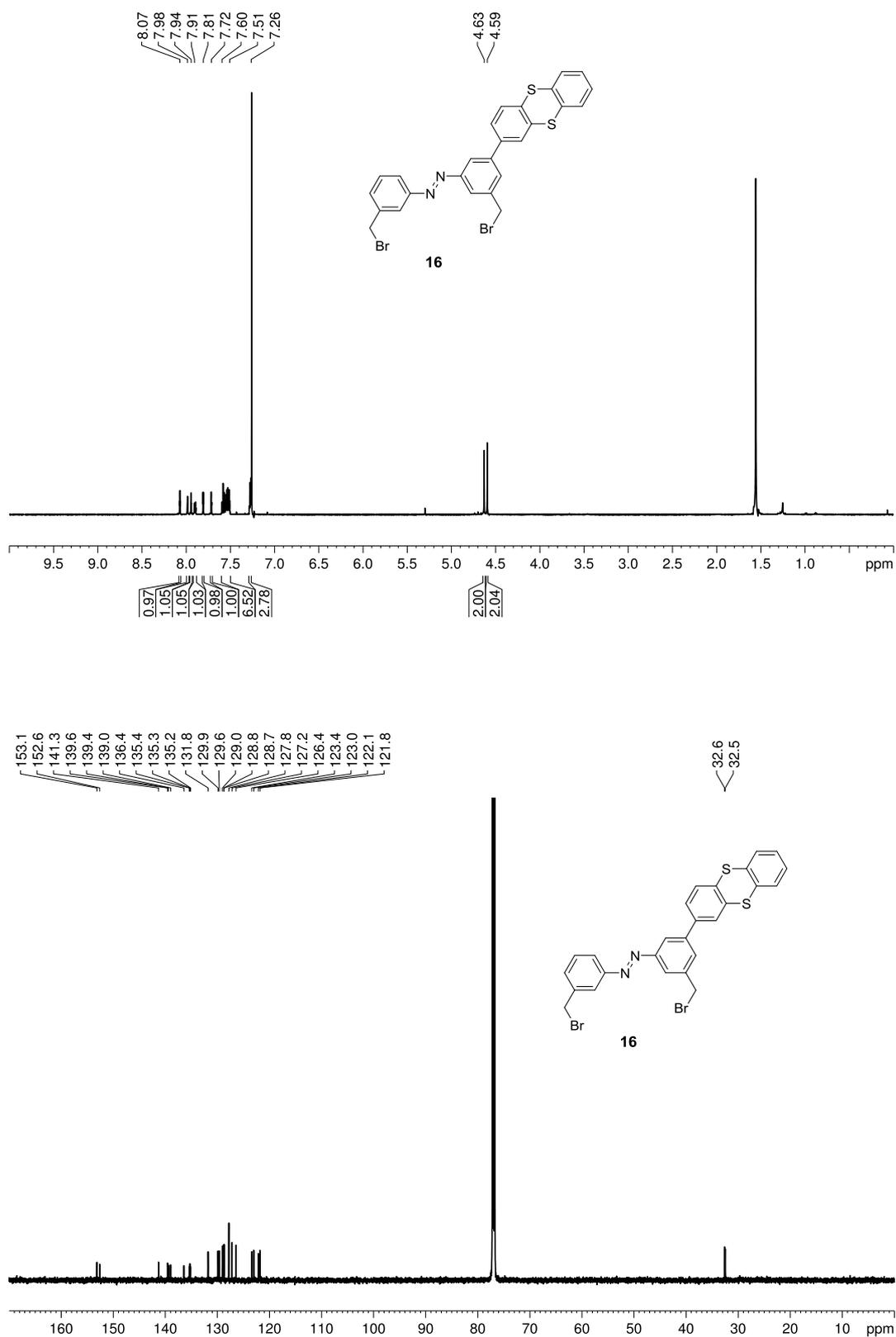


Abbildung 8.10: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Dibromids **16** in CDCl_3 bei 600 MHz.

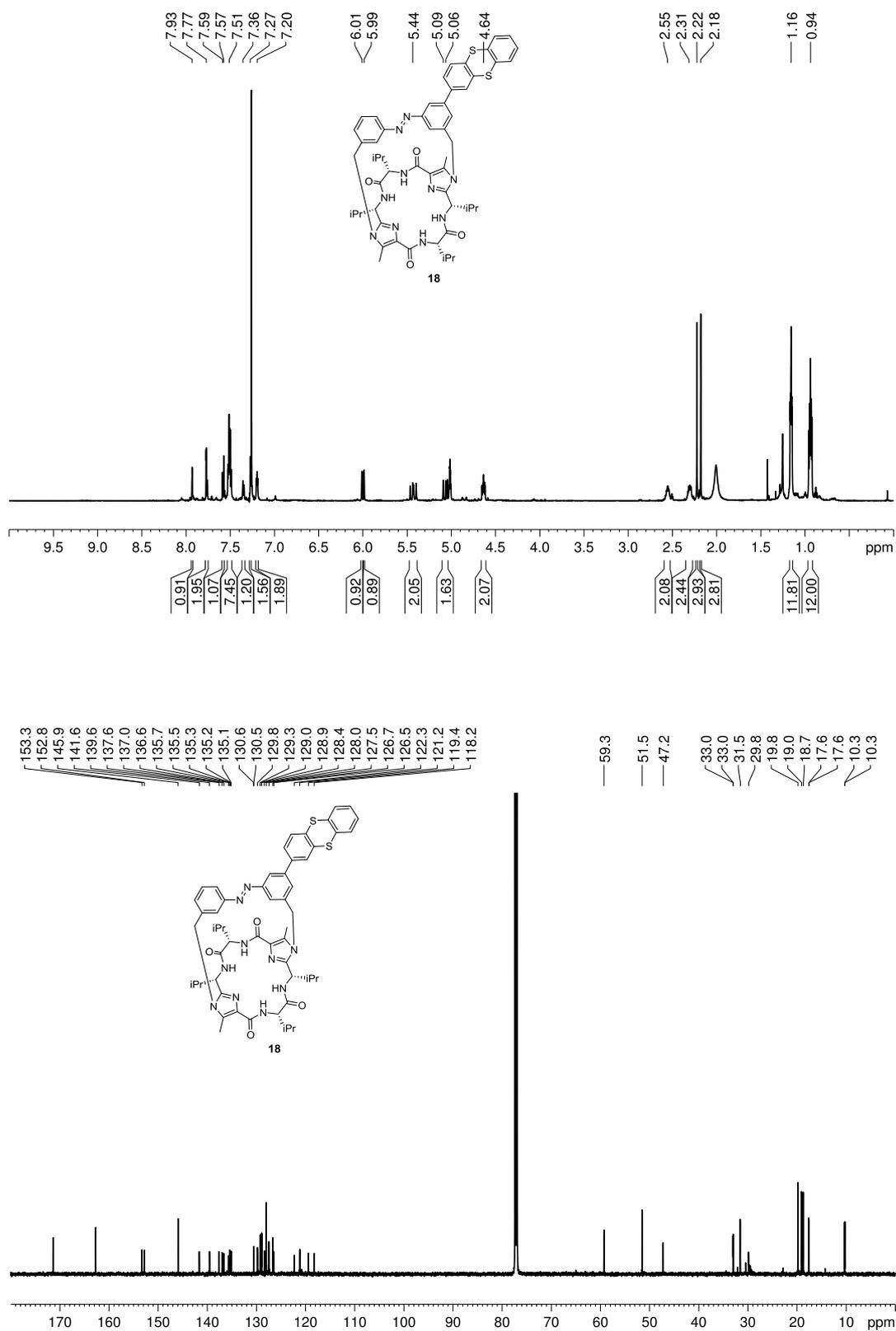


Abbildung 8.11: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum des Azobenzol-Thianthren-Schubmotors **18** in CDCl_3 bei 600 MHz.

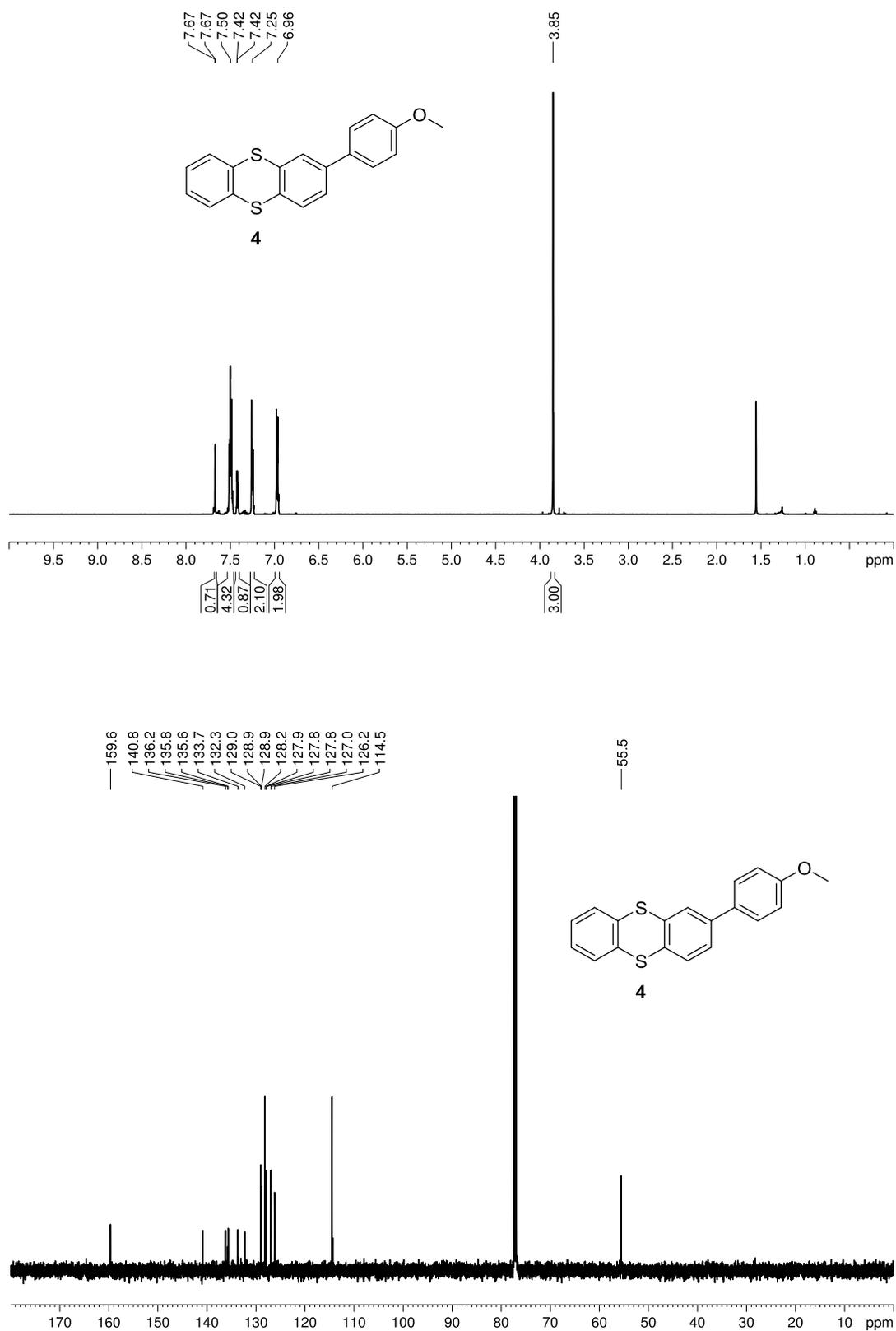


Abbildung 8.12: ¹H- und ¹³C-NMR- Spektrum von 2-(4-Methoxyphenyl)thianthren (**4**) in CDCl₃ bei 500 MHz.

