

**Photoredoxkatalytische Addition von Nukleophilen an
Styrolerivate mit peptidmodifizierten
Dicyanoperylenbisimiden**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der

KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)



genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Daniel Sack

Dekan: Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht

Referent: Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht

Korreferent: Prof. Dr. Joachim Podlech

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2021

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2018 bis Oktober 2021 am Institut für Organische Chemie (IOC) des Karlsruher Instituts für Organische Chemie (KIT) unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht für die interessante Themenstellung, die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und die guten Arbeitsbedingungen. Zudem danke ich Ihnen für die Unterstützung bei Fragen und Problemen im Laufe der Promotion.

Der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Michael Meier möchte ich für die Bereitstellung der GC-MS Anlage und die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen danken.

Der Arbeitsgruppe um Frau Dr. Claudia Bizzarri möchte ich für die Bereitstellung des cyclovoltammetrischen Messgerätes für die spektroelektrochemischen Experimente und die große Unterstützung bei der Durchführung der Messungen danken.

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei:

- meinen Kollegen Rita Michenfelder, Bastian Pfeuffer, Lisa Rieger, Hülya Ucar, Julian Gebhard, Maren Schrödter, Nicola Seul, Fabian Weick, Eileen List, Annette Hochgesand, Claudia Sommer, Lara Hirsch, Desirée Steuernagel, Dorothee Ganz, Dennis Harijan, Philipp Geng und Kerstin Müller. Ich werde das freundliche Arbeitsklima und die gemeinsamen Feiern vermissen. Es war eine tolle Zeit.
- Annette Hochgesand für das Messen der MALDI Proben und die organisatorischen Dinge rund um Bestellungen, Retouren und andere Problemchen. Außerdem für die netten Gespräche und die Unterstützung, falls mal etwas dringend gemessen oder bestellt werden musste.
- Claudia Sommer für die äußerst netten Gespräche, die Organisation des bürokratischen Teils der Promotion und die Unterstützung bei Fragen und Problemen aller Art. Insbesondere der Austausch über die Heimat und deine

fröhliche Stimmung haben mir so manchen Arbeitstag versüßt, bleib so wie du bist!

- meinem Laborkollegen Dennis Harijan für die gemeinsamen Labor-Sessions. Nie wurde es langweilig, wir hatten immer Spaß. Selbst wenn etwas mal nicht so lief wie geplant, konnten wir uns gegenseitig immer aufmuntern und motivieren. Vielen Dank für die Hilfe und Unterstützung bei der Arbeit, sei es durch allgemeine Laborarbeiten oder das typische „Halt das mal bitte kurz“. Wenn ich Hilfe brauchte und dich gefragt habe, warst du immer zur Stelle. Außerdem fand ich die Diskussionen über unsere Themen immer super, egal ob es nur darum ging, den Frust loszuwerden oder um Ratschläge, du hattest immer ein offenes Ohr. Wir kennen uns nun schon seit unseren Vertieferpraktika im Sommer 2017 und haben auch viel abseits des Labor zusammen unternommen. Ob Hut- und Wagen-Basteln, Grillparty oder Zockerabend, es war eine unvergessliche Zeit. Du bist ein guter Freund und für jeden Spaß zu haben. Ich hoffe, das ändert sich nicht und freue mich auf viele weitere gemeinsame Gespräche (bei Bier und Whisky?) und Gaming-Sessions. Wir sollten das „ESport-Team“ mit Philipp dringend wiederbeleben.
- Philipp Geng für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit (ja, am Schluss wurde es stressig, tut mir leid) und die gemeinsamen Schachpartien oder Gaming-Sessions. Vielen Dank auch für die angeregten fachlichen Diskussionen und die Ratschläge bei Fragen zu Laborangelegenheiten. Ich werde auch unsere Gespräche beim Kaffeetrinken in der Mittagspause vermissen.
- Lara Hirsch für das Messen der zahlreichen ESI- und IR-Proben. Vielen Dank auch für dein Engagement bei der Inbetriebnahme und Anwendung der LC-ESI-MS Anlage. Zudem möchte ich dir für das Nachziehen mancher Synthesestufen danken, es hat zwar nicht immer funktioniert, aber du hast dich dennoch nicht unterkriegen lassen. Die Idee, die Süßigkeitenbox „Schokokiosk-Flatrate“ fortzuführen, war genial! Ich werde unsere Gespräche beim Kaffee in der Mittagspause vermissen.
- Desirée Steuernagel für das Korrekturlesen des Theorieteils dieser Arbeit. Außerdem möchte ich mich für die großartige Zusammenarbeit und die

angeregten Diskussionen bedanken. Oft waren unsere Diskussionen so spannend und hilfreich, dass ich doch glatt die Zeit vergaß. Dank dir kenne ich nun auch Elemento, Monopoly mit dem Periodensystem! Das war definitiv ein unvergesslicher Spieleabend. Ich habe deine Anfänge in unserem Arbeitskreis hautnah miterlebt und versucht, dich immer bestmöglich zu unterstützen. Nun ist es an der Zeit, meinen Platz (am Tisch bei der Mittagspause?) an dich zu übergeben. Ich hoffe, dir machen die PBlE weiterhin sehr viel Spaß und bin auf das Ergebnis deiner Arbeit jetzt schon gespannt.

- Fabian Lang für die gemeinsame Zusammenarbeit bei der Tätigkeit als Administratoren. Du hattest immer ein offenes Ohr für Fragen und warst stets hilfsbereit und äußerst freundlich. Ich habe dein großes Engagement beim Umrüsten der Computer sehr bewundert.
- der analytischen Abteilung des IOC rund um Dr. Andreas Rapp, Angelika Mösle und Lara Hirsch für ihr Engagement beim Messen der Flut an Proben, die hohe Hilfsbereitschaft bei jeglichen Problemen und für die netten Gespräche.
- Damian Ploschik und Sergej Hermann für die Unterstützung und meine Intergration in den Arbeitskreis. Wer weiß, wo ich ohne euch beiden gelandet wäre. Ich danke euch für die gemeinsame Feierabendbiere, Feiern und Gespräche. Schade, dass das „Bier-Journal“ nicht fortgesetzt wurde. Damian, dir danke ich besonders für die große Unterstützung bei Laborproblemen aller Art und die hilfreichen Anmerkungen und Diskussionen zu meinem Arbeitsthema. Auf dich war immer Verlass!
- Christoph Bickmann für die gemeinsame Laborzeit, die angeregten Gespräche gemeinsamen Feierabendbiere und Spieleabende. Ich habe die Arbeit mit dir und die Musik im Labor (dank gleichem Musikgeschmack) immer sehr genossen. Ich hoffe, wir bleiben weiterhin in Kontakt.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin Tanja, denn ohne euren Rückhalt wären viele Dinge in meinem Leben nicht möglich gewesen. Ihr habt mich stets bei allem unterstützt und bei meinen Entscheidungen, wie der Studienwahl, bekräftigt. Zeit mit der Familie ließ mich so manchen Frust oder

Stressfaktor im Zuge der Arbeit vergessen und gab mir die nötige Ablenkung, um wieder motiviert ans Werk zu gehen. Ihr hattet auch stets Verständnis, falls ich mal arbeitsbedingt weniger Zeit hatte oder schlecht gelaunt war. Vielen Dank für alles!

Tanja, du bist mein Fels in der Brandung. Wir kennen uns nun schon eine längere Zeit und haben so manches Hindernis stets gemeistert, da wir uns immer ausnahmslos unterstützen. Es war nicht leicht, aufgrund meiner langen Arbeitszeiten im Labor auf die gemeinsame Zeit zu verzichten, dennoch haben wir immer das Beste daraus gemacht und so auch diese Etappe überstanden. Meine Definition von Glück bist du als Teil meines Lebens und ich freue mich auf die gemeinsamen Jahre, die noch vor uns liegen.

Inhalt

1. Einleitung.....	7
2. Themenstellung.....	9
3. Theoretische Grundlagen.....	11
3.1. Photochemie.....	11
3.1.1. Photophysikalische Grundlagen.....	11
3.1.2. Photokatalyse.....	13
3.1.3. Fluoreszenzlöschung.....	17
3.1.4. Gibbs-Energie.....	17
3.2. Perylenbisimide.....	18
3.3. Organokatalyse.....	20
3.3.1. Prolin und Derivate.....	20
3.3.2. Peptide als Organokatalysatoren.....	22
3.4. Nukleophile Addition von Methanol an Styrollderivate.....	27
4. Peptidmodifizierte Perylenbisimide.....	31
4.1. Peptidsynthese.....	31
4.2. Synthese der Styrollderivate.....	35
4.3. Strategien zur Buchtmodifikation von PBIe mit Cyano-Gruppen.....	38
4.4. Synthese alkylsubstituierter PBI-Peptide 103 und 106 mit unterschiedlichen Linkern.....	47
4.5. Photochemische Untersuchungen der Alkyl-PBI 103, 106 und 108.....	53
4.5.1. Spektroskopische und elektrochemische Eigenschaften.....	53
4.5.2. Photokatalysen.....	60
4.6. Synthese der mit 2,6-diisopropylanilinsubstituierten Peptid-PBIe 98 und 123 – 131.....	65
4.7. Photochemische Untersuchungen der arylimidsubstituierten Peptid-PBIe 98 und 123-131.....	75
4.7.1. Elektrochemische und Spektroskopische Untersuchungen.....	75
4.7.2. Photokatalytische Experimente.....	84
4.7.3. Kinetische Untersuchungen.....	92
4.8. Enamine als Substrate.....	102
4.8.1. Elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen.....	102
4.8.2. Photokatalytische Experimente.....	104
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	108
6. Experimenteller Teil.....	111
7. Abkürzungsverzeichnis.....	188
8. Literaturverzeichnis.....	190

9.	Anhang.....	196
10.	Appendix.....	205
10.1.	Lehre.....	205
10.2.	Veröffentlichungen.....	206
10.3.	Eidesstattliche Erklärung.....	206

1. Einleitung

Der weltweite Energieverbrauch stieg seit 1965 von 155 EJ auf aktuell 556 EJ.^[1] Steigender weltweiter Bedarf und endliche Ölvorkommen bedingen die Erschließung neuer Energiequellen, weshalb Anwendungen mit Sonnenlicht als unerschöpfliche Ressource für die Forschung von großem Interesse sind. Doch hierbei steht nicht nur die reine Energiegewinnung in Form von Strom im Vordergrund, da Sonnenlicht ebenfalls in chemische Energie umgewandelt werden kann und so zur Synthese neuer Verbindungen nutzbar gemacht wird.^[2] Dieser Sachverhalt wurde bereits 1912 durch Giacomo Ciamician erkannt.^[3] Die Arbeiten von G. Ciamician und P. Silber werden als Grundstein der Photochemie betrachtet.^[4]

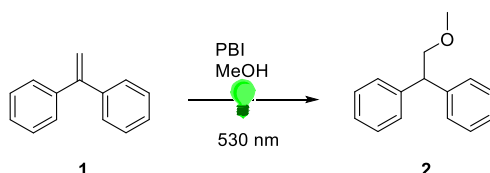
Der große Vorteil der photochemischen Reaktionsführung liegt in der Eröffnung neuer Synthesewege, welche konventionell mit thermischer Energie nicht möglich sind.^[5] Durch Bestrahlung mit Licht werden Photokatalysatoren bzw. Sensibilisatoren in einen angeregten Zustand versetzt, welcher eine andere Reaktivität als der Grundzustand besitzt. Viele Moleküle absorbieren kurzwellige UV-Strahlung, aber nicht sichtbares Licht. Nach Eintritt in die Atmosphäre besteht das Emissionsspektrum des Sonnenlichts jedoch zum größten Teil aus sichtbarem Licht, während der Anteil der UV-Strahlung gering ist. Photochemische Anwendungen mit Anregung durch sichtbares Licht sind deshalb von großem Interesse. Die Zahl der Publikationen auf dem Gebiet der Photokatalyse mit sichtbarem Licht stieg seit der Jahrtausendwende kontinuierlich.^[6]

Übergangsmetallkomplexe, wie $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, sind etablierte Photokatalysatoren und besitzen ein breites Anwendungsspektrum.^[7,8] Insbesondere die hohe Stabilität, Absorption von sichtbarem Licht und der langlebige photoaktivierte Zustand der Metallkomplexe sind vorteilhaft.^[9] Dennoch bedingt ihre Toxizität, steigende Preise von Seltenerdmetallen und die fehlende Nachhaltigkeit dieser Katalysatoren die Suche nach geeigneten Alternativen.^[10] Deswegen besitzen organische Farbstoffe, wie Eosin Y, Mesitylacridinium,^[11,12] Flavine,^[13] Rhodamin 6G,^[14] Phenothiazine,^[15,16] Pyrene^[17] und Rylene^[18–20] hohes Potenzial. Doch der unflexible Einsatz der Katalysatoren ist ein Hindernis, da jeder Katalysator oft nur spezifische Anwendungsbereiche besitzt.^[21] Erst durch die Arbeiten von D. MacMillan^[22] und B. List^[23] auf dem Gebiet der dualen Photoredoxorganokatalyse stieg die

Aufmerksamkeit an organischen Farbstoffen stark an. Die Kombination aus Photoaktivierung und Organokatalyse bietet vielseitige Anwendungsmöglichkeiten, besonders durch eine enantioselektive Reaktionsführung, welche hohe Bedeutung bei der Synthese pharmakologisch wirksamer Stoffe besitzt.^[24,25] Aminosäuren und kleinere Peptide sind bereits gängige Organokatalysatoren.^[26,27] Daher liegt der Gedanke nahe, das duale Katalysatorensystem zu vereinen und Peptide kovalent an Farbstoffe zu binden. Das Konzept organischer Photokatalysatoren mit einer Peptidkette konnte bereits an Pyrenpeptiden gezeigt werden.^[28,29] Diese Peptidkatalysatoren ähneln kleinen Enzymen und katalysieren durch einen Substratbindungsmechanismus die nukleophile Markovnikov-Addition von Methanol an Styrol. Das Konzept dieser „Photozyme“ zeigt großes Potenzial, weshalb das Interesse besteht, weitere Anwendungsbereiche zu erschließen. Aus diesem Grund steht dieses Konzept im Mittelpunkt dieser Arbeit.

2. Themenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Erweiterung des Konzepts der „Photozyme“ auf Dicyanoperylenbisimide (PBI) als Katalysatoren für die Addition von Nucleophilen an Styrolderivate (Schema 1).



Schema 1: Photoredoxkatalytische Addition von Methanol an 1,1-Diphenylethylen (1) mit PBI.

Bisherige Arbeiten mit Perylenbisimiden (PBI) und (*N,N*)-Dimethyl-aminopyren zeigten eine Regioselektivität bzgl. des Anti-Markovnikov- oder Markovnikov-Produkts, je nach Wahl des entsprechenden Photokatalysators.^[20] Jedoch war der Zusatz von Additiven, wie Thiophenol oder Triethylamin zur Steigerung der Effizienz des Rückelektronentransfers nötig. Diese Additive begünstigen Nebenreaktionen weswegen zur Verbesserung des Rückelektronentransfers ein Substratbindungsmechanismus, welcher die räumliche Nähe von Katalysator und Substrat im Laufe der Reaktion garantiert, in Betracht gezogen wurde. Peptide mit der Fähigkeit zur Substratbindung wurden bereits bei Pyren erfolgreich eingesetzt, wodurch der Zusatz von Additiven vermieden werden konnte und hohe Produktausbeuten erzielt wurden.^[28] Zudem konnte gezeigt werden, dass die Struktur der Peptidkette, insbesondere der Prolin-Helix, die Orientierung beeinflusst und so die katalytische Effizienz verändert.^[29] Daher sollte nun untersucht werden, ob und wie dieses System auf die Dicyanoperylenbisimide anwendbar ist. Das Ziel war die Synthese verschiedener peptidmodifizierter Dicyanoperylenbisimide (Abb. 1) unter Variation der Peptidketten und Imidsubstituenten. Die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der PBIe sollten charakterisiert werden und eine weitere Untersuchung des Substratbindungsmechanismus erfolgen. Weiterhin sollte ihre Anwendung als Photokatalysatoren evaluiert und mit den Ergebnissen bisheriger Arbeiten unter Verwendung von Thiophenol hinsichtlich der katalytischen Effizienz verglichen werden. Zusätzlich war die Erweiterung des Anwendungsbereichs durch

Erschließung weiterer Substrate, wie Enamine, von Bedeutung.

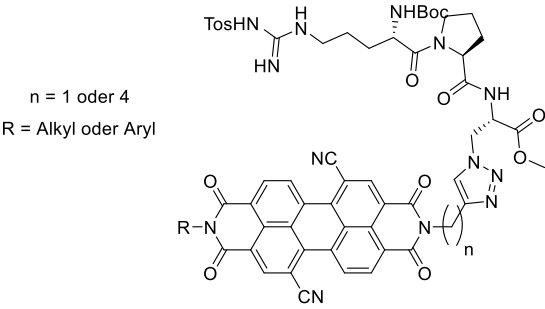


Abbildung 1: Allgemeine Struktur der peptidmodifizierten Dicyanoperylenebisimide.

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Photochemie

3.1.1. Photophysikalische Grundlagen

Photochemische Reaktionen basieren auf der Generierung eines angeregten Zustandes eines Moleküls durch Lichtabsorption.^[30] Das angeregte Molekül besitzt andere Eigenschaften als im Grundzustand, weshalb sich die Reaktivität unterscheidet. Dies ermöglicht eine Vielzahl neuer Reaktionswege.^[5,31,32] Nach der Anregung sind verschiedene photophysikalische Prozesse möglich, welche sich nach dem Termschema von A. Jabłoński beschreiben lassen.^[33,34]

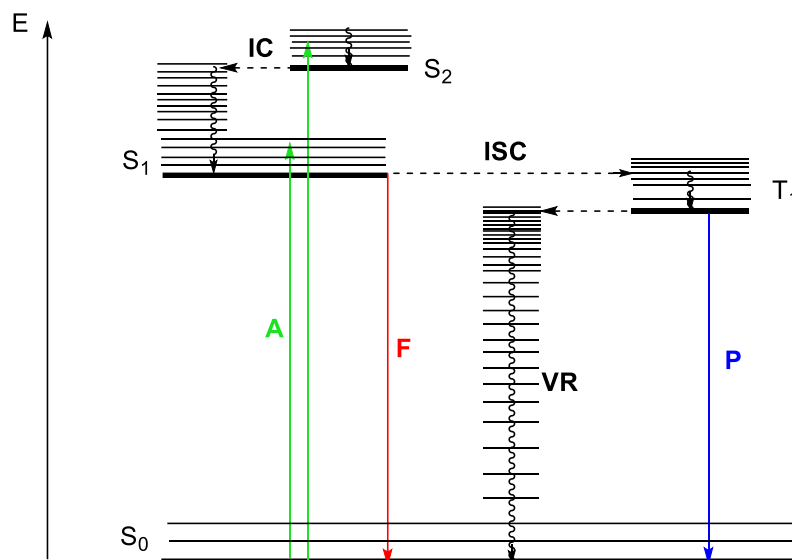


Abbildung 2: Jabłoński Diagramm: Absorption (A), innere Konversion (*internal conversion*, IC), Interkombination (*intersystem crossing*, ISC), Fluoreszenz (F), Phosphoreszenz (P), vibronische Relaxation (VR), Singulett- (S) und Tripletzustand (T).

Ein Elektron kann durch Anregung mittels Lichtabsorption (A) vom Grundzustand S_0 je nach Strahlungsenergie in einen der höheren angeregten Zustände S_1 oder S_n ($n = 2, 3, \dots$) angehoben werden. Von allen mit dem Jabłoński Diagramm beschriebenen Prozessen läuft die Absorption am schnellsten ab und benötigt lediglich 10^{-15} s.^[34,35]

Nach dem Franck-Condon-Prinzip^[36,37] erfolgt die Anregung immer in einen höheren Schwingungszustand. Anschließend kommt es deshalb zu einer strahlungslosen

Relaxation in das niedrigste Schwingungsniveau (VR). Dieser strahlungslose Übergang kann auch in den Grundzustand S_0 stattfinden, die zuvor eingestrahlte Lichtenergie wird dabei durch Schwingung in Wärme umgewandelt. Die Schwingungsrelaxation ist ein sehr schneller Prozess und dauert nur $10^{-13} - 10^{-12}$ s.

Einen weiteren strahlungslosen Übergang stellt die innere Konversion (*internal conversion*, IC) dar, wobei der Übergang zwischen zwei Zuständen gleicher Multiplizität stattfindet. Im gezeigten Beispiel ist das der Übergang S_2-S_1 . Es handelt sich um einen isoenergetischen Prozess, d.h. der Übergang erfolgt immer in ein höheres Schwingungsniveau des niedrigeren Zustands, weshalb eine Schwingungsrelaxation als Folgeprozess auftritt. Die innere Konversion ist mit einer Dauer von 10^{-12} bis 10^{-6} s langsamer als die Absorption oder Schwingungsrelaxation.

Weiterhin ist der Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität (Interkombination, ISC) durch Spinumkehr möglich. Nach den Auswahlregeln sind Übergänge unter Spinumkehr verboten, aber durch Spin-Bahn-Kopplung realisierbar. Deshalb läuft die Interkombination langsamer ab. Dieser Prozess liegt aufgrund des geringen energetischen Unterschieds zwischen S_1 und T_1 bei 10^{-12} bis 10^{-6} s für den S_1-T_1 -Übergang. Im Gegensatz dazu verläuft die Interkombination von T_1 nach S_0 durch den größeren Energieunterschied der Zustände deutlich langsamer ($10^{-9} - 10$ s).^[35] Die Geschwindigkeit der Interkombination steigt bei Wechsel der Orbitalart (El Sayed-Regel, Abb. 3).^[38] Somit sind die Übergänge, wie $^1n,\pi^* \rightarrow ^3\pi,\pi^*$ oder $^1\pi,\pi^* \rightarrow ^3n,\pi^*$ schneller und bevorzugt. Übergänge bei gleichbleibender Orbitalart sind hingegen verlangsamt.

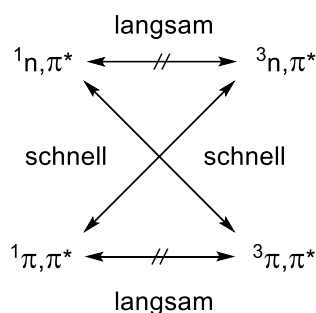


Abbildung 3: Geschwindigkeit des ISC nach El Sayed.^[38]

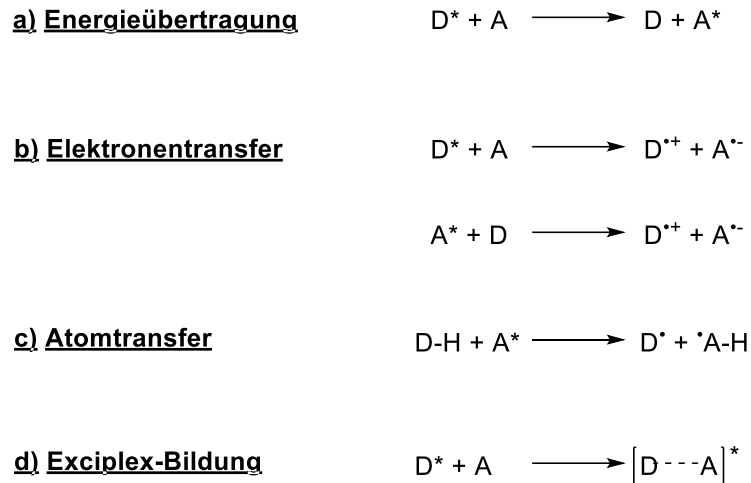
Übergänge, die Strahlung emittieren, werden Lumineszenz genannt. Bei einem Übergang vom S_1 -Zustand in den Grundzustand S_0 handelt es sich um Fluoreszenz, während Phosphoreszenz einen T_1 - S_0 -Übergang darstellt.^[35,39] Nach der Kasha-Regel erfolgt die Emission hierbei immer aus dem niedrigsten angeregten Zustand, unabhängig der Anregungsenergie.^[40] Das heißt, dass selbst bei einer Anregung in den S_2 -Zustand die Fluoreszenz aus dem S_1 -Zustand stattfindet. Betrachtet man die Zeitskala der Fluoreszenz ($10^{-9} - 10^{-7}$ s), fällt auf, dass sie verglichen mit der inneren Konversion bzw. vibronischen Relaxation langsamer abläuft. Da diese Prozesse schneller als die Fluoreszenz sind, wird also generell mit höherer Wahrscheinlichkeit aus einem S_n -Zustand der S_1 -Zustand erzeugt, bevor die Fluoreszenz eintritt. Es gibt jedoch Ausnahmen dieses Grundprinzips, beispielsweise wenn die innere Konversion von S_2 nach S_1 verlangsamt ist.^[41] Verglichen mit der Phosphoreszenz ist die Fluoreszenz sehr kurzlebig. Phosphoreszenz besitzt durch die benötigte Spinumkehr eine Zeitdauer von $10^{-6} - 10^{-3}$ s und ist damit neben der T_1 - S_0 -Interkombination der langsamste der beschriebenen Prozesse.^[39,42] Daraus folgt eine längere Lebenszeit des Triplett-Zustands gegenüber des Singulett-Zustands.

3.1.2. Photokatalyse

Klassische photochemische Synthesemethoden, wie die [2+2]-Cycloaddition, basieren auf der direkten Anregung der Reaktanden mit Licht.^[43] Jedoch wird hierzu die Anregung mit UV-Licht benötigt, weil viele organische Substanzen nur in diesem Wellenlängenbereich absorbieren. Der Einsatz von UV-Strahlung ist wenig nachhaltig, nicht sehr selektiv und erzeugt harschere Bedingungen, weshalb Methoden, die sichtbares Licht verwenden, bevorzugt werden.^[44,45] Diese Methoden nutzen im Allgemeinen den Einsatz von Photokatalysatoren, welche durch Licht angeregt werden und die Edukte aktivieren.^[44-46] Dadurch wird eine Reaktion ohne direkte Anregung der Edukte ermöglicht. Im folgenden Abschnitt werden die Prozesse dieser Photokatalysatoren beschrieben.

Photochemische Reaktionen stehen in Konkurrenz zu den bisher beschriebenen photophysikalischen Prozessen. Eine Reaktion kann deshalb nur dann stattfinden, wenn die Konkurrenzprozesse zur Wiederherstellung des Grundzustands eines Moleküls langsamer ablaufen. Aus diesem Grund nutzen photochemische Reaktionen oft den langlebigeren T_1 -Zustand. Mögliche photochemische

Folgeprozesse umfassen den Elektronen- bzw. Atomtransfer und den Energietransfer (Schema 2).^[31,32,42,47,48]



Schema 2: Photochemische Folgeprozesse.^[42,47]

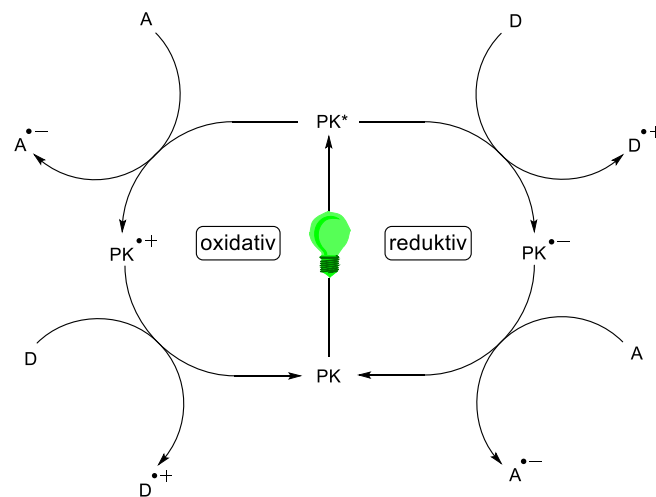
Es kann auch zur Bildung eines Exciplexes (engl. *excited complex*) kommen.^[42] Hierbei wechselwirken bei räumlicher Annäherung die Grenzorbitale zweier Moleküle. Diese sind das einfach besetzte Orbital (*singly occupied molecular orbital*, SOMO) der angeregten Spezies und das höchste besetzte Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) bzw. das niedrigste unbesetzte Orbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) des Komplexpartners. Der gebildete angeregte Komplex ist stabilisiert durch die Orbitalwechselwirkung (Minimum auf der Potenzialkurve) und besitzt eine unsymmetrische Ladungsverteilung. Zusätzlich gibt es keinen entsprechenden Komplex im Grundzustand, der Exciplex kann über die oben genannten photophysikalischen Prozesse deaktivieren, wobei er in die ursprünglichen Moleküle zerfällt. Die Lumineszenz eines Exciplexes ist stets rotverschoben im Vergleich zu der Lumineszenz der ursprünglichen Moleküle und ergibt ein breites Maximum ohne Feinstruktur. Außerdem ist der Exciplex durch die hohe räumliche Nähe beider Moleküle oft ein Ausgangspunkt für weitere Reaktionen, z. B. Elektronentransfers. Handelt es sich um zwei gleiche Moleküle, wird der Exciplex als Excimer (*excited dimer*) bezeichnet. Die Excimer-Bildung wurde zuerst durch Förster *et al.* bei Pyren beschrieben.^[49]

Der photoinduzierte Wasserstoffatomtransfer (*hydrogen atom transfer*, HAT)^[50] umfasst die Anwendungsbereiche der Substrataktivierung durch H-Abstraktion. Das aktivierte Substrat liegt anschließend als Radikal vor, wodurch typische Radikalreaktionen, wie z. B. Polymerisationen, möglich sind.^[51] Die Änderung der Säurestärke von aromatischen Alkoholen, sogenannter „Photosäuren“, fällt ebenfalls in diesen Bereich.^[52]

Nach der Anregung durch Licht übertragen Photosensibilisatoren Energie auf ein Substrat (Schema 2, a).^[32,53] Die Energieübertragung kann hierbei nach zwei Möglichkeiten erfolgen.^[48] Der nach Förster benannte Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) geschieht kontaktlos über Dipol-Dipol-Wechselwirkung.^[53] Der Abstand des FRET liegt zwischen 1 und 10 nm.^[54] Basiert der Energietransfer auf einem Kontakt zwischen Donor und Akzeptor, spricht man vom Dexter-Mechanismus.^[55] Dabei erfolgt ein konzertierter Elektronenaustausch zwischen beiden Molekülen, weshalb im Gegensatz zum FRET auch eine Veränderung der Multiplizität des Akzeptor-Zustands möglich ist. Genauer heißt das, dass beim FRET nur ein Singulett-Singulett-Transfer vorkommt, während der Dexter-Mechanismus einen Triplett-Triplett-Transfer erlaubt. Jedoch wird beim Dexter-Mechanismus eine große räumliche Nähe aufgrund der nötigen Überlappung der Molekülorbitale und des Elektronenaustauschs benötigt. Photoinduzierte Energietransferprozesse besitzen ein breites Anwendungsspektrum, so wird beispielsweise der FRET bei biologischen Bildgebungsmethoden^[54] oder der photodynamischen Tumorthherapie^[56] eingesetzt. Die organische Synthese profitiert ebenfalls durch den Einsatz von Photosensibilisatoren.^[32,53,57] Besonders interessant ist dabei die Kombination von Energie- und Elektronentransferprozessen, als Vorbild dient die natürliche Photosynthese.^[58]

Die in dieser Arbeit verwendeten Dicyanoperylenbisimide (PBI) unterliegen einem photoinduzierten Elektronentransfermechanismus (PET), weshalb dieser Prozess im Detail beschrieben wird. Der allgemeine Photoredoxkatalysezyklus sowohl für die mögliche oxidative als auch die reduktive Löschung ist in Schema 3 dargestellt.^[31,47] Zunächst wird der Photoredoxkatalysator (PK) durch Bestrahlung mit Licht angeregt. Anschließend sind abhängig von den Redoxpotenzialen der beteiligten Spezies zwei Zyklen möglich. Ist der PK im angeregten Zustand ein gutes Oxidationsmittel und das Substrat ein leicht oxidierbarer Elektronendonator (D), findet die reduktive Löschung

statt. Das Donor-Molekül wird zum Radikalkation oxidiert und der PK zum Radikalanion reduziert. Um den Katalysezyklus zu beenden und den PK im Grundzustand wiederherzustellen, ist ein Elektronenrücktransferprozess nötig. Hierbei wird vom Radikalanion $\text{PK}^{\bullet-}$ ein Elektron auf einen geeigneten Akzeptor übertragen. Dieser Prozess ist ebenfalls von den Redoxpotenzialen der beteiligten Moleküle abhängig.



Schema 3: Allgemeine Darstellung eines Photoredoxkatalysezyklus: Photokatalysator (PK), Akzeptor (A) und Donor (D).

Bei der oxidativen Löschung wird der PK im angeregten Zustand durch einen Elektronenakzeptor (A) oxidiert. Es wird ein Elektron vom PK auf A übertragen, wodurch das Radikalkation $\text{PK}^{\bullet+}$ und das Radikalanion $\text{A}^{\bullet-}$ erzeugt werden. Das Radikalkation $\text{PK}^{\bullet+}$ muss anschließend wieder durch einen Elektronendonator reduziert werden, um den PK im Grundzustand wiederherzustellen.

Im Idealfall sind die Donor- bzw. Akzeptormoleküle Edukte bzw. radikalische Intermediate der Reaktion. Manchmal ist jedoch der Elektronenrücktransfer mit den Substraten nicht möglich oder nicht effizient. In diesem Fall hilft der Zusatz von Additiven, sogenannten Elektronen-Shuttles, welche die Wiederherstellung des Katalysators im Grundzustand ermöglichen.^[20,59] Der Grundzustand kann ebenfalls durch Interaktion mit einem weiteren Katalysezyklus wiederhergestellt werden. Duale Katalysestrategien eröffnen hierbei interessante Anwendungen, die durch herkömmliche Photoredoxkatalyse nicht zugänglich wären.^[47,58,60,61]

3.1.3. Fluoreszenzlöschung

Die beschriebenen Elektronentransferprozesse konkurrieren, wie bereits erwähnt, mit den photophysikalischen Prozessen des Photoredoxkatalysators. Deshalb lässt sich über die Fluoreszenzlöschung des PK durch die Substrate, auch Löscher (*Quencher*, Q) genannt, abschätzen, wie effizient und schnell ein Elektronentransfer abläuft. Hierzu wird die nach O. Stern und M. Volmer benannte Stern-Volmer-Gleichung verwendet:^[62]

$$\frac{F_0}{F} - 1 = K_{sv} \cdot [Q]$$

F_0 :	Fluoreszenzintensität des PK ($[Q] = 0 \text{ mM}$)
F :	Fluoreszenzintensität des PK + $[Q]$
K_{sv} :	Stern-Volmer-Konstante (Steigung der Geraden)
$[Q]$:	Konzentration des Quenchers

Die Bestimmung der Stern-Volmer-Konstante erfolgt über die Aufnahme von Emissionsspektren des PK bei unterschiedlichen Quencher-Konzentrationen $[Q]$. Sie dient zur kinetischen Abschätzung des Elektronentransfers.

3.1.4. Gibbs-Energie

Bei der Beschreibung des Elektronentransfermechanismus wurde erwähnt, dass der Elektronentransfer von den Redoxpotenzialen der beteiligten Spezies abhängig ist. Die Abschätzung der thermodynamischen Triebkraft des photoinduzierten Elektronentransfers zwischen Photoredoxkatalysator und Substrat ist somit über die Berechnung der freien Enthalpie, auch Gibbs-Energie genannt, möglich. Nach Rehm und Weller ergibt sich folgende Formel:^[30,63,64]

$$\Delta_{ET}G^0 = e \left[E_o \left(\frac{D^{+}}{D} \right) - E_o \left(\frac{A^{-}}{A} \right) \right] - E_{00} + C$$

$\Delta_{ET}G^0$:	Gibbs-Energie
e :	Elementarladung, $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

$E_0(D^+/D)$:	<i>Redoxpotential des Donors (vs. SHE)</i>
$E_0(A^-/A)$:	<i>Redoxpotential des Akzeptors (vs. SHE)</i>
E_{00} :	<i>Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO, Anregungsenergie</i>
C:	<i>Coulomb-Term</i>

Hierbei werden die Redoxpotenziale der beteiligten Spezies mittels Cyclovoltammetrie erhalten. Der Coulomb-Term beschreibt die Änderung des Coulomb-Potentials durch Annäherung des Ionenpaars und ist abhängig vom Abstand, Ladung und der Feldkonstante. Zusätzlich wird der Coulomb-Term über die Dielektrizitätskonstante von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst. In sehr polaren Lösungsmitteln ist der Coulomb-Term vernachlässigbar. Die HOMO-LUMO-Lücke E_{00} des Photoredoxkatalysators wird über die Wellenlänge λ des Schnittpunkts aus Absorptions- und Emissionsspektrum erhalten. Die Berechnung erfolgt über die Formel:

$$E_{00} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

E_{00} :	<i>Energie des 0-0-Übergangs (HOMO-LUMO-Lücke)</i>
h :	<i>Plancksches Wirkungsquantum</i>
ν :	<i>Frequenz des Lichts</i>
c :	<i>Lichtgeschwindigkeit</i>
λ :	<i>Wellenlänge des Schnittpunkts aus Absorption und Emission</i>

Die Formel für die Gibbs-Energie verbindet also die elektrochemischen Eigenschaften mit den spektroskopischen Eigenschaften des Photoredoxkatalysators und bezieht dadurch die eingestrahlte Lichtenergie mit ein.

3.2. Perylenbisimide

Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Photoredoxkatalysatoren handelt es sich um Dicyanoperlylenbisimide. Die allgemeine Struktur von Perylenbisimiden (PBI) ist in Abb. 4 dargestellt. Perylenbisimide sind wie Naphthalindiimide Vertreter der Stoffklasse der Rylene.^[65,66] Durch Erweiterung des aromatischen System um

weitere Naphthalineinheiten in *peri*-Position lassen sich die höheren homologen Verbindungen, wie Terrylene oder Quaterrylene erhalten, deren Nomenklatur auf E. Clar zurückgeht.^[67] Die Absorption der höheren Homologen ist zunehmend bathochrom verschoben und die Extinktionskoeffizienten steigen linear mit der Größe des aromatischen Systems.^[68] Die synthetische Modifikation von Perylenbisimiden kann über drei Arten erfolgen (Abb. 4). Die Arbeiten von Langhals *et al.* zeigten, dass die Modifikation der Imidsubstituenten in *peri*-Position die Löslichkeit der Farbstoffe beeinflusst, die optischen Eigenschaften wurden aber kaum verändert.^[19,69] Dies lässt sich durch Betrachtung der Molekülorbitale des PBI erklären, da die Imidpositionen Knotenebenen darstellen, wodurch eine Entkopplung des aromatischen System von den Imidsubstituenten bewirkt wird.^[70] Somit lässt sich durch sterisch anspruchsvolle Arylimidsubstituenten die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln stark erhöhen, während die optischen Eigenschaft unverändert bleiben.

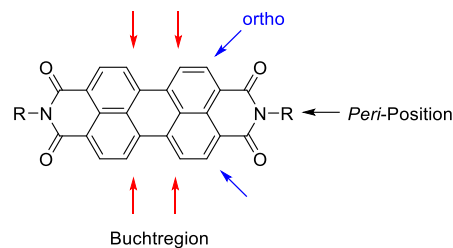


Abbildung 4: Allgemeine Struktur der Perylenbisimide und modifizierbare Positionen zur Änderung der Eigenschaften: Buchtregion (rot), *ortho*-Positionen (blau) und *peri*-Positionen (schwarz).

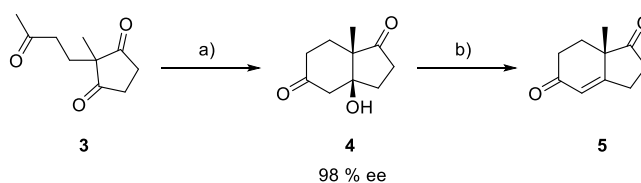
Sollen die optischen und elektrochemischen Eigenschaften der PBIe verändert werden, müssen die Buchtregion und die *ortho*-Position modifiziert werden.^[66,68,71,72] Je nach Art der Substituenten lassen sich so die Eigenschaften auf die gewünschte Anwendungsart anpassen. Die Eigenschaften der PBIe zeichnen sich vor allem durch hohe Lichtehtheit, chemische und thermische Stabilität und Fluoreszenzquantenausbeuten aus.^[66,68] Die Vielzahl an möglichen synthetischen Methoden in Kombination mit den einzigartigen Eigenschaften der PBIe ermöglichte ein breites Anwendungsspektrum, wie Photoelektronik^[65,73–77] NIR-Absorber^[78] und Photoredoxkatalyse.^[20,79]

3.3. Organokatalyse

3.3.1. Prolin und Derivate

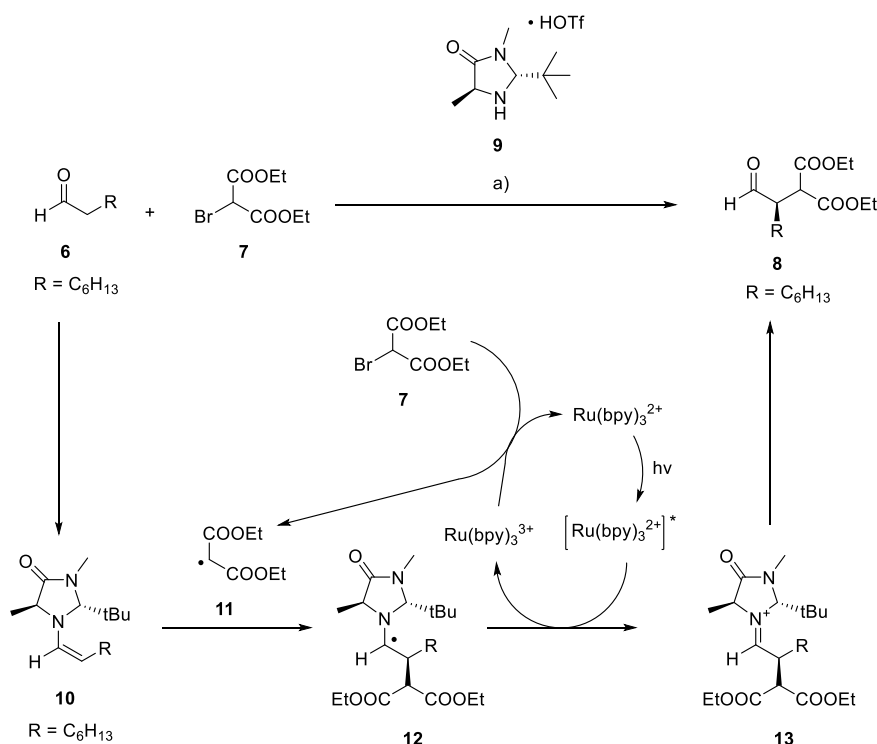
Das Fachgebiet Organokatalyse beschäftigt sich mit der Anwendung von kleinen organischen Molekülen als Katalysatoren.^[80–83] Im Idealfall besitzen Organokatalysatoren eine chirale Information, welche auf die Substrate übertragen werden kann und so eine Enantioselektivität induziert wird. Weiterhin sind Organokatalysatoren billig, in der Regel nicht toxisch und damit nachhaltig. Deshalb stellen sie eine ernstzunehmende Konkurrenz für etablierte Metallkatalysatoren dar, insbesondere durch die höhere Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit.^[80] Aminosäuren sind aufgrund ihrer sehr guten Verfügbarkeit und Chiralität ideale Organokatalysatoren. Insbesondere Prolin besitzt ein breites Anwendungsspektrum, das von Robinson-Annelierung, über Aldolreaktionen zu Michael-Addition und [2+2]-Cycloadditionen reicht.^[84–86]

Seit Mitte des 20. Jahrhunderts sind vereinzelt Reaktionen basierend auf dem Konzept der Organokatalyse bekannt. Das bekannteste Beispiel ist die Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert Reaktion (Schema).^[87,88] Die Reaktion erzeugt aus dem Keton **3** durch Katalyse mit (S)-Prolin das Ketol **4** mit 98 % enantiomerenüberschuss für das (S)-(S)-Enantiomer. Aus Ketol **4** kann das Keton **5** durch Dehydratisierung erhalten werden. Die ursprünglichen Bedingungen von Hajos und Parrish mit 3 mol% Prolin in DMF bei Raumtemperatur ähnelten den biologischen Bedingungen und ergaben nur das Ketol **4**. Die Gruppe um Eder verwendete nicht-biologische Bedingungen (erhöhte Temperatur, Perchlorsäure), wodurch ausschließlich das Kondensationsprodukt **5** erhalten wurde.



Schema 4: Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert Reaktion: a) 3 mol% (S)-Prolin, DMF, RT; b) Dehydratisierung.

Die Reaktionsprodukte der Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert Reaktion sind wichtige Steroid-Teilstrukturen. Dennoch erhielt die organokatalytische Anwendung von Prolin lange Zeit keine größere Beachtung. Anfang der 2000er Jahre wuchs das Interesse an Prolin als Katalysator, wiedererweckt durch die Arbeiten von List^[23] an enantioselektiven Aldolreaktionen und der organokatalytischen Diels-Alder Reaktion von MacMillan.^[89] Die bahnbrechenden Arbeiten von MacMillan und List führten zu einer Renaissance der Organokatalyse, weshalb sie erst kürzlich mit dem Nobelpreis in Chemie geehrt wurden.^[90] Beide Forschungsgruppen erweiterten den Anwendungsbereich der Enaminkatalyse. Zusätzlich gelang es MacMillan 2008 mit der α -Alkylierung von Aldehyden die Photoredoxkatalyse und die Organokatalyse zu verbinden (Schema 5).^[22] Hierbei wurde der Aldehyd **6** mit dem photoredoxkatalytisch gebildeten Radikal von **7** alkyliert.



Schema 5: Kombination aus Photoredoxkatalyse mit Ruthenium und Organokatalyse nach MacMillan^[22]: a) 0.5 mol% Ru(bpy)₃Cl₂, 20 mol% **9**, 2,6-Lutidin, DMF, 15 W hv, RT.