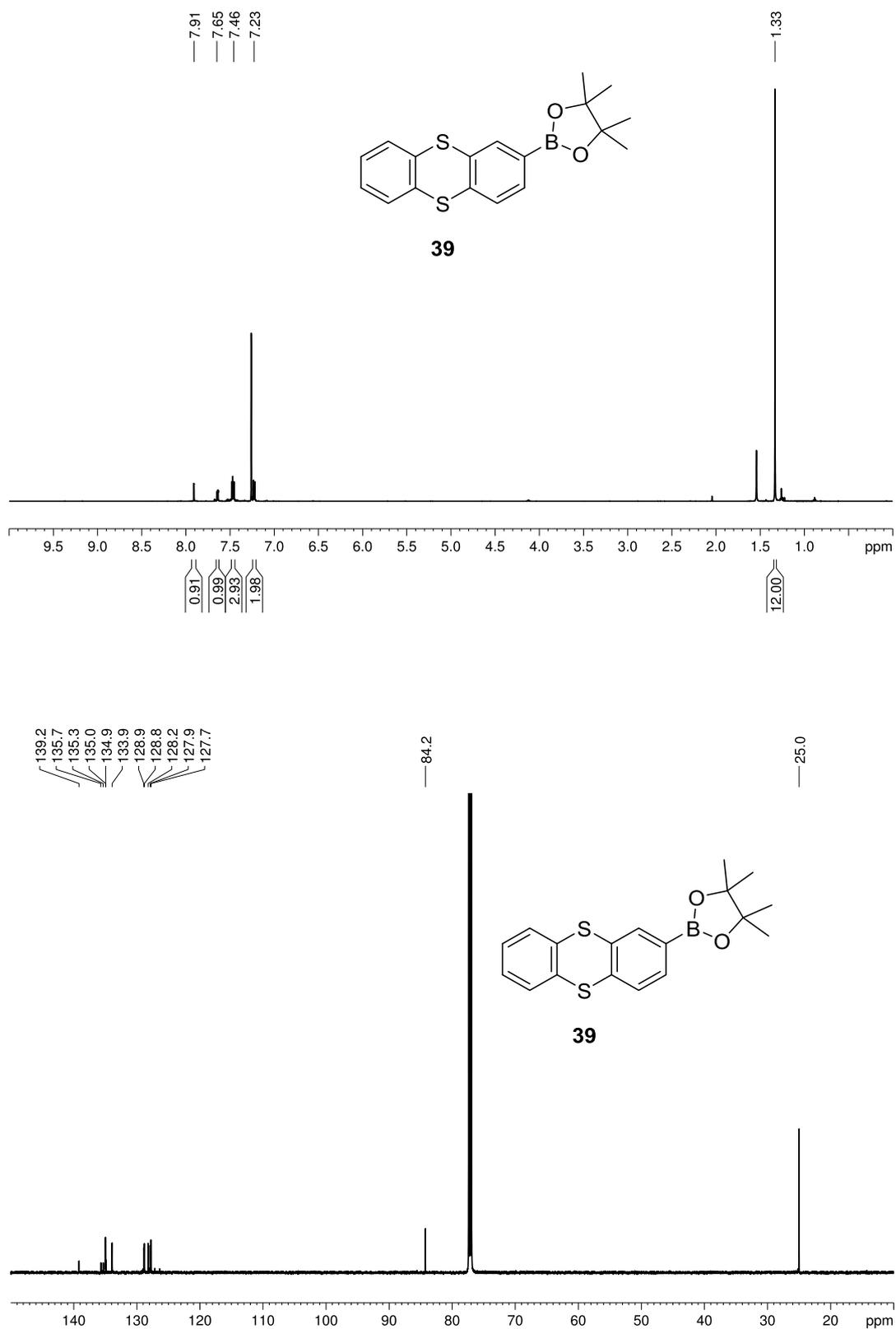


Abbildung 8.13: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum des Boronthianthrens **39** in CDCl_3 bei 600 MHz.

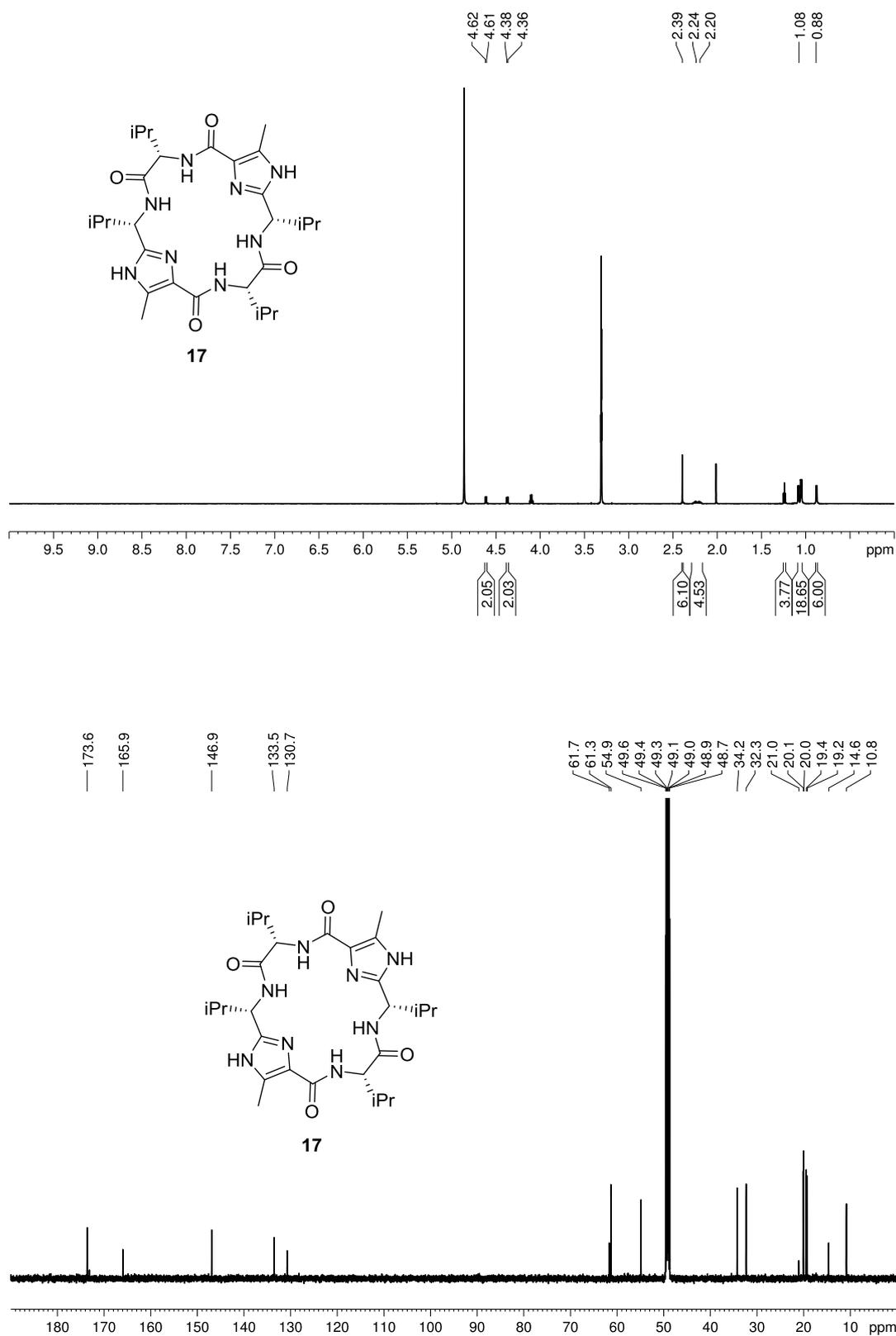


Abbildung 8.14: ¹H- und ¹³C-NMR- Spektrum der entschützten Valinklammer **17** in CD₃OD bei 600 MHz.

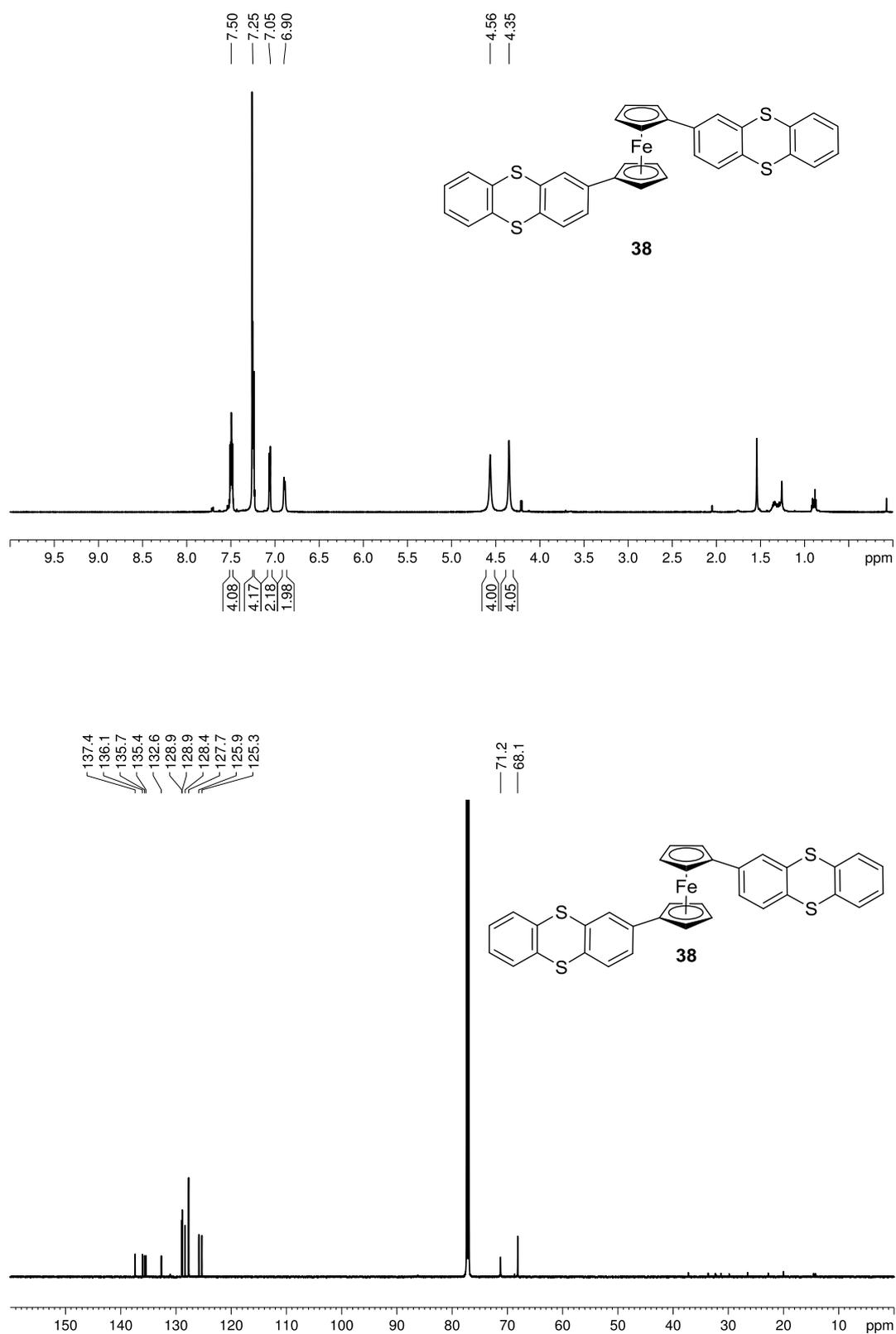


Abbildung 8.15: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum von 1,1'-Di(thianthren)ferrocen (**38**) in CDCl_3 bei 600 MHz.

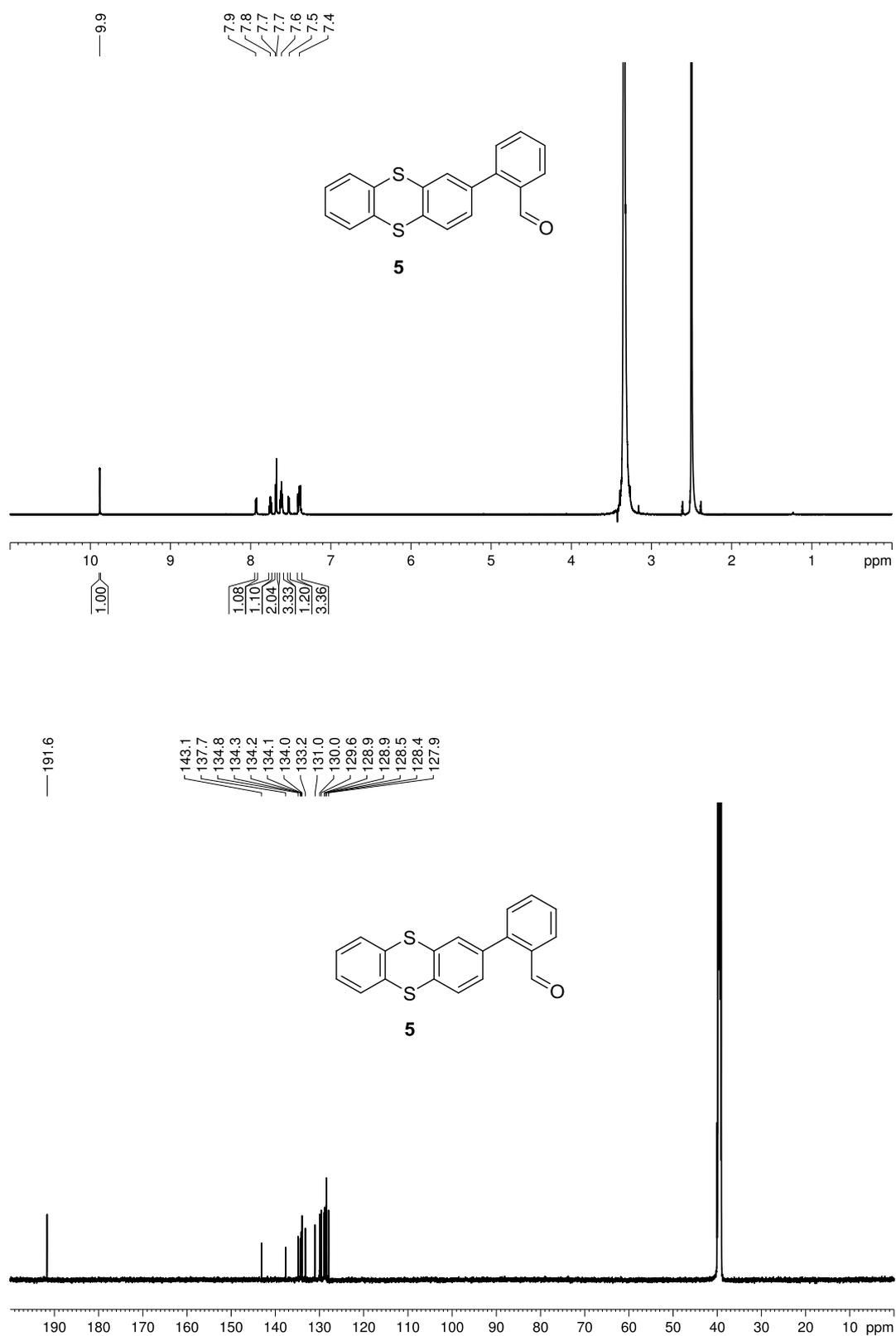


Abbildung 8.16: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum von 2-(2-Carboxyphenyl)thianthren (**5**) in CDCl_3 bei 600 MHz.

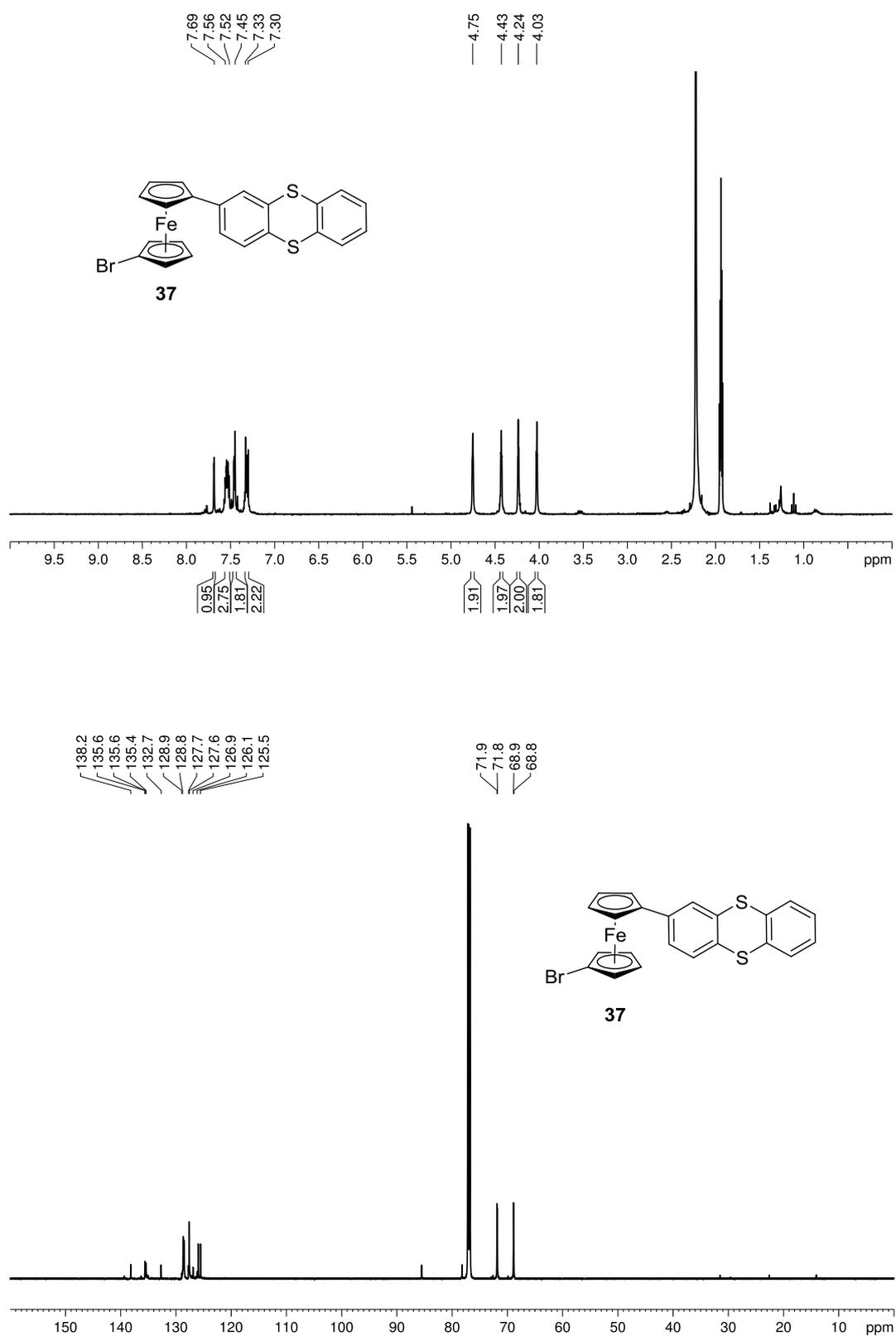


Abbildung 8.17: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum von 1-Brom-1'-(2-thianthren)ferrocen (**37**) in CDCl_3 bei 600 MHz.