Das Imidazolidon **9** bildet mit dem Aldehyd **6** ein Enamin **10**, welches aufgrund der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppe nur einen si-facialen Angriff zulässt. Der Rutheniumkomplex erzeugt aus Brommalonsäurediester **7** ein Alkylradikal **11**, das

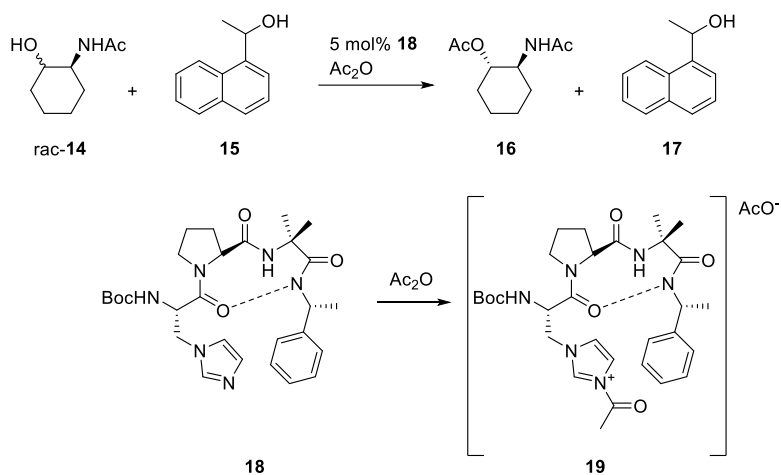
mit dem Enamin **12** reagieren kann. Der Elektronenrücktransfer des Rutheniumkomplexes ergibt das Alkylierungsprodukt **8**. Somit greifen beide Katalysezyklen perfekt ineinander, jedoch ist der Einsatz eines Rutheniumkatalysators nicht nachhaltig. Durch die Arbeit von B. Reiß aus der Arbeitsgruppe Wagenknecht konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, bei dieser Photoredoxkatalyse den verwendeten Metallkatalysator durch Naphthalindiimide zu ersetzen, um so die Nachhaltigkeit zu erhöhen.^[91]

Die Organokatalyse besitzt große Bedeutung bei der Synthese neuer Pharmaka in der medizinischen Chemie.^[92] Die Photoredoxorganokatalyse vereint somit zwei Fachgebiete mit sehr großem Potenzial für nachhaltige Anwendungen und eröffnet zugleich neue Reaktionswege durch die photochemische Reaktionsführung. Das Anwendungsbeispiel von MacMillan ist für die vorliegende Arbeit wichtig, da es zeigt, wie immens der Nutzen aus einer Kombination der beiden Katalysemechanismen ist. Das Vorbild von Organokatalysatoren sind Enzyme, die im Zuge dieser Arbeit gezeigten Perylenbisimide basieren auf dem Konzept der „Photozyme“, welche auf das gleiche Vorbild zurückzuführen sind.

3.3.2. Peptide als Organokatalysatoren

Aminosäuren sind weniger komplex als Peptide und daher in der strukturellen Selektivität und den Eigenschaften begrenzt. Zusätzlich werden bei den Aminosäuren größere Katalysatormengen benötigt, um gute Effizienz zu erhalten.^[93] Um den Anwendungsbereich der Organokatalyse zu erweitern, wurden deshalb Peptide als nächstgrößere Bausteine in Betracht gezogen.^[27,94,95] Peptide besitzen durch den Einbau verschiedener Aminosäuren und die Modifikation von Seitenketten eine hohe strukturelle Diversität. Außerdem ermöglicht das rigide Peptidrückgrat eine selektivere Stabilisierung der Substrate über Wasserstoffbrückenbindungen.

Der Beginn der Peptidorganokatalysatoren geht auf die Arbeitsgruppe von Miller 1998 zurück (Schema 6).^[96]

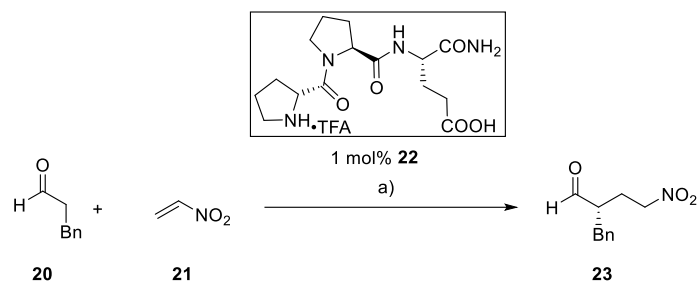


Schema 6: Enantioselektive Acetylierung von Alkoholen unter spezifischer Selektivität des Peptids **19**.^[96]

Miller konnte zeigen, dass bei der Acetylierung von Alkoholen nicht nur die Fähigkeit der Substrate zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit dem Peptid **18** die Selektivität bestimmt, sondern auch die Peptidstruktur und die Polarität des Lösungsmittels. Alkohol **14** wurde als Racemat eingesetzt, wodurch organokatalytisch das acetylierte Produkt **16** in 84 % ee erhalten wurde. Es wurde ebenfalls ein Naphthylalkohol **15** zugesetzt, um die Selektivität des Peptids zu untersuchen. **16** wurde nicht umgesetzt, da der sperrige Naphthylrest keine Wasserstoffbrücken ausbilden kann im Gegensatz zur Amidfunktion von **14**. Das von Miller verwendete Peptid enthielt Prolin, um einen β -Schleife zu erzeugen, wodurch eine Art Tasche um das aktive Zentrum des Katalysators gebildet wird, ähnlich der Bindungstasche bei Enzymen.

Prolinpeptide besitzen einzigartige Strukturen, sie können neben den β -Schleifen zwei helikale Strukturen ausbilden, die rechtshändige Polyprolin-Helix I (PPI) und die linkshändige Polyprolin-Helix II (PPII).^[97,98] Hierbei ist PPI mit 3.3 Aminosäuren pro Windung und allen Peptidbindungen in *cis*-Konformation etwas kompakter als PPII in *trans*-Konformation und lediglich drei Aminosäuren pro Windung.^[99] Die weniger kompakte PPII ist beispielweise biologisch relevant in Kollagen.^[100] Interessant ist auch, dass sich die beiden helikalen Strukturen durch Seitenkettenmodifikation und Wahl des Lösungsmittels ineinander überführen lassen.^[101,102] Polyprolin-Helices sind also ideale molekulare Gerüste mit definierter Struktur.^[99]

Die Arbeitsgruppe von Wennemers untersuchte verschiedene Prolinpeptide bzgl. ihrer Effizienz als Organokatalysatoren für die Addition von Aldehyden an Nitroolefine (Schema 7).^[103–108]



Schema 7: Addition von Aldehyden an Nitroolefine durch Enaminkatalyse mit Prolinpeptid **22** nach Wennemers *et al.*:^[109] a) 1 mol% N-Methylmorpholin (NMM), CHCl₃/2-PrOH (9:1), RT.

Im Allgemeinen erfolgte die Reaktion über Kondensation zum Enamin aus dem Prolinpeptidkatalysator **22** und dem Aldehyd **20**. Das gebildete Enamin greift anschließend nukleophil am Nitroolefin **21** an, wobei die Stereokonfiguration von **23** durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Nitrogruppe und der Carbonsäure des Peptids erzeugt wird (Abb. 5). In späteren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Konformation des Peptids für die Stereoselektivität entscheidend ist.^[107] Prolinpeptide liegen immer als Gemische aus *cis/trans*-Konformeren vor. Der Anteil der Konformere lässt sich durch die Wahl des Lösungsmittel und strukturelle Modifikation steuern. Das *trans*-Konformer ist aufgrund der vorteilhaften Orientierung des Enamins zur Säurefunktion des Peptids stereoselektiver und erzeugt einen Enantiomerenüberschuss von 99 %. Die vollständige *trans*-Konformation wurde durch Einbau eines Piperidinrings anstelle einer Prolineinheit erzwungen. Die Beeinflussung der Stereoselektivität ist bei Peptiden somit deutlich komplexer als bei Aminosäuren und spezifisch modifizierbar, was die Anwendung flexibler macht. Weitere Arbeiten von Wennemers *et al.* beschäftigten sich mit der enantioselectiven Aldolreaktion unter Verwendung von Prolinpeptiden.^[93]

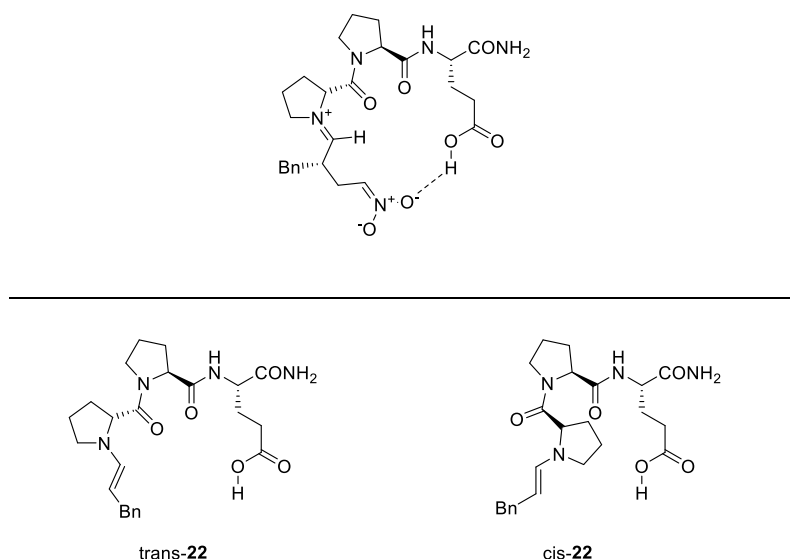


Abbildung 5: Chirale Induktion durch Wasserstoffbrückenbindung (oben) und Einfluss der cis/trans-Konformation des Peptids **22** auf die Orientierung des Enamins (unten).^[107]

Zudem untersuchte Wennemers den Einfluss der Peptidkettenlänge. Die Stereoselektivitäten von Tri- **22** und Tetrapeptid **24** (Abb. 6) wurden sowohl bei der Aldolreaktion als auch bei der Addition von Aldehyden an Nitroolefine miteinander verglichen. Es wurde angenommen, dass die Erweiterung der komplexen Struktur durch eine rigide Prolineinheit die Komplexität und damit die Stereoselektivität erhöht. Schließlich war auch eine gesteigerte Effizienz des Tripeptids im Vergleich zur Aminosäure Prolin zu beobachten. Interessanterweise war dies nicht der Fall, das Tripeptid **22** zeigte eine höhere Effizienz als das Tetrapeptid **24**. Daraus folgte, dass die Kettenlänge und somit Komplexität der Peptidstruktur nicht linear mit der erzielten Stereoselektivität korreliert. Es ist vielmehr von einer optimalen Peptidkettenstruktur auszugehen, welche je nach Reaktionstyp optimiert werden muss.

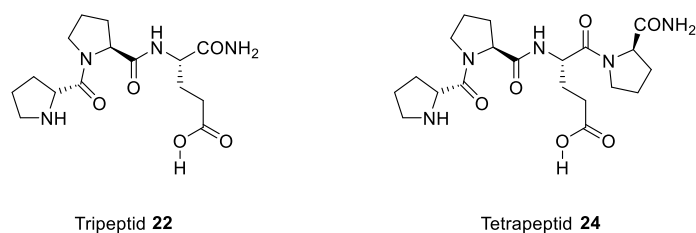
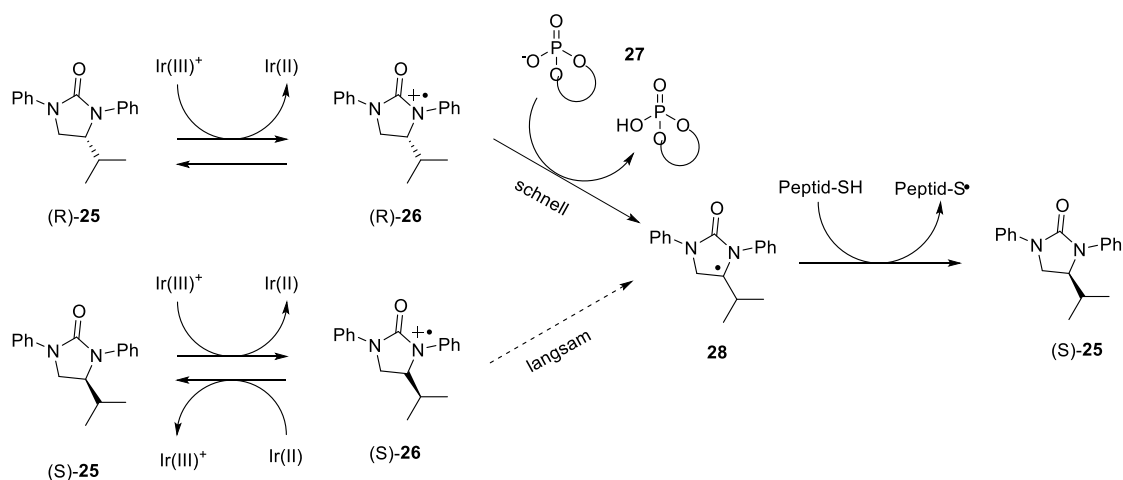


Abbildung 6: Von Wennemers *et al.* untersuchte Peptide **22** und **24** mit unterschiedlicher Kettenlänge.

Aktuellere Arbeiten von Miller *et al.* beschäftigen sich mit einem weiteren Anwendungsbereich von Peptiden, der photoinduzierten Deracemisierung.^[110] Ein ähnliches Konzept über Wasserstoffbrückenbindungen konnte durch Bach *et al.* mittels Templat gestütztem Energietransfer gezeigt werden, jedoch ohne Einsatz eines Peptids.^[111] Die Methode von Miller basiert auf einem photoinduzierten Elektronentransfer zwischen einem Iridiumkomplex und cyclischen Harnstoffderivaten (Schema 8). Das Harnstoffderivat **25** wurde als Racemat eingesetzt, beide Enantiomere reagierten mit dem Iridiumkatalysator zum Radikalkation **26**. Der Elektronentransfer ist reversibel. Es wurde ein chirales Phosphat **27** verwendet, um durch Protonentransfer das planare Radikal **28** unter Verlust der Stereoinformation zu erzeugen. Durch den chiralen Katalysator ist der Protonentransfer auf das (R)-Isomer deutlich schneller, während das (S)-Isomere nur sehr langsam protoniert wird. Das (S)-Isomer wird durch Rekombination mit dem Iridiumkatalysator aus dem Radikalkation **26** zurückgebildet. Hierdurch kommt es zu einer ersten Anreicherung des (S)-Isomers, da (R)-**26** sehr schnell unter Verlust der Stereoinformation abreagiert. Das planare Radikal **28** kann durch H-Abstraktion mit einem achiralen Thiol racemisch **26** wiederherstellen. In diesem Fall würde das Racemat erneut den photoinduzierten Elektronentransfer und die Deprotonierung durch das chirale Phosphat **27** durchlaufen, wodurch weiterhin das (S)-Isomer angereichert werden würde. Miller *et al.* steigerten die Effizienz der Stereoselektivität weiter durch die Anwendung eines chiralen Thiols, eines Peptids mit Cystein. Dadurch führt der letzte Reaktionsschritt nicht zu einem Racemat **25**, sondern reichert ebenfalls ein Enantiomer an. Ebenfalls wurde gezeigt, dass über diesen Mechanismus die Stereoinversion, beispielweise die Erzeugung des (S)-Isomers aus enantiomerenreinem (R)-**25** gut funktioniert. Das angereicherte Enantiomer ist über

die Wahl der chiralen Katalysatoren möglich.



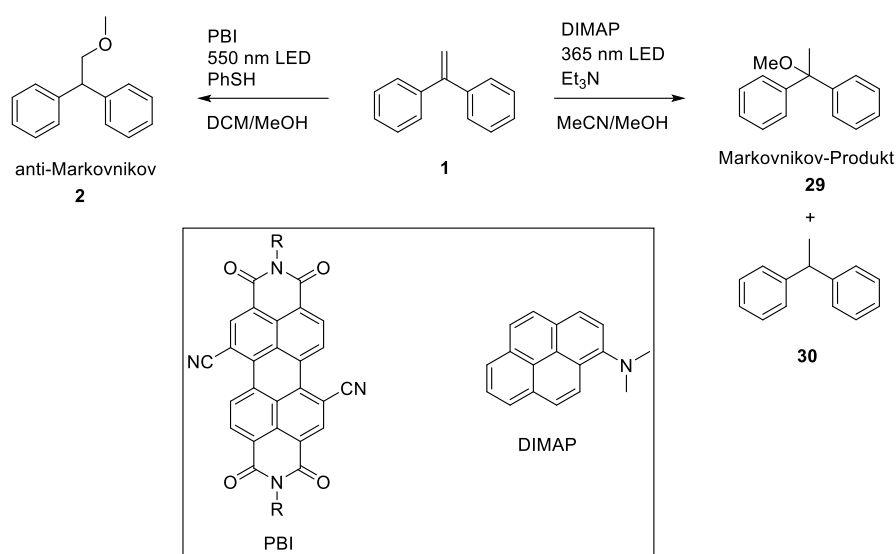
Schema 8: Photoinduzierte Deracemisierung von **25** mittels stereoselektiver Protonentransferschritte nach Miller *et al.*^[110]

Die gezeigten Anwendungsbeispiele verdeutlichen das große Potenzial von Organokatalysatoren, insbesondere auch in Kombination mit der Photoredoxkatalyse. Deshalb liegt der Gedanke nahe, Peptidkatalysatoren bei anderen photokatalysierte Reaktionen einzusetzen und so neue Anwendungsmöglichkeiten zu erschließen. Im folgenden Kapitel werden die bisherigen Arbeiten von Wagenknecht *et al.* zur nukleophilen Addition von Methanol an Styrolerivate zusammengefasst mit dem Schwerpunkt auf Pyrenpeptidkatalysatoren.

3.4. Nukleophile Addition von Methanol an Styrolerivate

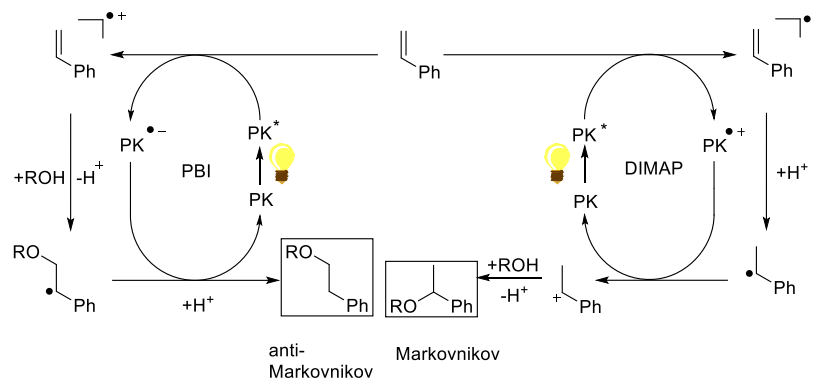
Die photoredoxkatalytische Addition von Methanol an 1,1-Diphenylethylen **1** wurde durch Wagenknecht *et al.* 2012 erstmals mit (*N,N*)-Dimethylaminopyren (DIMAP) beschrieben (Schema 9, rechts).^[17] Hierbei wurde das Markovnikov-Additionsprodukt **29** in 75 % Ausbeute erhalten, jedoch nur unter Einsatz von Triethylamin als Additiv. Das Additiv erzeugte einen effizienteren Elektronenrücktransfer zur Wiederherstellung des Pyrens im Grundzustand, wodurch zwar die Produktausbeute von 33 % auf 75 % gesteigert werden konnte, aber es auch zur Bildung eines reduzierten Nebenprodukts **30** kam. Zudem wurde bei Abwesenheit

von Methanol die Bildung des Additionsproduktes von Triethylamin beobachtet.



Schema 9: Photoredoxkatalytische Addition von Methanol an Styrolerivate unter Steuerung der Regioselektivität durch Wahl des Katalysators.

In folgenden Arbeiten konnte gezeigt werden, dass durch Einsatz von Dicyanoperylenbisimiden (PBI) das Anti-Markovnikov-Produkt **2** erhalten werden kann (Schema 9, links).^[20] Unter Verwendung eines Additivs, hier Thiophenol, wurden quantitative Produktausbeuten nach 24 h erhalten. Die unterschiedlichen Markovnikov-Produkte können durch Betrachtung des Reaktionsmechanismus erklärt werden.^[20] Wird PBI als Photoredoxkatalysator verwendet, wird das Substrat zum Radikalkation oxidiert. Unter Methanoladdition wird das stabilste Radikal gebildet, in diesem Fall das Anti-Markovnikov-Produkt. Bei der Katalyse durch DIMAP wird das Substrat reduziert, wodurch das Markovnikov-Produkt erhalten wird. Die entsprechenden Additionsprodukte lassen sich somit über den gegensätzlichen Photoredoxkatalysezyklus erklären.



Schema 10: Reduktiver (rechts) und oxidativer (links) Katalysezyklus der Addition von Methanol an Styrol bei den Photoredoxkatalysatoren PBI und DIMAP nach Wagenknecht *et al.*^[20]

Der benötigte Zusatz von Additiven zur Verbesserung des Elektronenrücktransfers bei beiden Photokatalysatoren ist nicht nachhaltig und fördert ebenso Nebenreaktionen. Daher wurde der Einsatz einer Peptidkette, welche kovalent mit dem Katalysator verbunden ist, in Betracht gezogen (Abb. 7).^[28,29] Nach dem Prinzip der Peptidkatalysatoren aus dem vorherigen Kapitel sollte durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen Substrat und Arginin des Peptids eine räumliche Nähe von Katalysator zu Substrat erzeugt werden. Diese räumliche Nähe verbessert die Elektronentransferprozesse (SET) und macht die Notwendigkeit von Additiven hinfällig.

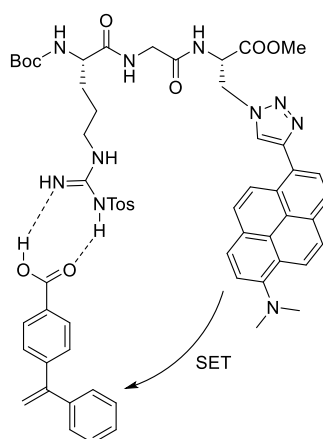


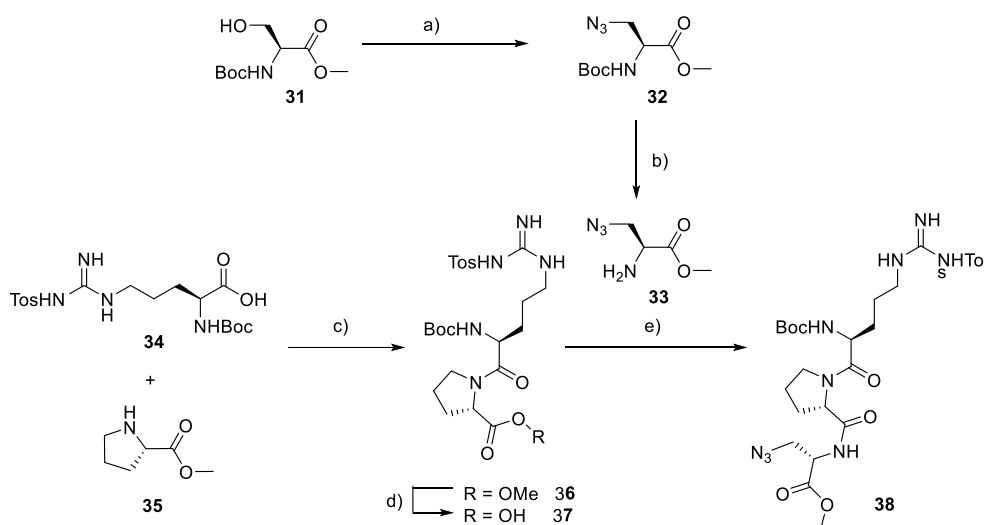
Abbildung 7: Pyrenpeptid mit Arginin als Substratbindungsstelle und Wasserstoffbrückenbindung zum Substrat.^[28,29]

Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Pyrenpeptide ohne Additive mit 1-Phenylvinylbenzoesäure und dem Ester 100 % Ausbeute erzielen, während das unsubstituierte 1,1-Diphenylethylen **1** keine Produktausbeute generiert. Dadurch wird ersichtlich, dass die Produktausbeute von der Fähigkeit des Substrats zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und somit letztendlich von der Substratbindung abhängt. In späteren Arbeiten wurde die katalytische Effizienz der Pyrenpeptide bei Modifikation der Peptidkette untersucht. Hierzu wurden Pyrenpeptide mit unterschiedlicher Anzahl an Prolineinheiten synthetisiert. Die katalytische Effizienz der Peptide wurde verglichen. Besonders interessant war, dass im Einklang mit den Ergebnissen durch Wennemers *et al.*^[108] die Länge der Peptidkette nicht linear mit der Effizienz korrelierte. Es wurde ebenfalls eine optimale Anzahl an Prolineinheiten beobachtet. In diesem Fall reichte eine Prolineinheit aus, um bei den Ester- und Säuresubstraten 100 % Ausbeute zu erzielen.^[29] Peptide ohne Prolin oder mit mehr Prolin erzeugten niedrigere Produktausbeuten. Es wurde somit klar ersichtlich, dass die Prolin-induzierte β -Schleife für die Substratbindung von Vorteil ist, jedoch mehrere Prolineinheiten zu einer stärkeren Verdrillung und dadurch zu einer anderen Orientierung zum Pyrenbaustein führen. Die veränderte Orientierung der Peptidkette besitzt nicht die gleiche räumliche Nähe bei der Substratbindung wie das Peptid mit weniger Prolinanteil. Diese Ergebnisse zeigten erstmals das Konzept und das große Potenzial der „Photozyme“, eines Hybriden aus Photoredox- und Organokatalysator. Dieses Konzept sollte nun im Zuge dieser Arbeit auf die Dicyanoperylenbisimidkatalysatoren erweitert werden.

4. Peptidmodifizierte Perylenbisimide

4.1. Peptidsynthese

Die Peptidsynthese wurde nach einer im Arbeitskreis etablierten Methode mit HATU als Kupplungsreagenz und DIPEA als Base durchgeführt.^[28] Schema 11 zeigt die Syntheseroute am Beispiel des Tripeptids aus L-Arginin, L-Prolin und L- β -Azidoalanin.

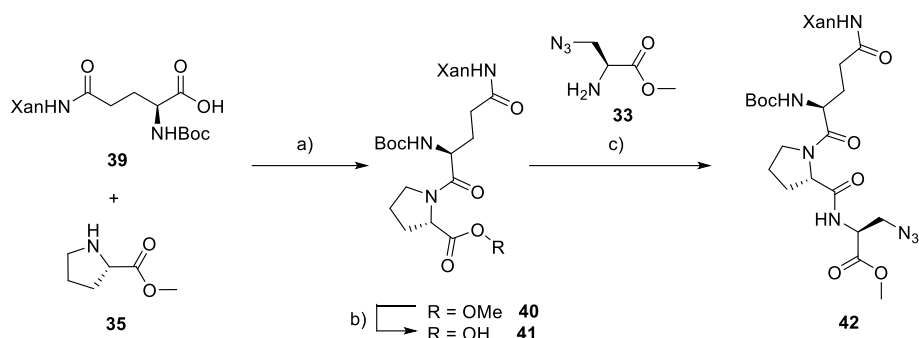


Schema 11: Syntheseweg des Tripeptids **38**: a) 1) MsCl , Et_3N , DCM , RT , 3 h , 2) NaN_3 , DMF , $50\text{ }^\circ\text{C}$, ü. N. , 35 % über zwei Stufen; b) 4 N HCl / Dioxan , DCM , RT , 3 h ; c) HATU , DIPEA , DCM/DMF , RT , ü. N. 84 %; d) LiOH , THF ; e) HATU , DIPEA , DCM/DMF , RT , ü. N. 82 %.

Zunächst wurde Boc-geschütztes L-Arginin mit L-Prolin-methylesterhydrochlorid zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Dipeptid **36** wurde am C-Terminus mit LiOH verseift, wodurch die korrespondierende Säure **37** erhalten wurde. Diese Säure wurde mit zuvor Boc-entschütztem Azidoalanin (**33**) gekuppelt und das Tripeptid **38** mit einer Ausbeute von 82 % erhalten. Es wurde eine Gesamtausbeute von 69 % erzielt. Die Aminosäure L- β -Azidoalanin (**32**) wurde nach der Literaturvorschrift von Shetty *et al.* aus L-Serin synthetisiert.^[112] Hierbei wurde eine Ausbeute von 35 % über zwei Stufen erhalten, was den Literaturwerten entspricht.

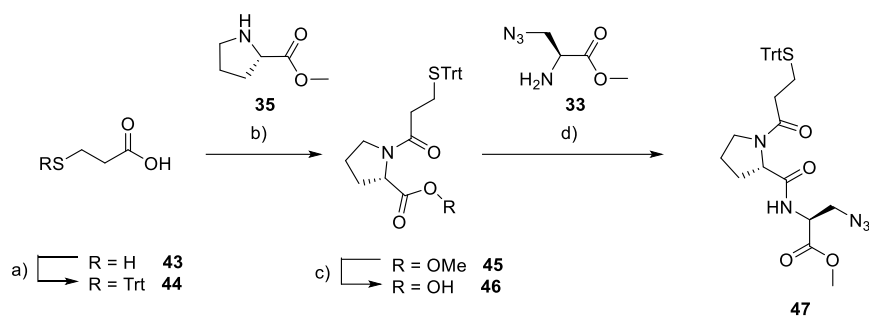
Zur Untersuchung der Substratbindung in Abhängigkeit zur Struktur der Peptidkette wurden die weiteren Tripeptide **42**, **47**, **51** und **56** synthetisiert. In Schema 12 ist die Synthese des Tripeptid **42** aus L-Glutamin, L-Prolin und L- β -Azidoalanin dargestellt.

Das Dipeptid **40** wurde in einer sehr guten Ausbeute von 96 % erhalten. Eine Verseifung des Methylesters am Dipeptid **40** und eine weitere Peptidkupplung mit Boc-entschütztem β -Azido-alanin (**33**) ergaben das Tripeptid **42** mit einer Ausbeute von 74 %. Dies entspricht einer Gesamtausbeute von 71 % über alle Stufen und ähnelt der Ausbeute des Peptids **38** mit L-Arginin.



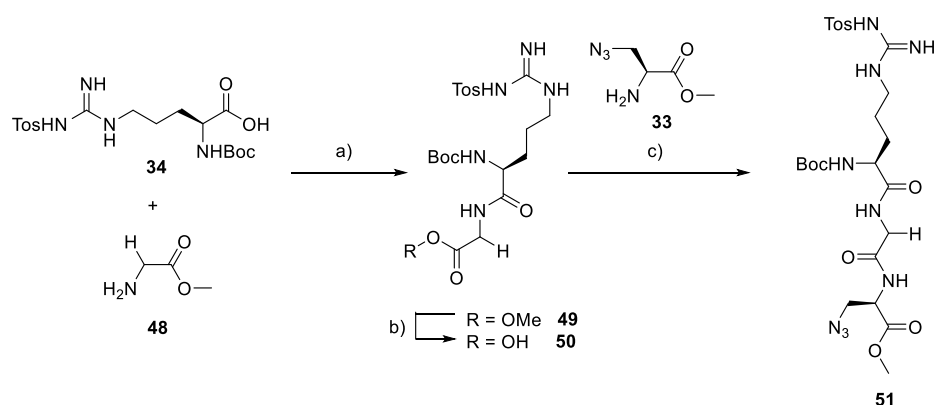
Schema 12: Syntheseweg des Tripeptids Boc-Gln(Xan)-Pro-Ala(N₃)-OMe (**42**): a) HATU, DIPEA, DCM/DMF, RT, ü. N. 96 %; b) LiOH, THF; c) HATU, DIPEA, DCM/DMF, RT, ü. N. 74 %.

Analog zu den Arbeiten durch Sergej Hermann^[113] wurde versucht, das Peptid **47** mit Thiofunktion zu synthetisieren, um die Eigenschaften des Additivs Thiophenol bei den Photokatalysen nachzuahmen. Hierzu wurde das Tripeptid **47** aus Mercaptopropionsäure, L-Prolin und L- β -Azidoalanin hergestellt (Schema 13). Mercaptopropionsäure unterscheidet sich von Boc-geschütztem L-Cystein lediglich durch die Abwesenheit der Boc-Aminofunktion, was die sterische Hinderung am Thiol minimieren sollte. Zuerst wurde die Thiolgruppe der Mercaptopropionsäure **43** mit Tritylchlorid und Et₃N in einer Ausbeute von 94 % geschützt. Anschließend erfolgte die Amidkupplung mit L-Prolin mit 92 % Ausbeute. Das Thiopeptid **45** wurde am C-Terminus durch Verseifung des Methylesters entschützt und mit Boc-entschütztem L- β -Azidoalanin **33** verknüpft. Dabei wurde eine Ausbeute von 75 % erhalten. Dies entspricht einer Gesamtausbeute von 65 % über alle Stufen.



Schema 13: Syntheseweg des Thiopeptids **47**: a) TrtCl, Et₃N, RT, ü. N. 94 %; b) HATU, DIPEA, DCM/DMF, RT, ü. N. 92 %; c) LiOH, THF, 5 h, RT; d) HATU, DIPEA, DCM/DMF, RT, ü. N. 75 %.

Ein weiteres Tripeptid **51** wurde aus L-Arginin, Glycin und L- β -Azidoalanin synthetisiert und sollte dazu dienen, zu untersuchen, wie sich eine Peptidkette ohne Prolin-induzierten β -Turn auf die katalytischen Eigenschaften des Peptid-PBI auswirkt. Die Syntheseroute des Tripeptids **51** ist in Schema 14 gezeigt.

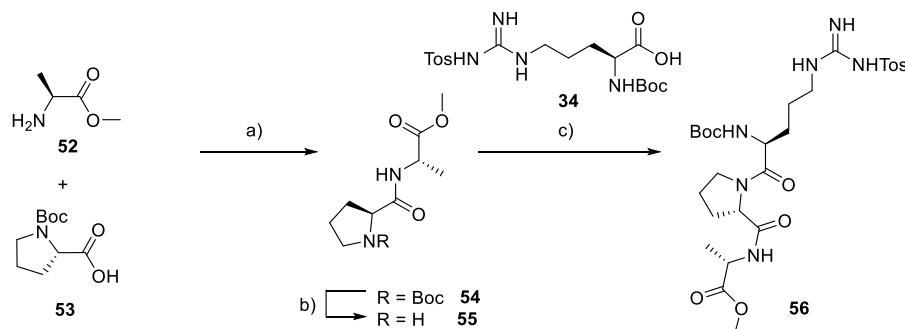


Schema 14: Syntheseweg des Peptids Boc-Arg(Tos)-Gly-Ala(N₃)-OMe (**51**): a) HATU, DIPEA, DCM/DMF, RT, ü. N. 89 %; b) LiOH, THF, 5 h, RT; c) HATU, DIPEA, DCM/DMF, RT, ü. N. 61 %.

Die kommerziell erhältlichen geschützten Aminosäuren L-Arginin und Glycin wurden mit HATU und DIPEA mit einer Ausbeute von 89 % zum Dipeptid **49** verknüpft. Anschließend wurde der C-Terminus des Dipeptids **49** durch Verseifung des Methylsters mit LiOH in THF entschützt und eine zweite Peptidkupplung mit β -Azidoalanin durchgeführt, bei der eine Ausbeute von 61 % erzielt wurde.

Als letztes wurde ein Referenz-Peptid **56** aus L-Arginin, L-Prolin und L-Alanin hergestellt, welches in Kontrollexperimenten als Additiv dienen sollte. So sollte

untersucht werden, ob eine Substratbindung durch eine kovalent gebundene Peptidkette vorhanden ist oder ob das Peptid lediglich als alternatives Additiv fungiert. Die Synthese des Referenz-Peptids **56** ist in Schema 15 dargestellt.



Schema 15: Syntheseweg des Referenz-Peptids **56**: a) HATU, DIPEA, DCM/DMF, RT, ü. N. 96 %; b) 4 N HCl, DCM, 5 h, RT; c) HATU, DIPEA, DCM/DMF, RT, ü. N. 86 %.

Zunächst wurde aus Alanin und Prolin das Dipeptid **54** in 90 % Ausbeute gebildet. Anschließend wurde das Dipeptid am N-Terminus mit HCl entschützt und mit Arginin in 86 % Ausbeute verknüpft. Somit wurde das Tripeptid **56** in einer Gesamtausbeute von 77 % erhalten. Die leicht erhöhte Gesamtausbeute ist sehr wahrscheinlich auf das instabile Azid der anderen Peptide (**38**, **42** und **47**) zurückzuführen. Bei allen Peptidkupplungen wurden durchgängig gute bis sehr gute Ausbeuten von 74 – 96 % erzielt, die einzige Ausnahme bildete der Einbau des Azids, hier wurde bei manchen Peptiden das Produkt mit einer leicht niedrigeren Ausbeute von 61 – 82 % erhalten. Eine Übersicht der synthetisierten Peptide und der erzielten Gesamtausbeute über alle Stufen ist in Abb. 8 gezeigt.

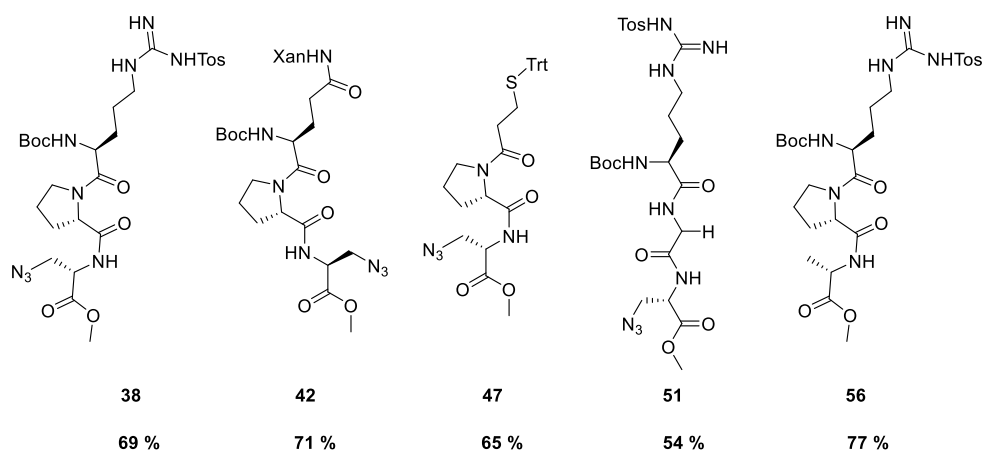


Abbildung 8: Übersicht über die in der Arbeit synthetisierten Peptide ohne Dicyanoperylenbismid.

4.2. Synthese der Styrolerivate

Verschiedene Styrolerivate dienen als Substrate für die photokatalytische Addition von Nucleophilen, eine Übersicht ist in Abb. 9 zu finden. Bei den eingesetzten Substraten **57** – **71** handelte sich es entweder um Derivate von 1,1-Diphenylethylen (**1**) oder α -Methylstyrol (**67**).

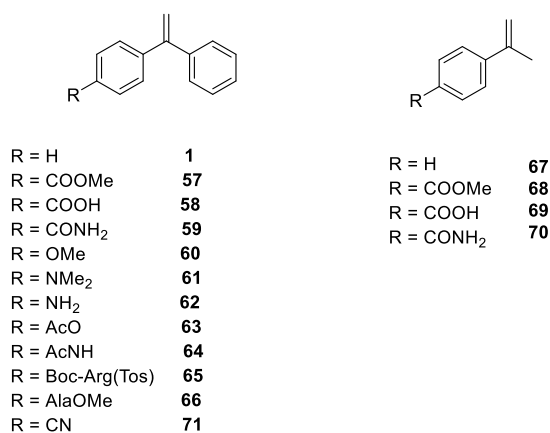
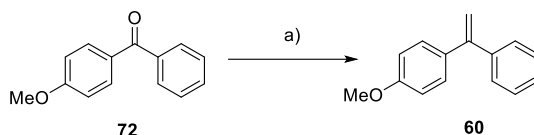


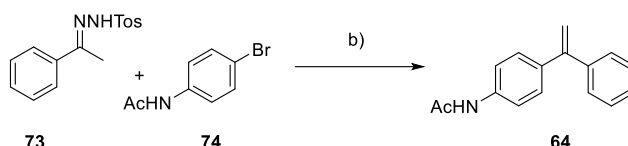
Abbildung 9: Übersicht über die in der Arbeit synthetisierten Styrolerivate **57** – **71** als Substrate für die Photokatalysen.

Die Synthese der Substrate **57** - **71** erfolgte über eine Wittig-Reaktion^[114] aus entsprechenden Benzophenon- bzw. Acetophenonderivaten **72** oder mittels palladiumkatalysierter Barluenga-Kreuzkupplung (Schema 16)^[115].

A) Wittig-Reaktion



B) Barluenga-Kupplung



Schema 16: Allgemeines Syntheschema der Substrate **57 – 71**, beispielhaft dargestellt an **60** und **64**; a) PPh_3MeBr , $n\text{-BuLi}$, anhydr. THF, $0\text{ }^\circ\text{C} - \text{RT}$, ü. N., 82 %; b) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, PPh_3 , K_2CO_3 , anhydr. Dioxan, Rückfluss, 24 h, 77 %.

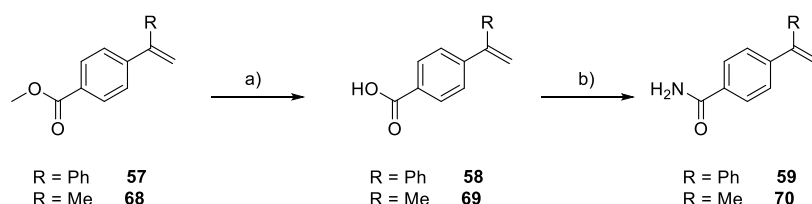
Bei der Wittig-Reaktion wurde zunächst aus Methylphosphoniumbromid und $n\text{-BuLi}$ in wasserfreiem THF unter Argon das entsprechende Ylid gebildet, welches mit dem jeweiligen Keton zum Alken umgesetzt wurde. Die zweite Methode nach Barluenga *et al.* erzeugte das Styrolderivat aus Acetophenontosylhydrazon **73** und den entsprechenden 4-Bromoarylderivaten **74**. Hierbei wurde die in der Literaturvorschrift verwendete Base LiOtBu durch K_2CO_3 ersetzt, da das starke Alkoholat unter anderem bei **57** zu Nebenreaktionen wie Umesterung führte. Die Ausbeuten der entsprechenden Produkte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Alle Synthesestufen erzielten gute bis sehr gute Ausbeuten (65 – 86 %), die Ausnahmen bildete **63** und das Aminoderivat mit einer niedrigen Ausbeute von 37 % bzw. 35 %.

Tabelle 1: Synthesen der Substrate **57 – 71** und Ausbeuten.

	R ¹	R ²	Reaktion	Ausbeute [%]	Produkt
1	COOMe	Ph	B	86	57
2	OMe	Ph	A	82	60
3	NMe ₂	Ph	A	65	61
4	H ₂ N	Ph	B	35	62
5	AcO	Ph	A	37	63
6	AcNH	Ph	B	77	64

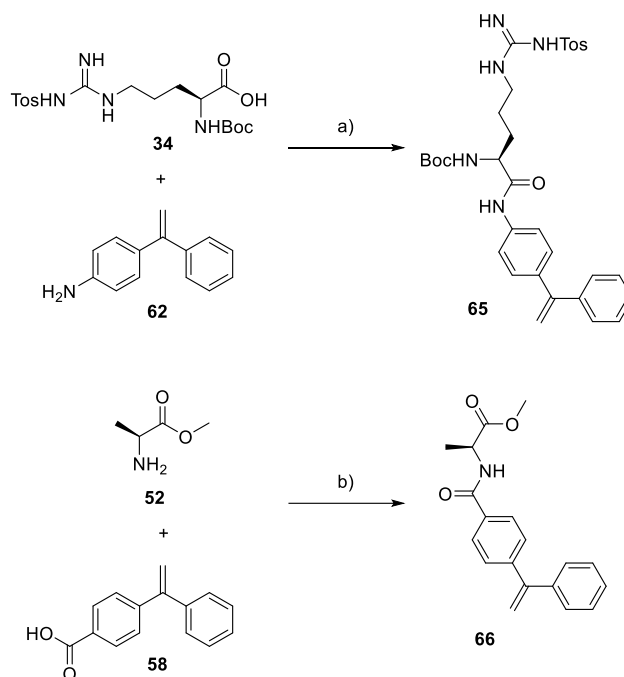
	R ¹	R ²	Reaktion	Ausbeute [%]	Produkt
7	COOMe	Me	A	73	68
8	CN	Ph	B	84	71

Die Synthese der Carbonsäure- **58** und **69** bzw. Amidderivate **59** und **70** ist in Schema 17 dargestellt. Sie verlief über Verseifung der jeweiligen Styrolmethylester **57** und **68** mit LiOH analog zu den Verseifungen der Peptidsynthesen. Aus der Carbonsäure wurde mit Thionylchlorid in wasserfreiem THF das Säurechlorid erzeugt und das primäre Amid durch Ammonolyse erhalten.



Schema 17: Synthese der Carbonsäurederivate **58** und **69** bzw. primären Amide **59** und **70**; a) LiOH, THF, RT, ü.N., 97 % für **58**, 95 % für **69**; b) 1) SOCl₂, anhydr. THF, 3 h, RT, 2) wässrige NH₃-Lsg. (28 %), 84 % für **59**, 86 % für **70**.