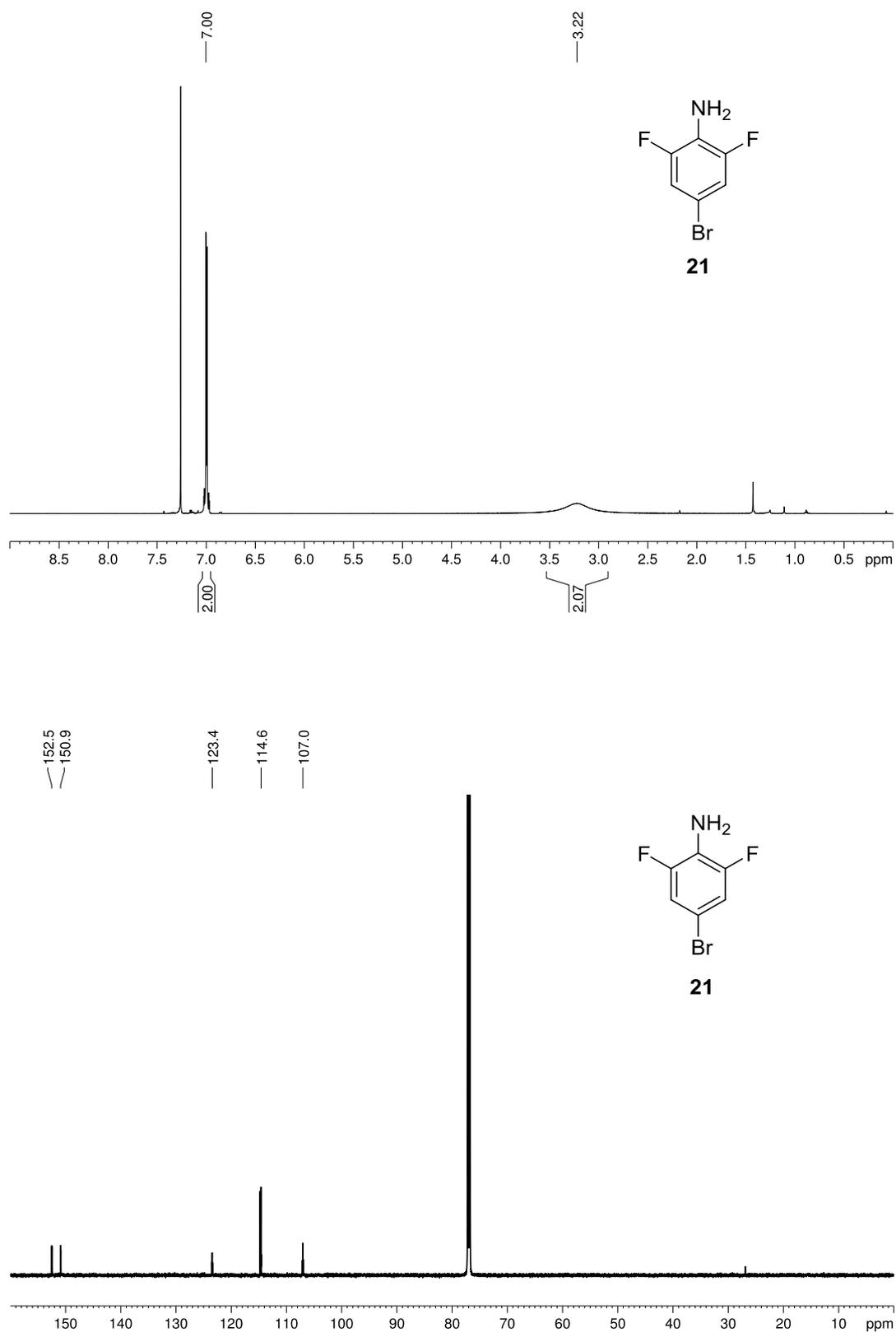


Abbildung 8.18: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum von 4-Brom-2,6-difluoranilin (**21**) in CDCl_3 bei 600 MHz.

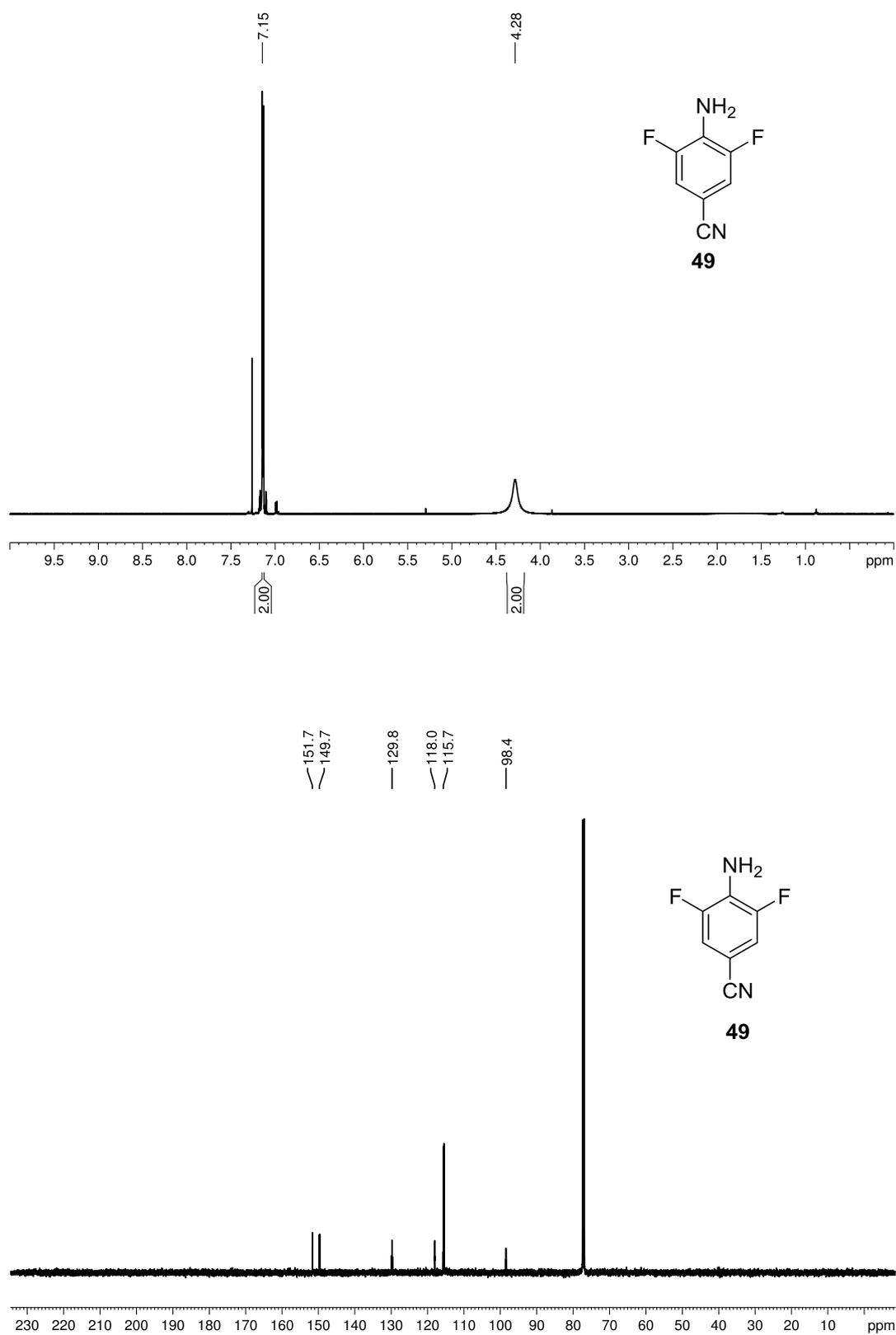


Abbildung 8.19: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum von 4-Amino-3,5-difluorbenzonitril (**49**) in CDCl_3 bei 600 MHz.

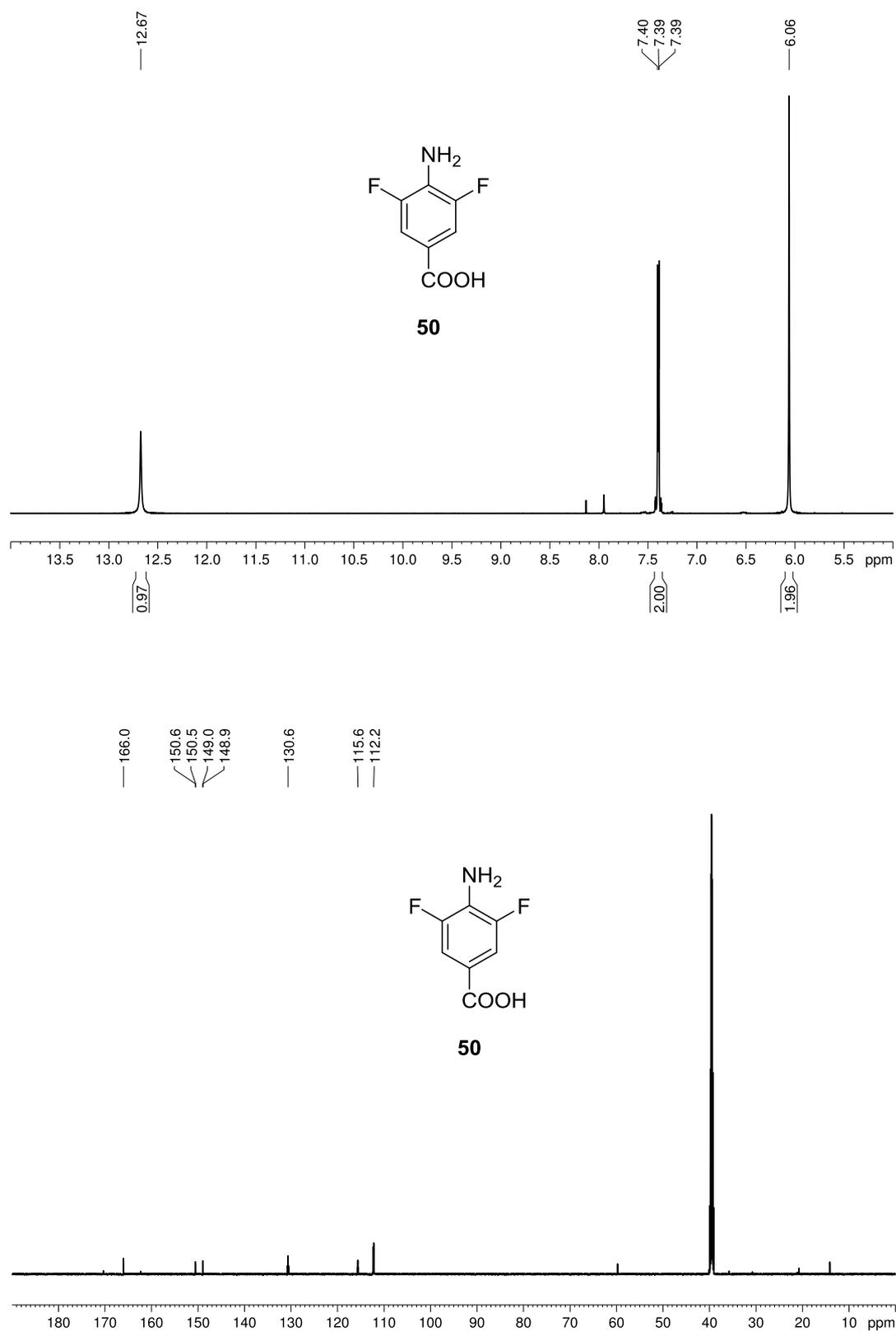


Abbildung 8.20: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum von 4-Amino-3,5-difluorbenzoesäure (**50**) in DMSO bei 600 MHz.