Das Aminoderivat **62** wurde mit L-Arginin durch Amidkupplung mit HATU und DIPEA in einer Ausbeute von 86 % verknüpft (Schema 18). Dadurch wurde das Aminosäurederivat **65** mit Boc-Schutzgruppe erhalten, welches für Untersuchungen bzgl. der Schutzgruppentoleranz der photokatalytischen Reaktion dienen sollte. Zudem wurde das Aminosäurederivat **66** aus **58** mit HATU und DIPEA in 78 % Ausbeute synthetisiert, um die Effekte der Variation der Amidbindungsrichtung und der Aminosäure zu untersuchen.



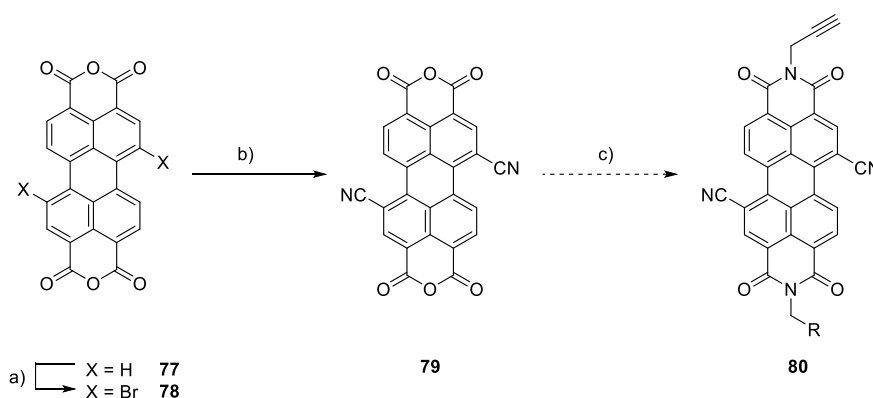
Schema 18: Synthese der aminosäurenmodifizierten Styrolderivate **65** und **66**; a) HATU, DIPEA, DCM/DMF, RT, ü. N.; 86 %; b) HATU, DIPEA, DCM/DMF, RT, ü. N.; 78 %.

4.3. Strategien zur Buchtmodifikation von Pble mit Cyano-Gruppen

Dicyanoperylenbisimide sind aufgrund ihrer elektronenarmen Struktur ideal für die Anwendung als oxidative Photoredoxkatalysatoren. Daher war es zunächst das Ziel der Synthese, einen Alkin-Perylenbisimid-Grundbaustein (**80**) mit Cyano-Gruppen in der Buchtregion herzustellen, welcher in darauffolgenden Reaktionen mit den Peptidketten modifiziert werden sollte. Grundsätzlich standen zwei Synthesestrategien zur Verfügung: die Buchtmodifikation vor der Kondensation des Perylentetracarbonsäuredianhydrids **77** mit den Aminen oder die Einführung der Cyano-Gruppen konsekutiv zur Kondensation. Zuerst wurde kommerziell erhältliches Perylentetracarbonsäuredianhydrid **77** mit Brom in konz. H_2SO_4 nach einer Literaturvorschrift von Böhm *et al.* zweifach bromiert (Schema 19).^[116] Dabei wurde **78** in quant. Ausbeute erhalten, jedoch in Form einer Mischung aus zwei Regioisomeren, das 1,6- und 1,7-Isomer, im Verhältnis 1:5. Das 1,7-Regioisomer trat als Hauptprodukt auf. Dieser Umstand ist literaturbekannt.^[117] Die Regioisomere lassen sich später als Bisimide durch mehrfaches Umkristallisieren trennen, was die Ausbeute stark senken würde. Das war im Zuge dieser Arbeit aber nicht nötig, da ebenfalls literaturbekannt ist, dass die Regioisomere nahezu identische optische und elektrochemische Eigenschaften besitzen.^[118] Die Mischung erzeugt also keine

Nachteile und ist gemessen an der Größe des Aufwand zur Isomerentrennung unverhältnismäßig. Um die Reaktionsschemata zu vereinfachen, wird stets nur das Hauptprodukt, das 1,7-Isomer gezeigt.

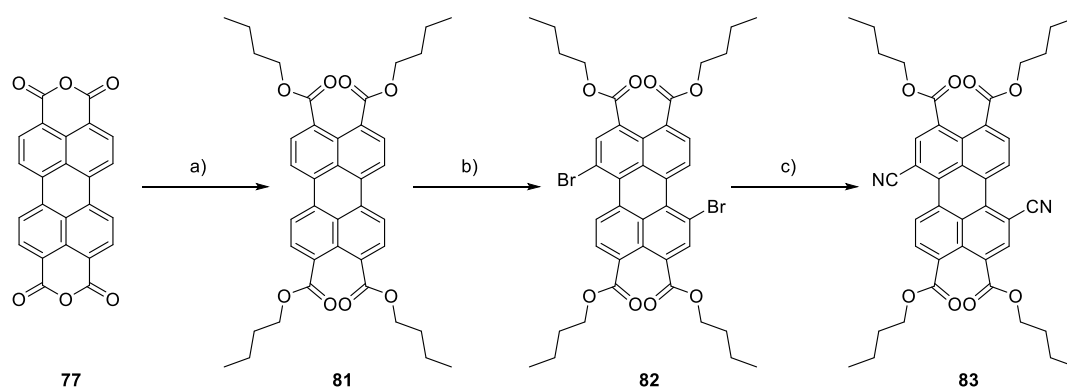
Die Buchtmodifikation mit Cyano-Gruppen wird durch eine palladiumkatalysierte Rosenmund-von-Braun-Reaktion ausgehend vom dibromierten Perylentetracarbonsäuredianhydrid mit CuCN oder $\text{Zn}(\text{CN})_2$ erreicht. Diese Reagenzien und Bedingungen gefährden jedoch die Alkin-Funktion des Grundbausteins. Der Grundbaustein sollte also bereits als Dicyanoverbindung vorliegen, daher wurde versucht, Dicyanoperylendianhydrid **79** analog zu vorhergehenden Arbeiten und einer Patentvorschrift herzustellen (Schema 19).^[113,119] Zu diesem Zweck wurden Testreaktionen mit unterschiedlichen Zyanidquellen (NaCN , CuCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$) in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Dioxan und DMF, durchgeführt. Trotz variiertes Versuchsbedingungen ließ sich kein geeignetes Produkt synthetisieren, was auch auf die schlechte Löslichkeit des Dianhydrids **79** und die daraus resultierende Beschränkung der analytischen Methoden zur Verifizierung der Struktur zurückzuführen ist.



Schema 19: Modifikation von **77** und anschließende Imidisierung; a) I_2 , Br_2 , konz. H_2SO_4 , 85°C , 20 h; quant.; b) CuCN , DMF, Rückfluss, 20 h, quant. (Rohprodukt); c) Aminoalkin, Alkylamin, DMF, 80°C , ü. N.

Die erhaltenen Rohprodukte **79** wurden zwar einer Imidisierung mit *n*-Octyl- und Propargylamin unterzogen, doch konnte in keiner Testreaktion das gewünschte Produkt **80** isoliert werden.

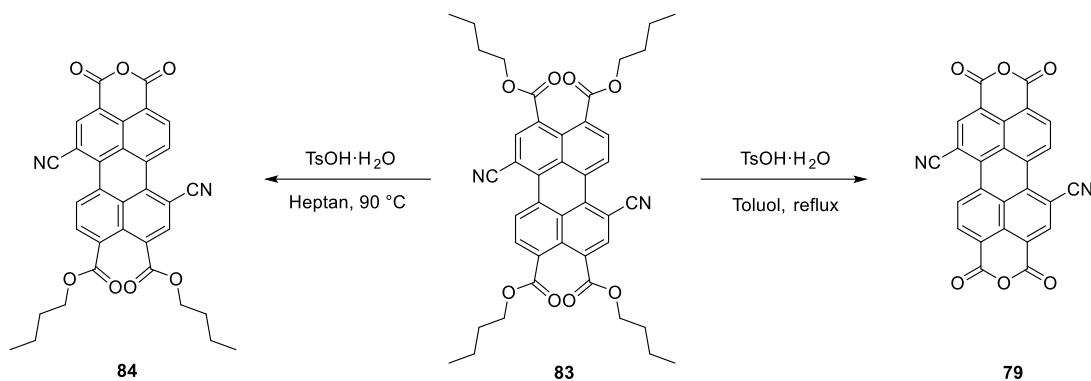
Deshalb wurde noch eine andere Strategie zur Buchtmodifikation getestet. Basierend auf den Arbeiten von Sengupta *et al.* sollte ein Perylentetraester **81**, welcher in organischen Lösungsmitteln eine sehr hohe Löslichkeit besitzt, synthetisiert werden und nach erfolgter Modifikation mit den Cyano-Gruppen zu **84** umgesetzt werden (Schema 20 und 21). Mit dieser Synthesestrategie sollte eine erfolgreiche vollständige Umsetzung zur Dicyano-Verbindung **80** vor Anknüpfung der Peptidkette garantiert werden. Anschließende Reaktion zum Monoanhydrid, Imidisierung und erneute Reaktion zum Anhydrid mit folgender Imidisierung sollte einen einfachen Zugang zu unsymmetrischen Perylenbisimiden ermöglichen. Zudem werden durch die schrittweise Kondensation mit den Aminen Nebenprodukte minimiert, was die Aufreinigung erleichtert und die Produktausbeute erhöht. Alternative Herstellungsverfahren von unsymmetrischen PBLE basieren auf Öffnung eines Bisimids mit KOH oder einer Eintopfreaktion mit einer Mischung der Amine.^[120] Beide Varianten haben den Nachteil, dass sie die Isolation des gewünschten Produktes aufgrund von Nebenprodukten erschweren und niedrigere Ausbeuten erzielen.



Schema 20: Synthese des Dicyanoperylentetracarbonsäurebutylesters **83**; a) 1) KOH, H₂O, 90 °C, 1 h, 2) 1-Brombutan, Tetraoctylammoniumbromid (TOAB), Rückfluss, ü. N., 90 %; b) K₂CO₃, Br₂, DCM, RT, 24 h, 80 %; c) Pd₂(dba)₃, dppf, Zn(CN)₂, anhydr. Dioxan, Ar, Rückfluss, 20 h, 85 %.

Der Tetraester **81** wurde aus PDA (**77**) mittels phasentransferkatalysierter Veresterung mit Kaliumhydroxid (KOH), Butylbromid und Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) gebildet. **81** wurde mit Brom in DCM bei Raumtemperatur zweifach bromiert, wodurch der Dibrom-Tetraester **82** mit 80 % Ausbeute erhalten wurde. Anschließend wurde **82** in einer palladiumkatalysierten Nitrilsynthese mit Zinkcyanid zum Dicyano-Tetraester **83** in einer Ausbeute von 85 % umgesetzt. Die Synthese des

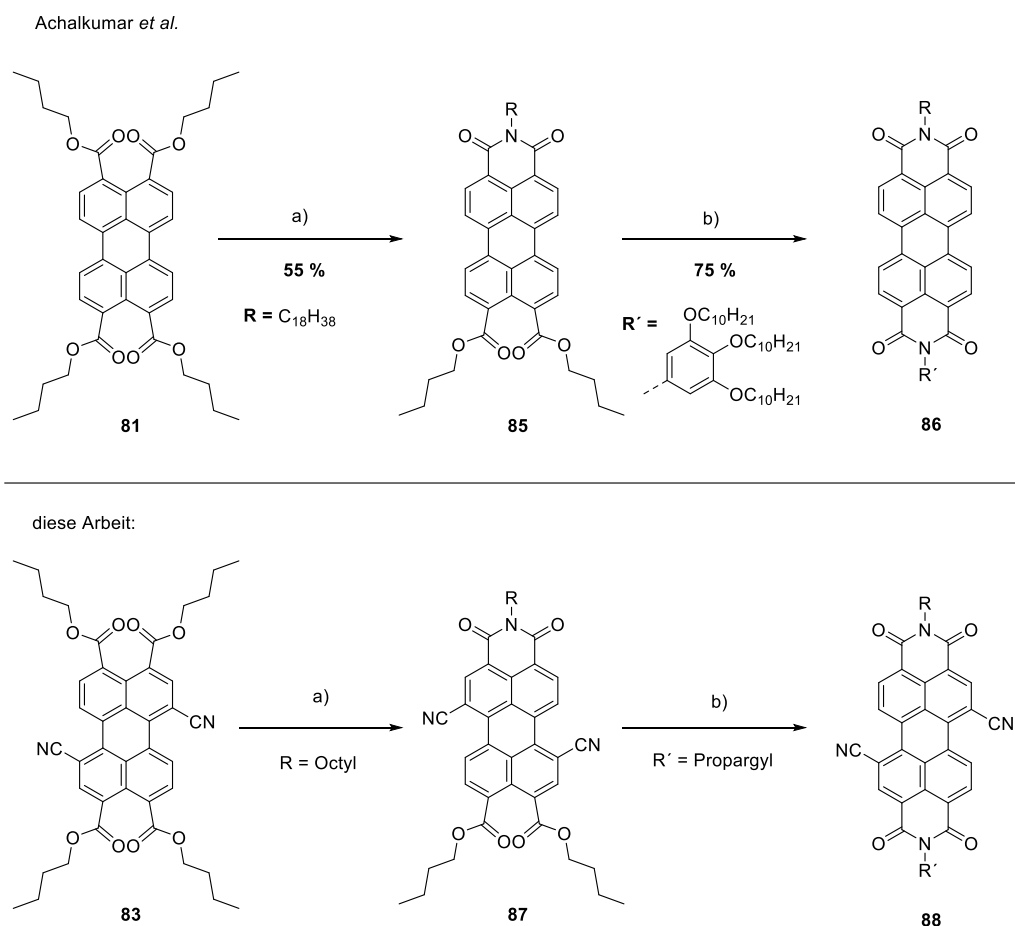
Dicyanoperylentetraesters verlief hierbei durchweg mit hohen Ausbeuten von 80 – 90 %, was einer Gesamtausbeute von 61 % über drei Stufen entspricht und ermöglichte eine vereinfachte säulenchromatographische Aufreinigung durch die erhöhte Löslichkeit. Anschließend wurde versucht, mit *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH) in *n*-Heptan eine Seite des Tetraesters **83** zum Monoanhydrid **84** zu schließen, während die andere Seite als Diester intakt bleibt (Schema 21).



Schema 21: Synthese des Monoanhydrid-Diesters **84** bzw. des Dianhydrids **79** aus dem Perylentetraester; a) TsOH·H₂O, *n*-Heptan, 90 °C, 5 h, 22 %; b) TsOH·H₂O, Toluol, Rückfluss, ü. N., 90 %.

Wie aus den Arbeiten von Sengupta *et al.* hervorgeht, gelingt diese Reaktion beim Dibrom-Tetraester **82** durch eine selektive Fällung des Monoanhydrids. Jedoch besaßen der Dicyano-Tetraester **83** und das daraus resultierende Monoanhydrid **84** eine bessere Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln, wie *n*-Heptan oder Cyclohexan, was eine selektive Fällung unmöglich macht. Hierdurch kam es zu einer Überreaktion, wodurch ein Produktgemisch aus Mono-, Dianhydrid und verschiedener Ester erhalten wurde. Dieses Produktgemisch ermöglichte keine selektive einseitige Kondensation, wodurch der einfachere Zugang zu unsymmetrischen Bisimiden hinfällig wurde. Deshalb wurde die Reaktion mit einem Überschuss an *p*-TsOH in Toluol bei höherer Temperatur wiederholt, um eine gezielte Reaktion zum Dianhydrid **79** durchzuführen. Wie erwartet, erwies sich **79** als schlecht löslich und wurde daher direkt einer Imidisierung mit Octyl- und Propargylamin in DMF unterzogen. Dabei wurde vermutlich ein Produktgemisch verschiedener Carboxylate erhalten, was die säulenchromatographische Aufreinigung erschwerte und das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden. Hierbei wird das Problem bisher gezeigter Synthesestrategien, welche die

Buchtmodifikation mit Cyanogruppen vor der Kondensation mit den Aminen durchführen, ersichtlich: Der elektronenarme Charakter des Dicyanoperylen-Grundgerüsts stellt offensichtlich ein großes Hindernis bei der Imidisierung von **79** dar. Nach der Öffnung des Dianhydrids **79** durch das Amin wird das Carboxylat der korrespondierenden Säure stabilisiert und so ein Ringschluß zum Imid verhindert. Ein alternativer Syntheseweg ausgehend vom Dicyano-Tetraester **83** unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung analog zu den Arbeiten von Achalkumar *et al.*^[121] am Perylentetraester **81** ohne Buchtmodifikation wurde zur Bestätigung dieser Hypothese herangezogen.



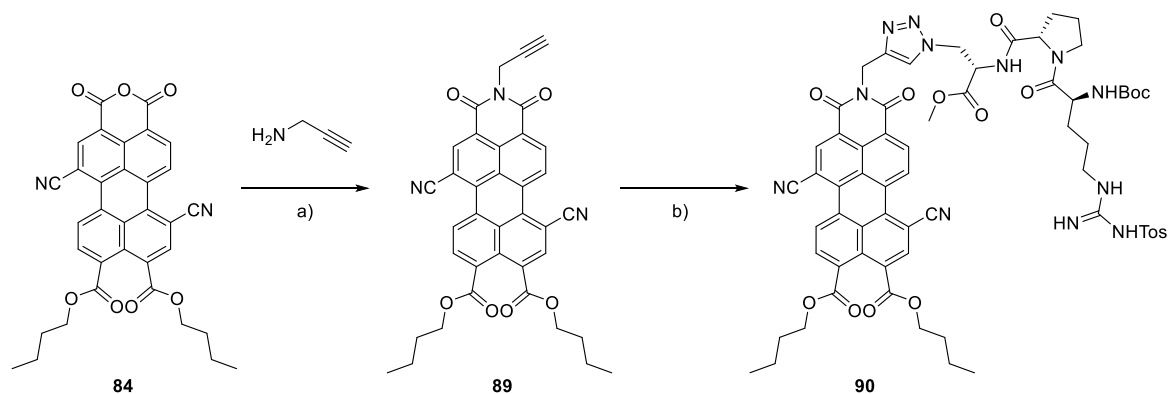
Schema 22: Synthese der Mono- **85** bzw. **87** und Bisimide **86** bzw. **88** aus Perylentetraester mit Hilfe von Mikrowellen nach Achalkumar *et al.*^[121]; a) RNH₂, Imidazol, 35 min, 35 W MW, 165 °C; b) R'NH₂, Imidazol, 35 min, 35 W MW, 165 °C.

Achalkumar *et al.* setzten den Tetraester **81** unter Mikrowellenstrahlung direkt mit den entsprechenden Aminen zum Monoimid **85** um, welches in einer weiteren

Mikrowellensynthese zum entsprechenden Bisimid **86** reagieren kann. Das Monoimid **85** wurde hierbei in einer guten Ausbeute von 55 % erhalten. Im nächsten Syntheseschritt wurde das Bisimid **86** in 75 % Ausbeute erhalten. Dies entspricht einer Gesamtausbeute von ca. 41 % über zwei Stufen. Im Gegensatz zu einer Eintopfreaktion, bei der unsymmetrische Bisimide aufgrund der Verteilung des Produktgemisches nur in einer Ausbeute von ca. 30 % erhalten werden, ist dieser Zugewinn an Ausbeute zwar gering, jedoch bietet ein Verfahren aus zwei Syntheseschritten zusätzlich eine höhere Flexibilität bei der Modifikation von unsymmetrischen Perylenbisimiden, falls sich die Reaktivität der beiden Amine stark unterscheidet. Deshalb ist diese Methode vorteilhaft.

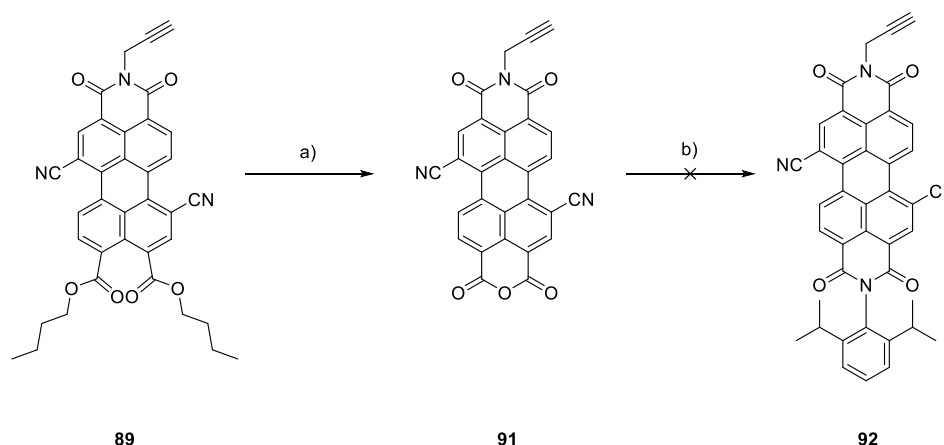
Dasselbe Verfahren sollte nun auf den Dicyano-Tetraester **83** angewendet werden, um zu überprüfen, ob der elektronenarme Charakter durch Modifikation der Buchtregion die Bildung des Bisimids erschwert. Dazu wurde **83** mit Propargyl- und Octylamin unter Mikrowellenstrahlung zur Reaktion gebracht. Bei diesen Experimenten erwies sich die Aufarbeitung ebenfalls als aufwändig, da ein Produktgemisch aus unterschiedlich substituierten Estern und Imiden erhalten wurde. Die Steuerung der Bildung des gewünschten Bisimids erwies sich als nicht möglich.

Um der Carboxylatbildung bei der Kondensation mit den Aminen entgegenzuwirken, wurden eine Testreaktion von **84** zu **89** mit Essigsäure als Additiv durchgeführt (Schema 23). Zuvor synthetisiertes Perylendiestermonoanhydrid **83** wurde mit Propargylamin in einer Mischung aus NMP und Essigsäure kondensiert.



Schema 23: Synthese eines Perylendiestermonoimids **90** mit Peptidkette; a) NMP, AcOH, 120 °C, Ar, 2 d, 56 %; b) Azidopeptid **38**, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaAsc, TBTA, DCM/ H_2O , RT, ü. N., quant.

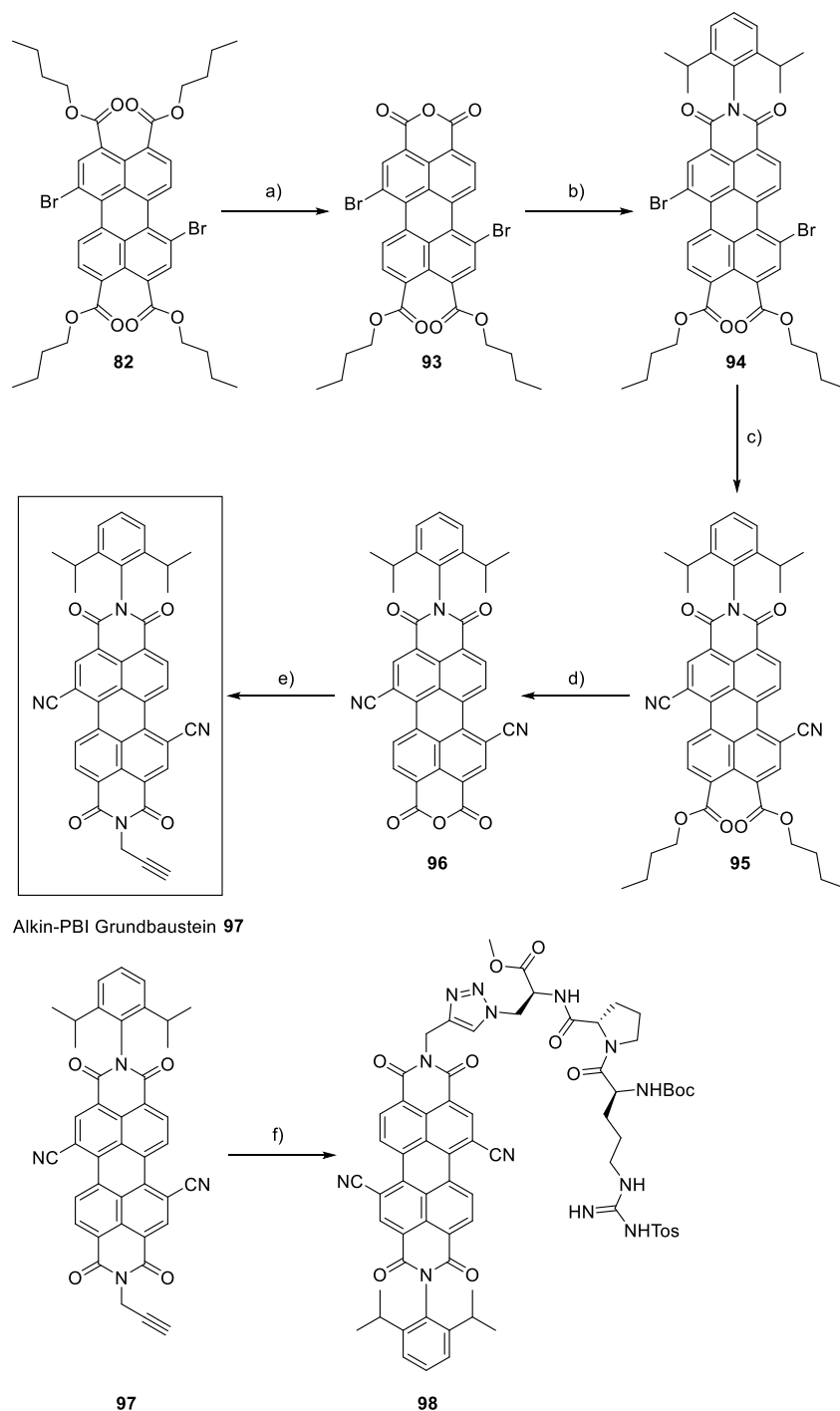
Als Lösungsmittel wurde *N*-Methylpyrrolidin (NMP) gewählt, da es das schlecht lösliche Perylenmonoanhydrid **84** im Vergleich zu DMF besser lösen konnte. Das Monoimid **89** wurde mit Propargylamin bei 80 °C über Nacht in moderater Ausbeute (56 %) erhalten. Der Ringschluss zum Imid ließ sich also durch Säurekatalyse optimieren. Nach Anknüpfung der Peptidkette mittels CuAAC ließ sich Peptid-Perylendiestermonoimid **90** (PMI) erhalten. Das PMI **90** wies hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf und wurde in Kapitel 4.7 hinsichtlich des Einsatzes als Photokatalysator untersucht. Dennoch war das Synthesziel in Form eines Peptid-PBI nicht erreicht. Daher wurde versucht, **89** mit TsOH zum Monoanhydrid **91** zu schließen, um nach einem weiteren Kondensationsschritt den Alkin-PBI Grundbaustein **92** zu erhalten (Schema 24).



Schema 24: Syntheseroute zum Alkin-Grundbaustein **92** über das Monoimid **91**: a) TsOH·H₂O, Toluol, Rückfluss, ü. N., 90 %; b) 2,6-Diisopropylanilin, NMP/AcOH, 120 °C, Ar, 2 d.

Das Monoanhydrid **91** war sehr schlecht löslich und wurde deshalb direkt für die Kondensation verwendet. Dieser Syntheseweg blieb erfolglos, evtl. waren die harschen Bedingungen der säurekatalysierten Anhydridbildung nicht kompatibel mit der Alkinfunktion des Perylens **92**. Aus diesem Grund wurde die Synthese ausgehend vom Perylendiestermonoanhydrid **93** wiederholt (Schema 25). Statt Propargylamin wurde aber 2,6-Diisopropylanilin verwendet, um größtmögliche Löslichkeit zu garantieren, analog zu den Syntheserouten aus Kapitel 4.6. Außerdem ließen sich so die Cyanogruppen nach der Synthese des Monoimids **94** einführen,

wodurch die Ausbeuten gesteigert werden sollten, da einerseits **93** durch selektive Fällung einfach zu erhalten ist und andererseits der elektronenarme Charakter der Dicyanoverbindungen so nur noch eine statt zwei Imidisierungen erschwert. Das Dibrom-Perylendiestermonoanhydrid **93** wurde nach der Vorschrift von Sengupta *et al.*^[122] in 97 % Ausbeute erhalten (Schema 25). Anschließend wurde **93** in NMP/Essigsäure mit 2,6-Diisopropylanilin kondensiert. Hierbei wurde für **94** lediglich eine Ausbeute von 56 % erzielt, die verwendete Literaturvorschrift von Sengupta *et al.* erhielt hingegen 85 % Ausbeute.^[122] Evtl. sind hier weitere Optimierungen nötig, dennoch sind höhere Ausbeuten im Vergleich zu der Syntheseroute des Cyanoesters **83** möglich. Das Perylendiestermonoimid **94** wurde palladiumkatalysiert mit Zn(CN)₂ zur Dicyanoverbindung **95** in einer Ausbeute von 79 % umgesetzt. Anschließend wurde **96** mit *p*-TsOH in Toluol in quant. Ausbeute gebildet und mit Propargylamin zum Bisimid **97** kondensiert. Der Kondensationsschritt erzielte eine Ausbeute von 54 %. Anschließend erfolgte die Anknüpfung der Peptidkette durch CuAAC zu **98** mit einer Ausbeute von 90 %. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen wäre sicherlich auch beim letzten Kondensationsschritt eine höhere Ausbeute möglich. Dennoch entspricht die Gesamtausbeute über alle Stufen ausgehend von **77** bereits 15 % ohne Optimierung der Kondensationsschritte. Durch Optimierung der Kondensation könnte theoretisch die Ausbeute auf das Niveau der bekannten Literatúrausbeute von ca. 85 % gesteigert werden, hierdurch ergäbe sich eine Gesamtausbeute von ca. 40 %. Vergleicht man die Gesamtausbeute ausgehend von **77** bis zum Peptid-PBI **98** mit der Gesamtausbeute der herkömmlichen Syntheseroute über Eintopfreaktion aus Kapitel 4.4. fällt auf, dass mit 15 % bereits bei nicht optimierten Bedingungen eine höhere Gesamtausbeute erzielt wurde. Die Syntheseroute des Peptid-PBIs **103** mit langem Linker erreichte lediglich eine Gesamtausbeute von 8%, beim kurzen Linker **106** wurden 7 % erhalten. Die Syntheseroute von **98** mit 2,6-Diisopropylanilin aus Kap. 4.6. erreichte ebenfalls nur ca. 9 % Gesamtausbeute. Die höhere Gesamtausbeute hat wahrscheinlich mehrere Gründe. Die selektive schrittweise Kondensation ermöglicht höhere Ausbeuten als Eintopfreaktionen mit einer Mischung aus Aminen, da durch die Mischung symmetrische PBI als Nebenprodukte entstehen und die Produktausbeute senken.



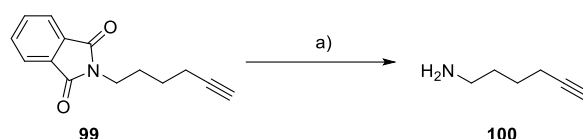
Schema 25: Synthese des Peptid-PBI **98** aus **82**; a) TsOH·H₂O, *n*-Heptan, 90 °C, 5 h, 97 %; b) 2,6-Diisopropylanilin, NMP/AcOH, 120 °C, Ar, 2 d, 56 %; c) Pd₂(dba)₃, dppf, Zn(CN)₂, anhydr. Dioxan, Ar, Rückfluss, 20 h, 79 %; d) TsOH·H₂O, Toluol, Rückfluss, 40 h, quant.; e) Propargylamin, NMP/AcOH, 120 °C, Ar, 2 d, 54 %; f) Azidopeptid **38**, CuSO₄·5H₂O, NaAsc, TBTA, DCM/H₂O, RT, ü. N., 90 %.

Zudem wurden bei der Nitrilsynthese höhere Ausbeuten erreicht, da die Anbringung der Peptidkette erst in späteren Syntheseschritten erfolgte. In Kombination mit weiteren Vorteilen, wie z. B. der erleichterten säulenchromatographischen

Aufreinigung und der Möglichkeit, falls nötig, das 1,6- vom 1,7-Regioisomer zu trennen, erscheint die alternative Syntheseroute zum Peptid-PBI **98** über den Tetraester **81** attraktiv. Dennoch sind insbesondere der gesteigerte synthetische Aufwand aufgrund der größeren Stufenanzahl und die nötige Optimierung der Kondensationsschritte valide Gegenargumente. Die konventionellen Syntheserouten über Eintopfreaktionen sind schnell und einfach durchführbar, bei der Konzeptionierung einer Katalysatorbibliothek kann das nützlich sein. Ebenso war die Trennung der Regioisomere im Zuge dieser Arbeit nicht nötig, da dies nicht die optischen und elektrochemischen Eigenschaften der PBIe beeinflusst.^[118] Deshalb wurden die konventionellen Synthesemethoden aufgrund der schnellen und einfachen Durchführbarkeit bevorzugt.

4.4. Synthese alkylsubstituierter PBI-Peptide **103** und **106** mit unterschiedlichen Linkern

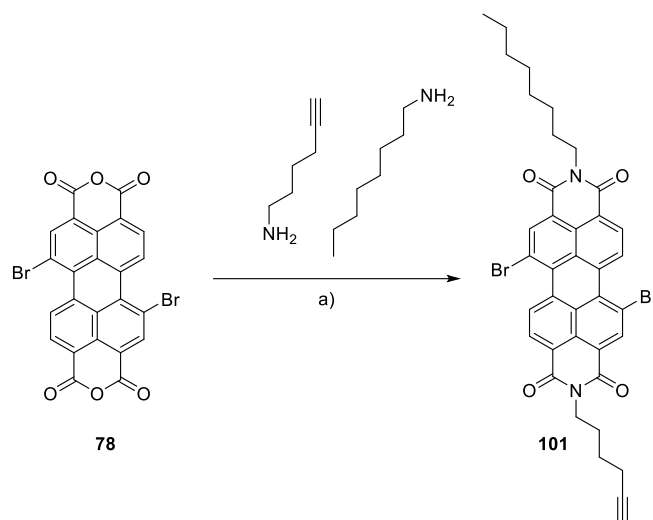
Im Zuge dieser Arbeit wurden zwei Alkin-Linker unterschiedlicher Länge zur Anknüpfung der Peptidkette verwendet: Propargylamin und **100**. So sollte eine mögliche Distanzabhängigkeit zwischen Substratbindungsstelle und Perylenbisimid untersucht werden. Die Synthese von 1-Amino-hex-5-in **100** wurde nach einer Literaturvorschrift von Reinhoudt *et al.* durchgeführt.^[123] Hierbei wurde Hexinylaminophthalimid **99** einer Hydrazinolyse unterzogen, um **100** in einer Ausbeute von 80 % zu erhalten (Schema 26).



Schema 26: Synthese von 1-Amino-hex-5-in; a) Hydrazinmonohydrat, EtOH, Rückfluss, 6 h, 80 %.

In einer Eintopfreaktion mit Octylamin und 1-Amino-hex-5-in **100** wurde **78** zum Alkin-Grundbaustein **101** umgesetzt (Schema 27). Die Optimierung der Reaktionstemperatur und die Anpassung des Äquivalentenverhältnisses der Amine ermöglichte lediglich eine Produktausbeute von 26 %. Das liegt daran, dass bei dieser Eintopfreaktion Produktgemische aus drei verschiedenen PBIe auftreten, was einerseits die Aufreinigung erschwert, aber auch zusätzlich die maximale Ausbeute

an gewünschtem Produkt senkt. **78** besitzt zwei gleich reaktive Anhydridfunktionen, während die beiden Amine nicht dieselbe Reaktivität besitzen. Statistisch sind also die symmetrischen PBIe gegenüber dem unsymmetrischen Produkt bevorzugt, was einer maximal möglichen Ausbeute von ca. 30 % entspricht.

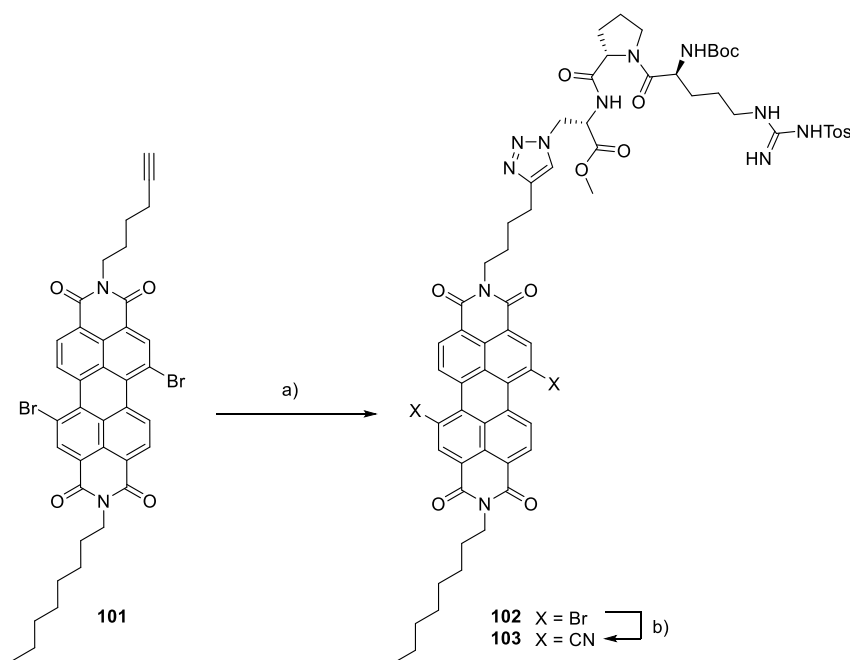


Schema 27: Synthese des Alkin-PBI-Grundbausteins **101** aus Dibrom-PDA **78**; a) 1-Amino-hex-5-in, *n*-Octylamin, DMF, 65 °C, 18 h; 26 %.

Die Modifikation des Alkin-PBI-Grundbausteins **101** mit Cyanogruppen war aufgrund der Anfälligkeit der Alkinfunktion gegenüber dem Palladium- und Kupferkatalysator nicht möglich. Aus diesem Grund wurde zuerst die Anknüpfung der Peptidkette vorgenommen.

Der Alkin-PBI Grundbaustein **101** wurde mittels kupferkatalysierter Alkin-Azid-Cycloaddition (CuAAC) mit den synthetisierten Peptidketten verknüpft. Die ist am Beispiel des Octyl-substituierten Peptid-PBI **102** mit langem Linker in Schema 28 gezeigt. In anfänglichen Experimenten wurde Tetrakisacetoneitrilkupfer(I)hexafluorophosphat in organischen Lösungsmitteln, wie DCM/DMF, THF oder MeCN verwendet, wobei niedrige Ausbeuten mit maximal 35 % erzielt wurden. Eine Verbesserung der Ausbeute ermöglichte die Generierung des Cu(I)-Katalysators *in situ* aus Kupfer(II)sulfat und Natriumascorbat. Zur Stabilisierung der Cu(I)-Spezies wurde TBTA als Ligand hinzugefügt. Kupfer(II)sulfat und Natriumascorbat sind wasserlöslich, während der Cu(I)-TBTA-Komplex in organischen Lösungsmitteln

löslich ist. Daher wurde ein zweiphasiges Lösungsmittelgemisch aus DCM und Wasser verwendet. Durch dieses optimierte Syntheseverfahren konnte die Ausbeute von **102** auf bis zu 56 % gesteigert werden. Im letzten Syntheseschritt erfolgte die Substitution des Bromids an der Buchtregion durch Cyanogruppen. Zu diesem Zweck wurde eine palladiumkatalysierte Nitrilsynthese mit Zinkcyanid in wasserfreiem Dioxan unter Argon durchgeführt (Schema 28).^[124] Die Synthese erfolgte nach der im Arbeitskreis etablierten Methode, einer angepassten Vorschrift von Wasielewski *et al.*^[125] Der Peptid-PBI-Katalysator **103** wurde mit einer Ausbeute von 53 % erhalten. Aufgrund der aufwändigen säulenchromatographischen Aufreinigung, bedingt durch den geringen strukturellen Unterschied von Edukt **102** zu Produkt **103**, ließ sich die Ausbeute bei diesem Schritt nicht steigern. Jedoch ermöglichte die Anwendung einer anderen säulenchromatographischen Methode, Trockensäulen-Vakuum-Chromatographie (engl. *dry column vacuum chromatography*, DCVC)^[126], eine erleichterte und effiziente Aufreinigung.

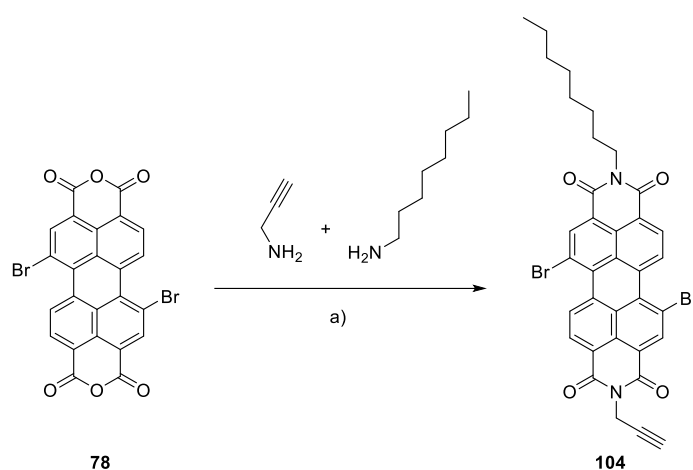


Schema 28: Synthese des Peptid-PBI **103** aus dem Alkin-Grundbaustein **101**: a) Azidopeptid **38**, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaAsc, TBTA, DCM/ H_2O , RT, ü. N., 57 %; b) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, dppf, $\text{Zn}(\text{CN})_2$, anhydr. Dioxan, Ar, Rückfluss, 20 h, 53 %.

Dennoch besitzt diese Syntheseroute Nachteile: Einerseits bietet die Eintopfreaktion bei der Synthese des PBIs **101** nur niedrige maximale Ausbeuten, ohne weitere

Optimierungsmöglichkeit und andererseits war die Buchtmodifikation als letzter Syntheseschritt nicht die optimale Lösung. Die aufwändige Aufreinigung und mögliche Nebenreaktionen an der Peptidkette sind vermutlich die Gründe für die gesenkte Produktausbeute.

Bei der Kondensation mit dem kurzem Propargyllinker wurde analog auf die Eintopfreaktion mit Propargyl- und *n*-Octylamin zurückgegriffen (Schema 29).

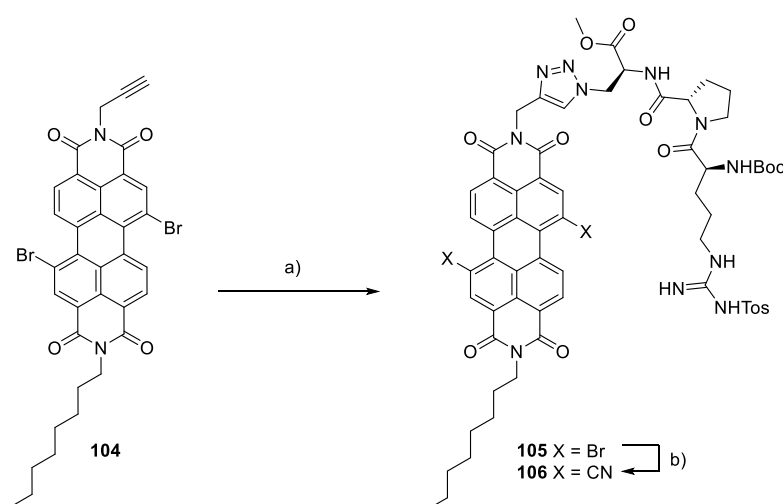


Schema 29: Synthese des Alkin-Grundbausteins **104**; a) Propargylamin, Octylamin, Isopropanol, 90 °C, 18 h, 26 %.

Hierbei wurde eine möglichst niedrige Siedetemperatur von 80 °C gewählt, um Nebenreaktionen an der Buchtregion zu vermeiden. Zudem wurden verschiedene organische Lösungsmittel getestet. Die Verwendung von DMF führte zur Nebenproduktbildung durch nukleophile Substitution an der Buchtregion. Das Dibrom-PDA **78** wies in Chloroform und THF eine zu geringe Löslichkeit auf, wodurch die Produktbildung gehemmt wurde. Isopropanol wurde als Lösungsmittel gewählt, da **78** in heißen Isopropanol ausreichend löslich ist, um eine Reaktion zu ermöglichen, während Perylenbisimide in Alkoholen schlecht löslich sind. Zusätzlich schien der protische Charakter die Nukleophilie des Amins einzuschränken, denn es wurden keine Nebenprodukte durch Substitution der Buchtregion beobachtet. Propargylamin ist flüchtig und besitzt einen niedrigen Siedepunkt von 83 °C. Erste Misserfolge mit offenem Versuchsaufbau legten deshalb schnell nahe, dass die

Verwendung eines verschraubbaren Druckrohrs notwendig ist. So konnte **104** über Nacht in einer Ausbeute von 26 % erhalten werden.

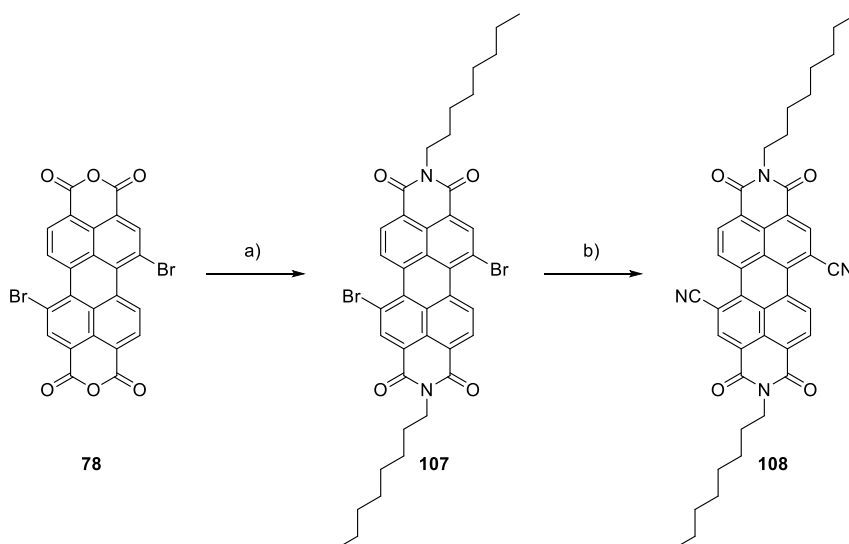
Die Verknüpfung von **104** mit der Peptidkette **38** wurde ebenfalls über CuAAC ermöglicht, danach erfolgte die Buchtmodifikation von **105** mit Cyano-Gruppen zu **106** (Schema 30). Es wurden mit 97 % eine hohe Ausbeute für die CuAAC erhalten, während die Ausbeute der Nitrilsynthese mit 28 % niedrig ausfiel. Die niedrige Ausbeute der Nitrilsynthese scheint einerseits auf die Anwesenheit der Peptidkette und etwaige Nebenreaktionen zurückzuführen, denn bei der Syntheseroute des Perylentetraesters **83** wurde eine höhere Ausbeute erhalten. Andererseits erklärt die aufwändige säulenchromatographische Aufreinigung analog zum Peptid-PBI **103** mit langem Linker die niedrigere Ausbeute.



Schema 30: Synthese des Peptid-PBI **106**: a) Azidopeptid **38**, CuSO₄·5H₂O, NaAsc, TBTA, DCM/H₂O, RT, ü. N., 93 %; b) Pd₂(dba)₃, dppf, Zn(CN)₂, anhydr. Dioxan, Ar, Rückfluss, 20 h, 28 %.

Als Referenz für photokatalytische Experimente und elektrochemische sowie spektroskopische Untersuchungen wurde ein symmetrisches *n*-octylsubstituiertes PBI **108** synthetisiert (Schema 31). Da diese Verbindung keine Peptidkette besitzt, sollte so der Einfluss der Peptidkette auf die photokatalytischen Eigenschaften durch Vergleich der Katalysatoren zu erkennen sein. Das Reaktionsschema 31 zeigt die Syntheseroute von der Kondensation bis hin zur Nitrilsynthese des Dicyano-PBI **108**. Die Kondensation mit *n*-Octylamin in Eisessig erfolgte nach der Vorschrift von Müllen

et al.^[127] aus **78**. Das Bisimid **107** wurde in einer Ausbeute von 71 % erhalten. Zudem wurde das symmetrische Bisimid **107** als Nebenprodukt bei der Synthese der Alkin-Grundbausteine **101** und **104** in bis zu 30 % Ausbeute isoliert. Kondensation mit Aminen unter Mikrowellenbestrahlung kann die Reaktionszeit drastisch verkürzen und höhere Ausbeuten an PBI erzielen.^[121,128] Daher wurde die Reaktion zu **107** mit *n*-Octylamin in Essigsäure analog unter Mikrowellenbestrahlung bei 90 °C durchgeführt. Dadurch konnte die Produktausbeute an **107** auf 80 % gesteigert und die Reaktionszeit auf ca. 40 min verkürzt werden. Zudem wurde die benötigte Lösungsmittelmenge reduziert, da die Ansätze im Mikrowellen-Vial bei 500 mg Edukt lediglich in 2.5 mL Eisessig durchgeführt werden konnten.



Schema 31: Synthese der Referenz **108**: a) Octylamin, AcOH, 90 °C, ü. N., 71 %; b) $Pd_2(dba)_3$, dppf, $Zn(CN)_2$, anhydr. Dioxan, Ar, Rückfluss, 20 h, 53 %.

Die Synthese des Cyano-PBI **108** wurde analog zu den bisherigen palladiumkatalysierten Nitrilsynthesen mit $Zn(CN)_2$ in Dioxan unter Argon durchgeführt und erzielte eine Ausbeute von 53 %. Die Ausbeute ist vergleichbar mit den Ausbeuten der Peptid-PBI **103** und **106**. Dennoch sollte das symmetrische PBI ohne Peptidkette eigentlich größere Ausbeuten liefern, da die Alkylketten hohe Stabilität besitzen. Literaturbekannte Nitrilsynthesen an Alkyl-PBI erzielten Ausbeuten von 80 % oder höher.^[73,125,129]

4.5. Photochemische Untersuchungen der Alkyl-PBI 103, 106 und 108

4.5.1. Spektroskopische und elektrochemische Eigenschaften

Eine Übersicht der untersuchten Katalysatoren **103**, **106** und **108** ist in Abb. 10 gegeben. Als Referenzverbindung wurde **108** verwendet, welches keine Peptidkette besitzt.

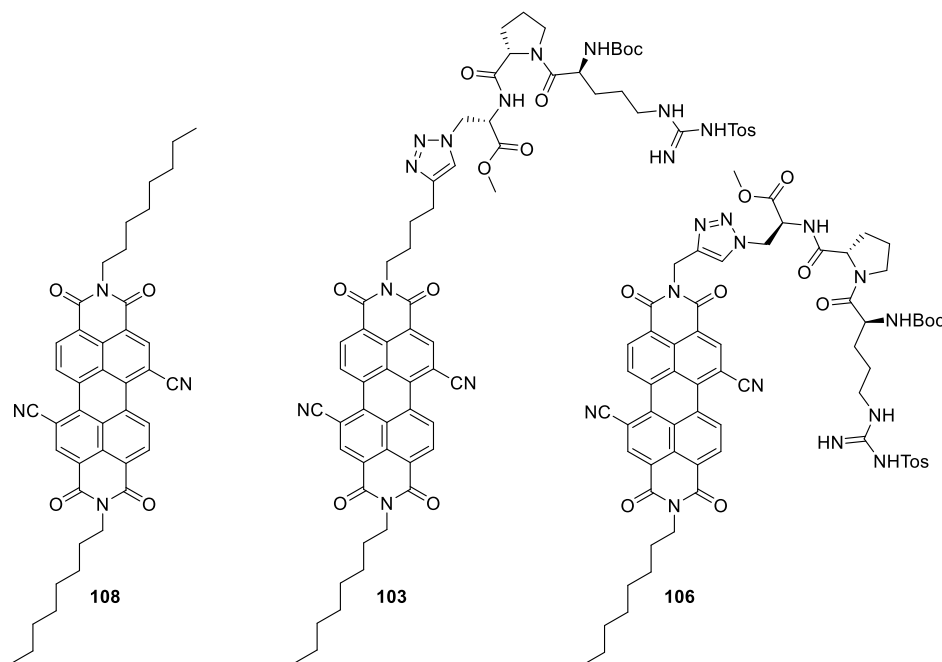


Abbildung 10: Übersicht der untersuchten Photokatalysatoren **103**, **106** und **108**.

Die Peptidkatalysatoren **103** und **106** unterschieden sich lediglich in der Linkerlänge. Alle PBIe waren nur in DCM bzw. Chloroform gut löslich. Die normierten UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der PBIe **103**, **106** und **108** sind in Abb. 11 und im Anhang A.1 aufgeführt. Die Absorptionsspektren zeigen die für das Perylen typische Feinstruktur. Die Absorptionsmaxima der PBIe liegen bei $\lambda = 460$ nm, 490 nm und 525 nm, während die Emissionsmaxima bei $\lambda = 540$ nm und 580 nm liegen. Die Bestrahlungswellenlänge der verwendeten LED lag bei $\lambda = 525$ nm und überlappt sehr gut mit dem Absorptionsmaximum der PBIe (s. Anhang A.1). Durch den Schnittpunkt der Absorptions- und Fluoreszenzspektrums des jeweiligen PBI lässt sich die Energiedifferenz (E_{00}) zwischen HOMO und LUMO, also die Anregungsenergie, abschätzen. Dieser Schnittpunkt liegt für das Referenz-PBI **108**

bei $\lambda = 531$ nm und für die Peptid-PBI **103** und **106** bei $\lambda = 532$ nm bzw. 534 nm.

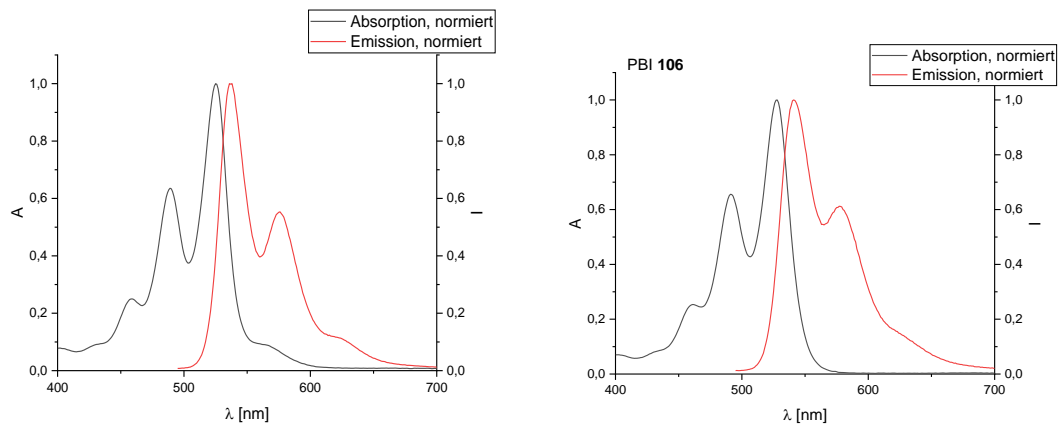


Abbildung 11: normiertes Absorptions- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot); links: n-octylsubstituiertes PBI (**108**), rechts: PBI **106**; $c(\text{PBI}) = 25 \mu\text{M}$ in Chloroform, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, Anregung der Emission bei $\lambda = 480$ nm.

Die molaren Extinktionskoeffizienten der PBIe wurden durch Erstellen einer Verdünnungsreihe und Aufnahme von Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt. Die Absorbanz A des Maximums bei 525 nm wurde mit den Konzentrationen der Verdünnungsreihe korreliert. Durch lineare Anpassung ließ sich über das Lambert-Beersche Gesetz der Extinktionskoeffizient erhalten (s. Anhang A.2).^[130–132]

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

A : Absorbanz

ε : molarer Extinktionskoeffizient

c : Konzentration der Probe

d : Küvettendicke, $d = 1.00$ cm

Die Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die gezeigten Extinktionskoeffizienten ergaben sich aus den Mittelwerten mehrfacher Bestimmungen durch verschiedene Einwaagen und daraus resultierende

Verdünnungsreihen. Die erhaltenen Werte sind hoch und befinden sich im Bereich von 45 000 – 50 000 M⁻¹cm⁻¹, das entspricht bekannten Literaturwerten.^[127]

Die Peptidkette beeinflusst das UV/Vis-Absorptionsverhalten also wie erwartet kaum, da sie an der Imidposition befestigt ist, welche die optischen Eigenschaften kaum beeinflusst. Dies stimmt mit den bisherigen Erkenntnissen über die strukturelle Beeinflussung der optischen Eigenschaften von PBIen überein.^[19,70]

Tabelle 2: Molare Extinktionskoeffizienten der untersuchten alkyl-PBIe **103**, **106** und **108**.

	PBI	Extinktionskoeffizient [M ⁻¹ cm ⁻¹]
1	108	47 000
2	103	49 000
3	106	49 000

Zur thermodynamischen Abschätzung, ob ein photoinduzierter Elektronentransfer stattfindet oder nicht, wird die Gibbs-Energie verwendet.^[133] Vereinfacht kann sie nach Rehm und Weller wie folgt abgeschätzt werden:^[64,134]

$$\Delta_{ET}G^0 = e \left[E_o \left(\frac{D^+}{D} \right) - E_o \left(\frac{A^-}{A} \right) \right] - E_{00} + C$$

$\Delta_{ET}G^0$: Gibbs-Energie

e : Elementarladung

$E_o(D^+/D)$: Redoxpotential des Donors

$E_o(A^-/A)$: Redoxpotential des Akzeptors

E_{00} : Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO, Anregungsenergie

C : Coulomb-Term

Die Redoxpotentiale des Donors bzw. Akzeptors erhält man durch cyclovoltammetrische Messungen. Die Cyclovoltogramm des Peptid-PBI **106** ist in

Abb. 12 dargestellt, die Cyclovoltogramme der anderen PBIe **103** und **108** sind im Anhang (A.3) zu finden. Die Bestimmung der Redoxpotentiale erfolgte referenziert auf das Potential von des externen Standards Ferrocen. Die Umrechnung auf andere Referenzsysteme, wie z. B. die gesättigte Kalomelelektrode (SCE), wurde gemäß Pavlishchuk *et al.* durchgeführt.^[135] Bei jeder cyclovoltammetrischen Messung der PBIe traten zwei reversible Potenziale auf, für die Reduktion des PBI zum PBI-Radikalanion und der Reduktion des Radikalanions zum Dianion.

Für das n-octylsubstituierte PBI **108** wurden die Redoxpotentiale auf -0.67 V (vs. Fc/Fc⁺) für die einfache Reduktion und auf -0.98 V (vs. Fc/Fc⁺) für die zweifache Reduktion bestimmt. Dies entspricht -0.29 V und -0.60 V (vs. SCE) und steht im Einklang mit bisherigen Arbeiten durch Dr. Martin Weiser.^[129]

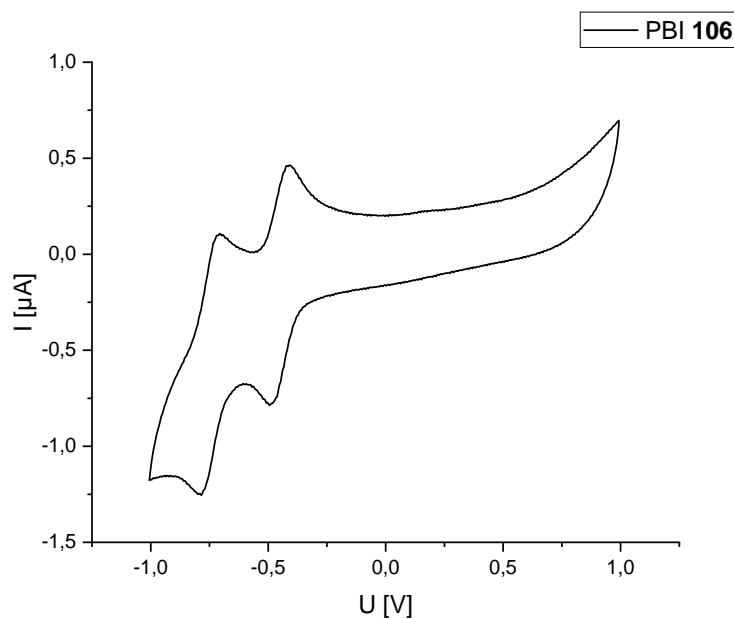


Abbildung 12: Cyclovoltammogramm von PBI **106** in DCM, referenziert gegen den externen Standard Fc/Fc⁺, Vorschubgeschwindigkeit 50mV•s⁻¹.

Das Cyclovoltammogramm des Peptid-PBI **106** mit kurzem Linker zeigt ebenfalls zwei reversible Reduktionen bei -0.61 V und -0.90 V (vs. Fc/Fc⁺) bzw. -0.23 V und -0.52 V (vs. SCE). Jedoch sind die Halbpotentiale minimal näher zueinander verschoben und lediglich ca. 70 mV voneinander entfernt. Das Cyclovoltammogramm von Peptid-PBI **103** mit langem Linker verhält sich analog, auch hier sind zwei reversible

Reduktionen zu sehen, die Halbpotenzial sind ca. 80 mV voneinander entfernt. Die Potenziale liegen bei -0.64 V und -0.94 V (vs Fc/Fc⁺) bzw. -0.26 V und -0.56 V (vs. SCE).

Durch Vergleich der Redoxpotentiale der PBIe fällt auf, dass eine positive Verschiebung der Redoxpotentiale vom Referenz-PBI **108** zu den Peptid-PBI **103** und **106** mit absteigender Linkerlänge stattfindet. Dieser lineare Effekt ist lediglich gering, jedoch der Trend klar erkennbar. Das Potenzial E_{red1} ändert sich je um 30 mV, während E_{red2} um je 40 mV zunimmt. Betrachtet man die Entfernung der Halbpotenziale zueinander ist derselbe Trend erkennbar. Die positive Verschiebung der Potentiale zwischen Referenz- **108** und Peptid-PBI **103** und **106** lässt sich wahrscheinlich auf eine stabilisierende Wirkung der Peptidkette auf den Perylenkern zurückführen, wodurch die Bildung der anionischen PBI-Spezies erleichtert wird. Das ist essenziell für den Erfolg der Photokatalyse.

Aus der Summe der Anregungsenergie E_{00} und des Redoxpotentials des PBI im Grundzustand E_{red} lässt sich das Redoxpotential des angeregten Zustands E_{red}^* erhalten. Die Redoxpotentiale, E_{00} und die resultierende Gibbs-Energie $\Delta_{ET}G^\circ$ (mit **1** als Substrat) der PBIe sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Elektrochemische und Spektropische Daten der Alkyl-PBI und resultierende Gibbs Energie $\Delta_{ET}G^\circ$ mit **1** als Substrat.

	PBI	E_{red} (PBI/PBI ⁻) [V] vs. SHE	E_{red} (PBI ⁻ /PBI ²⁻) [V] vs. SHE	E_{00} [eV]	E_{red}^* [V]	$\Delta_{ET}G^\circ$ [eV] mit 27
1	108	-0.05	-0.36	2.33	2.28	-0.81
2	103	-0.02	-0.32	2.33	2.31	-0.84
3	106	+0.01	-0.28	2.32	2.33	-0.86

Vergleicht man die Werte miteinander, fällt auf, dass der Einfluß der Peptidkette auf die elektrochemischen und optischen Eigenschaften der PBIe **103** und **106** gering ist. Die Eigenschaften werden nicht negativ beeinflusst, im Gegenteil, die Redoxpotenziale sind geringfügig, um ca. 60 – 80 mV, positiv verschoben. Dies stellt

sogar einen geringen Vorteil dar. Die Redoxpotenziale der Substrate liegen zwischen +1.4 und +1.7 V.^[113] Setzt man die Werte in die Formel für die Gibbs-Energie $\Delta_{ET}G^\circ$ unter Verwendung des Potentials des Substrats 1,1-Diphenylethylen (**1**, $E_{ox} = +1.47 \text{ V}^{[136]}$) unter Vernachlässigung des Coulomb-Terms ein, erhält man für das n-octylsubstituierte PBI **108** eine Gibbs-Energie von $\Delta_{ET}G^\circ = -0.81 \text{ eV}$ und für das Peptid-PBI **103** $\Delta_{ET}G^\circ = -0.84 \text{ eV}$ (langer Linker) bzw. für **106** $\Delta_{ET}G^\circ = -0.86 \text{ eV}$ (kurzer Linker). Der Elektronentransfer vom Substrat auf das PBI sollte also für alle untersuchten Photokatalysatoren als exergoner Prozess stattfinden. Zudem ist ein Trend von Referenz **108** zu den Peptid-PBle **103** und **106** erkennbar, welcher sogar mit der Linkerlänge korreliert und eine Verschiebung zu negativeren Werten für die Gibbs-Energie $\Delta_{ET}G^\circ$ erzeugt. Dies deutet auf einen Vorteil der Peptidkatalysatoren gegenüber den bisher bekannten PBle hin. Die Peptidkette beeinflusst die elektrochemischen Eigenschaften zwar nur schwach, aber dennoch positiv. Daher sollten die Peptid-PBle geringfügig effizientere Photokatalysatoren darstellen.

Um die Wechselwirkung zwischen Photokatalysator und Substrat zu untersuchen, wurden Fluoreszenzlöschungsexperimente durchgeführt. Durch Aufnahme von Emissionsspektren unter Zugabe von verschiedenen Substratkonzentrationen (Quencher) ließ sich die Stern-Volmer-Konstante bestimmen. Die Formel für das Stern-Volmer-Quenching lautet wie folgt^[62]:

$$\frac{F_0}{F} - 1 = K_{sv} \cdot [Q]$$

F_0 :	Fluoreszenzintensität des PBI ($[Q]=0 \text{ mM}$)
F :	Fluoreszenzintensität des PBI + $[Q]$
K_{sv} :	Stern-Volmer-Konstante (Steigung der Geraden)
$[Q]$:	Konzentration des Quenchers

Die Fluoreszenzintensität des Maximums bei $\lambda = 540 \text{ nm}$ wurde ausgewählt und mit den verschiedenen Substratkonzentrationen korreliert. Durch lineare Anpassung wurde eine Gerade erhalten, deren Steigung der Stern-Volmer-Konstante k_{sv} entspricht. Die Emissionsspektren und Stern-Volmer-Gerade für das PBI **108** sind in Abb. 13 dargestellt und alle weiteren Graphen sind im Anhang (A.4 – A.6) aufgeführt.

Die zugehörigen Stern-Volmer-Konstanten sind in Tabelle 4 zu finden.

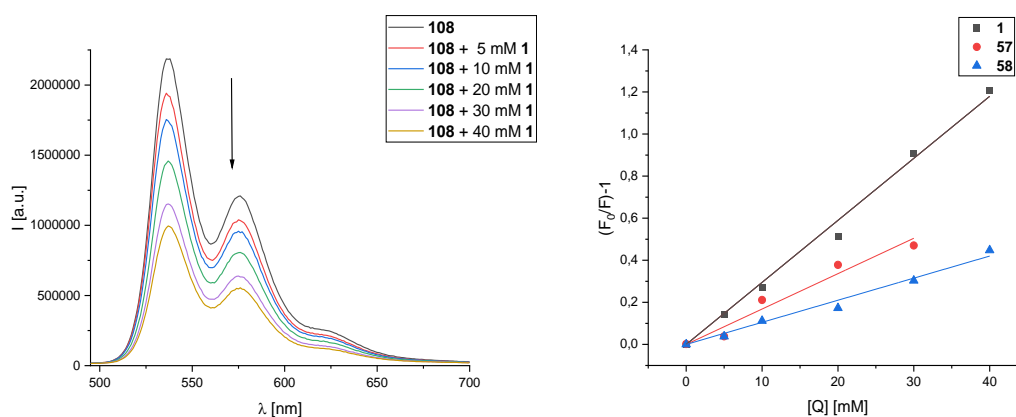


Abbildung 13: links: Fluoreszenzlöschung von PBI **108** durch verschiedene Konzentrationen von **1**; rechts: Stern-Volmer-Geraden von PBI **108** mit verschiedenen Substraten **1**, **57** und **58**; die Konstanten sind in Tabelle 4 aufgetragen.

Tabelle 4: Stern-Volmer Konstanten der Alkyl-PBI **103**, **105** und **108** mit den Fluoreszenzlöschern **1**, Ester **57** und Säurederivat **58**.

	Substrat (R)	K_{SV} (PBI 108) [M^{-1}]	k_{SV} (PBI 103) [M^{-1}]	k_{SV} (PBI 106) [M^{-1}]
1	1 (H)	29.5 ± 0.7	19.5 ± 0.6	22.2 ± 0.6
2	57 (COOMe)	11.8 ± 0.4	7.0 ± 0.3	10.2 ± 0.3
3	58 (COOH)	10.5 ± 0.4	17.0 ± 0.8	18.5 ± 0.5

Für die Fluoreszenzlöschung von PBI **108** durch **1** ergibt sich eine Konstante von $k_{SV} = 29.5 M^{-1}$, während die Substrate **57** und **58** niedrigere Werte erzeugen. Der Wert für **1** stimmt mit den Werten vorangegangener ähnlicher Fluoreszenzlöschungsexperimente durch M. Weiser überein.^[129] **57** und **58** sind durch die elektronenziehenden funktionellen Gruppen schlechter oxidierbar als **1**, daher ist es nicht verwunderlich, dass bei beiden Substraten niedrigere k_{SV} -Werte als bei **1** erhalten werden. Die Abnahme der k_{SV} -Wert vom Esterderivat **57** zur Säure **58** ist zwar gering, jedoch lässt sich ein Trend zwischen den Substraten erkennen, der mit der Oxidierbarkeit korreliert. Bei den Peptid-PBle **103** und **106** ist dieser Trend

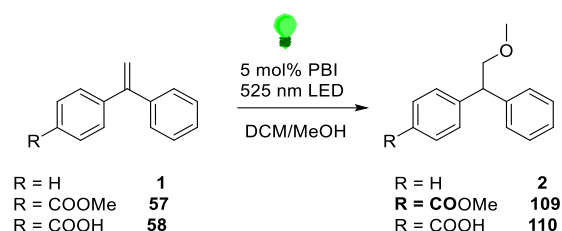
nicht zu erkennen. Die Peptid-PBle erzielen sowohl mit **1** als auch **58** hohe k_{SV} -Werte im Bereich von $17 - 22 \text{ M}^{-1}$, während die Wechselwirkung mit **57** geringer ausfällt. Die k_{SV} -Werte der Peptid-PBle **103** und **106** mit **57** liegen im Bereich des Wertes des Referenz-PBI **108**, sind im direkten Vergleich aber etwas gesenkt. Besonders auffällig ist die sehr niedrige $k_{SV} = 7.0 \text{ M}^{-1}$ von PBI **103**. PBI **103** besitzt durch den längeren Linker eine höhere Abschirmung des Perylenkerns. Zudem könnte der frei bewegliche Linker die Orientierung von Substratbindungsstelle zu PBI negativ beeinflussen. Diese beiden Effekte erklären die schwache Fluoreszenzlöschung. **1** wirkte bei allen PBle als guter Fluoreszenzlöcher und erzielte die besten Werte mit k_{SV} zwischen 20 und 30 M^{-1} . Dies lässt sich evtl. durch π - π -Wechselwirkung zwischen den Phenylgruppen des Substrats und dem Perylenkern erklären, welche durch die funktionellen Gruppen an den anderen Substraten gestört werden. Zudem ist auffällig, dass **58** lediglich für die Peptid-PBle höhere k_{SV} -Werte, nahezu in der Größenordnung von **1** liefert. Dieser Effekt begründet sich durch eine mögliche Substratbindung über Wasserstoffbrücken an der Carbonsäure, wodurch eine effizientere Fluoreszenzlöschung ermöglicht wird. Vergleicht man die Fluoreszenzlöschung beider Peptid-PBle, ist auch der negative Effekt des längeren Linkers ersichtlich. PBI **103** erzeugt mit allen Substraten niedrigere k_{SV} -Werte als PBI **106**.

Alle PBle zeigten durch elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen, dass sie in der Lage sind sollten, Styrolerivate effizient zu oxidieren und so die Addition von Nukleophilen zu ermöglichen. Die Peptidkette beeinflusste die Eigenschaften der PBle nicht negativ, sondern sogar positiv, wenn auch nur in geringem Maße. Positive Effekte durch das Peptid waren vor allem bei der Fluoreszenzlöschung mit **58** sichtbar. Daher sollte es möglich sein, die Peptid-PBle als Photokatalysatoren ohne Additive zu verwenden. Somit wurden die Katalysatoren im Folgenden bei Belichtungsreaktionen eingesetzt.

4.5.2. Photokatalysen

Die PBle wurden als Photokatalysatoren für die anti-Markovnikov Addition von Methanol an Styrolerivate eingesetzt (Schema 32). Die Belichtungsexperimente wurden in Schlenk-Rohren durchgeführt und mit einer 525 nm LED bestrahlt. Die Temperatur wurde während der Belichtung durch einen Thermostat konstant bei

25 °C gehalten. Details und Bilder zum experimentellen Aufbau befinden sich im Experimentalteil dieser Arbeit. Die Photokatalysen wurden unter Luftausschluss durchgeführt und durch "Freeze-Pump-Thaw" entgast, um bekannte Nebenreaktionen^[137,138] durch die Bildung von Singulett-Sauerstoff zu verhindern. Die Löslichkeit der n-octylsubstituierten PBIe war auf DCM/MeOH-Gemische beschränkt, daher konnten keine Photokatalysen in reinen polaren Lösungsmitteln, wie MeCN, durchgeführt werden. Nach den Belichtungen wurden die Reaktionslösungen über GC-MS und ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch Quantifizierung der Protonensignale des Produkts referenziert auf den Standard 1,1,2,2-Tetrachlorethan.



Schema 32: Photokatalytische Addition von Methanol an Styrolderivate **1**, **57** und **58**.

Erste Kontrollexperimente beschäftigten sich mit dem n-octylsubstituierten PBI **108** unter Verwendung verschiedener Additive, um für die nachfolgenden Katalysen mit den peptidmodifizierten PBIe **103** und **106** als Referenz zu dienen. Außerdem sollte untersucht werden, ob eine kovalente Bindung zwischen Peptidkette und PBI benötigt wird oder das Tripeptid **56** auch als Additiv zugesetzt werden könnte. Eine Übersicht der eingesetzten Additive ist in Abb. 14 aufgezeigt. Die Ergebnisse der Belichtungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

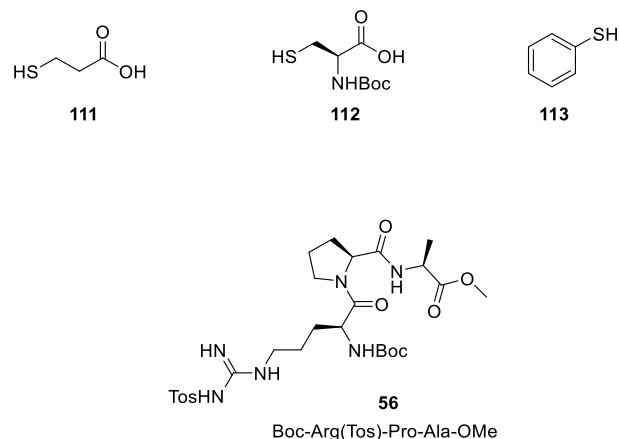


Abbildung 14: Darstellung der für die Kontrollexperimente verwendeten Additive **56** und **111 - 113**.

Tabelle 5: Photokatalytische Kontrollexperimente mit unterschiedlichen Substraten unter Verwendung des Referenz-PBI **108** und diverser Additive: Bedingungen: 40 μ mol Substrat, 5 mol% PBI, 2 mL DCM/MeOH (3:1), 25 °C, 530 nm, t = 15 h, 0.50 Äquiv. Additiv; [a] t = 72 h [b] kein Zusatz von MeOH.

	Substrat (R)	Additiv	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
1	57 (COOMe)	-	109: 13	60
2	57 (COOMe) ^[a]	-	109: 16	71
3	57 (COOMe)	113	109: 66	100
4	58 (COOH)	113	110: 60	100
5	57 (COOMe) ^[b]	-	109: 0	0
6	57 (COOMe) ^[b]	113	109: 0	40
7	57 (COOMe)	56	109: 20	73
8	57 (COOMe)	26+113	109: 100	100
9	1 (H)	113	2: 100	100
10	1 (H)	113	2: 90	90
11	1 (H)	112	2: 60	80

Ansätze ohne Zugabe von Thiophenol **113** ergaben sowohl nach 15 h als auch 72 h nur geringe Ausbeuten von 13 bzw. 16 %. Wurde **113** zugesetzt, erhöhte dies die Ausbeute an **109** und **110** auf 66 bzw. 60 % bei vollem Umsatz, wobei das leichter oxidierbare **1** eine quantitative Ausbeute ermöglichte. Dies steht im Einklang mit früheren Arbeiten durch M. Weiser.^[129] Kontrollexperimente (Tabelle 5, Einträge 5 und 6) ohne Methanol wurden ebenfalls durchgeführt und zeigten ohne Thiophenol weder Umsatz noch Ausbeute, während die Zugabe von Thiophenol zu Nebenreaktionen führte, erkennbar am gesteigerten Umsatz ohne Produktausbeute. Ein weiteres Kontrollexperiment stellte der Zusatz des Tripeptids **56** dar, wodurch die Ausbeute (20 %) kaum gesteigert wurde. Als Gegenprobe wurde erneut Thiophenol zugesetzt, womit 100 % Ausbeute erzielt wurden. Das Peptid **56** scheint also als Additiv kaum eine merkliche Rolle zu spielen, was den erwarteten Substratbindungsmechanismus über eine kovalent gebundene Peptidkette stützt. Zusätzlich wurden Alternativen zum toxischen Thiophenol, wie z. B. Cystein **112**, untersucht. Hierbei ergab Mercaptopropionsäure **111** mit 90 % Ausbeute nahezu identische Werte zu Thiophenol, während die Produktausbeute bei Verwendung von Boc-geschütztem Cystein **112** auf 60 % gesenkt wurde. Mercaptopropionsäure und Boc-Cystein unterscheiden sich lediglich durch die Boc-Amino-Gruppe, daher kann angenommen werden, dass sowohl die sterische Hinderung durch die Boc-Gruppe, als auch die Oxidierbarkeit der Aminofunktion, nachteilig für die katalytische Effizienz sind.

Als Nächstes wurden Photokatalysen unter Verwendung der Peptid-PBle **103** und **106** mit unterschiedlichen Linkerlängen durchgeführt (Tabelle 6). Die Reaktionen mit PBI **103** erzielten bei allen vier verwendeten Substraten lediglich niedrige Ausbeuten. Während mit den leichter oxidierbaren Derivaten **1** und **63** 9 % Ausbeute bei ca. 40 % Umsatz erhalten wurden, erreichten die Katalysen mit **57** und **58** nur sehr niedrige Ausbeuten von >5 %. Die niedrigen Ausbeuten sind sehr auf die erhöhte Abschirmung durch die lange Linkerkette und eine nachteilige Orientierung der Substratbindungsstelle zum Perylenkern zurückzuführen, denn PBI **106** erzielte durchweg höhere Ausbeuten von 13 – 16 %. Dennoch sind dies nur mäßige Ausbeuten und im Vergleich zu den Ausbeuten des Referenz-PBI **108** ohne Thiophenol identisch (Tabelle 5, Eintrag 1).

Tabelle 6: Photokatalysen unter Verwendung der Peptid-PBIe **103** und **106** ohne Additive. Bedingungen: 40 μmol Substrat, 5 mol% PBI, 2 mL DCM/MeOH (3:1), 25 °C, 530 nm, t = 15 h.

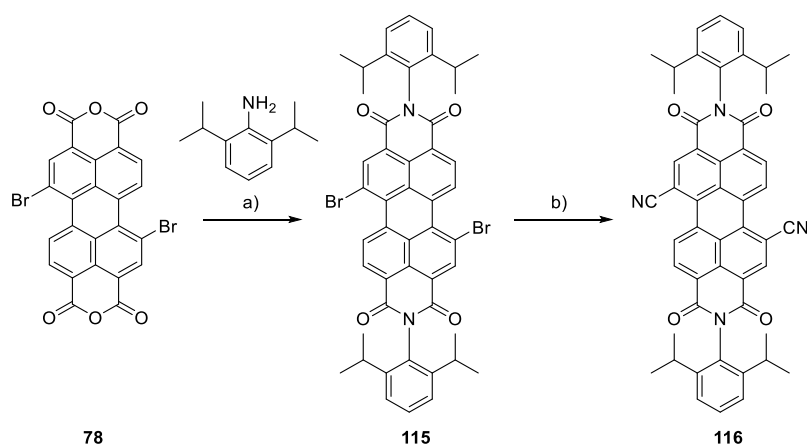
	PBI	Substrat (R)	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
1	103	1 (H)	2: 9	40
2		57 (COOMe)	109: <5	26
3		58 (COOH)	110: <5	25
4		63 (AcO)	114: 9	40
5	106	1 (H)	2: 15	42
6		57 (COOMe)	109: 16	80
7		58 (COOH)	110: 13	44

Ebenfalls auffällig ist die fehlende Selektivität beider Katalysatoren gegenüber den Substraten. **57** oder **63** besitzen funktionelle Gruppen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ideal geeignet sind, während **1** diese nicht besitzt. Jedoch wurde bei keiner Reaktion eine Ausbeutesteigerung beobachtet gegenüber dem Substrat **1** ohne diese funktionellen Gruppen. Allein für PBI **103** lässt sich vage eine Art Selektivität erkennen, welche sich aber nur nach den Redoxpotentialen der Substrate richtet. Die Ausbeuten bei den leichter oxidierbaren Substraten sind geringfügig erhöht. Die fehlende Selektivität bzgl. Wasserstoffbrückendonoren und die identischen Ausbeuten zwischen dem alkylsubstituierten Referenz-PBI **108** und PBI **106** lassen den Schluss zu, dass der Substratbindungsmechanismus bei den alkyl-substituierten Peptid-PBI **103** und **106** ineffizient abläuft und keinen Einfluss auf die Katalyse hat. Dies ist widersprüchlich zu den Ergebnissen der elektrochemischen und spektroskopischen Untersuchungen. Demnach sollten die Peptid-PBI ohne Weiteres in der Lage sein, die Substrate zu oxidieren und eine Reaktion zu ermöglichen. Da dies auch für das Referenz-PBI **108** ohne Peptidkette gilt, ist davon auszugehen, dass der Rückelektronentransfer nicht ausreichend effizient abläuft. Bei den Kontrollexperimenten wurde die Effizienz des Rückelektronentransfers durch Zugabe von Thiophenol erhöht. Unter Annahme eines Substratbindungsmechanismus sollte ein bessere Rückelektronentransfer eigentlich durch die erhöhte

Nähe von Substrat zu PBI ermöglicht werden, was den Verzicht auf Thiophenol bei gesteigerter Ausbeute zulässt. Dieses Ziel konnte mit den alkylsubstituierten PBIen nicht erreicht werden. Als Lösung des Problems der niedrigen katalytischen Effizienz der Alkyl-PBIe wurde die Erhöhung der Löslichkeit der Katalysatoren in Betracht gezogen. Dies sollte die Durchführung der Belichtungsexperimente in polaren Lösungsmitteln, wie MeCN, ermöglichen. Diese Lösungsmittel sind leichter polarisierbar. Dadurch sollte eine bessere Stabilisierung der Substratbindung durch erleichterte Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht werden. Zudem wird der Coulomb-Term der Gibbs-Energie $\Delta_{ET}G^\circ$ in polaren Lösungsmitteln durch die größere Dielektrizitätskonstante ϵ_r des Lösungsmittels vernachlässigbar klein. In unpolaren Lösungsmitteln wie DCM ist dies nicht der Fall. Da die Berechnungen der Gibbs-Energie jedoch auf der Annahme basieren, dass dieser Term vernachlässigbar ist, könnte dies zu einer Senkung der Werte geführt haben. Vielleicht handelte es sich in DCM nur um einen schwach exergonischen Prozess. In diesem Fall wäre die Wahl des Lösungsmittels für die Photokatalyse entscheidend.

4.6. Synthese der mit 2,6-diisopropylanilinsubstituierten Peptid-PBIe **98** und **123 – 131**.

Symmetrisches 2,6-Diisopropylanilin-substituiertes PBI **116** sollte für spätere Photokatalysen als Referenz zu den Peptiden dienen. Deshalb wurde **116** ausgehend von **78** durch Kondensation mit 2,6-Diisopropylanilin in Propionsäure nach der Vorschrift von Müllen *et al.* hergestellt (Schema 33).^[139]



Schema 33: Synthese des symmetrischen Referenz-PBI **116** aus **78** und 2,6-Diisopropylanilin; a) Propionsäure, Rückfluss, 20 h, 35 %; b) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, dppf, $\text{Zn}(\text{CN})_2$, anhydr. Dioxan, Ar, Rückfluss, 20 h, 60 %.

Hierbei wurde **115** nur in einer Ausbeute von 35 % erhalten, was nicht der Literatúrausbeute von 95 % entsprach. Wiederholungen des Ansatzes und Variation der Reaktionszeit oder Aminäquivalente ergaben stets eine Ausbeute von maximal 35 %. Zur Senkung der Reaktionszeit von 20 h und zur Steigerung der Produktausbeute wurde eine Synthese unter Mikrowellenbestrahlung in Betracht gezogen, da dies bereits beim Octyl-PBI **107** zu guten Ergebnissen geführt hatte. Die Ansätze wurden in Mikrowellen-Vials mit 7 mL Gesamtvolumen durchgeführt, welche mit Bördelkappen verschlossen wurden. Das Ergebnis der Optimierung der Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 7 dargestellt.

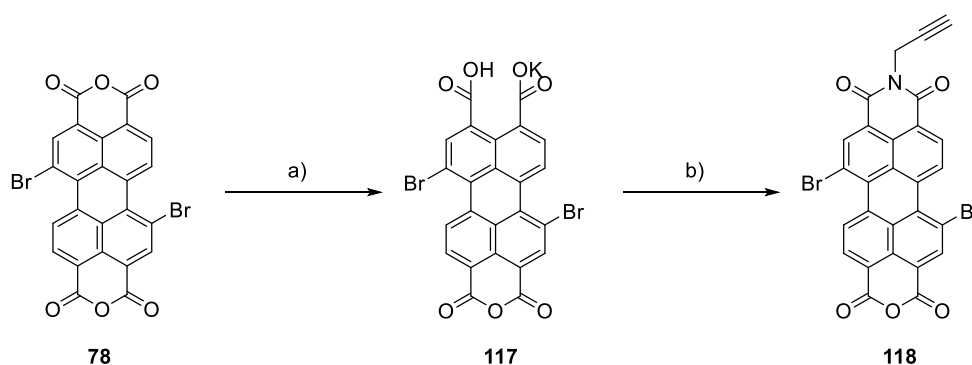
Tabelle 7: Optimierung der Reaktionsbedingungen der Synthese von **115** unter Mikrowellenbestrahlung; 500 mg (0.91 mmol, 1.00 Äquiv.) **78**, 2.50 – 10.0 Äquiv. 2,6-Diisopropylanilin, 2,5 mL Propionsäure. Die Reaktionsführung bestand aus einer 30-minütigen Aufheizphase bis 140 °C, anschließend wurde die Temperatur für den Rest der Reaktionszeit konstant gehalten.

	Leistung [W]	t [min]	Äquiv. Amin	Ausbeute [%]
1	100	90	2.50	0
2	200	90	2.50	7
3	300	40	2.50	14
4	300	60	2.50	30
5	300	90	2.50	30
6	300	150	2.50	32
7	300	330	2.50	0
8	300	60	5.00	42
9	300	60	10.0	70

Erste Versuche mit niedrigeren Wattzahlen von 100 und 200 W lieferten nur sehr niedrige Produktausbeuten. Wird Propionsäure als Lösungsmittel verwendet, sind höhere Wattzahlen von ≥ 300 W nötig, um den Siedepunkt von 140 °C zu erreichen. Dies begründet sich wahrscheinlich in der schlechteren Absorbanz der

Mikrowellenstrahlung durch Propionsäure im Vergleich zu Essig- oder Ameisensäure. Eine Erhöhung der Leistung auf 300 W erzielte den gewünschten Effekt und ergab eine Produktausbeute von 30 %. Dies entspricht fast der Ausbeute des konventionell geheizten Reaktionsansatzes mit 35 %, bei einer verkürzten Reaktionszeit von nur 90 min. Weiterhin wurden mit 300 W verschiedene Reaktionszeiten von 40 – 330 min untersucht (Tabelle 7, Einträge 3 – 7). Hierbei zeigte sich, dass 60 min Reaktionszeit vollkommen ausreichend sind, eine Erhöhung der Reaktionszeit steigerte die Ausbeute nicht. Im Gegenteil, zu lange Reaktionszeiten ($t = 330$ min) führten zu Nebenprodukten, da kein Produkt mehr isoliert wurde. Nach Optimierung der Wattzahl und der Reaktionszeit wurde Äquivalentenzahl an 2,6-Diisopropylanilin variiert. Dabei zeigte sich, dass mehr Äquivalente (Tabelle 7, Einträge 8 und 9) zu einer gesteigerten Produktausbeute führen. So konnte durch Zugabe von 10 Äquivalenten 2,6-Diisopropylanilin die Ausbeute auf 70 %, bei 90 min Reaktionszeit, optimiert werden. Das Dibrom-Bisimid **115** wurde im nächsten Syntheseschritt palladiumkatalysiert mit Cyanogruppen modifiziert, um den fertigen Referenzkatalysator **116** in 60 % Ausbeute zu erhalten.

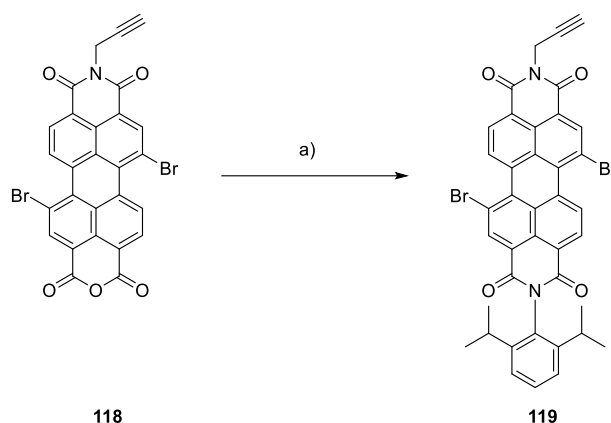
Die Synthese des Alkin-Perylenbisimid-Grundbausteins **119** mit Diisopropylanilin erfolgte zunächst über ein Perylenmonoanhydriddicarboxylmonokaliumsalz **117** (Schema 34).



Schema 34: Synthese des Monoimids **118**: a) 1) KOH, H₂O, 90 °C, 15 min, 2) AcOH, 90 °C, 1 h, quant.; b) 1) Propargylamin, H₂O, 0 °C – RT, 2) HCl, 90 °C, 1 h, 90 % (Rohprodukt).