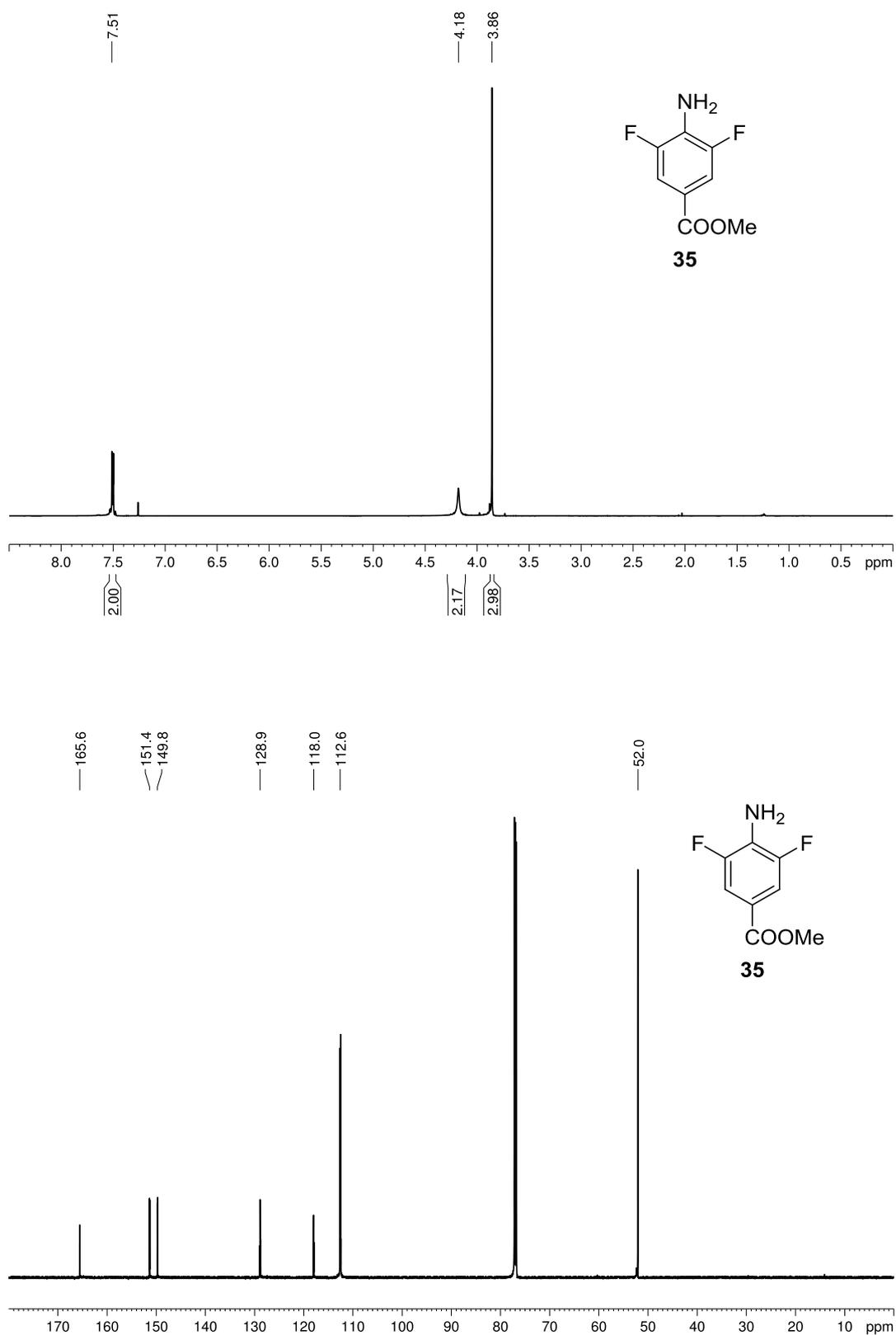


Abbildung 8.21: ¹H- und ¹³C-NMR- Spektrum von Methyl-4-amino-3,5-benzoat (**35**) in CDCl₃ bei 600 MHz.

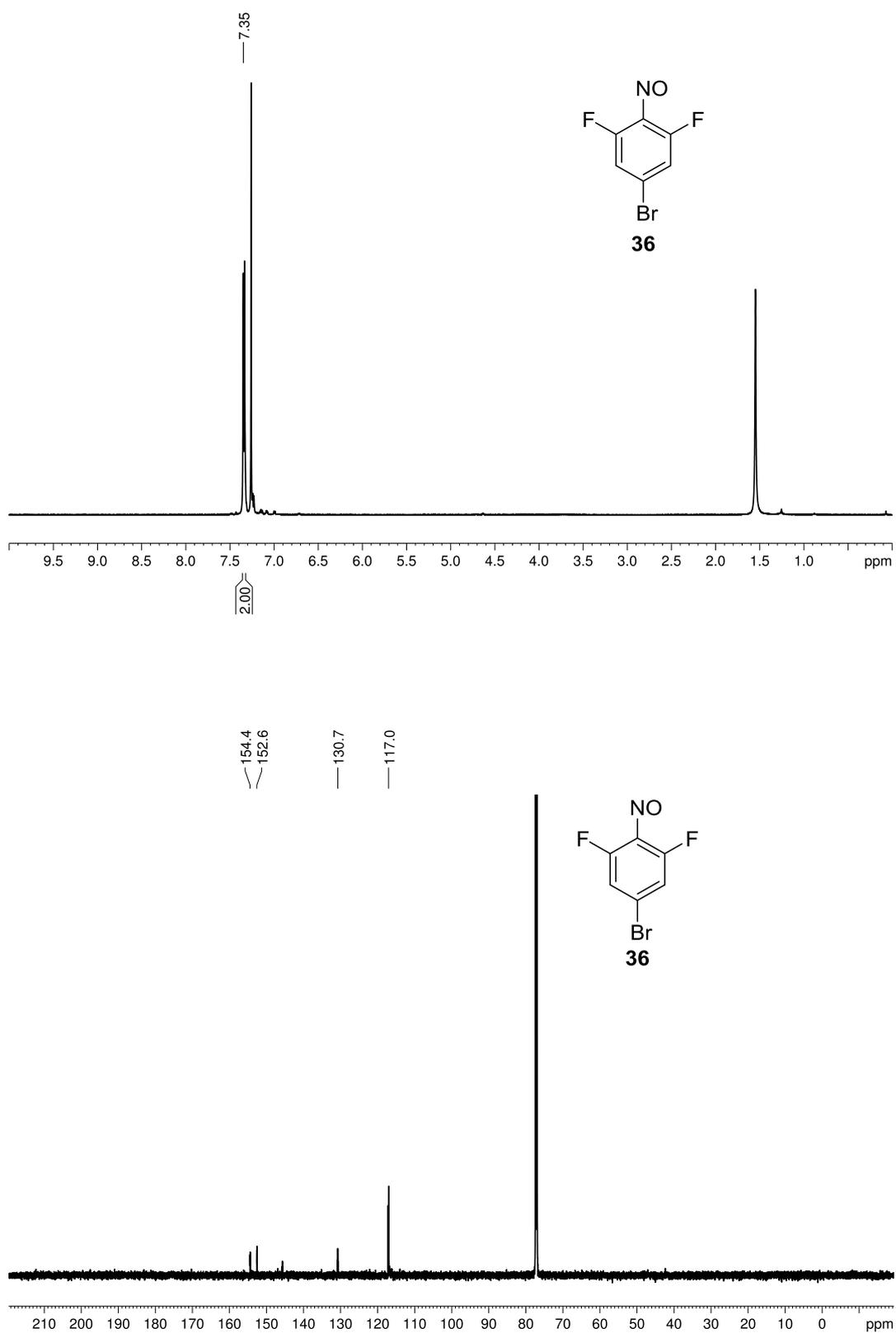


Abbildung 8.22: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum von 4-Brom-2,6-difluornitrosobenzol (**36**) in CDCl_3 bei 600 MHz.