Aus **78** wurde mit KOH in Wasser Perylentetracarboxylat gebildet, welches durch Zugabe von AcOH einseitig zum Monoanhydrid kondensiert und als Kaliumsalz **117**

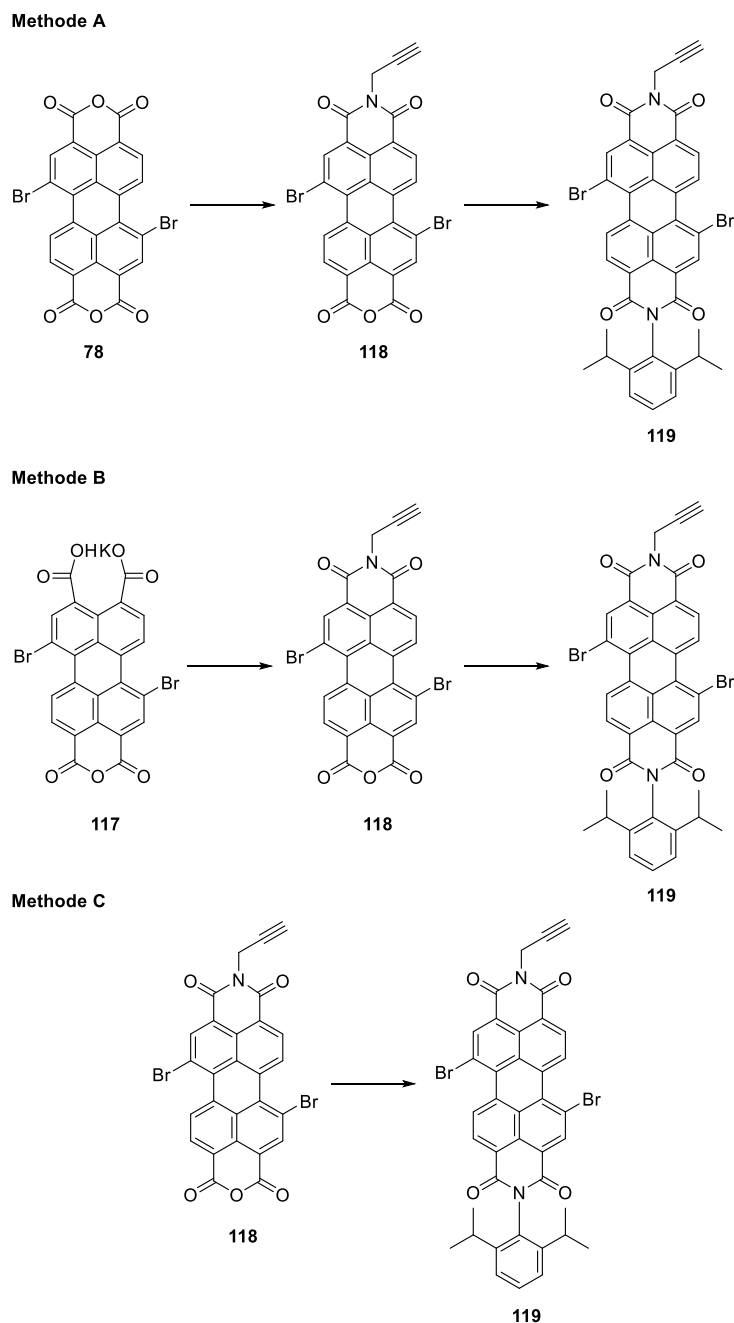
gefällt wurde. Das Kaliumsalz wurde in Wasser resuspendiert und mit Propargylamin zum Monomid **118** kondensiert. Durch HCl-Zugabe wurde aus dem Monoimid-dicarboxylat das Monoanhydridmonoimid **118** gebildet. Das Rohprodukt wurde in einer Ausbeute von 90 % erhalten. Aufgrund der niedrigen Löslichkeit von **118** wurde es ohne weitere Aufreinigung direkt weiterverwendet und mit 2,6-Diisopropylanilin in Propionsäure zum unsymmetrischen PBI **118** umgesetzt (Schema 35).



Schema 35: Synthese des Alkin-PBI Grundbausteins **119**: a) 2,6-Diisopropylanilin, Propionsäure, Rückfluss, 20 h, 20 %.

Hierbei wurde eine Ausbeute von lediglich 20 % erhalten. Es ist bekannt, dass die Kondensation mit aromatischen Aminen harschere Bedingungen benötigt und generell niedrigere Ausbeuten erzielt als aliphatische Amine.^[71] Dennoch lässt sich die niedrige Ausbeute wahrscheinlich auch auf eine unvollständige Kondensation mit Propargylamin zurückführen. Das erklärt ebenfalls, wieso als Nebenprodukt das symmetrische 2,6-Diisopropylanilin-substituierte PBI **115** isoliert wurde. Zusätzlich ist die Reaktivität von Propargylamin im Vergleich zu beispielsweise Octylamin niedriger, daher wurden schon bei den octylsubstituierten PBI **101** und **103** niedrigere Ausbeuten erhalten. Da die niedrige Ausbeute und lange Reaktionszeit bei der Synthese des Alkin-PBI Grundbausteins **119** von Nachteil sind, wurde versucht, die Reaktion zu optimieren. Konventionelle Methoden schlugen jedoch fehl. Trotz Variation der Reaktionszeiten und Aminäquivalente konnte keine höhere Produktausbeute erreicht werden. Daher wurde ein anderer Ansatz verfolgt. Der Einsatz von Mikrowellenbestrahlung sollte analog zu vorherigen Untersuchungen die Reaktionszeit drastisch verkürzen und evtl. höhere Ausbeuten ermöglichen. Es

standen drei mögliche Methoden zum Einsatz von Mikrowellenbestrahlung zur Verfügung (Schema 36). Bei Methode A wurde versucht, mit Hilfe von schrittweiser Kondensation unter Mikrowellenbestrahlung die Reaktionsbedingungen einer Eintopfreaktion zu imitieren.

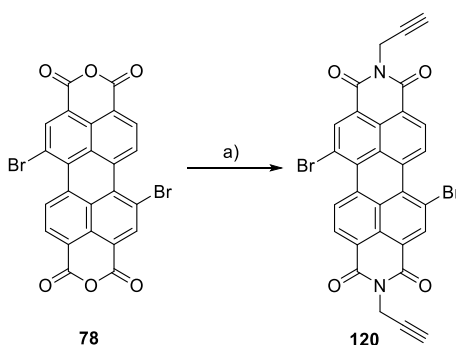


Schema 36: Getestete Methoden zur Synthese von **119** unter Mikrowellenbestrahlung.

Außerdem wurde ausprobiert, ob eine konsekutive Kondensation mit den Aminen möglich ist, um den Umweg über das Monokaliumsalz einzusparen. Beide Bestrahlungsschritte wurden mit auf das Amin und Lösungsmittel angepasste Parameter durchgeführt. Bei der Kondensation mit Propargylamin wurde aufgrund des niedrigen Siedepunkts die maximale Temperatur bei 80 °C gehalten und nur mit 200 W Leistung angeregt, da Wasser eine höhere Absorbanz an Mikrowellenstrahlung besitzt als Propionsäure. Beim zweiten Reaktionsschritt wurden die Parameter der zuvor optimierten Reaktionsbedingungen gewählt. Somit wurden 300 W, bei einer Reaktionszeit von 60 min und einer höheren Temperatur von 140 °C verwendet. Jedoch wurden bei allen Versuchen nur Spuren des Produkts **119** isoliert. Eine Variation der Reaktionszeit und Aminäquivalente des ersten Kondensationsschrittes lieferte keine Verbesserung.

Daher wurde mit Methode B untersucht, ob sich die Reaktionsführung durch Verwendung des Monokaliumsalzes **117** optimieren lässt (Schema 36). Hierzu wurde das Kaliumsalz **117** in Wasser suspendiert und mit unterschiedlichen Äquivalenten Propargylamin und variierten Reaktionszeiten mit 200 W auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das erhaltene Monoimidrohprodukt **118** direkt mit 2,6-Diisopropylanilin mit 300 W bei 140 °C zu **119** kondensiert. Eine Steigerung der Propargylaminäquivalente analog zur Reaktionsoptimierung des symmetrischen PBI **115** erhöhte entgegen den Erwartungen die Produktausbeute nicht. Reaktionszeiten unter 10 min erzeugten keine Produktausbeute, ebenso längere Reaktionszeiten als 30 min. Bei einer Reaktionszeit von 30 min wurden aber nur 5 % Produkt erhalten. Deshalb wurde angenommen, dass die Bildung des Monoimids **118** mit Propargylamin nicht effizient abläuft. Bei den Experimenten unter Mikrowellenbestrahlung wurden kleine Volumina an Lösungsmittel (2.5 mL) verwendet, da die Kondensation des Monokaliumsalzes auf Löslichkeit basiert, könnte dies auch zur Senkung der Reaktionsausbeute geführt haben. Da weder Methode A noch B, aufgrund der problematischen Kondensation mit Propargylamin, zu einer Steigerung der Produktausbeute führten, wurde versucht, wenigstens die Kondensations mit 2,6-Diisopropylanilin zu optimieren (Schema 36, Methode C). Deshalb wurde das konventionell hergestellte Propargylaminmonoimid **118** mit 2,6-Diisopropylanilin bei 300 W und 140 °C umgesetzt. Bei einer Reaktionszeit von 60 min wurde so eine Produktausbeute von 18 % erhalten. Dies entspricht in etwa

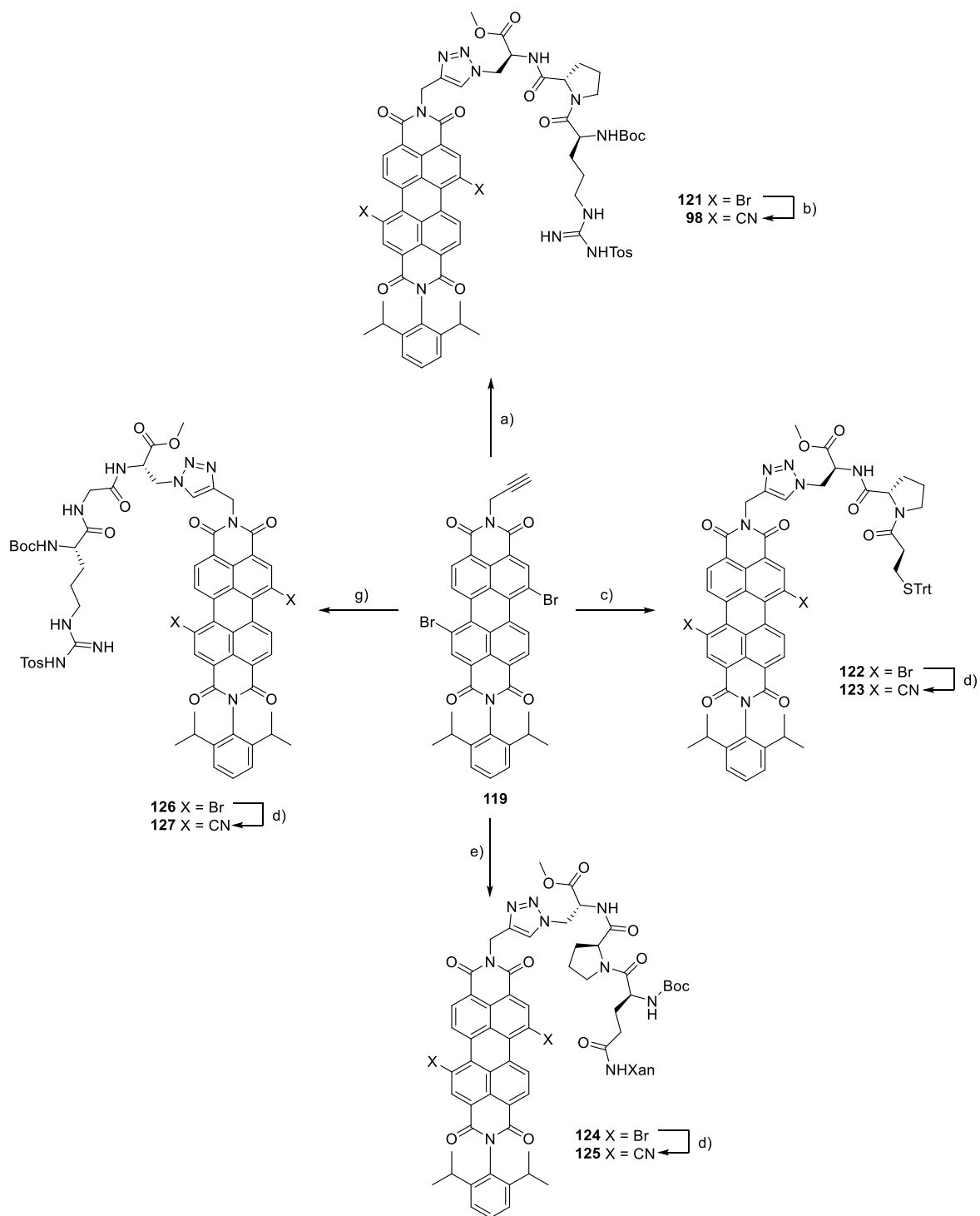
der Ausbeute unter herkömmlichen Reaktionsbedingungen. Somit ließ sich auch hier die Reaktionszeit und die benötigte Lösungsmittelmenge unter Verwendung von Mikrowellenbestrahlung senken. Dennoch ließ sich diese Produktausbeute weder durch Variation der Reaktionszeit noch der Aminäquivalente, steigern. Es kann daher angenommen werden, dass die Kondensation mit Propargylamin, ähnlich wie bei den anderen Alkin-Grundbausteinen, das größte Hindernis bei der Synthese darstellt. Da bei der Synthese des Propargylmonoimids **89** über den Dicyano-Perylendiester **84** in Kapitel 4.3. dieses Problem nicht auftrat und höhere Ausbeuten erzielt wurden, ist davon auszugehen, dass Propargylamin evtl. auch Nebenreaktionen an der Dibromsubstituierten Buchtregion des Perylens fördert. Die nachteilige Reaktivität des Propargylamins wurde ebenfalls bei der Synthese eines symmetrischen Alkin-Grundbausteins **120** ersichtlich (Schema 37). Die zweifache Kondensation von **78** Propargylamin mit in DMF/AcOH ergab lediglich 56 % Produktausbeute. Üblicherweise werden bei aliphatischen Aminen hohe Ausbeuten (80 – 90 %)^[127,129] erzielt, so auch beim symmetrischen n-octylsubstituierten PBI.



Schema 37: Synthese des symmetrischen Alkin-PBI Grundbausteins **120**: a) Propargylamin, DMF/AcOH (5:1), 200 W, 90 °C, 60 min, 56 %.

Da sich die Ausbeute des Alkin-Grundbausteins **119** nicht steigern ließ, wurde die Syntheseroute fortgesetzt. Der Alkin-Grundbaustein **119** wurde mittels kupferkatalysierter Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) mit dem Azidopeptid **38** in 90 % Ausbeute verknüpft (Schema 38). Anschließend wurde die Buchtregion des Peptid-PBI **121** mit Cyanogruppen modifiziert, wodurch **98** in 56 % Ausbeute erhalten wurde. Beide Reaktionsschritte erfolgten analog zu bisherigen Syntheserouten. Um die Eigenschaften der Photokatalysatoren in Abhängigkeit zur Struktur der

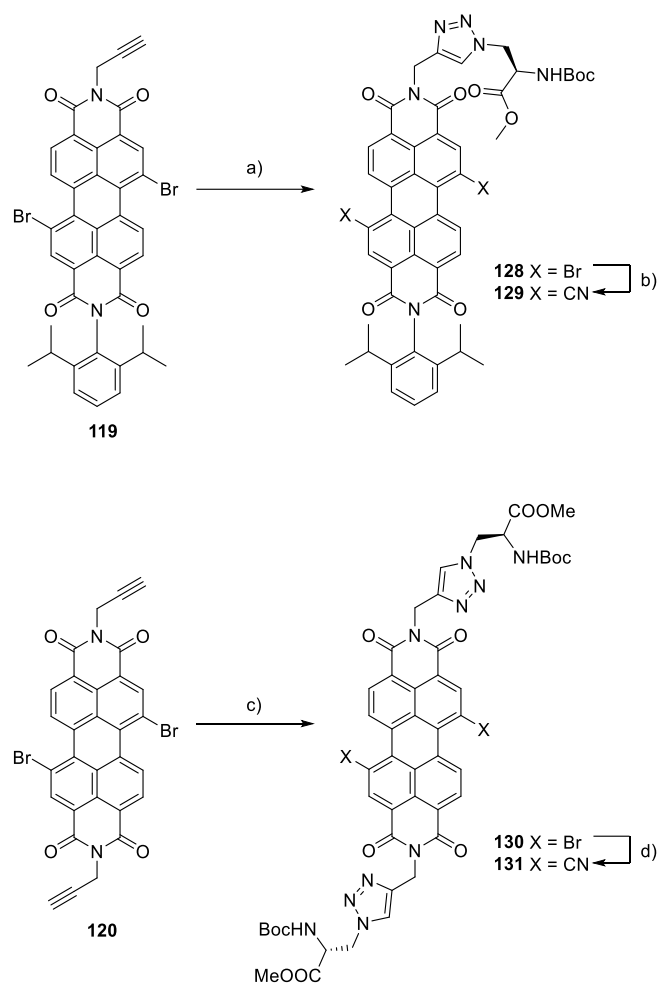
Peptidkette und der Substitution an den Imidpositionen untersuchen zu können, wurden verschiedene Photokatalysatoren synthetisiert. Bei allen Peptid-PBI **123-129** wurden bei der CuAAC gute Ausbeuten zwischen 60 – 90 % erhalten, während die Ausbeute der Nitrilsynthese niedriger ausfiel. Dies steht im Einklang mit den beobachteten Ausbeuten vorheriger Peptid-PBI Synthesen. Die synthetisierten Peptid-PBI unterscheiden sich vor allem in der Art der Substratbindungsstelle, bei zweien wurde Arginin durch Mercaptopropionsäure bzw. Glutamin ersetzt (**123** und **125**). Bei **127** blieb die Substratbindungsstelle gleich, doch Prolin wurde durch Glycin ersetzt, um zu untersuchen, wie sich die Eigenschaften des Photokatalysators ändern, wenn dieser keinen von Prolin induzierten β -Turn besitzt.



Schema 38:

Synthese der Peptid-PBI **98** und **122 - 127** mit unterschiedlichen Peptidketten aus dem Alkin-PBI Grundbaustein **119**: a) Azidopeptid **38**, CuSO₄•5H₂O, NaAsc, TBTA, DCM/H₂O, RT, ü. N., 90 %; b) Pd₂(dba)₃, dppf, Zn(CN)₂, anhydr. Dioxan, Ar, Rückfluss, 20 h, 56 %; c) Azidopeptid **47**, CuSO₄•5H₂O, NaAsc, TBTA, DCM/H₂O, RT, ü. N., 89 %; d) Pd₂(dba)₃, dppf, Zn(CN)₂, anhydr. Dioxan, Ar, Rückfluss, 20 h, 56 %; e) Azidopeptid **42**, CuSO₄•5H₂O, NaAsc, TBTA, DCM/H₂O, RT, ü. N., 65 %; f) Pd₂(dba)₃, dppf, Zn(CN)₂, anhydr. Dioxan, Ar, Rückfluss, 20 h, 61 %; g) Azidopeptid **51**, CuSO₄•5H₂O, NaAsc, TBTA, DCM/H₂O, RT, ü. N., 59 %; h) Pd₂(dba)₃, dppf, Zn(CN)₂, anhydr. Dioxan, Ar, Rückfluss, 20 h, 29 %.

Für weitere Untersuchung bzgl. des Einflusses der Substratbindungsstelle wurden zwei weitere PBIe **129** und **131** mit der Aminosäure β -Azidoalanin modifiziert (Schema 39). Analog zu bisherigen Synthesen der Peptid-PBI wurde das Azid erneut über CuAAC angeknüpft. Anschließend erfolgte die Buchtmodifikation des Perylenkerns mit Cyanogruppen. Für PBI **129** wurden bei der CuAAC 87 % und bei der Nitrilsynthese 92 % Ausbeute erhalten. Die Ausbeuten fielen sehr hoch aus, insbesondere die Ausbeute der Nitrilsynthese. Dies lässt sich sehr wahrscheinlich auf die einfachere Aufreinigung und die fehlende Abschirmung des Perylenkerns durch eine Peptidkette erklären. PBI **131** lieferte aber bei beiden Syntheseschritten deutlich niedrigere Ausbeuten, trotz fehlender Peptidkette. Für **130** wurden bei der CuAAC 19 % und bei der Nitrilsynthese wurde **131** in 35 % Ausbeute erhalten. Für das symmetrische PBI **130** lässt sich zumindest die niedrige CuAAC Ausbeute mit der Molekülstruktur erklären, das PBI besitzt zwei Alkinfunktionen, weshalb die Reaktionsbedingungen angepasst wurden. Die Bedingungen wurden jedoch nicht optimiert, sondern lediglich die Äquivalente aller Reaktanden verdoppelt. Hier könnten durch weitere Optimierungen sicherlich die Produktausbeute erhöht werden. Die niedrige Ausbeute von **131** bei der Nitrilsynthese ist nicht so leicht erklärbar. Dennoch ist es denkbar, dass die schlechte Löslichkeit durch den fehlenden aromatischen Imidsubstituenten die Produktausbeute senkt, da die Löslichkeit sowohl für die Reaktionsführung als auch für die säulen-chromatographische Aufreinigung entscheidend ist.



Schema 39: Synthese der Alanin-PBI **129** und **131**: a) β -Azidoalanin, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaAsc, TBTA, DCM/ H_2O , RT, ü. N., 87 %; b) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, dppf, $\text{Zn}(\text{CN})_2$, anhydr. Dioxan, Ar, Rückfluss, 20 h, 92 %; c) β -Azidoalanin, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaAsc, TBTA, DCM/ H_2O , RT, ü. N., 19 %; d) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, dppf, $\text{Zn}(\text{CN})_2$, anhydr. Dioxan, Ar, Rückfluss, 20 h, 35 %;

4.7. Photochemische Untersuchungen der arylimidsubstituierten Peptid-PBle **98** und **123-131**

4.7.1. Elektrochemische und Spektroskopische Untersuchungen

Die neue Katalysatorgeneration mit 2,6-Diisopropylanilin wurde analog zu den alkyl-PBle bzgl. ihrer elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Um die Eigenschaften der Katalysatoren vergleichen zu können, wurde zunächst Peptid-PBI **98** analysiert, welches die gleiche Peptidkette besitzt, wie die bisher untersuchten Alkyl-PBle **103** und **106**. Die Cyclovoltagramme von PBI **98** in DCM und MeCN sind in Abb. 15 dargestellt.

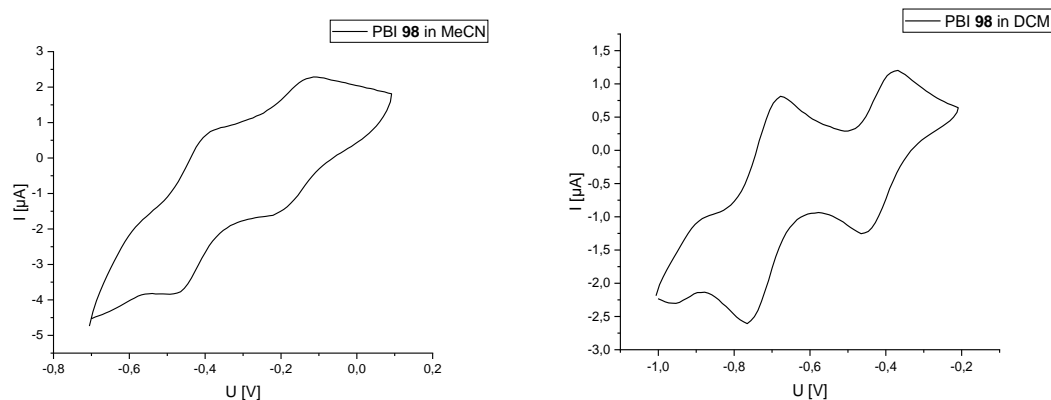


Abbildung 15: Cyclovoltogramme von PBI **98** in verschiedenen Lösungsmitteln: PBI **98** in MeCN (links) und in DCM (rechts); referenziert gegen den externen Standard Fc/Fc⁺, Vorschubgeschwindigkeit 50mV•s⁻¹.

Erneut waren zwei reversible Reduktion zu beobachten. Da die neue Katalysatorgeneration in polaren Lösungsmitteln, wie MeCN, löslich ist, wurde ebenfalls eine CV-Messung in MeCN durchgeführt, um den Einfluss des Lösungsmittels auf die elektrochemischen Potenziale zu untersuchen. In MeCN wurden ebenso zwei reversible Reduktionen beobachtet. Die Potenziale lagen in MeCN bei $E_{red1} = -0.51$ V und $E_{red2} = -0.78$ V (vs. Fc/Fc⁺), während sie in DCM bei $E_{red1} = -0.58$ V und $E_{red2} = -0.89$ V (vs. Fc/Fc⁺) lagen. Dies entspricht den Potenzialen $E_{red1} = -0.13$ V und $E_{red2} = -0.40$ V (vs. SCE) in MeCN bzw. $E_{red1} = -0.20$ V und $E_{red2} = -0.51$ V (vs. SCE) in DCM. Die Halbpotenziale lagen in beiden CVs ca. 70 mV auseinander. Die Potenziale von **98** in DCM entsprechen den literaturbekannten Werten von M. Weiser.^[129] Die Werte in MeCN zeigen jedoch eine deutliche Abweichung. Durch den Wechsel des Lösungsmittels war bei der ersten Reduktion zum Radikalanion eine positive Verschiebung um 70 mV und bei der zweiten Reduktion zum Dianion eine positive Verschiebung um 110 mV möglich. Die Verschiebung der Redoxpotenziale durch Wechsel des Lösungsmittel ergibt unter Einbezug des Coulomb-Terms der Gibbs-Energie $\Delta_{ET}G^\circ$ Sinn, wenn der Wechsel von einem unpolaren auf ein polares Lösungsmittel stattfindet. Die Verschiebung der Redoxpotenziale in Abhängigkeit des Lösungsmittels und der Elektrolytkonzentration ist für Ferrocen bekannt.^[140] Besonders auffällig ist die Tatsache, dass beide Potenziale nicht gleich stark verschoben wurden. Üblicherweise wird davon ausgegangen, dass das gesamte Cyclovoltogramm um einen bestimmten Wert verschoben wird. Dennoch ist die Verschiebung für die zweifache Reduktion deutlich

stärker. Hierbei könnte die Löslichkeit des Radikalnions bzw. Dianions und die stabilisierende Wirkung von polaren Lösungsmittel insbesondere auf das Dianion eine entscheidende Rolle spielen. Ein solcher Effekt wurde bereits durch Würthner *et al.* beobachtet.^[72] Zum Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften des Peptid-PBI **98** wurde das Referenz-PBI **116** ebenfalls in MeCN cyclovoltammetrisch untersucht (Abb. 16).

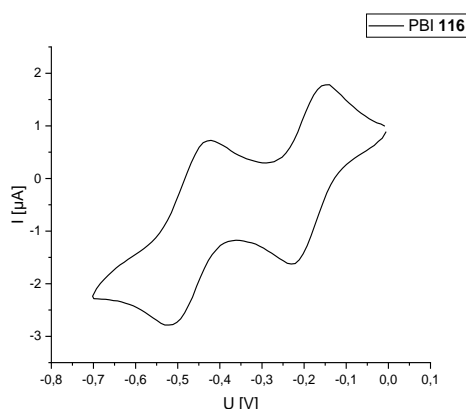


Abbildung 16: Cyclovoltammogramm des Referenz-PBI **116** in MeCN: referenziert gegen den externen Standard Fc/Fc⁺, Vorschubgeschwindigkeit 50mVs⁻¹.

Das Cyclovoltammogramm von **116** zeigt ebenfalls zwei reversible Reduktionen, die Halbpotenziale sind ca. 70 mV voneinander entfernt. Die Redoxpotentiale liegen bei $E_{red1} = -0.53$ V und $E_{red2} = -0.81$ V (vs. Fc/Fc⁺), was den Potenzialen $E_{red1} = -0.15$ V und $E_{red2} = -0.43$ V (vs. SCE) entspricht. Vergleicht man die Redoxpotenziale mit denen des Peptid-PBI **98** fällt auf, dass diese nur um ca. +20 mV zum Referenz-PBI verschoben sind. Diese Abweichung ist gering, daher kann analog zu den Ergebnissen der Alkyl-PBI angenommen werden, dass der Effekt der Peptidkette auf die elektrochemischen Eigenschaften des PBI gering ist. Der Effekt mag erneut gering ausfallen, dennoch ist die Verschiebung vorteilhaft. Da die Auswirkung der Peptidkette gering ist, wurde angenommen, dass eine Änderung der Substratbindungsstelle durch Modifikation des Peptids ebenfalls keine große Veränderung der Redoxpotenziale nach sich ziehen sollte.

Nach der elektrochemischen Charakterisierung der PBIe erfolgten spektroskopische Untersuchungen. Zunächst wurden UV/Vis-Absorptionsspektren der PBIe auf-

genommen und die Extinktionskoeffizienten bestimmt (Anhang A.7). Die molaren Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 8 aufgelistet, der Wert des Perylendiestermonoimids **90** ist zum Vergleich ebenfalls mit aufgeführt. Die Werte liegen im Bereich von 29 000 bis 53 000 M⁻¹cm⁻¹. Im Vergleich zu den Alkyl-PBle **103**, **105** und **106** in Chloroform fallen die Extinktionskoeffizienten der arylsubstituierten PBle bis auf **125** und **127** niedriger aus. Deshalb wurde der Extinktionskoeffizient von Peptid-PBI **98** zusätzlich in Chloroform gemessen, wobei ein höherer Wert von 46 000 M⁻¹cm⁻¹ erhalten wurde. Dieser Wert ähnelt den Extinktionskoeffizienten der Alkyl-PBle. Dadurch ist ersichtlich, dass die Senkung der Extinktionskoeffizienten im Vergleich zu den Alkyl-PBle (**103**, **105** und **106**) lediglich auf der Wahl des Lösungsmittels beruht. Dennoch sind die Extinktionskoeffizienten hoch und liegen im Bereich von literaturbekannten Werten.^[127]

Tabelle 8: Die molare Extinktionskoeffizienten der arylsubstituierten PBle in MeCN bei $\lambda_{\max} = 525$ nm: [a] in Chloroform.

	PBI	Extinktionskoeffizient [M⁻¹cm⁻¹]
1	98	35 000
2	98^[a]	46 000
3	116	41 000
4	123	42 000
5	125	49 000
6	127	53 000
7	129	43 000
8	131	29 000
9	90	43 000

In Abb. 10 sind die Absorptions- und Emissionsspektren des Referenz-PBI **116** und Peptid-PBI **98** aufgeführt.

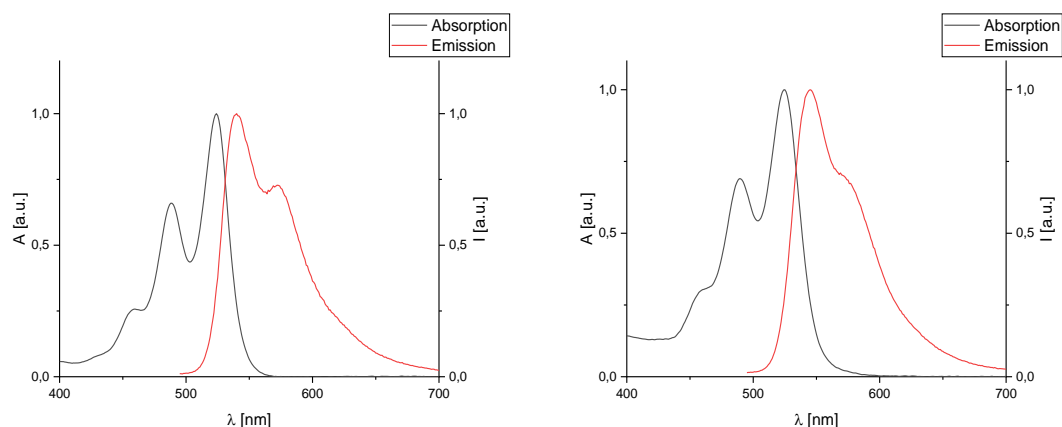


Abbildung 17: Normierte UV/Vis- bzw. Fluoreszenzspektren von **116** (links) und **98** (rechts).

Die Absorptionsspektren der Aryl-PBle ähneln den Spektren der Alkyl-PBle. Sie besitzen die gleiche Feinstruktur, wenngleich diese bei den Aryl-PBle weniger ausgeprägt ist. Besonders das zweite Emissionsmaximum bei $\lambda = 580$ nm ist schwächer ausgeprägt und stellt beim Peptid-PBI **98** nur eine Schulter dar. Um den Einfluss des Lösungsmittels zu untersuchen, wurden die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Peptid-PBI **98** auch in Chloroform gemessen, um eine bessere Vergleichbarkeit zu den Alkyl-PBle zu gewährleisten (s. Anhang A.8). Beim Vergleich beider Spektren fällt auf, dass die zuvor beschriebene Abschwächung des Emissionsmaximums bei $\lambda = 580$ nm auch in Chloroform auftritt, jedoch nicht in dem Ausmaß wie im polaren MeCN. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass die Abschwächung der Fluoreszenzintensität mit der besseren Stabilisierung des Dianions aus den elektrochemischen Untersuchungen zusammenhängt. Durch die Schnittpunkte der Absorptions- bzw. Emissionsspektren wurde erneut E_{00} abgeschätzt. Der Schnittpunkt liegt für **116** bei $\lambda = 531$ nm und für das Peptid-PBI **98** bei $\lambda = 534$ nm ($\lambda = 537$ nm in Chloroform). In Kombination mit den Redoxpotenzialen lässt sich analog zu den Alkyl-PBle eine Tabelle erstellen und die Gibbs-Energie $\Delta_{ET}G^\circ$ berechnen (Tabelle 9). Für das Peptid-PBI **98** wurden die Werte sowohl in MeCN, als auch in DCM berechnet. Die Werte in DCM ähneln hierbei den Alkyl-Peptid-PBle **103** und **106**, während in MeCN eine negative Verschiebung der Gibbs-Energie $\Delta_{ET}G^\circ$ zu vorteilhafteren Werten auftritt. Diese Verschiebung lediglich 0.08 eV groß, dennoch ist sie vier Mal größer als die Unterschiede der Gibbs Energie $\Delta_{ET}G^\circ$ zwischen den Alkyl-PBle. Bei den Alkyl-PBle war ein Trend zwischen der Referenz und den Peptid-PBI zu erkennen in Form einer negativen Verschiebung

der Gibbs-Energie. Dieser Trend tritt bei den Aryl-PBle nicht auf, hier wurden dieselben Gibbs-Energien $\Delta_{ET}G^\circ$ für **98**, sowie für **116** erhalten. Ebenso ist die Abweichung der Redoxpotenziale geringer.

Tabelle 9: Elektrochemische und Spektroskopische Daten der Aryl-PBI **98** und **116** und resultierende Gibbs Energie $\Delta_{ET}G^\circ$ mit **1** als Substrat: [a] in DCM.

	PBI	$E_{red}(\text{PBI}/\text{PBI}^-)$ [V] vs. SHE	$E_{red}(\text{PBI}^-/\text{PBI}^{2-})$ [V] vs. SHE	E_{00} [eV]	E_{red}^* [V]	$\Delta_{ET}G^\circ$ [eV] mit 1
1	98 ^[a]	+0.04	-0.27	2.31	2.35	-0.88
2	98	+0.11	-0.16	2.32	2.43	-0.96
3	116	+0.09	-0.19	2.34	2.43	-0.96

Um die Wechselwirkung zwischen den Substraten und den arylsubstituierten PBI genauer zu analysieren, wurden analog zu den Untersuchungen der Alkyl-PBI Fluoreszenzlöschungsexperimente durchgeführt. Der Unterschied der Fluoreszenzlöschung zwischen Referenz **116** und dem Peptid-PBI **98** war von großem Interesse. Die Emissionsspektren und Stern-Volmer-Geraden sind im Anhang (A.9) dargestellt. Die bestimmten Stern-Volmer-Konstanten sind in Tabelle 10 aufgelistet. Die k_{sv} -Werte liegen im Bereich von 10 – 83 M^{-1} . Allgemein wurde die Fluoreszenz des Peptid-PBI **98** stärker durch die Substrate gelöscht, daher wurden größere k_{sv} erhalten. Die Ausnahmen bilden der Ester **57**, die Säure **58** und das Nitril **71**, hier fiel die Fluoreszenzlöschung niedriger aus als beim Referenz-PBI **116**, der Effekt ist jedoch relativ gering und die k_{sv} beider PBI besitzen dieselbe Größenordnung. Dennoch ist es auffällig, dass nur elektronenarme Substrate niedrigere k_{sv} liefern, während bei den anderen Substraten ein klarer Trend zur stärkeren Fluoreszenzlöschung beim Peptid-PBI **98** im Vergleich zur Referenz **116** erkennbar ist. Weiterhin fällt beim Vergleich der Werte abseits der bereits erwähnten Ausnahmen auf, dass Substrate mit Substituenten, die Wasserstoffbrückenbindungen bilden können, stärkere Fluoreszenzlöcher für das Peptid-PBI **98** als für die Referenz **116** darstellen (Tabelle 10, Einträge 4 und 34 – 36). Die Wechselwirkung dieser Substrate mit dem Peptid-PBI ist also größer,

weshalb dieses Ergebnis auf eine Substratbindung durch die Peptidkette hinweist. Die Substratbindung ist aber unspezifisch, da k_{sv} von **57** und **58** diesem Trend widersprechen, obwohl diese Substrate ebenfalls Wasserstoffbrücken-bindungen ausbilden sollten.

Tabelle 10: Stern-Volmer-Konstanten der Aryl-PBI mit verschiedenen α -Phenylstyrolen.

	Substrat (R)	σ_p [141]	k_{sv} (PBI 98) [M^{-1}]	k_{sv} (PBI 116) [M^{-1}]
1	1 (H)	0.00	28.1±0.5	18.9±0.2
2	57 (COOMe)	0.45	11.3±0.3	15.2±0.6
3	58 (COOH)	0.45	10.7±0.7	14±2
4	59 (CONH₂)	0.36	25±2	11.8±0.4
5	60 (OMe)	-0.27	65 ± 3	32.2 ± 0.5
6	61 (NMe₂)	-0.83	83 ± 4	64 ± 2
7	63 (AcO)	0.31	27.7 ± 0.5	18.0 ± 0.5
8	64 (AcNH)	0.00	53.5 ± 0.8	26.1 ± 0.1
9	65 (Arg)	0.00	41±1	23.5± 0.5
10	71 (CN)	0.66	10.2± 0.3	15.1± 0.3

Besonders interessant ist die Korrelation der Stern-Volmer-Konstanten k_{sv} mit den jeweiligen Hammett-Konstanten σ_p ^[141]. Die Hammett-Konstanten dienen zur Abschätzung der Substituenteneffekte auf die elektronische Struktur der Substrate. Je elektronenärmer das Substrat, desto größer ist σ_p . Bei elektronenreichen Substraten fällt die Konstante negativ aus, das unsubstituierte Substrat **1** bildet den Nullpunkt. Die Korrelation zwischen k_{sv} und σ_p ist in Abb. 18 dargestellt. Elektronenreiche Substrate, wie **60** und **61** erzeugen starke Fluoreszenzlöschung und erzielen hohe k_{sv} -Werte. Die Hammett-Konstanten dieser Substrate sind negativ, während elektronenärmere Substrate positive σ_p -Werte besitzen und

niedrige k_{sv} -Werte erzeugen. Die Korrelation der beiden Konstanten ist für das Peptid-PBI **98** stärker als für die Referenz **116**, da die Fluoreszenzlöschung bei **98** stärker ist. Zudem steht diese Korrelation im Einklang mit dem erwarteten photoinduzierten Elektronentransfer, denn elektronenreiche Substrate lassen sich leicht oxidieren, wodurch ein Elektronentransfer vom Substrat auf das PBI stattfindet, während das für elektronenärmere Substrate nicht bevorzugt sein sollte. Eine genauere Betrachtung der Korrelation im Hinblick auf die Substrate, welche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können und dadurch eine Substratbindung ermöglichen, fällt auf, dass lediglich **57** und **58** dieser Korrelation entsprechen, während die Substrate **63** – **65** nicht in dieses Muster passen. Dies legt die Vermutung nahe, dass es einen Grenzwert σ_p geben muss, über dem der Substituenteneffekt auf die elektronische Struktur des Substrats gegenüber den positiven Eigenschaften der Wasserstoffbrückenbindung überwiegt. Bei **57** und **58** scheint dieser Grenzwert mit $\sigma_p = 0.45$ überschritten zu sein. Im Gegensatz dazu liefert beispielsweise Substrat **63** ($\sigma_p = 0.31$) mit dem Peptid-PBI **98** einen höheren k_{sv} -Wert von 27.7 M^{-1} als mit der Referenz **116**. Somit wirkt sich die Substratbindung auf die Korrelation der Hammett-Konstanten mit den Stern-Volmer-Konstanten aus, wodurch sich die Abweichung der Werte von der Linearität erklären lässt.

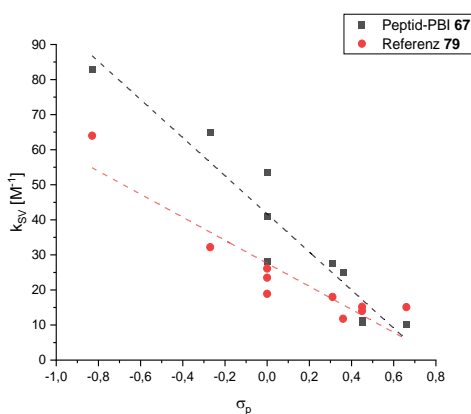


Abbildung 18: Korrelation von k_{sv} mit σ_p der PBI **98** (schwarz) und **116** (rot) im Vergleich.

Neben den Derivaten von 1,1-Diphenylethylen (**1**) wurden auch die schwerer oxidierbaren α -Methylstyrole **67** - **70** untersucht. Das Ergebnis der Fluoreszenzlöschungsexperimente ist in Tabelle 11 aufgelistet, die zugehörigen

Graphen befinden sich im Anhang. Die Werte liegen im Bereich von 3 – 22 M⁻¹.

Tabelle 11: Stern-Volmer-Konstanten der Aryl-PBI **98** und **116** mit den α -Methylstyrolen **67** - **70**.

	Substrat (R)	σ_p [141]	k_{SV} (PBI 98) [M ⁻¹]	k_{SV} (PBI 116) [M ⁻¹]
1	67 (H)	0.00	21.5±0.2	-
2	68 (COOMe)	0.45	3.1±0.1	13.8±0.3
3	69 (COOH)	0.45	3.6±0.5	12.8±0.4
4	70 (CONH₂)	0.36	4±1	8.8±0.3

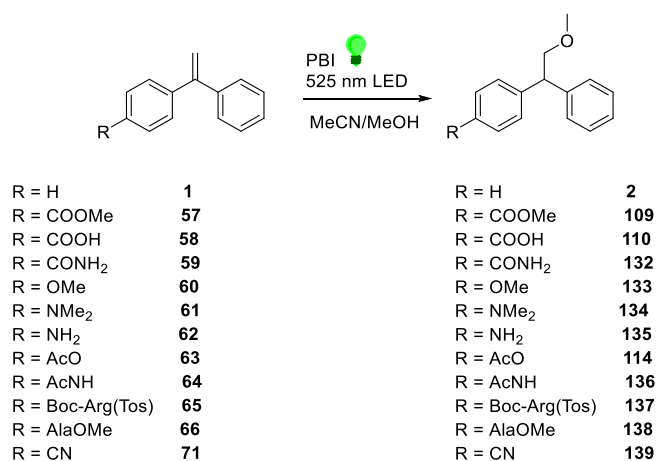
Vergleicht man die k_{SV} des Peptid-PBI **98** mit der Referenz **116**, fällt auf, dass die Fluoreszenzlöschung bei **116** stärker ist, es wurden durchgängig größere k_{SV} erhalten. Dieser Trend steht im Gegensatz zu der Fluoreszenzlöschung der α -Phenylstyrole, da diese die Fluoreszenz des Peptid-PBI **98** stärker löschten. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Wechselwirkung zwischen den Substraten und dem Peptid-PBI **98** eine andere ist als mit der Referenz **116**. Zudem scheint die Substratbindung bei den α -Methylstyrolen keine Auswirkungen auf die Fluoreszenzlöschung zu haben, denn die Substrate mit entsprechenden Substituenten in 4-Position besitzen niedrigere k_{SV} als unsubstituiertes α -Methylstyrol (**67**). Interessant hierbei ist auch, dass der Wert für **67** in der Größenordnung von **1** liegt, somit sollte es möglich sein, dass ein Elektronentransfer auf **67** stattfindet, während die anderen Substrate nahezu nicht mit dem Peptid-PBI **98** wechselwirken. Betrachtet man erneut die Hammett-Konstanten, korrelieren sie sehr gut linear mit den erhaltenen Stern-Volmer-Konstanten für das Peptid-PBI **98**, jedoch nicht für die Referenz **116**.

Die Ergebnisse der elektrochemischen und spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die PBI-Katalysatoren in der Lage sein sollten, die Substrate zu oxidieren, um eine photokatalytische Reaktion zu ermöglichen. Zudem zeigte sich, dass das Referenz-PBI **116** eine andere Wechselwirkung mit den Substraten

einzugehen scheint als das Peptid-PBI **98**. Das könnte auf einen anderen photokatalytischen Mechanismus hindeuten und Hinweise auf einen unspezifischen Substratbindungsmechanismus liefern, was im Einklang mit den anderen beobachteten Effekten stehen würde.

4.7.2. Photokatalytische Experimente

Die Aryl-PBle (**98**, **123** – **131** und **116**) wurde auf ihre Anwendung als Photokatalysatoren für die Addition von Methanol an Styrolderivate untersucht (Schema 40).



Schema 40: Allgemeines Reaktionsschema der photokatalytischen Addition von Methanol an Styrolderivate **57** - **71**.

Zunächst wurde die photokatalytische Effizienz der arylsubstituierten PBle **98**, **116** und **123** - **131** anhand der Produktausbeute der Addition von Methanol an 1,1-Diphenylethylen (**1**) verglichen. Die Ausbeuten und Umsätze sind in Tabelle 12 aufgelistet. Die Analyse und Ausbeutebestimmung der Photokatalysen erfolgte analog zu den Alkyl-PBle. Nach 15 h Belichtungszeit wurden Produktausbeuten von 5 – 32 % und Umsätze von 20 – 86 % erhalten. Allgemein wurden gegenüber den Alkyl-PBle **103**, **106** und **108** nahezu bei allen Aryl-PBle der zweiten Generation höhere Ausbeuten erhalten, weshalb der Wechsel des Lösungsmittels zu MeCN die Photokatalysen positiv beeinflusst. Die niedrigste Ausbeute erzielte das Referenz-PBI **116** ohne Peptidkette, gefolgt vom Perylendiestermonoimid **90** mit 7 %. Die Diestermonoimide sind somit trotz ihrer guten Löslichkeit nicht als

Photokatalysatoren für diese Reaktion geeignet. Die höchste Ausbeute wurde von den Peptid-PBI **98** und **131** erreicht. Beide Photokatalysatoren lieferten gleich gute Ausbeuten. Jedoch wurde bei **131** ein sehr hoher Umsatz im Vergleich zu **98** beobachtet. Daher wurden beide Photokatalysatoren bei längeren Reaktionszeiten ($t = 72$ h) eingesetzt, um die Ausbeute bei vollem Umsatz zu vergleichen. Hierbei fiel die Ausbeute mit **98** um ca. 10 % höher aus als mit **131**. Dennoch ist die Ausbeute bei **131** sehr hoch. Beide Katalysatoren unterscheiden sich sowohl in der allgemeinen Struktur, ein unsymmetrisches PBI gegenüber eines symmetrischen, als auch in der Substratbindung. PBI **131** besitzt keine designierte Substratbindungsstelle mit L-Arginin, sondern lediglich zwei L-Alanin-Einheiten. Ein direkter Vergleich der beiden Katalysatoren ist deshalb schwierig, aber der Vergleich mit den anderen PBIs lässt weitere Schlüsse zu. PBI **129** und **131** unterscheiden sich in der Zahl der Alanin-Einheiten und so im Substitutionsmuster. PBI **129** ist ein unsymmetrisches PBI mit L-Alanin auf der einen und 2,6-Diisopropylanilin auf der anderen Seite. PBI **129** erzielte niedrigere Ausbeuten als **131**. Somit kann angenommen werden, dass der positive Effekt des Arylsubstituenten auf die Löslichkeit des PBI nicht allein ausschlaggebend für die katalytische Effizienz ist. Der Austausch des Arylsubstituenten gegen einen Triazolalanineinheit steigerte die Produktausbeute von 18 % auf 32 %. Derselbe Ausbeutesteigerung wird erkennbar, wenn man **98** mit **129** vergleicht. Hier ist die strukturelle Änderung jedoch nicht der Arylsubstituent, sondern die designierte Substratbindungsstelle mit L-Arginin. Daher lässt sich vermuten, dass das angebundene L-Alanin in der Lage ist, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, welche aber nicht so effizient sind wie die Tosylguanidingruppe des Arginins. Das erklärt auch, wieso **131** hohe Ausbeuten generiert, aber immernoch eine geringere Effizienz besitzt als **98**. Die Substratbindung der zwei L-Alanineinheiten ist schwächer als die Substratbindung durch eine L-Arginineinheit, wenn auch nur minimal. Außerdem kann die Tosylschutzgruppe durch π - π -Wechselwirkung mit den Phenylringen des Substrats die Bindung verstärken. Dieser Effekt wird deutlich, wenn **98** Tosyl-entschützt wird (Tabelle 12, Eintrag 3). Die Ausbeute des entschützten Katalysators sinkt auf 9 %, dieser Wert liegt selbst unter den Ausbeuten der Alkyl-PBI. Zusätzlich ist ein höherer Umsatz zu beobachten, was auf Nebenreaktionen hindeutet, evtl. durch die entschützte Peptidkette. Eine Entfernung der Schutzgruppen ist für die katalytische Effizienz nicht von Vorteil. Der Vergleich der verschiedenen Peptidketten (Tabelle 12,

Einträge 2, 5 – 7) zeigt, dass die Peptidkette mit Arginin die höchsten Ausbeuten liefert. Glutamin (**125**) erzielt mit 27 % zwar vergleichbare Ausbeuten, jedoch werden auch Nebenprodukte gebildet, da der Umsatz (75 %) sehr hoch ist. Dies ist ein großer Nachteil. Das Argininpeptid (**98**) ist deshalb das effizienteste Tripeptid. PBI **127** besitzt ebenfalls Arginin, bleibt in der Effizienz aber deutlich hinter **98** zurück. Dieser Umstand begründet sich im Ersatz der Aminosäure L-Prolin durch L-Glycin. In **127** verhindert der Austausch der L-Prolineinheit durch Glycin, dass sich ein Prolin-induzierter β -Turn ausbildet. Der β -Turn ist offensichtlich für die optimale Orientierung der Substratbindungsstelle zum Perylenkern entscheidend, weshalb **127** ohne β -Turn lediglich 10 % Ausbeute ergibt, was sogar niedriger als die Produktausbeute (15 %) des Alkyl-PBI **108** ist.

Tabelle 12: Ergebnisse der photokatalytischen Addition von MeOH an **1** unter Verwendung der PBIe **90, 98, 116, 123, 125, 127, 129** und **131**; Bed.: 40 μ mol **1**, 2 mol% PBI, in 2 mL MeOH, 15 h, 525 nm, Ar, 25 °C; Ausbeutebestimmung mittels $^1\text{H-NMR}$ mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard. [a] Entfernung der Tosyl-Schutzgruppe am Peptid; [b] Reaktionszeit auf t = 72 h geändert.

	PBI	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
1	90	2: 7	60
2	98	2: 32	37
3	98 ^[a]	2: 9	73
4	116	2: 5	43
5	123	2: 19	66
6	125	2: 27	75
7	127	2: 10	20
8	129	2: 18	86
9	131	2: 32	65
10	131 ^[b]	2: 76	100
11	98 ^[b]	2: 85	100

Die Struktur der Peptidkette ist also entscheidend für die katalytische Effizienz. Sowohl die Struktur der Substratbindungsstelle als auch die Orientierung der Peptidkette durch einen β -Turn ist essenziell, obwohl die Substratbindung bisher unspezifisch war. Eine Ausnahme bildet **131**, das beide Kriterien nicht erfüllt und trotzdem hohe Ausbeuten erzielt. Die Löslichkeit der PBI korreliert nicht mit der Produktausbeute, denn PBI **131** ohne Arylsubstituent ist schlechter löslich, generiert aber hohe Ausbeuten. Insgesamt lieferte **98** die besten Ergebnisse, darum wurde es für weitere Experimente verwendet, um die Reaktionsbedingungen zu optimieren.

Unter Verwendung von PBI **98** und Substrat **1** wurden sowohl die Belichtungszeiten als auch die Katalysatorkonzentration variiert und erneut die Produktausbeuten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Optimierung der Reaktionsbedingungen bzgl. Reaktionszeit und Katalysatorkonzentration für die photokatalytische Umsetzung von **1** zu **2**: 40 μ mol **1**, 0.5 - 5 mol% **98**, 15 – 72 h, 525 nm, Ar, 25 °C, in 2 mL MeOH.

	t [h]	mol% 98	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
1	15	2	2 : 32	37
2	40	2	2 : 80	95
3	72	2	2 : 85	100
4	40	0.5	2 : 100	100
5	40	1	2 : 92	100
6	40	5	2 : 59	94

Bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden drei verschiedenen Reaktionszeiten getestet (15 – 72 h). Dabei zeigte sich, dass nach 40 h die Reaktion mit 80 % Ausbeute fast beendet ist. Durch Erhöhung der Reaktionszeit auf 72 h ist lediglich ein Zugewinn von ca. 5 % Ausbeute möglich. Das liegt im Bereich des Fehlers der Ausbeutebestimmung über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie, daher sind beide Ausbeuten als identisch zu betrachten. Durch Variation der Katalysatorkonzentration

von 0.5 – 5 mol% wurde festgestellt, dass höhere Konzentrationen wie erwartet zu Selbstlöschung des PBI **98** führen, wodurch die Produktausbeute gesenkt wird. Besonders auffällig ist, dass die optimale Konzentration mit 0.5 mol% sehr niedrig ist. Üblicherweise benötigen Katalysen 1 – 5 mol% Katalysator. In manchen Fällen werden auch 10 mol% benötigt, dies ist z. B. bei Phenothiazinen der Fall.^[16] Der sehr geringe Bedarf an PBI ist vorteilhaft, aber überraschend und wirft Fragen zum Mechanismus auf. Deshalb wurden kinetische Experimente durchgeführt, um den Mechanismus näher zu untersuchen. Diese Experimente sind in Kap. 4.7.3. zu finden.

Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit der Alkoholkonzentration der Photokatalysen. Es wurden die bisher optimierten Reaktionsbedingungen, Substrat **1** und PBI **98** verwendet und Reaktionen in verschiedenen MeCN/MeOH Mischungen durchgeführt (Tabelle 14).

Tabelle 14: Variation der Methanolkonzentration bei der Addition von MeOH an **1**; Bed.: 40 μ mol **1**, 0.5 mol% **98**, 40 h, 525 nm, Ar, 25 °C, in einer 2 mL MeCN/MeOH Mischung.

	MeOH (%)	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
1	0	2: 0	0
2	5	2: 43	45
3	10	2: 67	70
4	25	2: 80	83
5	50	2: 90	92
6	75	2: 96	100
7	100	2: 100	100

Die höchsten Ausbeuten erzielten Methanolanteile über 50 %. Höhere Methanolkonzentrationen steigern wie erwartet die Produktausbeute, da mehr Nukleophil zur Verfügung steht. Die niedrigsten Ausbeuten wurden mit 0 bzw 5 % Methanol erhalten. Das Experiment ohne Methanol (0%) ist als Blindprobe zu

betrachten. Analog zu den Kontrollexperimenten des Alkyl-PBI **108** ist auch hier ohne Methanol kein Katalysezyklus möglich, wodurch weder Ausbeute noch Umsatz generiert wird. Das Substrat wechselwirkt zwar mit dem PBI, der Prozess ist aber reversibel.

Die optimierten Reaktionsbedingungen bestanden aus: 0.5 mol% **98**, 40 h und reines MeOH als Lösungsmittel. Daher wurde nun mit den optimierten Bedingungen die Substratbreite im Vergleich zur Referenz **116** untersucht. Die Ergebnisse mit den verschiedenen Substraten sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Untersuchung der Substratbreite der photokatalytischen Addition von MeOH an α -Phenylstyrole **57** - **66**; Bed.: 40 μ mol α -Phenylstyrol, 0.5 mol% **98**, in 2 mL MeOH, 525 nm, 40 h, Ar, 25 °C.

	Substrat (R)	σ_p [141]	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
1	1 (H)	0.00	2: 100	100
2	57 (COOMe)	0.45	109: 100	100
3	58 (COOH)	0.45	110: 67	100
4	59 (CONH₂)	0.36	132: 70	100
5	60 (OMe)	-0.27	133: 10	40
6	61 (NMe₂)	-0.83	134: 0	35
7	63 (AcO)	0.31	114: 10	100
8	64 (AcNH)	0.00	135: 0	40
9	65 (BocArg)	0.00	136: 17	71
10	66 (AlaOMe)	0.41	137: 84	100
11	71 (CN)	0.66	137: 86	100

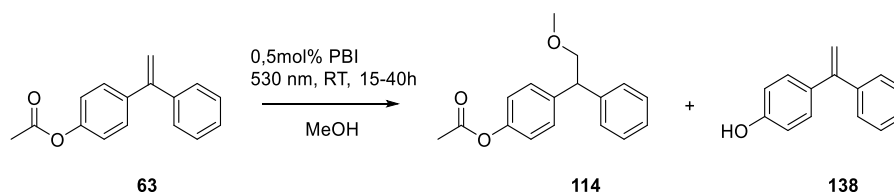
Die Ausbeuten fielen nicht wie erwartet aus, denn durch die spektroskopischen Untersuchungen und der Korrelation mit den Hammett-Konstanten, wurde eigentlich

davon ausgegangen, dass elektronenreiche Substrate mit hohen k_{SV} -Werten leichter einen Elektronentransfer ermöglichen als elektronenarme wie **71**. Die Hammett-Konstanten korrelieren überwiegend linear mit den Ausbeuten. Die Produktausbeuten zeigen jedoch einen gegensätzlichen Trend. Elektronenärmere Substrate generieren hohe Produktausbeuten (Einträge 1 – 4 und 11), während elektronenreiche Substrate keine bzw. niedrige Produktausbeuten und moderate Umsätze erzeugen (Einträge 5 und 6). Daraus folgt, dass die Substratbreite der Reaktion entgegen den Erwartungen auf elektronenarme Spezies beschränkt ist. Es kann deshalb vermutet werden, dass der photokatalytische Mechanismus nicht nur aus einem Elektronentransferschritt besteht, bei dem das Substrat oxidiert wird. Denn in diesem Fall wäre die Substratbreite stärker von der Oxidierbarkeit der Substrate abhängig. Hierbei wird ein Nachteil der Fluoreszenzlöschungsexperimente ersichtlich: Es konnte lediglich untersucht werden, ob und wie gut der erste Elektronentransfer zwischen Substrat und Katalysator stattfindet. Die Rückschlüsse auf den Mechanismus sind aber begrenzt. Besonders dann, wenn es sich evtl. um mehrere Elektronentransferschritte zwischen Substrat und den verschiedenen Reduktionsstufen des PBI handelt. Eine weitere Erklärung unter Einbezug der k_{SV} -Werte könnte auch eine zu starke Wechselwirkung zwischen Substrat und PBI sein, wodurch der Elektronentransfer so schnell und reversibel stattfindet, dass keine Weiterreaktion des Radikalkations möglich ist und dieses nicht für den Katalysezyklus zur Verfügung steht.

Weiterhin ist durch Vergleich der Produktausbeuten klar ersichtlich, dass die Substratbindung unspezifisch ist. Das wurde bereits durch vorherige Experimente angedeutet und nun bestätigt. Substrate, wie **57**, **58** und **63 – 66**, welche gut Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können (Einträge 2 – 4, und 7 – 10), erzielen in Relation zu den anderen Substraten nicht konsistent hohe Ausbeuten. Die Produktausbeute hängt viel mehr von der elektronischen Struktur der Substrate ab.

Die Substratbreite der Reaktion ist zwar auf elektronenarme Spezies beschränkt, jedoch war es auch möglich, aminosäurenmodifizierte Substrate mit Schutzgruppen in moderaten bis hohen Ausbeuten umzusetzen (Einträge 9 und 10). Das induziert eine gewisse Schutzgruppentoleranz der Reaktion. Konventionelle Additionsverfahren ohne photokatalytische Aktivierung benötigen oft harsche Bedingungen und sind daher nicht so tolerant gegenüber Schutzgruppen.^[142]

Die acetylierten Substrate passen nicht in das aufgezeigte Muster und bildeten eine Ausnahme. Die Hammett-Konstanten korrelierten nicht im selben Maß mit den Ausbeuten wie bei den anderen Derivaten. Interessant ist auch, dass es bei **63** die Deacetylierung dominanter war als die Addition durch MeOH (Schema 41), erkennbar an der niedrigen Ausbeute bei hohem Umsatz. Das deacetylierte Produkt **138** wurde durch Isolation identifiziert und wies eine schlechtere Reaktivität auf, weshalb hier keine Produktbildung aus **138** beobachtet wurde.



Schema 41: Deacetylierung von **63** als Nebenreaktion.

Es kann darum vermutet werden, dass die Reaktion keine Acetylgruppen toleriert. Die anderen Schutzgruppen wurden aber in gewissem Maße toleriert. Es ist also eine Selektivität zu beobachten. Zukünftige Experimente könnten diesen Sachverhalt näher untersuchen und zeigen, inwiefern die Deacetylierung steuerbar ist und wieso sie auftritt.

Um die Substratbreite der Reaktion weiter zu untersuchen, wurden die α -Methylstyrole **67 - 70** bei den photokatalytischen Experimenten mit **98** und **116** eingesetzt. Jedoch konnte das Additionsprodukt **139** nur in Spuren erhalten werden. Die PBIe sind daher nicht geeignet als Photokatalysatoren für die Addition an α -Methylstyrole.

Da die Substratbreite an Styrolderivaten begrenzt war, wurde der Anwendungsbereich der Alkohole analysiert. Die Arbeit von Martin Weiser beschäftigte sich bereits mit der Addition verschiedener Alkohol unter Verwendung von Thiophenol als Additiv.^[129] Darum wurde nun untersucht inwiefern diese Photokatalysen mit PBI **98** ohne Verwendung von Thiophenol durchführbar sind. Die Ergebnisse der Photokatalysen sind in Tabelle 16 dargestellt. Die höchsten Produktausbeuten wurden bei der Addition von Methanol mit 87 % und Ethanol mit

67 % erhalten. Kurzkettige Alkohole ohne sterischen Hinderung erzeugen somit gute Produktausbeuten. Steigt der sterische Anspruch jedoch, fällt die erzielte Produktausbeute ab. So wurde bei *n*-Butanol aufgrund der höheren Kettenlänge lediglich 32 % Produkt erhalten. Durch den höheren sterischen Anspruch durch die Verzweigung generierte *tert*-Butanol nur 17 % Ausbeute.

Tabelle 16: Photoredoxkatalytische Addition verschiedener Alkohole an **1** mit PBI **98** als Katalysator; Bed.: 40 μ mol **1**, 0.5 mol% **98**, in 2 mL MeCN/Alkohol (3:1), Ar, 530 nm, 25 °C, 40 h.

	Alkohol	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
1	MeOH	2: 87	90
2	EtOH	147: 67	75
3	2-PrOH	148: 29	30
4	ButOH	149: 32	38
5	<i>tert</i> -ButOH	150: 17	20

Im Vergleich zu den Ausbeuten unter Verwendung von Thiophenol durch Martin Weiser^[129] fallen die Produktausbeuten mit PBI **98** niedriger aus. Dies belegt den höheren sterischen Anspruch der Substratbindung durch PBI **98**. Ein potenzieller Substratbindungsmechanismus funktioniert nur, wenn eine hohe räumliche Nähe von Substrat zu Katalysator gewährleistet wird. Durch sterische anspruchsvolle Reste kann diese räumliche Nähe nicht mehr erzeugt werden, wodurch es zur Abschirmung kommt, wodurch die Produktausbeute sinkt.

4.7.3. Kinetische Untersuchungen

Zunächst wurden in Kooperation mit Arbeitskreis Bizzarri spektroelektrochemische Experimente durchgeführt, um die UV/Vis-Absorptionsspektren den PBI-Spezies, also des Grundzustands, des Radikalanions und des Dianions, über die Redoxpotenziale zuzuordnen. Hierzu wurde eine elektrochemische Zelle mit Platinelektroden und Silber als Referenzelektrode innerhalb einer 1.5 mL Küvette verwendet. Das angelegte Potenzial wurde stufenweise verändert und in

Zeitintervallen von $t = 1$ s Absorptionsspektren aufgenommen. Das Ergebnis der Messungen von PBI **98** ist in Abb. 19 zu sehen, die Messungen des Referenz-PBI **116** sind im Anhang aufgeführt (A.10).

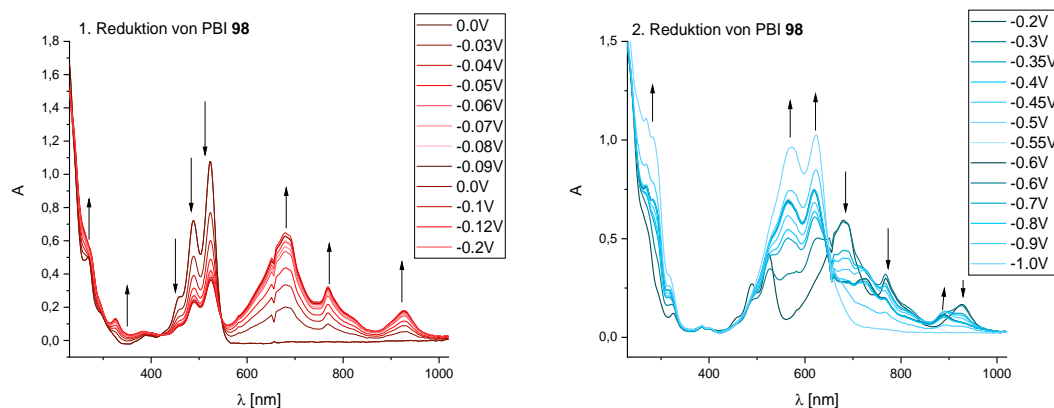


Abbildung 19: Absorptionsspektren von PBI **98** unter Variation der angelegten Spannung: Der Spannungsbereich der ersten Reduktion von 0 V bis -0.2 V (links) und die zweite Reduktion im Bereich -0.2V bis -1.0 V (rechts); $c(\text{PBI}) = 250 \mu\text{M}$, MeCN, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, Ar.

In Kapitel 4.6.1. wurden bei PBI **98** mit den cyclovoltammetrischen Messungen die Lage der Redoxpotenziale auf $E_{\text{red}1} = -0.17 \text{ V}$ und $E_{\text{red}2} = -0.44 \text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+) bestimmt. Diese Potenzialwerte dienten als Ausgangspunkte für den gewählten Spannungsbereich der spektroelektrochemischen Experimente. Zur Reduktion des PBI zum Radikalanion wurde zunächst die angelegte Spannung im Bereich von 0.0 V bis -0.2 V um je 10 mV gesenkt und Absorptionsspektren aufgezeichnet. Es war eine deutliche Veränderung der Absorptionsspektren zu erkennen. Die Absorptionsmaxima bei $\lambda = 525 \text{ nm}$ und $\lambda = 490 \text{ nm}$ des Grundzustands mit der charakteristischen Feinstruktur des PBI nahmen langsam ab, während neue Absorptionsmaxima bei $\lambda = 685 \text{ nm}$, $\lambda = 770 \text{ nm}$ und $\lambda = 930 \text{ nm}$ gebildet wurden. Da die angelegte Spannung der ersten Reduktion entsprach, sind die neu gebildeten Maxima dem PBI-Radikalanion von **98** zuzuordnen. Zur zweifachen Reduktion des PBI **98** zum Dianion **98**²⁻ wurde die Spannung weitersenkend. Die Spannung wurde im Bereich von -0.2 V bis -1.0 V schrittweise um 50 mV gesenkt. Dabei wurde die Abnahme der Absorptionsmaxima des Radikalanions bei $\lambda = 685 \text{ nm}$, $\lambda = 770 \text{ nm}$ und $\lambda = 930 \text{ nm}$ beobachtet. Die Bildung neuer Absorptionsmaxima bei $\lambda = 570 \text{ nm}$, $\lambda = 625 \text{ nm}$ und $\lambda = 890 \text{ nm}$ war zu erkennen. Diese Maxima sind dem PBI-Dianion

zuzuordnen, da die angelegte Spannung dem zweiten Redoxpotenzial entsprach und die Abnahme des Radikalanions beobachtet wurde, ohne dass der Grundzustand wiederhergestellt wurde. Die Messungen wurden für das Referenz-PBI **116** wiederholt, wobei die gleichen spektroskopischen Charakteristika beobachtet wurden (Anhang A.10). Somit beeinflusst die Peptidkette die spektroelektrochemischen Eigenschaften des Chromophors nicht. Die zugeordneten Absorptionsmaxima entsprechen den Ergebnissen bisheriger spektroelektrochemischer Experimente durch M. Weiser.^[129]

Durch die verifizierte Zuordnung der Absorptionsmaxima war es möglich, mit Hilfe von Absorptionsspektroskopie die photokatalytisch relevanten PBI-Spezies zu untersuchen. Hierzu wurden in einer 4 mL Quarzglaszelle mit einer angeschmolzenen Glasvorrichtung zur Entfernung von Sauerstoff mittels *freeze-pump-thaw* die Reaktionsgemische der Photokatalysen angesetzt und Absorptionsspektren vor und nach der Belichtung aufgezeichnet. Die Reaktionslösung mit **98** wurde mit der von **116** verglichen, um so über die katalytisch aktiven PBI-Spezies Rückschlüsse auf den Mechanismus ziehen zu können. Die Absorptionsspektren der Reaktionslösung von **1** mit **116** in MeOH sind in Abb. 20 dargestellt.

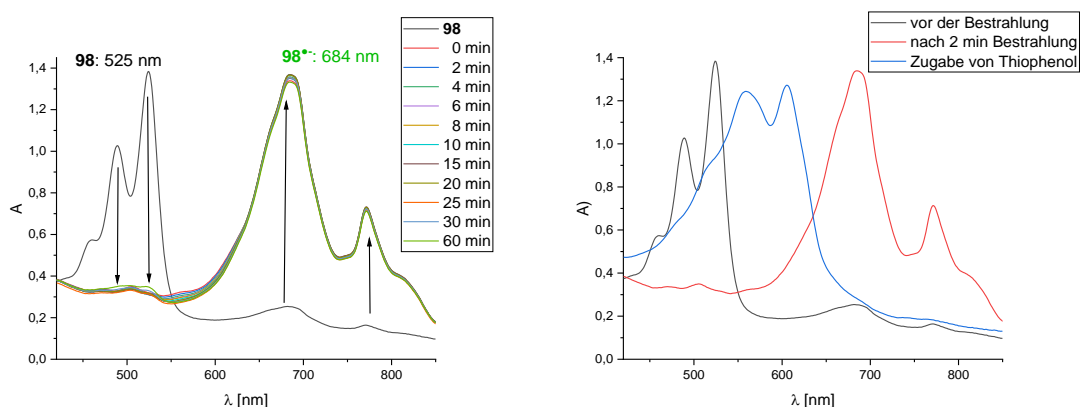


Abbildung 20: Absorptionsspektren der Reaktionslösung von **1** mit **116** in MeOH: Die Veränderung des Vis-Spektrums nach Belichtung und Relaxation im Dunkeln ohne Thiophenol (links) und die Spektren der PBI-Spezies (rechts) und wie sie erzeugt wurden; das Spektrum vor der Belichtung (schwarz) nach 2 min Belichtungszeit (rot).

Das UV/Vis-Spektrum der Reaktionslösung zeigte vor der Belichtung lediglich die Existenz des Grundzustands von **116** an. Nach 2 min Belichtungszeit ($\lambda = 525$ nm) waren die Absorptionsmaxima des Grundzustands verschwunden und es waren nur die spektroskopischen Merkmale des Radikalanions zu erkennen. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Dunkeln gerührt und in einem Zeitraum von 60 min in Zeitintervallen von 2 min, 5 min und 30 min Absorptionsspektren aufgezeichnet. Dabei wurde beobachtet, dass die Absorption des Radikalanions auch nach einem längeren Zeitraum kaum abnahm. Der Grundzustand von **116** wurde nicht zurückgebildet. Erst nach Lagerung über Nacht in der Dunkelheit oder Eindringen von Luftsauerstoff durch Öffnen der Küvette wurde der Grundzustand wiederhergestellt. Es wurde somit ohne Thiophenol bei **116** nur ein Elektronentransfer vom Substrat auf den Katalysator detektiert, die sehr hohe Lebenszeit des Radikalanions deutet dabei auf eine hohe Stabilität, aber auch auf einen ineffizienten Rückelektronentransfer hin, was im Einklang zu bisherigen Arbeiten steht.^[20] Die Zugabe von Thiophenol erzeugte das Dianion von **116**, ohne Zusatz des Additivs war dies nicht möglich. Die Vermutung liegt nahe, dass Thiophenol nicht nur beim Elektronenrücktransfer eine Rolle spielt. Denn es wurde eine weitere Reduktion von **116** beobachtet, die eindeutig auf die Zugabe von Thiophenol zurückzuführen ist. Zudem war die zweifache Reduktion auch vor der Belichtung der Reaktionslösung vorhanden. Zur Bestätigung dieser Hypothese wurden die Stern-Volmer-Konstanten k_{sv} von Thiophenol **113** und der reduzierten Form Diphenyldisulfid **147** mit der k_{sv} des Substrats **1** verglichen (Tabelle 17). Die Fluoreszenzspektren und Geraden der linearen Anpassung befinden sich im Anhang (A.11).

Tabelle 17: Vergleich der Stern-Volmer-Konstanten von **1** mit den Thiophenol-Spezies **113** und **147**.

	Substrat	k_{sv} (PBI 116) [M ⁻¹]
1	1	18.9±0.2
2	113	33.6±0.8
3	147	33±1

Beide Thiophenol-Spezies, sowohl **113** als auch **147** löschen die Fluoreszenz von PBI **116** stärker als **1**. Das ist erkennbar an den höheren Stern-Volmer-Konstanten von 33.6 M^{-1} und 33 M^{-1} . Deshalb kann von einem bevorzugten Elektronentransfer zwischen **116** und Thiophenol gegenüber **1** ausgegangen werden. Somit wirkt Thiophenol als Reduktionsmittel für **116**, wodurch das Dianion **116**²⁻ erzeugt wird, was vom bisher postulierten Mechanismus^[20], welcher nur das Radikalanion als katalytisch aktive Spezies annahm, nicht berücksichtigt wird. Sowohl das Radikalanion als auch das Dianion von **116** sind katalytisch aktive Spezies, weshalb ohne Thiophenol niedrigere Ausbeuten erzielt wurden.

Als nächstes wurden die Experimente ohne Thiophenol für das Peptid-PBI **98** wiederholt. Die erhaltenen UV/Vis-Spektren sind in Abb. 21 dargestellt. Nach der kurzen Belichtungszeit mit $\lambda = 525 \text{ nm}$ zeigte das Spektrum die Anwesenheit des Dianions von **98** an. Die Lösung wurde im Dunkeln gelagert und in Zeitintervallen von 2 min weitere Spektren aufgezeichnet. Dabei zeigte sich die zeitliche Abnahme der Dianion-Spezies, während das Radikalanion gebildet wurde. Es handelte sich um einen direkten Prozess, erkennbar am isosbestischen Punkt bei $\lambda = 634 \text{ nm}$. Nach ca. 100 min war das Dianion zum Radikalanion umgesetzt. Die Zeitintervalle wurden nun auf 5 min, 10 min und 30 min erhöht, um die zeitliche Abnahme des Radikalanions zu beobachten, da dieser Prozess langsamer abließ. Die Abnahme des Radikalanions führte zur Bildung von **98** im Grundzustand, auffällig durch den isosbestischen Punkt bei $\lambda = 548 \text{ nm}$. Das Experiment zeigte die Verbindung beider reduzierten PBI-Spezies mit dem Katalysezyklus und ermöglichte die Bestimmung der Lebenszeiten des Radikalanions und des Dianions von **98** über die zeitliche Änderung der charakteristischen Absorptionsmaxima. Im Vergleich zur Referenz **116** benötigte **98** kein Thiophenol, um das Dianion zu erzeugen. Diese Aufgabe wurde durch die Anwesenheit der Peptidkette mit einer möglichen Substratbindung erfüllt. Bei der elektrochemischen Charakterisierung wurde bereits eine geringe Verschiebung der Redoxpotenziale durch die Peptidkette beobachtet, weshalb von einem stabilisierenden Effekt der Peptidkette auf das Radikalanion und Dianion ausgegangen werden kann. Zudem wird ersichtlich, weshalb **98** eine höhere katalytische Effizienz als **116** ohne Thiophenol besitzt. Das Peptid ermöglicht den Zugang zu zwei katalytisch aktiven PBI-Spezies, während **116** ohne Thiophenol

lediglich das Radikalanion bildet. Dadurch entfällt der Katalysezyklus über das Dianion.

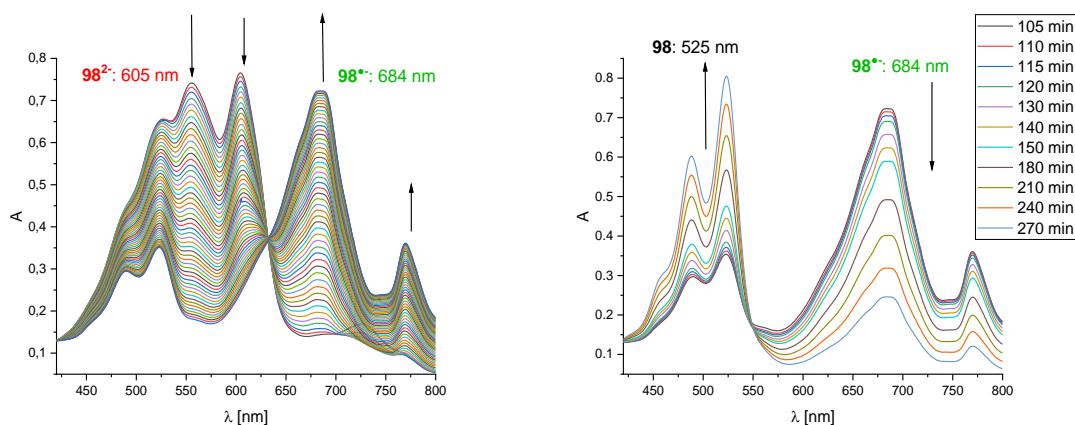


Abbildung 21: UV/Vis-Spektren der Reaktionslösung von **1** mit PBI **98** in MeOH in der Dunkelheit nach 2 min Belichtung (525 nm): Spektren im Zeitraum von 0 – 100 min wurden in Zeitintervallen von 2 min (links) und im Zeitraum von 100 – 270 min in Zeitintervallen von 2 min (rechts) aufgenommen.

Die Bestimmung der Redoxpotenziale ist in Abb. 22 zusammen mit den UV/Vis-Spektren der drei PBI-Spezies dargestellt. Die Absorptionsänderung der Maxima wurde gegen die Zeit aufgetragen und die Ab- und Zunahme mit einer exponentiellen Funktion angepasst.

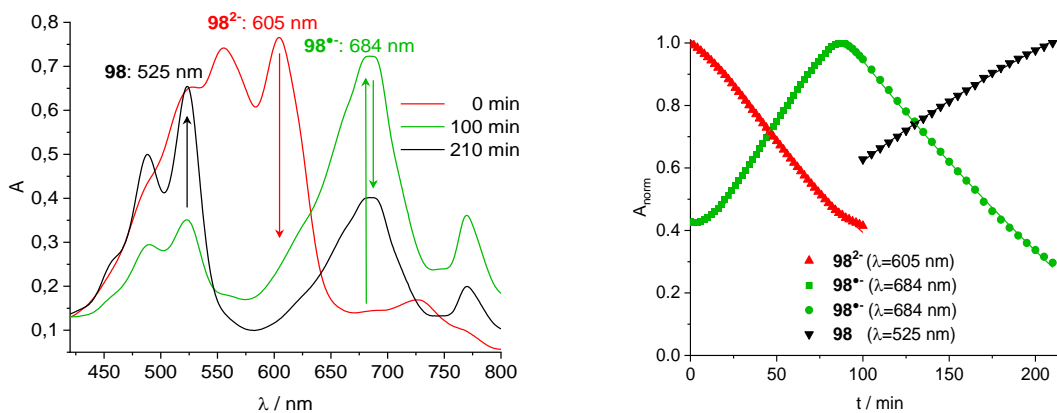
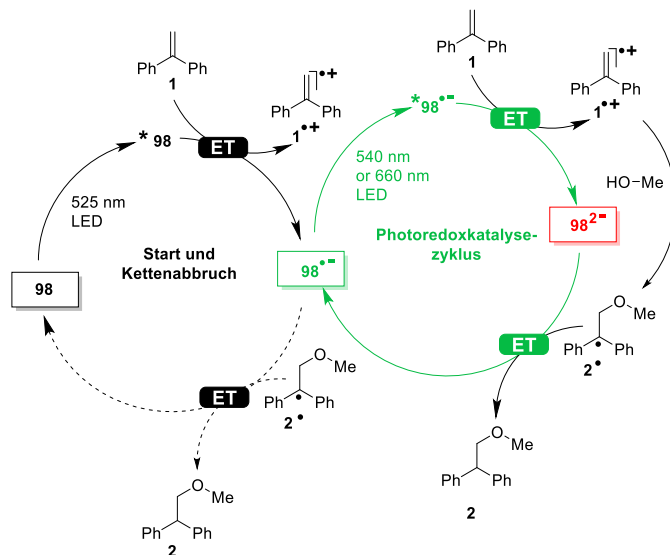


Abbildung 22: Bestimmung der Lebenszeiten des Radikalanions und Dianions von **98** mittels Absorptionsspektroskopie: Spektren von **67** nach 210 min (schwarz), des Radikalanions nach 100 min (grün) und des Dianions zu Beginn der Messungen (rot); die zeitliche Änderung der Absorptionsmaxima (rechts).^[143]

Das Experiment wurde wiederholt, um einen weiteren Datensatz zu erhalten. Die Mittelwerte der Lebenszeiten beider Experimente wurden gebildet, um ein genaueres Ergebnis zu erhalten. Dadurch wurden die Lebenszeiten des Dianions **98²⁻** auf $\tau = 111$ min und des Radikalanions **98^{•-}** auf $\tau = 248$ min bestimmt. Diese Lebenszeiten sind sehr hoch und deuten an, dass beide Spezies hohe Stabilität aufweisen. Zusätzlich kann aufgrund der hohen Lebenszeiten vermutet werden, dass die Elektronentransferprozesse langsamer ablaufen als beim Referenz-PBI **116** mit Thiophenol. Das erklärt ebenfalls die längeren Reaktionszeiten von 40 h bei **98** im Vergleich zu **116** mit Thiophenol von 15 h.

Die Entstehung des Dianion lässt sich nur über zwei konsekutive Elektronentransferschritte begründen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen die Anwesenheit eines dualen Katalysezyklus mit PBI-Radikalanion und Dianion. Ein möglicher Mechanismus, der im Einklang mit den spektroskopischen Resultaten steht, ist in Schema 42 dargestellt.^[143]

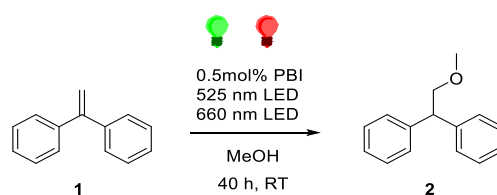


Schema 42: Postulierter dualer Reaktionsmechanismus^[143]

Das PBI **98** wird durch Bestrahlung mit 525 nm angeregt, wodurch der erste Elektronentransfer vom Substrat **1** auf **98** stattfindet. Wie bei den elektrochemischen Untersuchungen gezeigt werden konnte, ist dieser Prozess exergonisch, also begünstigt. Das gebildete Radikalanion besitzt zwei mögliche Reaktionswege: Es

kann der Elektronenrücktransfer auf das Radikalintermediat **2[•]** erfolgen, was zu Wiederherstellung des PBI-Grundzustands und zur Beendigung des Katalysezyklus führt. Eine weitere Möglichkeit ist die erneute Anregung des Radikalanions **98^{•-}** durch Bestrahlung, wodurch ein zweiter Elektronentransfer vom Substrat auf das PBI erfolgt. Das entstandene **98²⁻** ist in der Lage einen Rückelektronentransfer auf **2[•]** auszuführen und so **98^{•-}** wiederherzustellen, wodurch der zweite Katalysezyklus zwischen Radikalanion **98^{•-}** und Dianion **98²⁻** erneut ablaufen kann. Anhand der bestimmten Lebenszeiten der PBI-Spezies wird ersichtlich, dass die Rücktransferprozesse langsam ablaufen. Hierbei besitzt das Radikalanion eine deutlich höhere Lebenszeit, der Elektronenrücktransfer des Radikalanions ist somit langsamer als der des Dianions. Die Elektronentransferprozesse von **1** auf **98** sind also stets schneller und dadurch bevorzugt, wodurch ein vorzeitiger Abbruch der Katalysezyklen verhindert wird. Da der Elektronenrücktransfer des Radikalanions auf **2[•]** langsamer abläuft, ist die Fortsetzung des Zyklus stets bevorzugt, solange Substrat vorhanden ist. Der Elektronenrücktransfer des Dianions ist etwas schneller, jedoch im Vergleich zu den Elektronentransferprozessen von **1** auf **98** immer noch langsam. Darum sollte der zweite Katalysezyklus (rechts) unter Bestrahlung bis zum Reaktionsende dominant ablaufen, während der Initialzyklus (links) nach der Erzeugung des Radikalanions **98^{•-}** und des Dianions **98²⁻** an Bedeutung verliert. In diesem Fall ähnelt der Katalysezyklus einer Kettenreaktion, jedoch ist der Zyklus auf eine konstante Photoaktivierung durch Bestrahlung angewiesen.

Um diesen Umstand näher zu untersuchen, wurden Photokatalysen unter Verwendung zweier verschiedener Bestrahlungswellenlängen durchgeführt. Das Radikalanion **98^{•-}** besitzt ein starkes Absorptionsmaximum bei 684 nm, deshalb wurde eine 660 nm LED als zweite Bestrahlungsquelle verwendet (Schema 43).



Schema 43: Photokatalytische Addition von MeOH an **1** unter Bestrahlung mit zwei Wellenlängen.

Die erhaltenen Produktausbeuten unter Variation der Bestrahlung sind in Tabelle 18 aufgeführt. Zunächst wurde ausprobiert, ob eine Initialbelichtung mit 525 nm für 2 min und anschließend Belichtung ausschließlich mit 660 nm über 40 h ausreicht, um die gleiche Produktausbeute wie die herkömmliche Belichtung bei 525 nm über 40 h zu erzeugen. Diese Methode generierte das Photoprodukt nur in Spuren und es wurde 45 % Umsatz beobachtet. Eine Initialbelichtung mit 525 nm reichte offensichtlich nicht aus, die beiden Katalysezyklen zu starten und am Laufen zu halten. Durch die fehlende Belichtung mit 525 nm ist es wahrscheinlich, dass der Rückelektronentransfer vom Radikalanion auf das Radikal **2**[•] zur Wiederherstellung von **98** im Grundzustand und damit zu einem Abbruch der Katalysezyklen führt. Darum wurde eine zyklische Belichtungssequenz in Betracht gezogen, welche stündlich durch kurze Belichtung mit 525 nm dafür sorgt, dass der Initialzyklus nicht zum Erliegen kommt. Durch die zyklische Belichtungsstrategie konnte das Photoprodukt in 95 % Ausbeute bei vollem Umsatz erzeugt werden. Dadurch wird ersichtlich, dass der Initialzyklus aus dem PBI-Grundzustand nicht nur eine Art Kettenstart darstellt, sondern essenziell für die katalytische Effizienz und die dadurch erzielte Produktausbeute ist. Denkbar wäre auch eine Anregung des Radikalanions **98**^{•-} mit 525 nm, wodurch die Reduktion zu **98**²⁻ erleichtert wird. Das Radikalanion besitzt bei dieser Wellenlänge zwar nur eine schwache Absorbanz, aber die Energie dieser Photoaktivierung begünstigt den Elektronentransfer. Diese Vermutung wird durch das Ergebnis der Belichtung ohne 660 nm gestützt (Tabelle 18, Eintrag 5). In einer Sequenz wurde immer wieder für kurze Zeit mit 525 nm angeregt, dies entsprach einer Gesamtbelichtungszeit von 10 h. Die Reaktion wurde somit 30 h in der Dunkelheit gerührt. Dabei wurden 50 % Produktausbeute erhalten, mit einer Bestrahlung bei 660 nm wurde dagegen eine höhere Ausbeute von 95 % erhalten (Eintrag 2). Der Vergleich dieser beiden Versuche zeigt deutlich, dass die Bestrahlung mit 660 nm, die einer Anregung des Radikalanions entspricht, einen positiven Einfluss auf die Produktausbeute hat. Somit bestätigt dieses Ergebnis den zweiten Teilzyklus des postulierten Mechanismus. Zudem zeigen die Ergebnisse der Belichtungen mit **116** ohne Thiophenol, dass der Teilzyklus über das Dianion ohne Peptidkette oder Additiv nicht abläuft, weshalb eine niedrigere Produktausbeute von 30 % generiert wird.

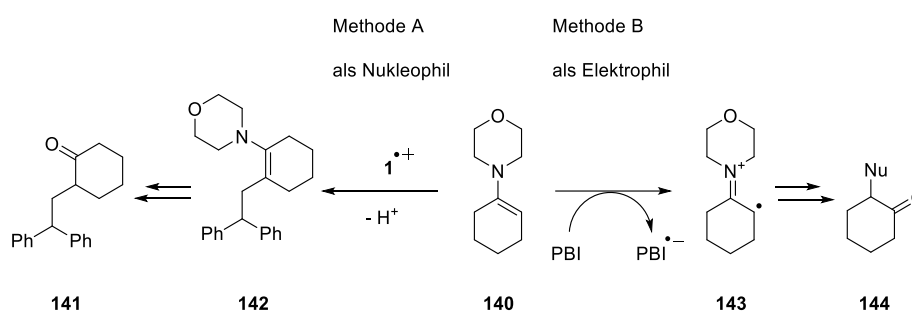
Tabelle 18: Photokatalysen unter dualer Bestrahlung mit 525 nm und 660 nm, Bed.: 40 μmol **1**, 0.5 mol% PBI, in 2 mL anhydr. MeOH, Ar, RT, 40 h; [a] mit 0.50 Äquiv. Et₃N.

	PBI	Bestrahlungsbedingungen	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
1	98	Initialbelichtung mit 525 nm (2 min), danach 40 h 660 nm	2: <5	45
2	98	40 h Sequenz: 15 min 525 nm, 45 min 660 nm	2: 95	100
3	116	40 h Sequenz: 15 min 525 nm, 45 min 660 nm	2: 30	63
4	116^[a]	40 h Sequenz: 15 min 525 nm, 45 min 660 nm	2: 29	66
5	98	40 h Sequenz: 15 min 525 nm, 45 min Dunkelheit	2: 50	53

Ebenfalls war es nicht möglich, durch Zusatz eines anderen Additivs, wie Triethylamin, das PBI-Dianion **116²⁻** in den Katalysezyklus einzubinden, da sich die Produktausbeute nicht steigern ließ. Hierzu ist wohl lediglich Thiophenol oder die Substratbindung durch eine Peptidkette fähig. Ein weiterer Beleg der für die Photokatalyse essenzielle Rolle des Additivs bzw. der Substratbindung der Peptidkette.