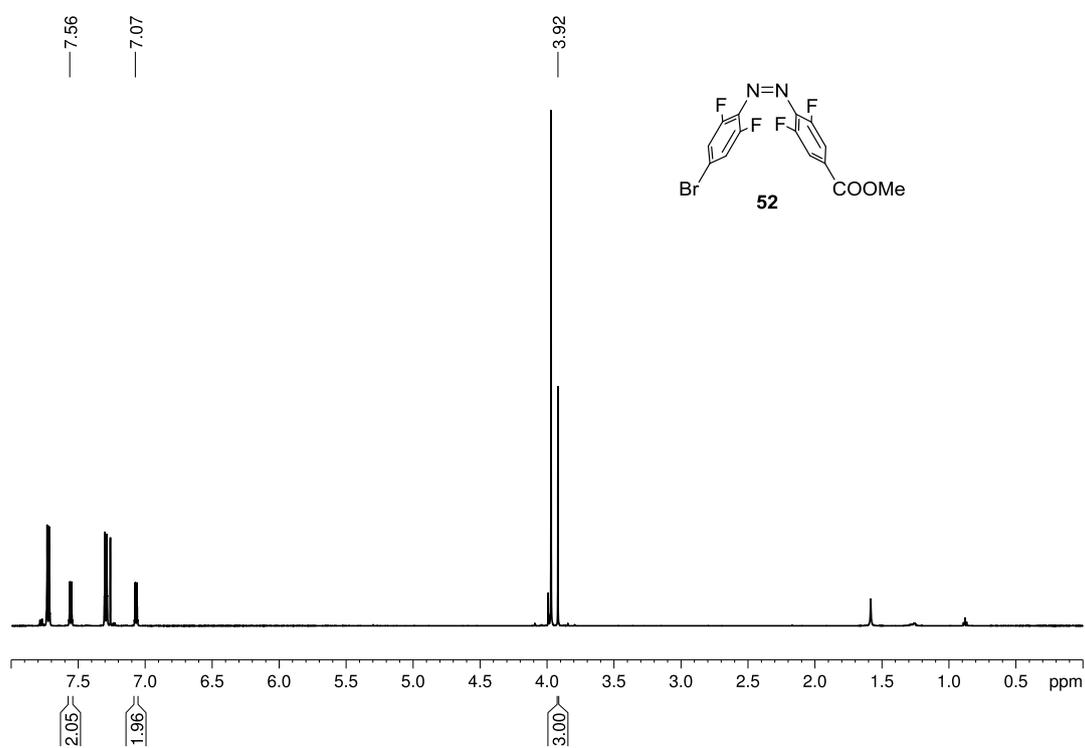
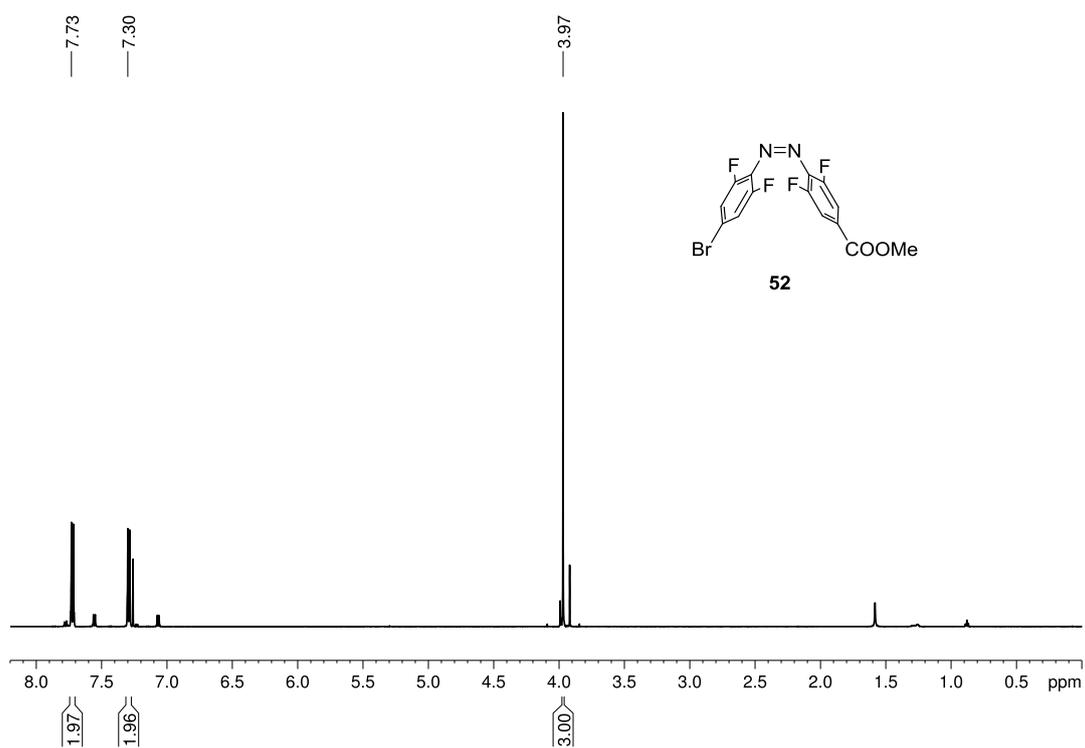


Abbildung 8.23: ¹H-NMR- Spektren des *trans*- und des *cis*-Azobenzols **34** in CDCl₃ bei 600 MHz.

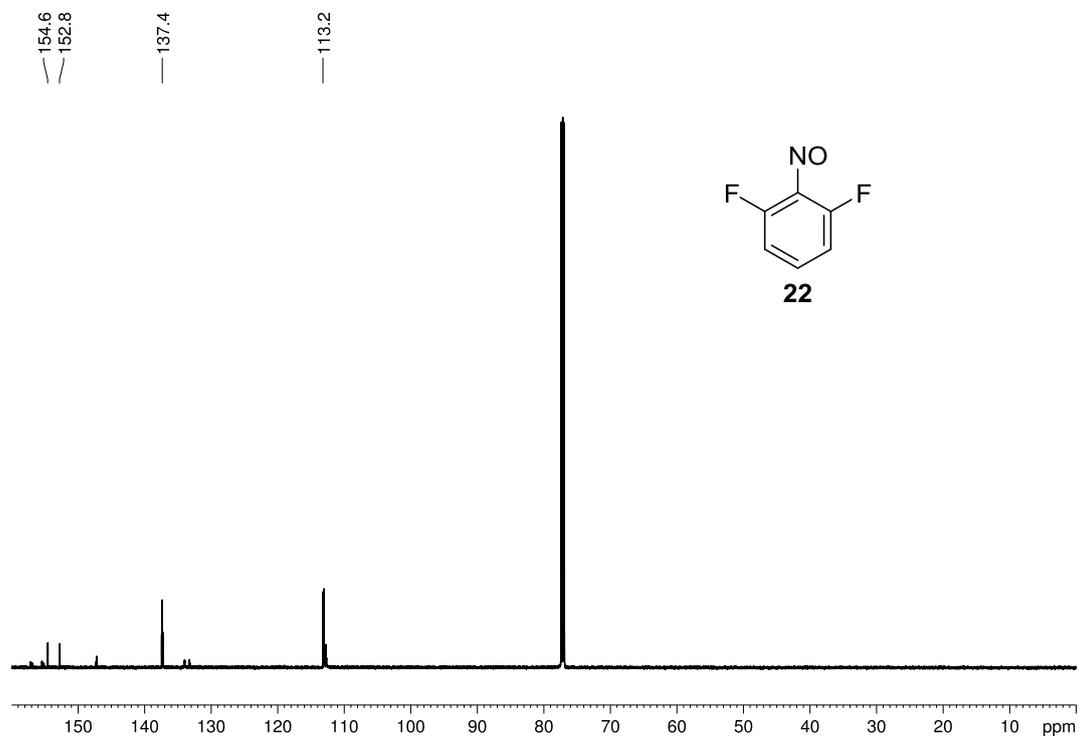
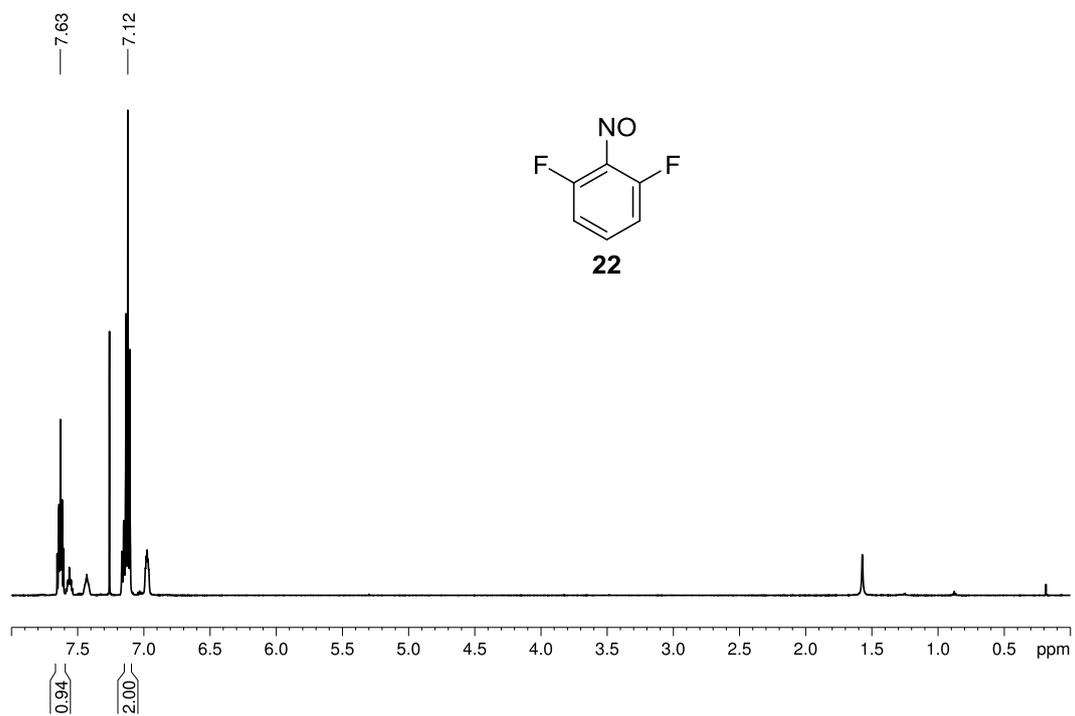


Abbildung 8.24: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum von 2,6-Difluornitrosobenzol (**22**) in CDCl_3 bei 600 MHz.