4.8. Enamine als Substrate

Enamine haben für die Photoredoxkatalyse seit der Arbeit durch MacMillan und Nicewicz an großer Bedeutung gewonnen.^[22] Daher wurde im Zuge dieser Dissertation versucht, Enamine als Substrate für die PBIe zugänglich zu machen. Prinzipiell gab es zwei Möglichkeiten, Enamine photoredoxkatalytisch umzusetzen (Schema 44).



Schema 44: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung der Möglichkeiten der photoredoxkatalytischen Aktivierung des Enamins **140** und resultierende Reaktivität.

Einerseits war die direkte Oxidation der Enamine zum Imin und die anschließende Addition eines Nukleophils möglich, andererseits wurde auch der Einsatz des Enamins als Nukleophil in Betracht gezogen. Als Modellsubstanz zur Untersuchung, ob eine photoredoxkatalytische Umsetzung des Enamins möglich ist, wurde das kommerziell erhältliche Morphinocyclohexen **140** verwendet. Zunächst wurden also die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften mit den PBIen untersucht.

4.8.1. Elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen

Die cyclovoltammetrischen Messung von **140** erfolgten in Acetonitril, das Cyclovoltogramm ist in Abb. 23 dargestellt.

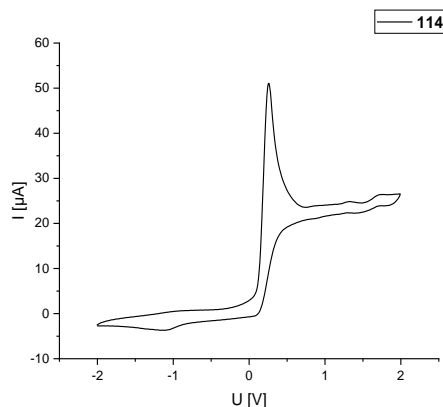


Abbildung 23: Cyclovoltogramm von **140** in MeCN (0.1 M TBAPF₆); referenziert auf Ag/Ag⁺ (0.01 M AgNO₃-Lsg. in MeCN), Vorschubgeschwindigkeit 100 mVs⁻¹.

Es wurde eine irreversible Oxidation bei $E_{\text{Ox}} = +0.25 \text{ V}$ (vs. Ag/Ag⁺) beobachtet. Aufgrund der Lage des Signals war es nicht möglich auf den externen Standard Ferrocen ($E_{1/2} = +0.34 \text{ V}$) zu referenzieren, da sich die Halbpotenziale überlagerten. Dennoch lässt sich aus dem Ergebnis der Messungen erkennen, dass das Enamin leicht zu oxidieren ist, da das Redoxpotenzial deutlich kleiner als von **1** ($E_{\text{Ox}} = 1.47 \text{ V}$ ^[136]) ist. Die leichte Oxidierbarkeit von Enaminen ist literaturbekannt und ermöglicht viele photoredoxkatalytische Anwendungen als Imine.^[144]

Zur weiteren Untersuchung der Kinetik des Elektronentransfers wurden Fluoreszenzlöschungsexperimente mit PBI **98** und PBI **116** und dem Enamin **140** durchgeführt. Die Fluoreszenzspektren der PBle unter Zugabe von **140** sind in Abb. 24 dargestellt, die Stern-Volmer-Geraden befinden sich im Anhang (A.12).

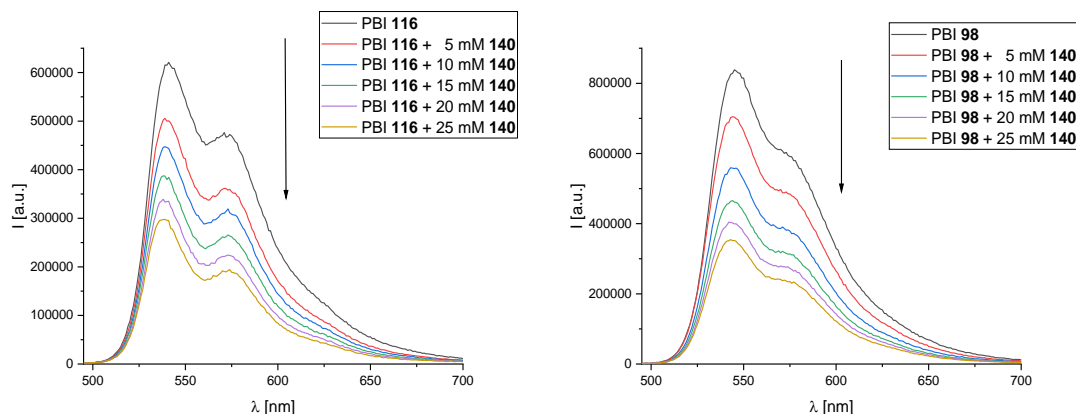


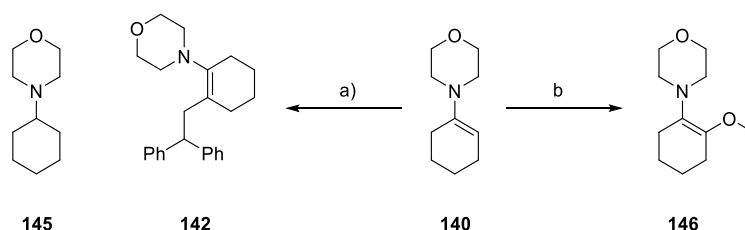
Abbildung 24: Fluoreszenzspektren von PBI **98** und **116** unter Zugabe des Enamins **140**; $c(\text{PBI}) = 25 \mu\text{M}$, in MeCN, 25 °C.

Für die Fluoreszenzlöschung von PBI **98** durch das Enamin **140** wurde eine Stern-Volmer-Konstante von $k_{SV} = 49 \text{ M}^{-1}$ erhalten, während **116** eine $k_{SV} = 42 \text{ M}^{-1}$ ergab. Beide Stern-Volmer-Konstanten sind sehr hoch und ca. doppelt so groß wie die Konstante für Substrat **1**. Daraus folgt, dass der Elektronentransfer zwischen den PBIe und dem Enamin **140** sehr schnell ablaufen muss. Interessant ist auch, dass die Wechselwirkung zwischen dem Enamin **140** und dem Peptid-PBI **98** etwas größer ausfällt als bei der Referenz **116**. Hierbei könnte die Peptidkette durch Stabilisierung über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Enamin eine Rolle spielen, was einen positiven Effekt der Peptidkette andeutet.

Die Ergebnisse der elektrochemischen und spektroskopischen Untersuchungen zeigen eindeutig, dass das Enamin **140** sehr gut durch die PBIe **98** und **116** oxidiert werden kann. Darum sollte eine photoredoxkatalytische Umsetzung der Enamine begünstigt sein. Somit wurden die Enamine als Substrate für die PBIe **98** und **116** eingesetzt.

4.8.2. Photokatalytische Experimente

Es wurde versucht, das Enamin **140** in Photokatalysen mit PBI **98** und **116** unter Variation der Reaktanden und Additive einzusetzen. Die Reaktionslösungen wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie und GC-MS analysiert. Die Ergebnisse der photokatalytischen Experimente sind in Tabelle 19 und mögliche Photoprodukte in Schema 39 dargestellt.



Schema 45: Potentielle Photoprodukte von **140** als Substrat oder Nukleophil unter Verwendung der PBI **116** und **98** als Katalysatoren: a) **1**, 0.5 mol% **116** oder **98**, in 2 mL MeCN, Ar, 530 nm, 25 °C, 40 h; b) 0.5 mol% **116** oder **98**, in 2 mL MeOH, Ar, 530 nm, 25 °C, 40 h.

Erste Versuche beschäftigten sich mit der Oxidation des Enamins und die anschließende Addition von Methanol. Die GC-MS-Chromatogramme wiesen bei

diesen Experimenten auf das Edukt **140** und keinerlei Produktbildung hin. Bei der Betrachtung der $^1\text{H-NMR}$ Spektren fiel jedoch auf, dass das Signal des Protons der Doppelbindung nahezu vollständig verschwunden war. Um sicher zu stellen, dass die Abnahme des Signals mit der Photokatalyse zusammenhängt, wurde ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **140** mit dem externen Standard 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Blindprobe verwendet. Über den Vergleich der Integralintensitäten des Doppelbindungsprotons referenziert auf den Standard konnte der Umsatz bestimmt werden. Die hohen Umsätze waren ein Indiz auf die Wechselwirkung zwischen PBI und Enamin. Die Abnahme des Protonensignals der Doppelbindung legt den Verdacht nahe, dass eine Oxidation des Enamins durch das PBI erfolgreich war, was auch an einer geringen Verschiebung der Protonensignale des Aminrestes zu erkennen war. Zusätzlich zur Abnahme des Enaminsignals wurde bei der Photokatalyse mit Methanol auch die Anwesenheit eines Singulets bei 3.4 ppm beobachtet. Dies deutete auf ein Additionsprodukt hin und da die Reaktionslösungen vor der Analyse mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie unter Hochvakuum getrocknet wurden erschien die Kontamination durch MeOH unwahrscheinlich. Dennoch konnte mittels GC-MS-Analyse nur das Edukt detektiert werden. Dieser Umstand könnte aber auf die angewandte Methode oder die Stabilität des Produkts zurückzuführen sein. Die Addition des Methanols sollte eine hydrolytische Abspaltung des Amins begünstigen, insbesondere bei erhöhter Temperatur, weshalb es sein könnte, dass die GC-MS zur Analyse des Photoprodukts in diesem Fall nicht anwendbar ist. Die Analyse der Edukte und etwaiger Nebenprodukte war dagegen möglich, daher wurde diese Methode weiter angewendet. Beide PBI lieferten ähnliche Umsätze bei der Addition von Methanol an **140**, jedoch erzeugte **116** eine höhere Produktmenge von 31 %. Dennoch sind die erreichten Ausbeuten niedrig. Anhand der Umsätze lässt sich abschätzen, dass hierbei nicht die Oxidation des Enamins problematisch ist, sondern ein anderer Reaktionsschritt. Möglicherweise ist die Addition unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht begünstigt, weshalb eine Optimierung der Bedingungen nötig ist.

Da das Enamin als Substrat lediglich moderate Ausbeuten erzeugte, wurde untersucht, ob alternativ ebenfalls der Einsatz als Nukleophil möglich wäre. Hierzu wurden photokatalysierte Additionen an **1** mit den PBI **98** und **116** durchgeführt. Die Bestimmung des Reaktionsumsatzes erfolgte anhand des Edukts **1**, da die

Testreaktionen ausgehend von **140** als Substrat (Tabelle, Einträge 1 – 4) stets hohe Umsätze des Enamins **140** zeigten. Erneut konnte mittels GC-MS-Analyse kein Photoprodukt detektiert werden. Die Reaktionsumsätze lagen im Bereich von 46 – 55 %. Es ist ersichtlich, dass eine gewisse Reaktivität vorlag, denn **1** wurde teilweise umgesetzt, jedoch ist die Reaktionsführung unkontrolliert, weshalb kein eindeutiges Reaktionsprodukt identifiziert werden konnte. Ein weiteres Problem könnte die relativ niedrige Menge an **140** als Nukleophil im Vergleich zu Methanol sein. Da **140** einen höheren Siedepunkt als Methanol besitzt, lässt es sich der Reaktion nicht in der gleichen Menge zusetzen, da es bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung nicht so einfach durch Vakuum entfernt werden kann. Zusätzlich dient Methanol als Lösungsmittel, **140** kann diese Funktion nicht erfüllen. Bei der Methanoladdition in Kapitel 4.7.2. wurde ersichtlich, dass hohe Methanolkonzentrationen die Produktausbeute erhöhen. Deshalb könnten auch höhere Konzentrationen an **140** nötig sein.

Tabelle 19: Photokatalytische Testreaktionen mit **140** unter Verwendung der PBI Katalysatoren **67** und **79**: Bedingungen: 40 μ mol Substrat, 1.50 Äquiv. Nukleophil, 0.5 mol% PBI, MeCN, Ar, 530 nm, 25 °C, 40 h; [a] Umsatz über das Protonensignal der Doppelbindung von **140** bestimmt, [b] Ausbeutebestimmung über das Protonensignal der Methoxygruppe; [c] Umsatz von **27**, [d] es wurde ein Reduktionsprodukt **145** via GC-MS detektiert; [e] in 2 mL MeOH

	PBI	Substrat	Nukleophil	Additiv	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
1	98	140	-	-	0	100 ^[a]
2	98	140	MeOH ^[e]	-	146: 19 ^[b]	75 ^[a]
3	116	140	-	-	0	90 ^[a]
4	116	140	MeOH ^[e]	-	146: 31 ^[b]	72 ^[a]
5	116	1	140	-	0	46 ^[c]
6	116	1	140	113	0 ^[d]	52 ^[c]
7	98	1	140	-	0	55 ^[c]
8	98	1	140	AcOH	0 ^[d]	100 ^[c]

Abschließend lässt sich sagen, dass gezeigt werden konnte, dass eine prinzipielle Photoreaktion unter Katalyse durch die PBe **98** und **116** möglich ist. Jedoch scheiterte die Kontrolle der Reaktion, da es sehr viele Faktoren gibt, welche optimiert werden müssen, damit die gewünschten Photoprodukte erzeugt werden können.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Es konnten neun peptidmodifizierte Dicyanoperylenbisimide (PBI) erfolgreich synthetisiert werden. Hierbei wurden zwei alternative Syntheserouten verwendet und verglichen, um höchstmögliche Produktausbeuten und Flexibilität zu gewährleisten. Die strukturellen Eigenschaften der PBI wurden hinsichtlich ihrer Imidsubstituenten, der angeknüpften Peptidkette und der Linkerlänge variiert und verglichen. PBI ohne Peptidkette dienten dabei als Referenzsysteme, um den Einfluß der Peptide auf die Eigenschaften bewerten zu können.

Die Photokatalysatoren wurden sowohl elektrochemisch als auch spektroskopisch charakterisiert. Der Vergleich dieser Eigenschaften der unmodifizierter PBI mit den Peptiden lieferte Hinweise auf einen positiven, wenn auch geringen Einfluss der Peptidkette und eine potenzielle Substratbindung bei der nukleophilen Addition von Methanol an Styrolerivate. Daher wurde die erste Generation an Peptid-PBI mit Alkylimidsubstituenten und unterschiedlichen Linkerlängen als Photokatalysatoren eingesetzt. Die Versuche zeigten jedoch, dass sich die Peptidkette zwar positiv auf katalytische Effizienz auswirkt, der Erfolg der Experimente aber auch auf der Löslichkeit der PBI und somit der Wahl des Lösungsmittels basiert. Die schlechte Löslichkeit der Alkyl-PBI in polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril beschränkte die photokatalytische Anwendung auf Dichlormethan als Lösungsmittel, und erzeugte niedrige Produktausbeuten. Zudem zeigte eine erhöhte Linkerlänge nachteilige Eigenschaften bzgl. der erzielten Produktausbeute durch Abschirmung und suboptimaler Orientierung der Substratbindungsstelle.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Katalysatorstruktur durch Ersatz des Alkylimidsubstituenten mit 2,6-Diisopropylanilin zur Erhöhung der Löslichkeit optimiert. Die gesteigerte Löslichkeit der PBI in polaren Lösungsmitteln machte es möglich, die Photokatalysen in MeCN statt DCM durchzuführen. Der Wechsel des Lösungsmittels hatte einen großen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften und die katalytische Effizienz der Peptide. Zudem zeigte der Vergleich verschiedener Peptidstrukturen, dass neben einem Prolin induzierten β -Turn der Einsatz von Arginin als Substratbindungsstelle bei PBI **98** die besten Ergebnisse lieferte. Weitere Substratbindungsstellen, wie Glutamin (**125**), wurden untersucht, wiesen jedoch eine niedrigere Effizienz auf. Die Reaktionsbedingungen der Photokatalysen wurden unter

Verwendung von **98** optimiert. Die Substratbreite der Reaktion wurde mit verschiedenen Styrolderivaten und Alkoholen untersucht. Bei der spektroskopischen Charakterisierung wurden die Stern-Volmer-Konstanten der Fluoreszenzlöschung linear mit den Hammett-Konstanten der Substrate korreliert. Hierbei ergaben elektronenreiche Substrate eine starke Fluoreszenzlöschung, was im Einklang zum erwarteten Elektronentransfer von Substrat auf den Katalysator stand. Diese Korrelation zeigte einen gegensätzlichen Trend bei den erhalten Produktausbeuten der Photokatalysen. Elektronenreiche Substituenten senkten die Produktausbeute, während elektronenärmere Substrate hohe Ausbeuten erzielten. Diese Beobachtung legte nahe, dass der photokatalytische Mechanismus mehr als eine aktive PBI-Spezies besitzt und ließ einen dualen Katalysezyklus vermuten. Zur Bestätigung dieser Hypothese wurden spektroelektrochemische und kinetische Experimente durchgeführt, um den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Die Ergebnisse des Peptid-PBIs **98** wurden mit dem Referenzsystems **116** verglichen. So konnte gezeigt werden, dass sowohl das PBI-Radikalanion als auch das Dianion für die katalytische Effizienz entscheidend sind. Neben Thiophenol war auch die Peptidkette mittels Substratbindungsmechanismus in der Lage, das essenzielle PBI-Dianion zu erzeugen. Weiterhin wurden Experimente unter Bestrahlung mit zwei Wellenlängen durchgeführt, um die Existenz eines dualen Katalysezyklus mit dem PBI Radikalanion zu untersuchen und zu belegen. Dabei wurde gezeigt, dass es möglich ist, durch Anregung des Radikalanions mit 660 nm nahezu identische Produktausbeuten zu erzeugen, bei gleichzeitiger Reduktion der Belichtungszeit mit 530 nm.

Die PBIe **98** und **116** wurden ebenfalls auf ihre Anwendung als Photokatalysatoren für andere Substrate untersucht. So sollten neue Reaktionswege und Anwendungen erschlossen werden. Vorversuche beschäftigten sich mit der Reaktivität gegenüber Enaminen, um so photokatalytische C-C-Knüpfungen zu ermöglichen. Ein potenzieller Elektronentransfer zwischen Enamin **140** und PBIe **98** und **116** wurde mit Hilfe von elektrochemischen und spektroskopischen Messungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass sowohl das Redoxpotenzial des Enamins als auch die Fluoreszenzlöschung der PBIe durch das Enamin eindeutige Hinweise auf einen erfolgreichen photoredoxkatalytischen Einsatz liefern. Bei den Photokatalysen wurde eine Wechselwirkung zwischen Photokatalysator und Enamin beobachtet und

potenzielle Photoprodukte detektiert. Somit ist die prinzipielle Erschließung dieses Reaktionstyps möglich.

Das Potenzial des Konzepts der „Photozyme“ ist groß und bisher weitgehend unerforscht. Zukünftige Arbeiten könnten sich also mit der Erweiterung des Anwendungsbereichs auf andere organische Farbstoffe, wie Flavine, Naphthalindiimide oder Phenothiazine, beschäftigen. Insbesondere die Möglichkeit einer potenziellen Enantioselektivität der Reaktion durch chirale Induktion der Peptidkette ist hierbei von großem Interesse. Ebenfalls wäre die Optimierung und strukturelle Anpassung bestehender Peptidkatalysatoren zu Anwendung auf andere Reaktionswege denkbar. Dabei stellt die Erschließung von Enaminen als Substrate und die resultierende C-C-Knüpfung ein wichtiges Ziel dar. Die weitere Optimierung dieser Reaktion und die zu untersuchende potenzielle Enantioselektivität wären für die Synthese pharmakologischer Wirkstoffe interessant.

6. Experimenteller Teil

Materialien und Methoden

Reagenzien und Lösungsmittel

Die in der Arbeit verwendeten Chemikalien wurden bei MERCK, SIGMA ALDRICH, ALFA AESAR, ABCR, TCI, CARL ROTH, ACROS ORGANICS oder CARBOLUTION erworben. Deuterierte Lösungsmittel wurden bei der Firma EURISOTOP bezogen. Die Lösungsmittel Aceton, Methanol, *n*-Hexan, DCM, Diethylether wurden mit technischem Reinheitsgrad verwendet, wobei *n*-Hexan und DCM vordestilliert wurden. Ethylacetat und Cyclohexan wurden als *HPLC Grade* erworben. Destilliertes Wasser wurde an einer *Millipore Q8* Anlage von MERCK deionisiert und ultrafiltriert. Der Ligand 1-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-*N,N*-bis[(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]-methanamin (TBTA) für die kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition wurde nach der Vorschrift von Sharpless *et al.* synthetisiert.^[145]

Reaktionsführung unter Argon-Atmosphäre

Bei Reaktionen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurden alle Glasgeräte zuvor im Hochvakuum evakuiert und mit einem Heißluftföhn für kurze Zeit erhitzt (Ausheizen). Nach dem Abkühlen des Glasgerätes wurde es mit dem Schutzgas Argon (Argon 5.0, 99,999%, LINDE) geflutet. Der Prozess des Ausheizens und Fluten mit Argon wurde insgesamt drei Mal durchgeführt. Feste Reagenzien wurden im Gegenstrom hinzugegeben, während Flüssigkeiten über ein Septum mit Hilfe von Kanülen hinzugefügt wurden. Der Zusammenbau der Rückflußapparatur erfolgte unter ständigem Gegenstrom.

Zur Entfernung kleinster Mengen an Sauerstoff aus Lösungsmitteln wurde mit Hilfe der *freeze-pump-thaw* Technik entgast. Hierbei wurde die Lösung in flüssigem Stickstoff eingefroren. Das gefrorene Gemisch wurde für 5 min unter Hochvakuum gesetzt, anschließend verschlossen und aufgetaut. Der im Gefäß erzeugte Unterdruck zog beim Auftauen gelöste Gase aus dem Lösungsmittel, erkennbar am Sprudeln des Gemisches. Nach dem Auftauen wird das Gefäß zum Druckausgleich mit Argon geflutet. Der Vorgang wurde insgesamt drei Mal wiederholt.

Flash-Säulenchromatographie

Für die säulenchromatographische Aufreinigung wurde Kieselgel von *Sigma Aldrich* mit einer Porengröße von 60 Å und einer Partikelgröße von 40 – 60 µm verwendet. Das Rohprodukt wurde entweder in wenig Laufmittel gelöst nass oder auf Kieselgur (*Celite S*) adsorbiert und trocken auf die Kieselgel-Säule aufgetragen. Nach dem Auftragen des Rohprodukts wurde die Kieselgeloberfläche mit einer ca. 1 cm dicken Seesandschicht (reinst, mit HCl gereinigt) bedeckt. Anschließend wurde für größere Laufmittelmengen eine Vorratskugel aus Glas aufgesetzt. Der nötige Überdruck wurde durch eine Handpumpe, befestigt an einem Glasabgang mit Schliff, erzeugt.

Trockensäulenvakuumchromatographie (DCVC)

Trockensäulenvakuumchromatographie (engl. *Dry column vacuum chromatography*) wurde gemäß der Methode von Pedersen *et al.* mit Kieselgel (Porengröße 60 Å, Partikelgröße 15 – 40 µm) von MERCK durchgeführt.^[126] Es wurde eine P4-Glasfritte (Ø = 4cm oder 6 cm, mit Dreiwegehahn und Schliff, Abb. 23) mit einer ca. 5 cm hohen Kieselgelsäule bestückt, welche durch Angelegen eines Vakuums einer Mini-Membran-Vakuumpumpe (VP 86, VWR) dicht gepackt wurde.



Abbildung 25: links: Aufbau der DCVC-Apparatur: Fritte, Dreiwegehahn mit Abgang zur Pumpe und Vorratsgefäß mit Hahn; rechts: Lösungsmittelbande nach dem korrekten Packen der Säule.

Das Kieselgel wurde mit Hilfe eines Teflon-Stößels und eines gebogenen Spatels mechanisch weiter verdichtet. Anschließend wurde zum Schutz der

Kieselgeloberfläche ein Rundfilterpapier aufgelegt. Es wurden ca. 30 mL n-Hexan auf die Säule gegeben und unter Vakuum eluiert. Hierbei wurde überprüft, ob die Laufmittelgrenze absolut gerade und scharf verlief. Falls dies nicht der Fall war, wurde der Packungsvorgang wiederholt. Das Rohprodukt wurde auf Kieselgur (*Celite*) adsorbiert und aufgetragen. Das aufgetragene Rohprodukt wurde ebenfalls unter Vakuum mit dem Stößel und einem Spatel verdichtet und mit einem Rundfilterpapier bedeckt. Der Laufmittel-Gradient wurde entsprechend dem jeweiligen Trennverfahren gewählt und in 15 – 20 Schritte geteilt. Der Anteil der polaren Laufmittelkomponente wurde bei jeder Fraktion prozentual erhöht, abhängig vom gewählten Gradienten. Jeder Schritt bestand aus einer Laufmittelfraktion mit 20 mL (Fritte Ø = 4 cm) oder 40 mL (Fritte Ø = 6 cm). Die Fraktionsvolumina wurden immer vollständig eluiert, um die Trennwirkung durch wiederholtes Adsorbieren des Rohprodukts auf dem Kieselgel zu erhöhen.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur Durchführung der Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumplatten von *Merck* (Silica 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0.25mm) benutzt. Die Detektion erfolgte mit Hilfe einer UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm und $\lambda = 366$ nm) oder verschiedenen Anfärbereagenzien. Hierzu wurde die DC-Platte in die jeweilige Lösung getaucht und durch Trocknen mit einem Heißluftföhn entwickelt. Oxidierbare Substanzen wurden mit Hilfe von Kaliumpermanganat- oder Cer-Ammoniummolybdat-Lösung (*Seebach*) angefärbt. Amine wurden mit einer Lösung aus Ninhydrin in Ethanol mit 1 % Essigsäure angefärbt. Azide wurden mit einer 10%-igen Triphenylphosphin Lösung in Aceton (*Staudinger* Reagenz) zum Amin reduziert und anschließend mit Ninhydrin-Lösung angefärbt. Die Zusammensetzung der Anfärbelösungen lautet wie folgt:

- KMnO_4 -Lsg.: 2.5 g K_2CO_3 , 1.0 g KMnO_4 , 0.1 g NaOH, 100 mL dest. H_2O
- *Seebach*-Lsg.: 2.5 g Ammoniumheptamolybdat, 1.0 g Cer-Ammoniumsulfat, 10 mL konz. H_2SO_4 , 90 mL dest. H_2O
- Ninhydrin-Lsg.: 6.0 g Ninhydrin, 2 mL Eisessig, 200 mL EtOH

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die kernresonanzspektroskopischen Messungen wurden an den Geräten *Avance 300* (Messfrequenz: $^1\text{H} = 300.17$ MHz), *Avance Neo 400* (Messfrequenz: $^1\text{H} =$

400.13 MHz, ^{13}C = 100.62 MHz) und *Avance 500* (Messfrequenz: ^1H = 500.13 MHz, ^{13}C = 125.77 MHz) der Firma BRUKER durchgeführt. Hierzu wurden in einem Messröhrchen (\varnothing = 5 mm) aus Glas 5 -20 mg einer Probe in 0.5 mL deuteriertem Lösungsmittel der Firma EURISOTOP gelöst. Die chemische Verschiebung δ wurde in *parts per million* (ppm), referenziert auf Tetramethylsilan (TMS), angegeben. Die Spektren wurden auf die Referenzwerte der unvollständig deuterierten Lösungsmittel kalibriert^[146]:

CDCl_3:	$^1\text{H-NMR}$: δ = 7.26 ppm	$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 77.16 ppm
MeCN-d_3:	$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.94 ppm	$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 1.32 ppm δ = 118.26 ppm
DMSO-d_6:	$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.50 ppm	$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 39.52 ppm
THF-d_8:	$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.72 ppm δ = 3.58 ppm	$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 25.31 ppm δ = 67.21 ppm

Die Signale wurden nach ihrer Aufspaltung charakterisiert und die Kopplungskonstante J wurde in Hz angegeben. Die bestimmten Multiplizitäten der Signale werden wie folgt abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), dd (Dublett vom Dublett), m (Multiplet).

UV-Vis Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einer 1.00 cm dicken Quarzglaszelle mit einem maximalen Fassungsvermögen von 1,5 mL der Firma STARNA gemessen. Das Volumen der Probelösungen betrug 1,0 mL. Die Messungen wurden an einem *Lambda 750* der Firma PERKIN ELMER mit einer Peltier-Element *PTP 6+6* und einem Thermostat der Firma HAAKE durchgeführt und erfolgten bei 20 °C. Die Absorptionsmessungen wurden gegen die Absorption des reinen Lösungsmittels hintergrundkorrigiert (*Blank*).

Emissionsspektroskopie und Stern-Volmer Quenching

Die Fluoreszenzspektren wurden an einem *Fluoromax-4* Instrument von JOBIN-YVON mit einem Peltier-Element bei einer Temperatur von 20 °C aufgenommen, als Steuersoftware diente das Programm *FluorEssence 3.9*. Es wurde eine Korrektur

gegen die Raman-Streuung des reinen Lösungsmittels vorgenommen (*blank*). Folgende Parameter wurden verwendet: *increment* 0.1 nm; *increment time*: 0.2 s; *Slits*: 1 nm.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die infrarotspektroskopischen Messungen wurden durch die analytische Abteilung des Instituts für organische Chemie (IOC) am KIT durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einen BRUKER *Alpha T* Gerät unter Verwendung der ATR-Methode. Die Intensität der Signale wurde folgendermaßen eingeteilt: vs (sehr stark) 0 – 10 % Transmission, s (stark) 10 – 30 % Transmission, m (mittel) 30 – 70 % Transmission, w (schwach) 70 – 90 % Transmission, vw (sehr schwach) 90 – 100 % Transmission. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *ChemSpectra* von CHEMMOTION.

Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren wurden durch die analytische Abteilung des Instituts für Organische Chemie (IOC) am KIT aufgenommen. Je nach Ionisationsmethode wurden folgende Geräte verwendet:

- FAB-MS: FINNIGAN *Mat95* (FAB-Probenkopf)
- EI-MS: FINNIGAN *Mat95* (EI-Probenkopf)
- MALDI-TOF: SHIMADZU *Axima Confidence*
- ESI-MS: THERMO FISHER *QExactive Orbitrap Plus*

Für die MALDI-MS Messungen wurden die beiden Matrizen 2,4,6-Trihydroxyacetophenon (THAP) 0.3M in EtOH und 6-Aza-2-thiothymin (ATT) als ges. Lösung in MeCN verwendet.

Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Die GC-MS-Chromatogramme wurden mit einem VARIAN *431 GC* Instrument mit Kapillarsäule *Factor Four TM VF-5 ms* aufgezeichnet. Die Ofentemperatur des Gaschromatographen wurde wie in Tabelle 1 aufgeführt variiert, als Trägergas wurde Helium mit einer Flußgeschwindigkeit von 1mL/min verwendet. Die Massenspektrometrische Analyse erfolgte mit einem VARIAN *210-MS* Massenspektrometer mittels Elektronenstoßionisation (EI) und Ionenfalle.

Tabelle 20: Verwendetes Heizprogramm für die Ofentemperatur.

Zeit t [min]	Ofentemperatur [°C]	Heizrate [°C/min]
1.00	95	0
9.33	220	15
13.33	220	0
18.66	300	15
20.66	300	0

Mikrowellenreaktor

Die Synthesen unter Mikrowellenbestrahlung wurden in einem *Discover* Mikrowellenreaktor mit Druckmessgerät und *IntelliVent* Funktion von CEM durchgeführt. Hierbei wurden Glas-Vials mit einem Gesamtvolumen von 7 mL, ausgestattet mit einem Rührfisch, verwendet und mit Bördeldeckelkappen verschlossen. Während der Bestrahlung wurde das Vial durch einen Druckluftstrom gekühlt und durch einen integrierten Rührer gerührt. Das Mikrowellengerät wurde im *Standard*-Modus betrieben. Es wurde eine maximale Temperatur eingestellt, nach deren Erreichen das Gerät die gewählten Parameter für eine gewisse Zeit hielt (*holding time*). Die Zeit bis zum Erreichen der Grenzparameter wurde als *run time* bezeichnet. Es wurde ein maximaler Druck von 20.0 bar eingestellt, die Bestrahlungsleistung betrug 200 bzw. 300 W.

Belichtungsexperimente

Die Belichtungsexperimente erfolgten in einem speziellen Aufbau, gefertigt durch die feinmechanische Werkstatt der UNIVERSITÄT REGENSBURG und der Werkstatt des physikalischen Instituts am KIT. Der Aufbau ist in Abb. 2 gezeigt.

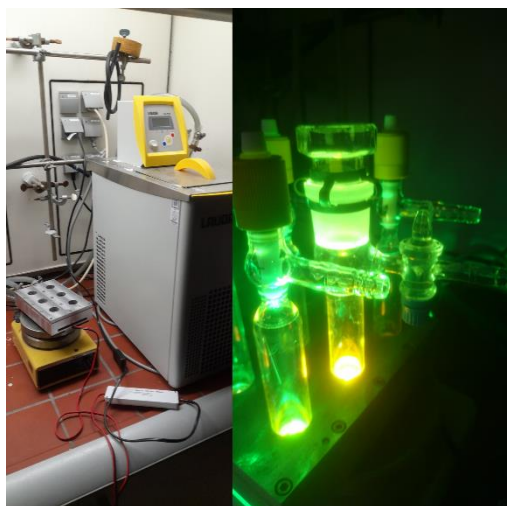


Abbildung 26: links: Belichtungsapparatur bestehend aus einem Kühlblock aus Metall, LED-Array, Magnetrührer und Thermostat; rechts: laufende Belichtung mit eingesetzten Schlenk-Rohren.

Es handelt sich um eine gekühlte Metallhalterung mit sechs Steckplätzen für Schlenk-Rohre. Die Metallhalterung ist mit einem LAUDA *Alpha R8* Thermostat verbunden. An der Unterseite der Metallhalterung befindet sich an jedem Steckplatz ein Loch für eine LED. Die LEDs sind als 6er Array auf einem Aluminiumkühlkörper von RS-ONLINE angebracht. Photokatalytische Reaktionen wurden in Schlenk-Rohren mit Glasstopfen und PTFE-Schliff Fett unter Argon durchgeführt. Die Reaktionsgemische wurden durch einen externen Magnetrührer gerührt. Zur Belichtung wurden *high-power* LEDs von LUMITRONIX verwendet. Folgende Wellenlängen wurden verwendet:

- *Nichia NVSU233B SMD-LED*, 1450mW, $\lambda_{Em} = 365 \text{ nm}$
- *Osram Oslon SSL 120 SMD-LED* $\lambda_{Em} = 525 \text{ nm}$
- *Osram Oslon SSL 150 SMD-LED*, 1 W, $\lambda_{Em} = 660 \text{ nm}$

Katalysatoren und feste Substrate wurden vor den Belichtungsexperimenten als Stammlösungen in MeCN oder MeOH bereitgestellt. Flüssige Reagenzien, wie z.B. **1** wurden direkt unter Argon-Gegenstrom in die Reaktionsgefäße gegeben. Definierte Volumina der Stammlösungen und ggf. wasserfreie Lösungsmittel wurden unter Gegenstrom in die Schlenk-Rohre gegeben und mittels *freeze-pump-thaw* (3x) von Sauerstoff befreit.

Die Untersuchung der Belichtungslösungen erfolgte mittels GC-MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Zur Ausbeutebestimmung wurde 1,1,2,2-Tetrachlorethan als NMR-

Standard (5.90 ppm, s, 2H) verwendet. Die Isolation der Photoprodukte wurde durch Vereinigung mehrerer parallel angesetzter Versuchsdurchführungen und säulenchromatographische Aufreinigung erzielt.

Durchflußreaktor

Durchfluß-Belichtungsexperimente wurden mit einem V3-Pumpenmodul *E-Serie* der Firma VAPOURTEC mit integriertem *Flow Chemistry System* und *easy-PhotoChem* durchgeführt. Das Durchflußsystem besaß einen Photoreaktor mit angeschlossener LED, welche ebenfalls von VAPOURTEC bezogen wurden. Die Reaktionslösungen wurden wie bei den herkömmlichen Belichtungsexperimenten in Schlenk-Rohren angesetzt und mittel *freeze-pump-thaw* entgast. Anschließend wurde die Lösung mit Hilfe von Kanülen über ein Septum in den Durchflußreaktor geleitet und belichtet.

Kinetische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Kinetik der photokatalytischen Reaktion wurde der zeitliche Verlauf mittels Absorptionsspektroskopie überwacht. Hierzu wurde in einer Quarzglasküvette mit einem angeschmolzenen Rundkolben und *Young-Hahn* mit einem Fassungsvermögen von 4 mL Absorptionmessungen unter Argon durchgeführt. Eine Belichtungsmischung aus 2 µL 1,1-Diphenylethylen und 25 µM PBI (mit oder ohne 0.5 Äquiv **113**) in 4 mL MeOH wurde vor den Messungen mittels *freeze-pump-thaw* Technik entgast. Die Absorptionsspektren wurden in einem *Cary 100 Bio Spectrometer* mit einer Temperatureinheit (*Cary 100 temperature controller*) der Firma VARIAN aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei 20 °C und wurden gegen die Absorption des reinen Lösungsmittels hintergrundkorrigiert. Folgende Einstellungen wurden verwendet: *average time* 0.1 s; *data interval* 1.0 nm, *scan rate* 600 nm/min. Die jeweilige Probe wurde 2 min mit einer 530 nm *high-power* LED belichtet und dann im Gerät im Dunkeln stehen gelassen. Dabei wurde in Zeitintervallen von 2, 5, 10, 30 und 60 min ein Absorptionsspektrum aufgenommen.

Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden an einem Aufbau bestehend aus Potentiostat, Glazelle mit Teflonschraubdeckel und drei Elektroden (Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode) der Firma OSSILA durchgeführt. Eine Platinscheibe ($\varnothing = 2$ mm) diente als Arbeitselektrode und ein Platindraht ($\varnothing = 0.5$ mm) als

Gegenelektrode. Eine nicht-wässrige Ag/Ag⁺ Elektrode mit einem Silberdraht in einer 0.01 M AgNO₃-Lsg. in MeCN wurde als Referenzelektrode verwendet. Für jede Messung wurden 20 mL einer 0.05 M TBAPF₆-Lsg. als Elektrolyt benötigt. Die Lösung wurde in der Glaszelle durch Einleitung eines Argon-Stroms und Spülen für 15 min vom Sauerstoff befreit. Hierzu wurde ein kleiner Teflon-Schlauch in die Lösung getaucht und ein konstanter Argon-Strom gewährleistet. Vor jedem Messvorgang wurde dieser Schlauch aus der Lösung gezogen, um zu verhindern, dass das Sprudeln für Verwirbelungen sorgt, welche die Messung stören. Der Argon-Strom blieb dabei konstant, um einen Argon-Überdruck in der Zelle und somit den Ausschluss von Sauerstoff zu gewährleisten. Ferrocen diente als Referenz für die Potentialmessungen, die Scan-Rate wurde variierte zwischen 20 bis 500 mV/s.

Spektroelektrochemische Experimente

Für spektroelektrochemische Experimente wurden cyclovoltammetrische Messungen mit der Aufnahme von Absorptionsspektren überwacht. Die Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Claudia Bizarri (AK Bräse) am Institut für Organische Chemie (IOC) des KIT durchgeführt. Der Messaufbau beinhaltete einen *Interface 1010B* Potentiostaten, ein *ALS SEC 2020* Spektrometer ($\lambda = 200 - 1025$ nm) und einer elektrochemischen Zelle von GAMRY. Die elektrochemische Zelle bestand aus einer Quarzglasküvette (Volumen 1 mL) und drei Elektroden: eine Arbeitselektrode (Platinnetz), eine Gegenelektrode (Platindraht) und eine Silber-quasi-Referenzelektrode. Es wurde eine 250 μ M PBI-Lsg. in MeCN und 0.1 M TBAPF₆ als Elektrolyt befüllt. Die angelegte Spannung wurde stufenweise verändert und dabei in Zeitintervallen von 1 s Absorptionsspektren aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1: Wittig-Reaktion^[114]

Die Reaktionsführung erfolgte unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Es wurden 1.20 Äquiv. Methylphosphoniumromid in trockenem THF suspendiert und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 1.20 Äquiv. *N*-Butyllithium-Lsg. (2.5 M in *n*-Hexan) langsam unter Rühren hinzugegeben. Das Gemisch wurde bei 0 °C für 30 min gerührt und dann wurde 1.00 Äquiv. des korrespondierenden Ketons in wasserfreiem THF hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht (ca. 18 h) gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NH₄Cl-

Lsg. beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit EE extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wodurch das Rohprodukt als gelbes Öl erhalten wurde. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Säulenchromatographie mit Hexan/DCM als Laufmittel.

AAV 2: Barluenga Kreuzkupplung^[115]

In einem Schlenk-Kolben wurden unter Argon 1.00 Äquiv. 4-Bromoarylderivat, 1.00 Äquiv. Acetophenon-tosylhydrazon, 0.20 Äquiv. PPh_3 , 0.05 Äquiv. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und 2.50 Äquiv. Kaliumcarbonat ins wasserfreiem Dioxan suspendiert. Das Gemisch wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt ($110\text{ }^\circ\text{C}$). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit DCM verdünnt und über *Celite S* filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt wurde als gelbes Öl erhalten. Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit Hexan/DCM als Laufmittel.

AAV 3: Synthese primärer Amide^[147]

In einem Rundkolben wurden 1.00 Äquiv. der korrespondierenden Carbonsäure unter Argon in wasserfreiem THF gelöst und im Eisbad auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden 1.50 Äquiv. Thionylchlorid langsam unter Rühren hinzugegeben. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 h gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung nochmals im Eisbad auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und ein Überschuss an wässriger Ammoniak-Lsg. hinzugefügt. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit EE extrahiert und die vereinten organischen Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, wodurch das Rohprodukt erhalten wurde. Der Rückstand wurde in sehr wenig DCM gelöst und durch Zugabe von kaltem *n*-Hexan kristallisiert, um das Produkt als farblosen Feststoff zu erhalten.

AAV 4: Verseifung von Methylestern (Entschützung am C-Terminus)

In einem Rundkolben wurden 1.00 Äquiv. Methylesterderivat in THF gelöst und im Eisbad auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. In dest. H_2O wurden 5.00 Äquiv. LiOH gelöst und zum Methylester hinzugefügt. Nach 5 min wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels DC (EE)

überprüft. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch erneut auf 0 °C abgekühlt und durch Zugabe von 1 M HCl neutralisiert. Es wurde ges. NaCl-Lsg. hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit EE extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung für den nächsten Schritt (Peptidkupplung) verwendet.

AAV 5: Entfernung der Boc-Schutzgruppe

In einem Rundkolben wurden 1.00 Äquiv. Boc-geschütztes Amin in DCM gelöst und unter Rühren 5.00 Äquiv. HCl (4 N in Dioxan) hinzugegeben. Der Fortschritt der Reaktion wurde via DC (DCM oder EE) kontrolliert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung direkt für den nächsten Schritt (Peptidknüpfung) verwendet.

AAV 6: Peptidknüpfung

In einem Rundkolben wurden 1.00 Äquiv. Carbonsäure in einer DCM/DMF-Mischung (6:1) gelöst und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Es wurden 1.25 Äquiv. HATU und 2.00 Äquiv. DIPEA hinzugefügt. Das Gemisch wurde für 10 min gerührt. Anschließend wurden 1.25 Äquiv. des boc-entschützten Amins in DMF gelöst und zur Reaktionsmischung gegeben. Das Gemisch wurde langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM verdünnt und nacheinander je drei Mal mit dest. H₂O, ges. NH₄Cl-, NaHCO₃- und NaCl-Lsg. gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Säulenchromatographie.

AAV 7: Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC)

In einem Rundkolben wurde dest. H₂O durch Spülen mit Argon für 15 min entgast. Unter Rühren wurden 0.30 Äquiv. CuSO₄ und 0.30 Äquiv. TBTA (gelöst in DCM) hinzugefügt und die Mischung wurde im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 0.60 Äquiv. Natriumascorbat hinzugegeben. Ein Farbumschlag von Blau nach Gelb und schließlich farblos, zeigte die Bildung der Cu(I)-Spezies an. 1.30 Äquiv. des

korrespondierenden Azids und 1.00 Äquiv. Alkin-PBI wurden in DCM gelöst und zur *in situ* generierten Cu(I)-Spezies hinzugefügt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde via DC (DCM) kontrolliert. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte über DCVC. Hierzu wurde zum Filtrat *Celite S* hinzugefügt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (*dry load*).

AAV 8: Synthese der cyano-PBle^[125]

In einem Schlenk-Kolben wurden unter Argon 1.00 Äquiv. Dibrom-PBI, 10.0 Äquiv. Zn(CN)₂, 0.20 Äquiv. Pd₂(dba)₃ und 0.20 Äquiv. dppf in wasserfreiem Dioxan suspendiert. Das Gemisch wurde für 20 h Rückflusiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit DCM verdünnt und über eine *P4*-Fritte filtriert, um Cyanid- und Pd-Katalysator-Reste abzutrennen. Das Filtrat wurde mit *Celite S* versetzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (*dry load*). Die Aufreinigung erfolgte mittels DCVC.