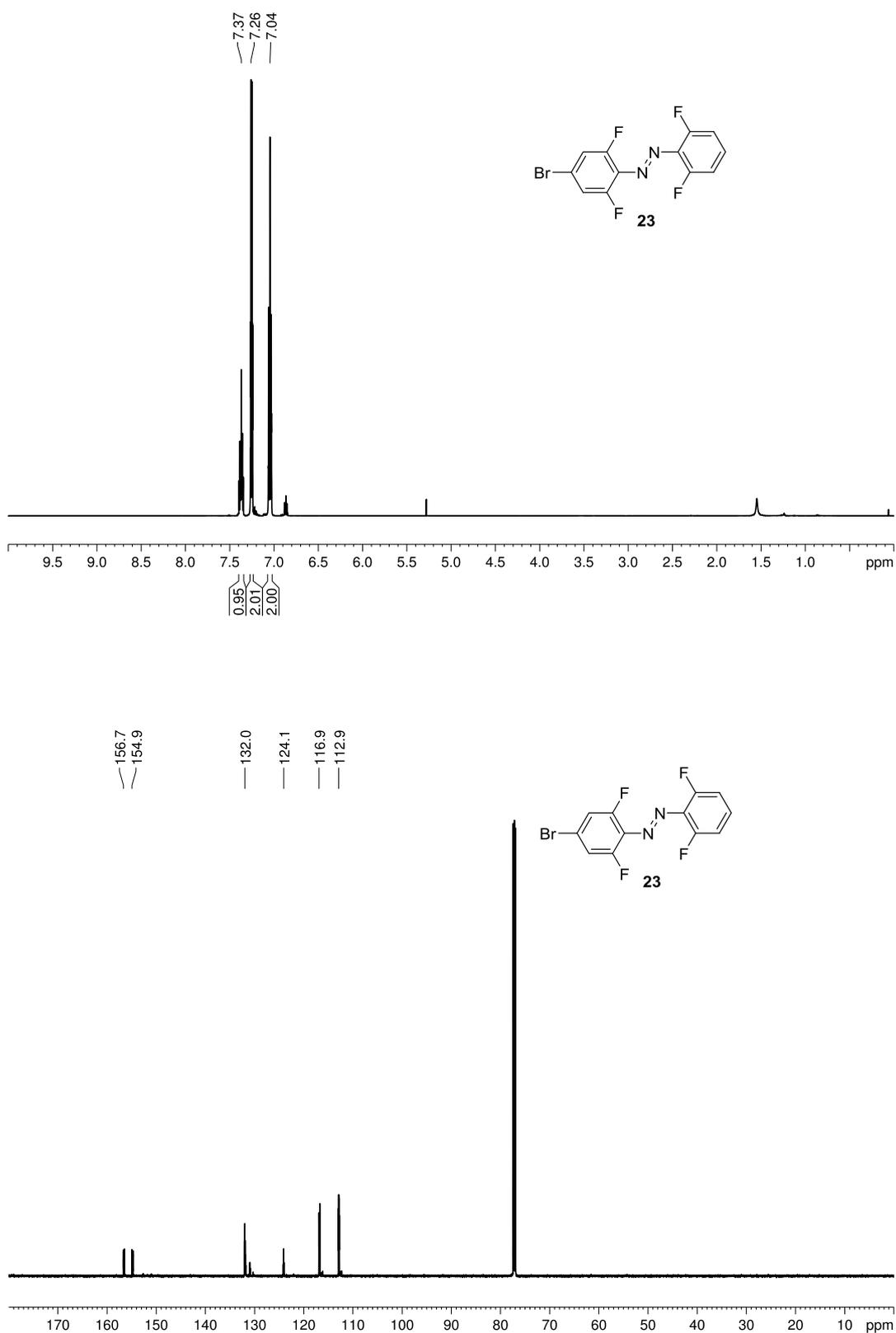


Abbildung 8.25: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum von 4-Brom-2,6,2',6'-tetrafluorazobenzol (**23**) in CDCl_3 bei 600 MHz.

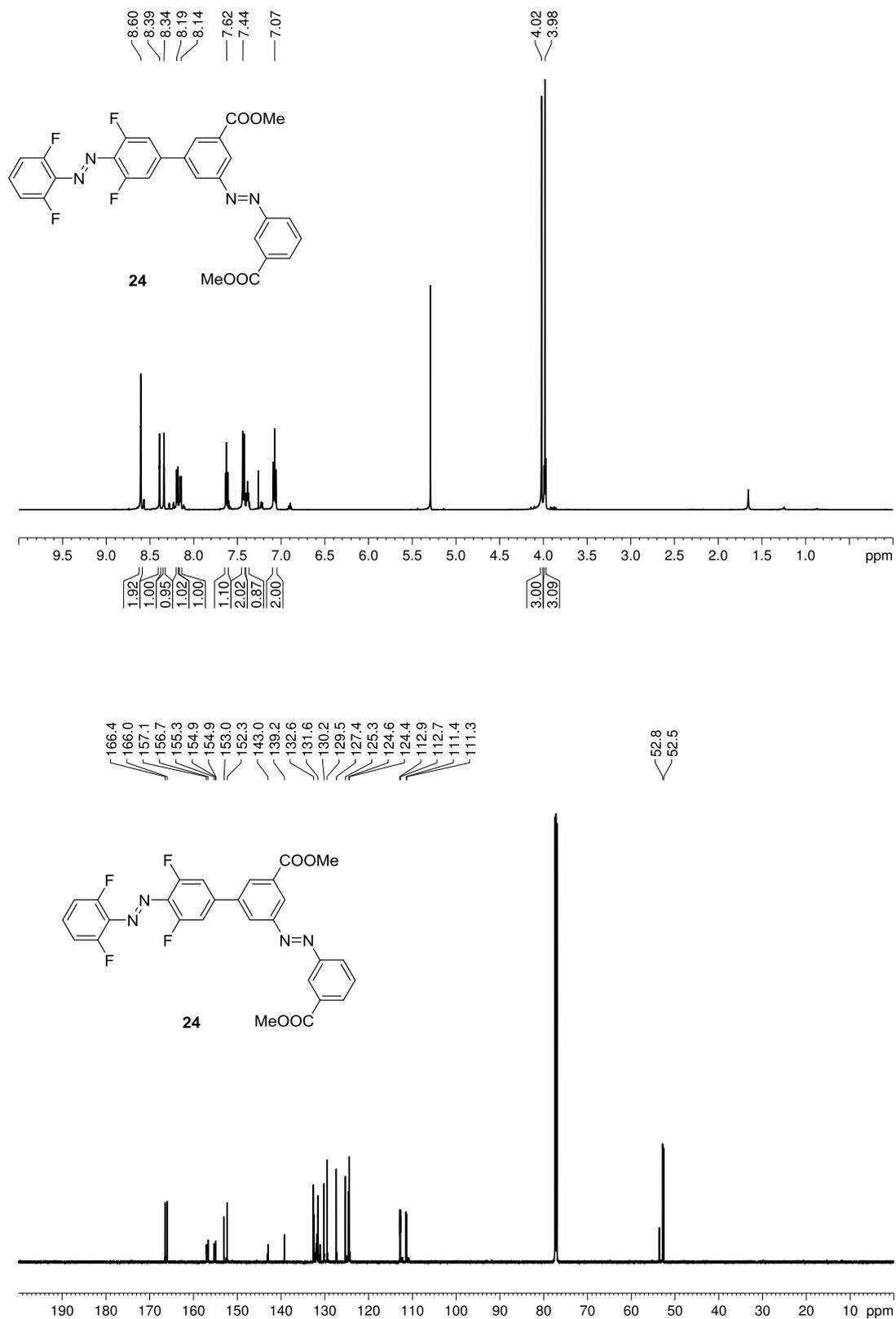


Abbildung 8.26: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum des Doppelazobenzol-Schalters **24** in CDCl_3 bei 600 MHz.

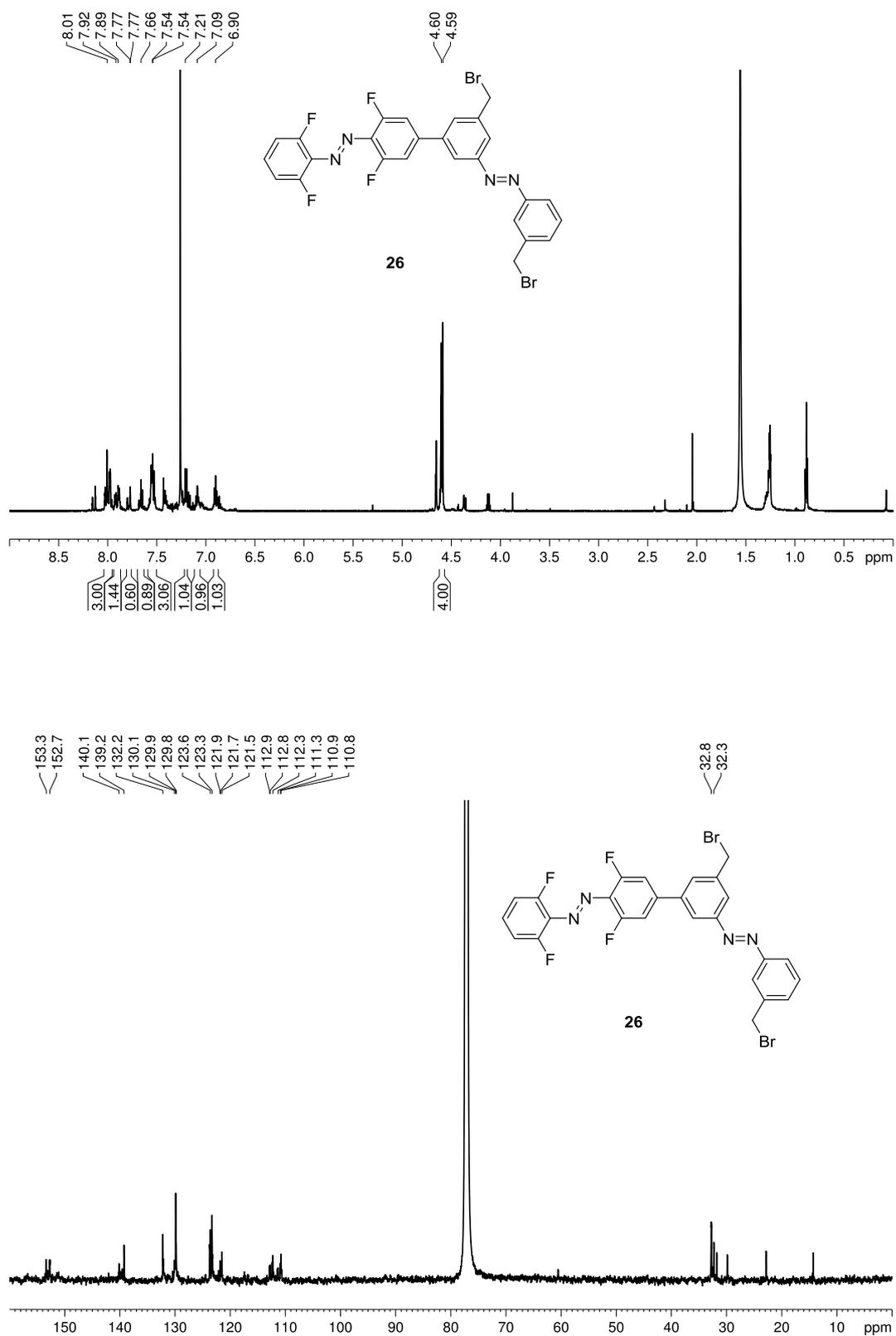


Abbildung 8.27: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum des Doppelazobenzolschalters **26** in CDCl_3 bei 600 MHz.

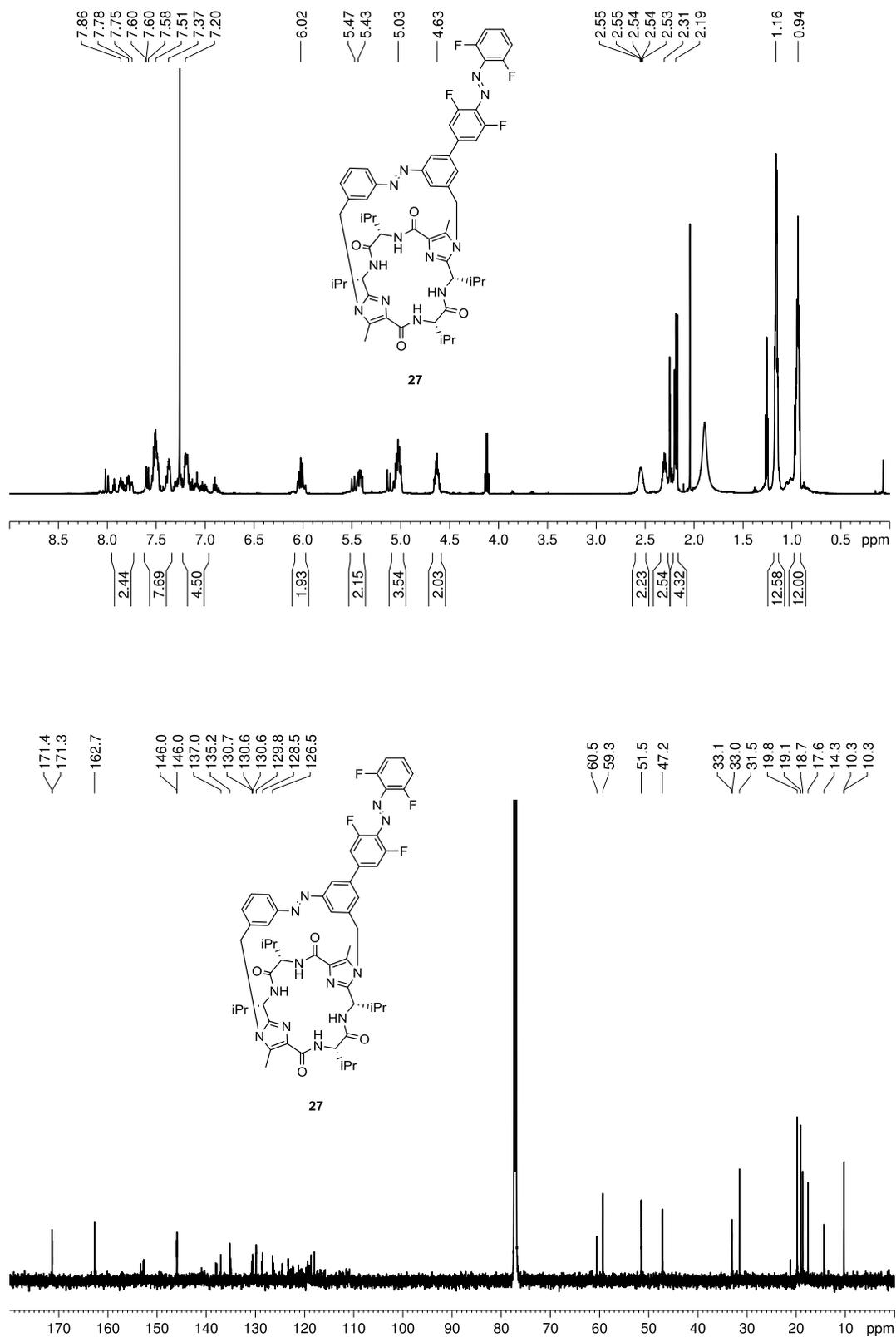


Abbildung 8.28: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum des molekularen Doppelazobenzolmotors **27** in CDCl_3 bei 600 MHz.

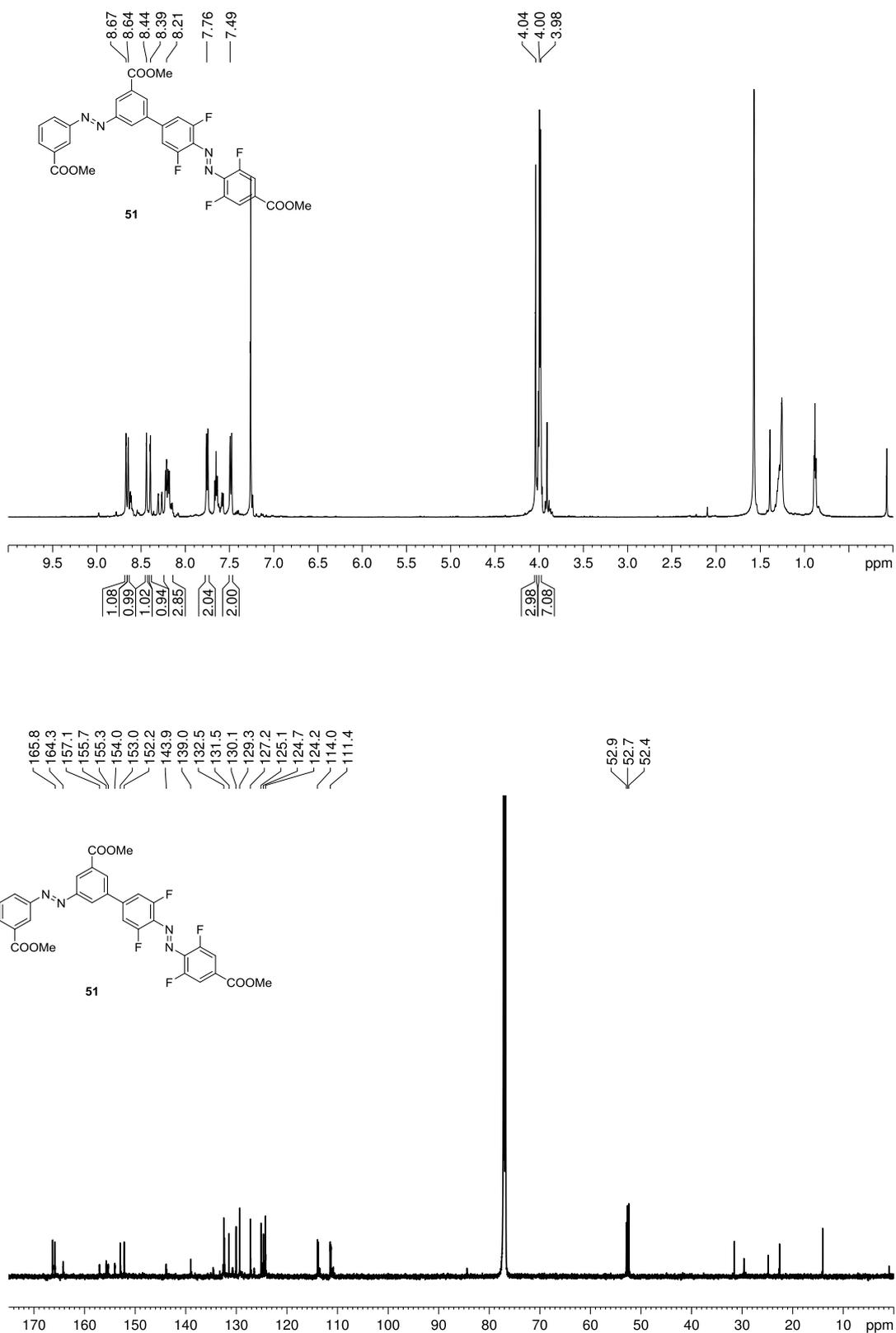


Abbildung 8.29: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum des Doppelazobenzol-Schalters **51** in CDCl_3 bei 600 MHz.

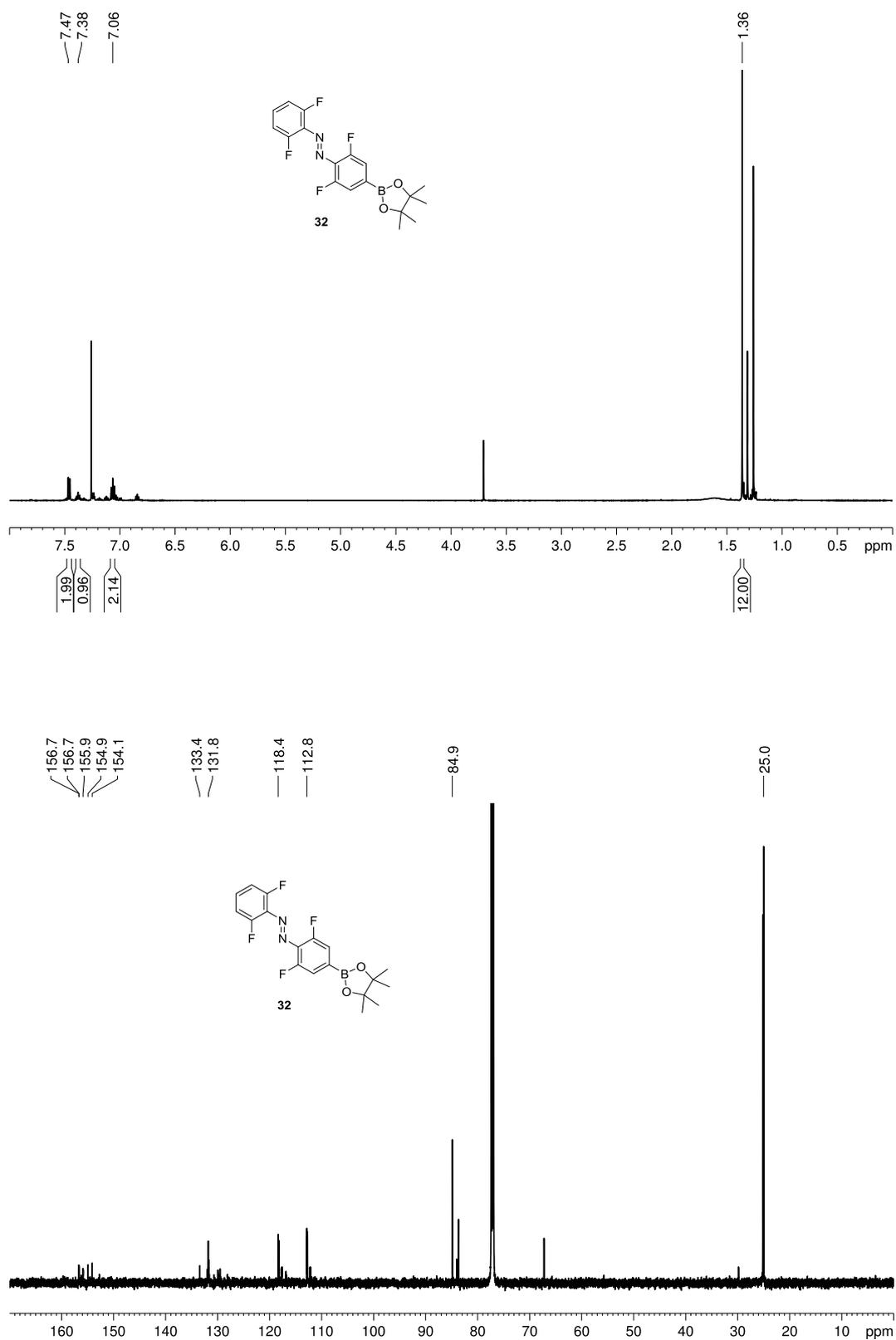


Abbildung 8.30: ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektrum des fluorierten Boronesters **32** in CDCl_3 bei 600 MHz.



9. Lebenslauf