Synthesevorschriften

Synthese von 1-Amino-hex-5-in (**100**)



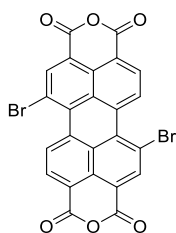
Die Synthese von 1-Amino-hex-5-in (**100**) erfolgte nach einer abgeänderten Literaturvorschrift von Reinhoudt et al.^[123] In einem 250 mL Rundkolben wurden 2.79 g (12.0 mmol, 1.00 Äquiv.) N-(5-Hexinyl)-phthalimid in 100 mL EtOH gelöst. Es wurden 1.72 mL (1.78 g, 6.10 mmol, 1.20 Äquiv.) Hydrazinhydrat (65 %) hinzugegeben und für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden dem Gemisch 6 mL konz. HCl hinzugefügt und erneut für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der farblose Niederschlag abfiltriert und das Filtrat drei Mal mit DCM gewaschen. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von konz. KOH-Lsg. stark basisch gemacht und fünf Mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen

Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt wurde als leicht gelbliches Öl (932 mg) in 80 % Ausbeute erhalten. Das Produkt wies eine ausreichende Reinheit auf und wurde direkt für weitere Syntheseschritte verwendet. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein^[123].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.69 – 2.60 (m, 2H), 2.17 – 2.09 (m, 2H), 1.90 (t, J = 3.0 Hz, 1H), 1.50 (p, J = 4.6, 4.1 Hz, 4H), 1.28 (s, 2H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 138.64, 114.32, 84.20, 77.48, 77.37, 77.16, 76.84, 68.33, 41.55, 33.45, 33.12, 32.69, 30.11, 29.56, 26.05, 25.68, 18.16.

Synthese von Dibrom-PDA (78)



C₂₄H₆Br₂O₆

M = 550.11 g/mol

78

Die Synthese des dibromierten Perylendianhydrid **78** wurde nach der Vorschrift von Böhm *et al.* durchgeführt. In einem 250 mL Dreihalskolben wurden 10.0 g (25.5 mmol, 1.00 Äquiv.) 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PDA) in 100 mL konz. H₂SO₄ suspendiert und für 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf 85 °C erhitzt und 0.26 g (1.02 mmol, 0.04 Äquiv.) Iod hinzugegeben.

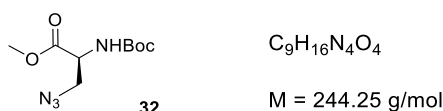
Nach 1 h wurden 3.26 mL (10.2 g, 63.7 mmol, 2.50 Äquiv.) Brom über einen Tropftrichter langsam zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Das Gemisch wurde 20 h bei 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung auf ca. 600 mL Eis geschüttet. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert und mit dest. H₂O neutral gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff in einem evakuierten Exsikkator über KOH getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff (14.0 g, 25.5 mmol) in quantitativer Ausbeute erhalten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit

des Produkts war lediglich die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in D_2SO_4 oder deuterierter TFA möglich. Das NMR-Spektrum stimmte mit bekannten Literaturwerten überein.^[148]

Bei der Synthese von **78** entstehen ein 1,6- und ein 1,7-Regioisomer im Verhältnis 1:5 mit dem 1,7-Regioisomer als Hauptprodukt.^[117,148] Diese Regioisomere sind nur schwer chromatographisch auftrennbar. Es ist literaturbekannt, dass die beiden Regioisomere nahezu identische optische und elektronischen Eigenschaften besitzen, weshalb dieser Umstand vernachlässigbar ist.^[118] Im Folgenden wird daher zur Vereinfachung immer nur das Hauptprodukt, also das 1,7-Regioisomer der betreffenden Verbindungen, aufgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 Mhz, d-TFA): δ (ppm) = 9.98 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 9.29 (s, 2H), 9.07 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H).

Synthese von Boc- β -Azidoalanin (**32**)

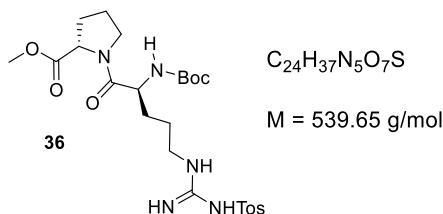


Die Synthese von Boc- β -Azidoalanin erfolgte aus kommerziell erhältlichem Boc-geschütztem Serin-methylester (4.03 g, 18.4 mmol, 1.00 Äquiv.) nach der Literaturvorschrift von Shetty *et al.*^[112] Das NMR-Spektrum und die Ausbeute stimmten mit der Literatur überein.

$^1\text{H-NMR}$ (400 Mhz, CDCl_3): δ (ppm) = 5.37 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 4.47 (dt, $J = 8.1, 3.8$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.72 (d, $J = 3.7$ Hz, 2H), 1.45 (s, 9H).

MALDI-MS: berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}^+$]: 267.11; gefunden: 266.90.

Synthese von Boc-Arg(Tos)-Pro-OMe (36)



Die Synthese von Boc-Arg(Tos)-Pro-OMe wurde gemäß **AAV 6** aus 1.50 g (3.50 mmol, 1.00 Äquiv.) Boc-Arg(Tos)-OH und 725 mg (4.38 mmol, 1.25 Äquiv.) Prolinmethylesterhydrochlorid durchgeführt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit EE als Laufmittel. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (1.60 g, 2.94 mmol) in einer Ausbeute von 84 % erhalten.

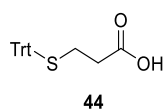
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.77 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 6.31 (s, 2H), 5.51 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.50 (dd, $J = 8.5, 4.8$ Hz, 1H), 4.48 – 4.39 (m, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.67 – 3.59 (m, 1H), 3.58 – 3.49 (m, 1H), 3.29 (s, 2H), 2.39 (s, 3H), 2.27 – 2.17 (m, 2H), 2.03 – 1.91 (m, 2H), 1.88 – 1.77 (m, 1H), 1.69 – 1.53 (m, 3H), 1.41 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 170.79, 165.76, 156.77, 155.91, 141.84, 141.01, 129.15, 126.05, 80.17, 77.28, 77.03, 76.77, 60.41, 58.88, 52.57, 47.01, 40.78, 38.62, 28.98, 28.35, 28.32, 25.00, 21.46, 1.03.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $C_{24}H_{38}N_5O_7S$ $[M+H]^+$: 540.2492;
gefunden: 540.2487.

IR: $\tilde{\nu} = 3428$ (w), 3333 (w), 3327 (w), 3235 (vw), 3182 (vw), 3159 (vw), 3153 (vw), 2975 (w), 2952 (w), 2934 (w), 2877 (vw), 1741 (m), 1704 (m), 1629 (vs), 1578 (s), 1544 (vs), 1435 (vs), 1391 (m), 1366 (s), 1248 (vs), 1196 (s), 1162 (vs), 1129 (vs), 1081 (vs), 1045 (s), 1017 (s), 915 (w), 815 (s), 788 (m), 731 (m), 707 (m), 671 (vs), 639 (m), 620 (s), 552 (vs), 521 (vs), 448 (s), 436 (s), 425 (s), 416 (s), 408 (m), 382 (s) cm^{-1} .

Synthese von 3-(Tritylthio)propionsäure (44)



$C_{22}H_{20}O_2S$

$M = 348.46 \text{ g/mol}$

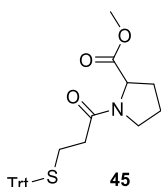
In einem 250 mL Rundkolben wurden 0.80 mL (0.98 g, 9.23 mmol, 1.00 Äquiv.) Mercaptopropionsäure (**43**) in 80 mL DCM gelöst. Es wurden 2.96 g (10.6 mmol, 1.15 Äquiv.) Tritylchlorid portionsweise hinzugefügt. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und drei Mal mit DCM gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (3.02 g, 8.66 mmol) in einer Ausbeute von 94 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ (ppm) = 7.33 (d, $J = 5.7 \text{ Hz}$, 10H), 7.28 – 7.22 (m, 3H), 2.29 (t, $J = 7.5, 7.0 \text{ Hz}$, 2H), 2.16 (t, $J = 7.4, 6.7 \text{ Hz}$, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO): δ (ppm) = 172.66, 144.34, 129.07, 128.02, 126.72, 66.16, 40.20, 40.15, 39.99, 39.94, 39.73, 39.52, 39.31, 39.10, 38.90, 32.88, 26.68.

HR-MS (ESI, EE): berechnet für $C_{22}H_{20}O_2SNa$ [$M+Na^+$]: 371.1082;
gefunden: 371.1074.

Synthese von 3-(Tritylthio)propionsäureamidprolinmethylester (45)



$C_{28}H_{29}NO_3S$

$M = 459.60 \text{ g/mol}$

1.00 g (2.87 mmol, 1.00 Äquiv.) 3-(Tritylthio)propionsäure wurden gemäß **AAV 6** mit 0.59 g (3.59 mmol, 1.25 Äquiv.) Prolinmethylester-hydrochlorid zur Reaktion gebracht. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit Hexan/EE als

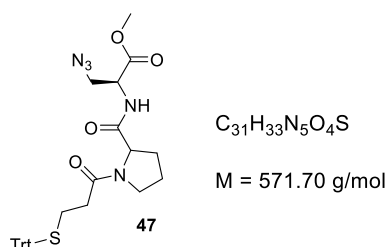
Laufmittel. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (1.21 g, 2.63 mmol) in 92 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.47 – 7.41 (m, 6H), 7.31 – 7.25 (m, 6H), 7.24 – 7.18 (m, 3H), 4.42 (dd, *J* = 8.4, 3.6 Hz, 1H), 4.20 (dd, *J* = 8.4, 2.8 Hz, 1H), 3.70 (s, 3H), 3.62 – 3.48 (m, 1H), 3.46 – 3.36 (m, 1H), 3.27 (dt, *J* = 9.7, 7.0 Hz, 1H), 2.65 – 2.47 (m, 2H), 2.30 – 2.20 (m, 1H), 2.17 – 2.06 (m, 2H), 2.05 – 1.80 (m, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 172.86, 172.46, 170.12, 169.97, 144.93, 144.91, 129.74, 128.00, 126.73, 126.71, 77.48, 77.16, 76.84, 66.87, 59.33, 58.65, 52.64, 52.28, 46.88, 46.42, 33.91, 33.76, 31.49, 31.05, 29.28, 27.21, 26.83, 24.79, 22.61.

HR-MS (ESI, EE): berechnet für C₂₈H₂₉NO₃SNa [M+Na⁺]: 482.1766;
gefunden: 482.1759.

Synthese von TrtSPropyl-Pro-Ala(N₃)-OMe (47)



1) Synthese der Carbonsäure:

1.17 g (2.55 mmol, 1.00 Äquiv.) 3-(Tritylthio)propionsäureamidprolinmethylester wurden gemäß **AAV 4** am C-Terminus durch Verseifung des Methylesters entschützt.

2) Synthese des Amins:

Es wurden 870 mg (3.56 mmol, 1.00 Äquiv.) Boc-β-Azidoalanin gemäß **AAV 5** am N-Terminus entschützt.

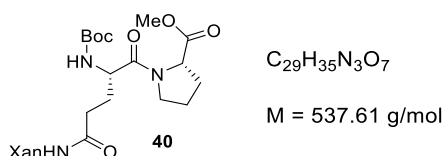
3)Peptidkupplung:

Das Peptid TrtSPropyl-Pro-Ala(N₃)-OMe wurde gemäß **AAV 6** aus 1.13 g (2.55 mmol, 1.00 Äquiv.) der Carbonsäure TrtSPropyl-Pro-OH und 590 mg (3.25 mmol, 1.25 Äquiv.) des Boc-entschützten β -Azidoalanins. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie mit EE als Laufmittel. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (1.09 g, 1.90 mmol) in 75 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.77 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.48 – 7.37 (m, 7H), 7.33 – 7.25 (m, 8H), 7.24 – 7.17 (m, 3H), 4.67 (dt, J = 7.6, 4.2 Hz, 1H), 4.59 (dd, J = 8.2, 2.0 Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.68 – 3.52 (m, 2H), 3.32 (ddd, J = 10.8, 8.2, 3.0 Hz, 1H), 3.17 (td, J = 9.6, 7.0 Hz, 1H), 2.64 – 2.57 (m, 2H), 2.44 – 2.34 (m, 1H), 2.25 – 2.07 (m, 2H), 2.07 – 1.97 (m, 1H), 1.97 – 1.87 (m, 1H), 1.86 – 1.74 (m, 1H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 171.86, 171.29, 169.76, 144.91, 129.79, 128.04, 126.79, 77.48, 77.16, 76.84, 67.02, 59.80, 53.01, 52.84, 52.13, 47.48, 34.18, 27.18, 27.01, 25.01.

Synthese von Boc-Gln(Xan)-Pro-OMe (40)



800 mg (1.88 mmol, 1.00 Äquiv.) Boc-Gln(Xan)-OH wurden mit 388 mg (2.34 mmol, 1.25 Äquiv.) Prolinmethylesterhydrochlorid gemäß **AAV 6** zur Reaktion gebracht. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hexan/EE). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (975 mg, 1.81 mmol) in 96 % Ausbeute erhalten.

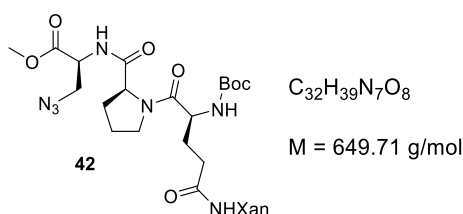
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.75 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.48 – 7.42 (m, 3H), 7.29 – 7.24 (m, 3H), 7.11 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 5.51 (d, J =

8.4 Hz, 1H), 4.65 – 4.61 (m, 1H), 4.60 – 4.57 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.64 (m, 2H), 2.51 – 2.28 (m, 4H), 2.09 – 1.96 (m, 4H), 1.53 (s, 9H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 172.56, 171.49, 170.67, 155.85, 151.44, 130.03, 129.75, 129.19, 127.74, 126.86, 123.59, 121.61, 121.51, 118.11, 116.61, 79.97, 60.53, 58.82, 52.44, 51.04, 47.00, 44.29, 29.09, 28.39, 25.06, 21.19, 14.33.

MALDI-MS: berechnet: 537.61, gefunden: 536.43 [M⁺].

Synthese von Boc-Gln(Xan)-Pro-Ala(N₃)-OMe (42)



1)Synthese der Carbonsäure:

Boc-Gln(Xan)-Pro-OMe (950 mg, 1.77 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde gemäß **AAV 4** am C-Terminus durch Verseifung des Methylesters entschützt.

2)Synthese des Amins:

Es wurden 540 mg (2.21 mmol, 1.00 Äquiv.) Boc-β-Azidoalanin gemäß **AAV 5** am N-Terminus entschützt.

3)Peptidkupplung:

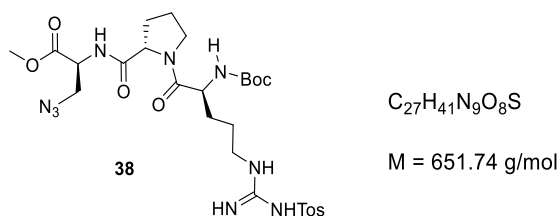
Das Peptid Boc-Gln(Xan)-Pro-Ala(N₃)-OMe wurde gemäß **AAV 6** aus 900 mg (1.72 mmol, 1.00 Äquiv.) der Carbonsäure Boc-Gln(Xan)-Pro-OH und 388 mg (2.15 mmol, 1.25 Äquiv.) des Boc-entschützten β-Azidoalanins synthetisiert. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie mit EE als Laufmittel. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (825 mg, 1.27 mmol) in 74 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.57 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.31 – 7.27 (m, 4H), 7.14 – 7.07 (m, 5H), 6.94 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 6.48 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 5.39 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 4.60 – 4.55 (m, 1H), 4.55 – 4.45 (m, 2H), 3.62 (s, 4H), 3.58 – 3.48 (m, 2H), 2.36 – 2.28 (m, 2H), 2.26 – 2.19 (m, 1H), 1.98 – 1.87 (m, 4H), 1.39 (s, 9H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 206.98, 172.15, 172.03, 171.79, 171.16, 171.11, 170.83, 170.09, 169.92, 156.02, 155.53, 151.24, 151.11, 150.86, 129.88, 129.69, 129.64, 129.32, 129.24, 129.20, 129.09, 123.56, 123.50, 121.43, 121.39, 120.70, 116.62, 116.50, 116.48, 79.94, 79.62, 77.29, 77.03, 76.78, 60.21, 59.45, 53.44, 53.04, 52.91, 52.73, 52.60, 52.34, 52.30, 51.87, 51.70, 51.46, 51.00, 47.44, 46.94, 44.00, 43.89, 38.61, 31.73, 31.57, 30.95, 30.68, 29.71, 29.00, 28.57, 28.30, 27.66, 25.02, 23.11, 22.49, 22.20.

MALDI-MS: berechnet: 649.71, gefunden: 672.3 [M+Na⁺].

Synthese von Boc-Arg(Tos)-Pro-Ala(N₃)-OMe (38)



1) Synthese der Carbonsäure:

Boc-Arg(Tos)-Pro-OMe (2.70 g, 5.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde gemäß **AAV 4** am C-Terminus durch Verseifung des Methylrests entschützt.

2) Synthese des Amins:

Es wurden 1.31 g (5.36 mmol, 1.00 Äquiv.) Boc-β-Azidoalanin gemäß **AAV 5** am N-Terminus entschützt.

3) Peptidkupplung:

Das Peptid Boc-Arg(Tos)-Pro-Ala(N₃)-OMe wurde gemäß **AAV 6** aus 2.30 g (4.38 mmol, 1.00 Äquiv.) der Carbonsäure Boc-Arg(Tos)-Pro-OH und 0.98 g (5.47 mmol, 1.25 Äquiv.) des Boc-entschützten β -Azidoalanins hergestellt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (2.33 g, 3.53 mmol) in 82 % Ausbeute erhalten.

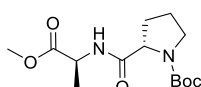
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.76 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.49 – 6.22 (m, 2H), 5.51 (s, 1H), 4.69 – 4.58 (m, 1H), 4.55 – 4.41 (m, 2H), 3.78 (d, J = 3.4 Hz, 3H), 3.72 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 3.64 – 3.59 (m, 1H), 3.51 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 3.25 (s, 2H), 2.39 (s, 3H), 2.13 – 2.06 (m, 1H), 2.01 – 1.92 (m, 1H), 1.90 – 1.76 (m, 2H), 1.66 – 1.55 (m, 2H), 1.41 (s, 9H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 171.71, 171.18, 169.78, 165.76, 156.88, 156.84, 141.87, 140.99, 129.14, 126.05, 80.15, 77.29, 77.03, 76.78, 60.41, 60.36, 53.14, 53.12, 52.46, 51.95, 47.46, 38.62, 30.95, 29.71, 28.35, 28.28, 25.15, 22.28, 21.45, 21.07, 14.21.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für C₂₇H₄₂N₉O₈S [M+H⁺]: 652.7480;
gefunden: 652.2870.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3428 (w), 3401 (w), 3329 (w), 3319 (w), 3234 (w), 2975 (w), 2952 (w), 2935 (w), 2105 (m), 1744 (w), 1686 (m), 1629 (vs), 1578 (m), 1541 (vs), 1476 (w), 1436 (s), 1392 (m), 1364 (s), 1248 (vs), 1205 (s), 1162 (vs), 1129 (vs), 1081 (vs), 1052 (s), 1017 (m), 921 (w), 815 (s), 789 (m), 730 (m), 707 (m), 671 (vs), 640 (s), 619 (s), 552 (vs), 530 (vs), 520 (vs), 486 (vs), 466 (s), 435 (s), 426 (s), 412 (s), 402 (s), 391 (s) cm⁻¹.

Synthese von Boc-Pro-Ala-OMe (54)



C₁₄H₂₄N₂O₅

M = 300.36 g/mol

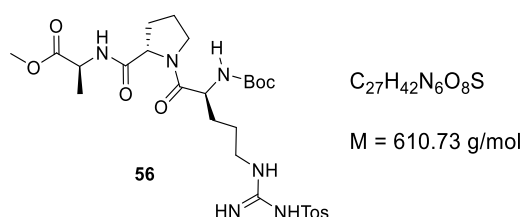
54

Das Dipeptid Boc-Pro-Ala-OMe wurde gemäß **AAV 6** aus 626 mg (2.91 mmol, 1.00 Äquiv.) boc-geschütztem Prolin und 507 mg (3.64 mmol, 1.25 Äquiv.) Alaninmethylesterhydrochlorid synthetisiert. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie mit Hex/EE als Laufmittel. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (785 mg, 2.62 mmol) in 90 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.60 – 4.47 (m, 1H), 4.33 – 4.17 (m, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.44 (s, 2H), 2.37 – 2.08 (m, 2H), 2.01 – 1.79 (m, 3H), 1.46 (s, 9H), 1.38 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H).

MALDI-MS (ATT): berechnet für C₁₄H₂₅N₂O₅ [M+H⁺]: 301.42;
gefunden: 301.27.

Synthese des Referenzpeptids Boc-Arg(Tos)-Pro-Ala-OMe (**56**)



1)Synthese des Amins:

Es wurden 775 mg (2.58 mmol, 1.00 Äquiv.) Boc-Pro-Ala-OMe (**54**) gemäß **AAV 5** am N-Terminus entschützt.

2)Peptidkupplung:

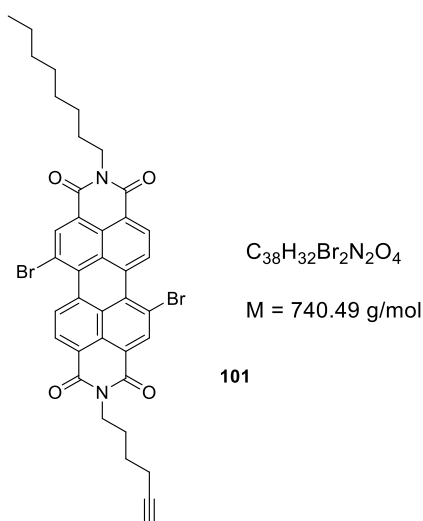
Das Tripeptid **56** wurde gemäß **AAV 6** aus 880 mg (2.05 mmol, 1.00 Äquiv.) der Carbonsäure Boc-Arg(Tos)-OH und 610 mg (2.58 mmol, 1.25 Äquiv.) des Boc-entschützten Boc-Pro-Ala-OMe hergestellt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie mit EE/MeOH als Laufmittel. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (1.08 g, 1.76 mmol) in 86 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.76 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.22 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.83 (s, 1H), 6.36 (s, 2H), 5.46 (s, 1H), 4.56 – 4.31 (m, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.64 – 3.55 (m, 1H), 3.54 – 3.40 (m, 1H), 3.33 – 3.09 (m, 2H), 2.38 (s, 3H), 2.15 – 2.02 (m, 3H), 1.92 (dq, *J* = 13.3, 7.5, 7.1 Hz, 3H), 1.66 – 1.53 (m, 3H), 1.41 (s, 9H), 1.37 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 173.10, 171.30, 165.87, 157.17, 155.66, 141.83, 141.31, 129.20, 126.18, 126.10, 80.09, 77.48, 77.16, 76.84, 60.31, 52.69, 48.63, 47.56, 38.74, 29.00, 28.48, 28.38, 25.32, 21.55, 17.94, 2.02, 1.14.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für C₂₇H₄₃N₆O₈S [M+H⁺]: 611.2863;
gefunden: 611.2854.

Alkin-PBI Grundbaustein 101



In einem 250 mL Rundkolben wurden 1.00 g (1.82 mmol, 1.00 Äquiv.) **78** wurden in 80 mL DMF suspendiert. Zu dieser Mischung wurden 0.34 mL (0.28 g, 2.91 mmol, 1.60 Äquiv.) 1-Amino-hex-5-in und 0.30 mL (0.23 g, 1.82 mmol, 1.00 Äquiv.) Octylamin hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 65 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung auf 500 mL dest. H₂O gegeben. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit H₂O und schließlich MeOH gewaschen. Die Aufreinigung des Rohprodukts

erfolgte mittels Säulenchromatographie mit Hexan/DCM (0-100%) als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (320 mg, 0,42 mmol) in 23 % Ausbeute erhalten.

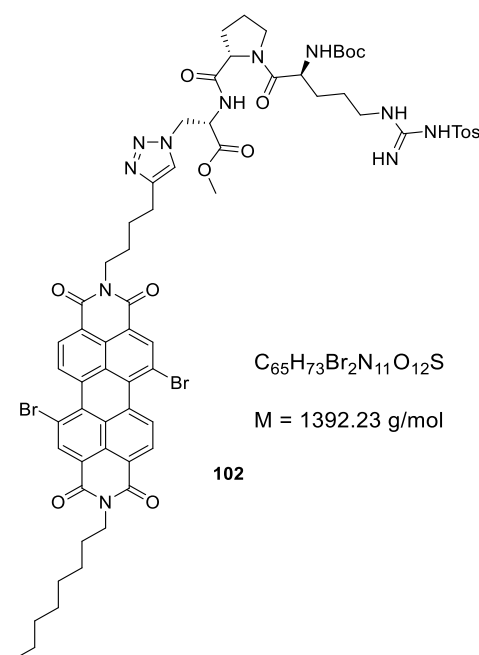
¹H-NMR (500 Mhz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.42 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.88 (s, 2H), 8.67 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 4.29 – 4.10 (m, 5H), 2.30 (td, *J* = 7.1, 2.7 Hz, 2H), 1.96 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.93 – 1.84 (m, 2H), 1.79 – 1.73 (m, 2H), 1.71 – 1.62 (m, 6H), 1.48 – 1.39 (m, 2H), 1.36 (dp, *J* = 10.9, 3.6, 3.1 Hz, 1H), 1.33 – 1.23 (m, 4H), 0.88 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

¹³C-NMR (126 Mhz, CDCl₃): δ (ppm) = 163.33, 162.99, 162.95, 162.49, 162.45, 162.12, 138.54, 138.27, 138.15, 138.11, 138.09, 133.38, 133.15, 133.01, 132.98, 132.88, 132.84, 132.44, 130.18, 130.11, 130.05, 129.97, 129.32, 128.63, 128.59, 128.25, 127.04, 127.02, 123.52, 123.33, 123.16, 122.89, 122.73, 122.42, 121.72, 120.96, 120.89, 115.00, 84.07, 84.01, 77.41, 77.16, 76.91, 68.92, 68.87, 40.98, 40.87, 40.44, 40.31, 33.60, 31.97, 29.50, 29.47, 29.37, 28.31, 28.24, 27.70, 27.39, 27.31, 27.26, 26.50, 26.09, 26.04, 22.80, 18.38, 18.36, 14.25, 1.17.

MALDI-MS: berechnet für C₃₈H₃₂Br₂N₂O₄ [M⁺]: 740.49; gefunden: 740.66.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3434 (w), 3420 (w), 3412 (w), 3403 (w), 3391 (w), 3374 (w), 3337 (w), 3326 (w), 3310 (w), 3299 (w), 3272 (w), 3234 (w), 3136 (w), 2952 (w), 2927 (w), 2873 (w), 2857 (w), 2104 (vw), 1742 (w), 1698 (s), 1657 (vs), 1630 (vs), 1589 (vs), 1544 (vs), 1499 (m), 1434 (vs), 1392 (vs), 1364 (s), 1333 (vs), 1305 (s), 1241 (vs), 1207 (s), 1162 (vs), 1129 (vs), 1081 (vs), 1048 (vs), 1028 (s), 1018 (s), 915 (m), 891 (w), 841 (m), 809 (vs), 779 (m), 768 (m), 745 (s), 722 (s), 708 (s), 671 (vs), 640 (s), 619 (s), 605 (s), 554 (vs), 534 (vs), 526 (vs), 516 (vs), 486 (vs), 479 (vs), 458 (vs), 429 (vs), 404 (vs), 397 (vs), 375 (vs) cm⁻¹.

Synthese von BocArg(Tos)-Pro-Ala(DibromPBI)-OMe mit langem Linker (102)



222 mg (0.30 mmol, 1.00 Äquiv) Alkin-PBI Grundbaustein **101** wurde mit 235 mg (0.36 mmol, 1.20 Äquiv.) gemäß **AAV 7** (CuAAC) zur Reaktion gebracht. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (238 mg, 0.17 mmol) in 57 % Ausbeute erhalten.

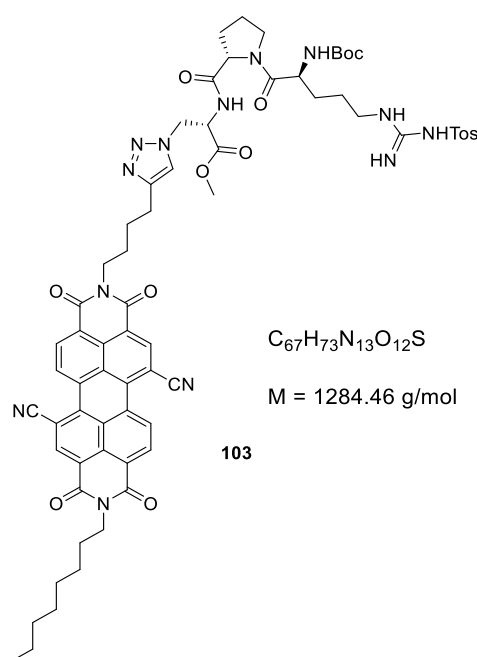
$^1\text{H-NMR}$ (500 Mhz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.34 – 9.24 (m, 2H), 8.75 – 8.70 (m, 2H), 8.58 – 8.47 (m, 2H), 7.73 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 3H), 7.65 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.18 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.52 (s, 4H), 5.45 (s, 1H), 4.97 – 4.88 (m, 1H), 4.83 – 4.70 (m, 3H), 4.56 (dd, $J = 8.1, 4.0 \text{ Hz}$, 1H), 4.41 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 4.14 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 5H), 3.72 (s, 4H), 3.62 – 3.54 (m, 1H), 3.49 – 3.37 (m, 2H), 3.19 (s, 2H), 2.76 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H), 2.34 (s, 4H), 2.23 (s, 2H), 1.94 – 1.85 (m, 1H), 1.75 (dt, $J = 35.2, 16.4, 6.6 \text{ Hz}$, 8H), 1.55 (d, $J = 19.6 \text{ Hz}$, 4H), 1.39 (s, 11H), 1.37 – 1.22 (m, 8H), 0.90 – 0.83 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 Mhz, CDCl_3): δ (ppm) = 210.89, 207.09, 169.25, 168.98, 163.14, 163.01, 162.77, 162.63, 162.24, 162.12, 161.87, 161.75, 156.97, 156.34, 155.60, 147.66, 141.72, 141.10, 140.90, 138.38, 137.96, 137.87, 137.82, 133.01, 132.80, 132.65, 132.51, 132.37, 132.26, 131.96, 129.97, 129.81, 129.66, 129.10, 128.91, 128.88, 128.78, 128.65, 128.36, 128.29, 128.19, 127.99, 127.92, 127.63, 127.46,

126.69, 126.67, 126.61, 126.02, 123.25, 123.14, 123.08, 122.91, 122.76, 122.62, 122.57, 122.34, 122.07, 121.67, 121.50, 120.85, 120.66, 116.42, 114.85, 79.92, 69.54, 65.85, 60.41, 60.18, 58.33, 54.10, 53.81, 53.20, 52.98, 52.67, 50.48, 50.03, 47.35, 47.04, 40.96, 40.82, 40.71, 40.43, 40.29, 33.43, 31.82, 31.76, 30.95, 29.69, 29.32, 29.27, 29.22, 28.36, 28.13, 28.05, 27.51, 27.26, 27.16, 27.11, 27.08, 26.82, 26.57, 26.35, 25.02, 24.92, 24.40, 22.65, 22.09, 21.43, 21.06, 18.42, 15.27, 14.11, 1.91, 1.02.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $C_{65}H_{73}Br_2N_{11}O_{12}S$: 1392.2320;
gefunden: 1392.3576.

Synthese von BocArg(Tos)-Pro-Ala(dicyanoPBI)-OMe mit langem Linker (103)



Die Synthese erfolgte gemäß **AAV 8**, als Edukt dienten 0.27 g (0.19 mmol, 1.00 Äquiv.) Boc-Arg(Tos)-Pro-Ala(DibromPBI)-OMe. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie in DCM. Das Produkt wurde als rotbrauner Feststoff (230 mg, 0.34 mmol) in 53 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (400 Mhz, $CDCl_3$): 9.61 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.98 – 8.74 (m, 2H), 7.65 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.13 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.34 (s, 2H), 4.98 – 4.87 (m, 1H),

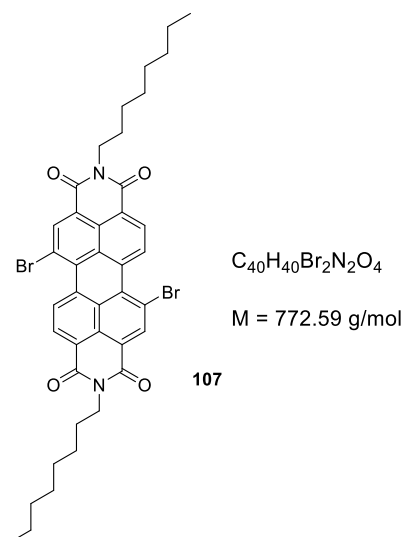
4.68 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 4.58 – 4.47 (m, 1H), 4.34 (s, 1H), 4.15 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 3.73 – 3.65 (m, 3H), 3.51 (q, $J = 9.6, 8.7$ Hz, 1H), 3.39 – 3.27 (m, 1H), 3.17 – 3.04 (m, 1H), 2.72 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.56 (s, 2H), 2.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 1.89 (s, 2H), 1.71 (d, $J = 15.4$ Hz, 5H), 1.35 (s, 9H), 1.26 – 1.20 (m, 2H), 0.85 – 0.77 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 Mhz, CDCl_3): δ (ppm) = 168.99, 156.97, 155.70, 147.83, 141.83, 141.26, 129.49, 129.19, 126.16, 123.20, 119.32, 108.56, 80.17, 77.41, 77.16, 76.91, 72.41, 69.66, 62.01, 60.22, 53.92, 53.47, 52.70, 47.46, 41.22, 40.65, 40.29, 32.07, 31.94, 31.89, 29.85, 29.51, 29.42, 29.34, 28.50, 28.44, 28.26, 28.18, 27.26, 27.22, 26.66, 25.17, 25.00, 24.48, 22.84, 22.78, 21.57, 14.24, 1.16.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $\text{C}_{67}\text{H}_{74}\text{N}_{13}\text{O}_{12}\text{S}$: 1284.5301; gef.: 1284.5299.

IR: $\tilde{\nu} = 3427$ (vw), 3415 (vw), 3401 (vw), 3393 (vw), 3342 (w), 3335 (w), 3326 (w), 3309 (w), 3235 (vw), 3149 (vw), 3013 (vw), 2953 (w), 2924 (m), 2854 (w), 2214 (vw), 1745 (w), 1696 (m), 1655 (s), 1601 (m), 1582 (m), 1565 (m), 1547 (s), 1513 (m), 1435 (s), 1411 (m), 1392 (m), 1334 (s), 1247 (s), 1215 (s), 1163 (s), 1129 (s), 1081 (m), 1051 (m), 1018 (w), 926 (w), 899 (w), 853 (w), 809 (m), 789 (w), 748 (vs), 707 (s), 666 (s), 640 (m), 616 (m), 552 (s), 528 (m), 521 (m), 497 (m), 460 (m), 432 (m), 422 (m), 391 (s), 381 (s) cm^{-1} .

Synthese von octyl-Dibrom-PBI (107)



Methode A:

Die Verbindung wurde gemäß der Vorschrift von Müllen *et al.* hergestellt.^[127] Es wurden 0.50 g (0.91 mmol, 1.00 Äquiv.) Dibrom-PDA in 80 mL Eisessig mit 0.38 mL (0.29 g, 2.27 mmol, 2.50 Äquiv.) Octylamin vermischt und über Nacht auf 90 °C erhitzt. Die Mischung wurde auf 200 mL Wasser gegeben und der rote Niederschlag wurde abfiltriert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie mit Hexan/DCM als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff (504 mg, 0.65 mmol) in 71 % Ausbeute erhalten.

Methode B:

0.50 g (0.91 mmol, 1.00 Äquiv.) Dibrom-PDA wurden in einem Mikrowellen-Vial mit 0.38 mL (0.29 g, 2.27 mmol, 2.50 Äquiv.) Octylamin versetzt und in 2.5 mL Eisessig suspendiert. Das Vial wurde mit einer Bördelkappe dicht verschlossen und 5 min im Ultraschallbad homogenisiert. Anschließend wurde das Vial mit folgenden Einstellungen in der Mikrowelle erhitzt: *Run time:* 10 min; *Hold time:* 30 min; max. Temp. 90 °C, *cooling:* an. Die Mischung wurde auf 50 mL Wasser gegeben und der rote Niederschlag wurde abfiltriert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie mit Hexan/DCM als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff (568 mg, 0.73 mmol) in 80 % Ausbeute erhalten.

Anm.: **107** wurde ebenfalls als Nebenprodukt bei der Synthese des Alkin-PBI Grundbausteins A in 30 % Ausbeute erhalten. Bei Alkin-Grundbaustein B wurde das PBI als Nebenprodukt in 12 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.42 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.86 (s, 2H), 8.65 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 4.23 – 4.14 (m, 4H), 1.79 – 1.68 (m, 4H), 1.48 – 1.42 (m, 3H), 1.38 – 1.34 (m, 1H), 1.34 – 1.22 (m, 9H), 0.95 – 0.80 (m, 6H).

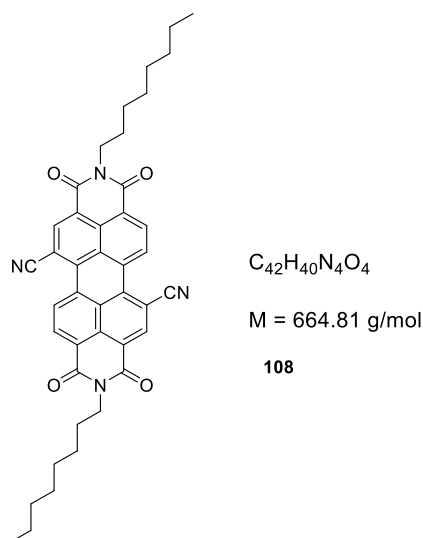
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 163.32, 162.95, 162.44, 162.08, 138.20, 138.08, 133.25, 133.01, 132.85, 132.45, 130.38, 130.09, 129.95, 129.29, 128.57, 128.20, 128.05, 127.81, 127.01, 126.18, 123.46, 123.27, 122.85, 122.54, 121.73, 120.91, 41.09, 40.97, 40.86, 31.97, 29.47, 29.45, 29.37, 28.31, 28.23, 28.17, 27.31, 27.26, 27.22, 22.80, 14.25, 1.17.

MS (ESI, DCM) m/z (%): 771.1259 (100) [M+H⁺].

HR-MS (ESI): berechnet für C₄₀H₄₀Br₂N₂O₄: 770.1355, gefunden: 770.1312.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3064 (w), 2952 (w), 2915 (m), 2868 (m), 2847 (m), 1696 (vs), 1650 (vs), 1591 (vs), 1558 (m), 1527 (w), 1504 (w), 1463 (w), 1455 (w), 1434 (m), 1414 (w), 1392 (vs), 1371 (m), 1353 (s), 1336 (vs), 1292 (s), 1254 (s), 1234 (vs), 1170 (m), 1153 (s), 1125 (m), 1095 (m), 1055 (w), 1041 (w), 1027 (w), 987 (w), 933 (w), 918 (m), 894 (w), 860 (m), 820 (m), 807 (vs), 768 (w), 756 (w), 745 (s), 721 (m), 698 (w), 688 (m), 674 (m), 642 (w), 609 (w), 585 (w), 538 (m), 527 (w), 486 (w), 477 (w), 455 (m), 402 (s) cm⁻¹.

Synthese von octyl-dicyano-PBI (108)



Die Synthese erfolgte gemäß **AAV 8**, als Edukt dienten 0.50 g (0.65 mmol, 1.00 Äquiv.) **107**. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie in DCM. Das Produkt wurde als rotbrauner Feststoff (230 mg, 0.34 mmol) in 53 % Ausbeute erhalten.

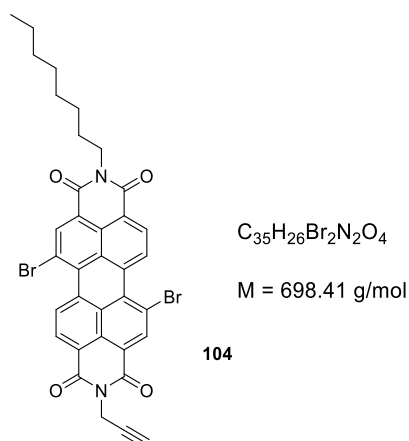
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.62 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.89 (s, 2H), 8.84 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 4.20 – 4.11 (m, 4H), 1.75 – 1.61 (m, 4H), 1.43 – 1.34 (m, 4H), 1.34 – 1.27 (m, 4H), 1.27 – 1.15 (m, 12H), 0.81 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 162.64, 162.23, 161.76, 161.36, 138.32, 138.06, 136.31, 136.15, 133.55, 132.29, 131.45, 130.49, 129.67, 129.02, 128.89, 127.06, 126.47, 126.10, 124.98, 123.99, 122.99, 119.27, 119.22, 108.79, 108.53, 41.35, 41.24, 41.14, 31.95, 29.45, 29.43, 29.41, 29.36, 29.35, 29.33, 28.27, 28.18, 28.10, 27.27, 27.23, 27.19, 22.83, 22.79, 14.25, 1.17.

HR-MS (ESI): berechnet für C₄₂H₄₀N₄O₄: 664.3050, gefunden: 664.3064.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 2952 (w), 2917 (s), 2850 (m), 2223 (w), 1704 (vs), 1659 (vs), 1599 (vs), 1567 (m), 1538 (w), 1509 (w), 1458 (w), 1436 (m), 1408 (s), 1394 (m), 1344 (vs), 1329 (vs), 1265 (s), 1255 (s), 1245 (s), 1188 (m), 1170 (m), 1137 (w), 1119 (s), 1096 (m), 1072 (w), 1038 (w), 1018 (w), 997 (w), 973 (w), 956 (w), 931 (w), 915 (w), 887 (w), 871 (w), 853 (w), 822 (w), 812 (s), 778 (w), 766 (w), 752 (m), 745 (s), 725 (m), 701 (s), 636 (w), 613 (w), 585 (m), 558 (w), 544 (w), 524 (w), 511 (w), 489 (m), 460 (m), 429 (m), 397 (s), 382 (s) cm⁻¹.

Synthese des Alkin-PBI Grundbaustein 104



In einem verschraubbaren Druckrohr wurden 750 mg (1.36 mmol, 1.00 Äquiv.) Dibrom-PDA mit 0.10 mL (90.0 mg, 1.64 mmol, 1.20 Äquiv.) Propargylamin und 0.23 mL (180 mg, 1.36 mmol, 1.00 Äquiv.) Octylamin in 50 mL Isopropanol suspendiert. Das Gemisch wurde 5 min im Ultraschallbad homogenisiert und anschließend für 18 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch auf 200 mL 1M HCl geschüttet. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit

Wasser und MeOH gewaschen. Das Rohprodukt wurde mittel Säulenchromatographie mit Hexan/DCM als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff (247 mg, 0.35 mmol) in 26 % Ausbeute erhalten.

Anm.: Als Nebenprodukt wurde symmetrisches n-octylsubstituiertes Dibrom-PBI (128 mg, 0.17 mmol) in 12 % Ausbeute isoliert.

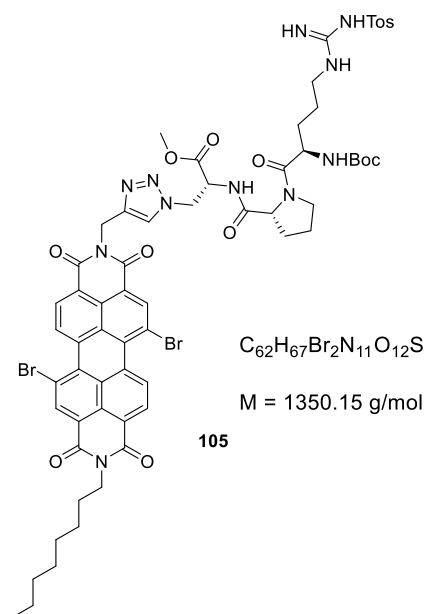
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.44 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.88 (s, 2H), 8.66 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 5.07 – 4.95 (m, 2H), 4.21 (q, J = 7.2, 6.7 Hz, 2H), 2.26 (t, J = 2.5 Hz, 1H), 1.76 (h, J = 6.4, 5.7 Hz, 2H), 1.49 – 1.43 (m, 2H), 1.43 – 1.36 (m, 2H), 1.36 – 1.25 (m, 6H), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 163.11, 162.73, 162.40, 162.23, 162.02, 161.86, 161.54, 161.17, 138.93, 138.36, 138.26, 138.04, 137.93, 137.87, 133.57, 133.32, 133.16, 132.88, 132.74, 132.66, 132.50, 132.10, 130.32, 130.20, 129.94, 129.80, 129.19, 129.09, 129.03, 128.59, 128.40, 128.22, 128.00, 126.91, 126.81, 125.29, 123.49, 123.30, 122.84, 122.81, 122.62, 122.54, 122.21, 121.90, 121.85, 121.53, 121.04, 120.70, 78.00, 77.28, 77.03, 76.77, 71.24, 71.07, 70.90, 40.98, 40.86, 40.75, 31.83, 29.86, 29.75, 29.63, 29.36, 29.33, 29.31, 29.23, 28.17, 28.09, 27.17, 27.12, 27.08, 22.66, 21.47, 14.12, 1.04.

HR-MS (ESI): berechnet für C₃₅H₂₆Br₂N₂O₄: 696.0259; gefunden: 696.0274.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3271 (m), 3060 (w), 2952 (m), 2919 (s), 2850 (m), 1698 (vs), 1655 (vs), 1588 (vs), 1560 (s), 1502 (m), 1429 (s), 1417 (s), 1391 (vs), 1324 (vs), 1264 (s), 1234 (vs), 1181 (vs), 1152 (vs), 1099 (s), 1055 (m), 1027 (s), 996 (m), 970 (m), 953 (m), 916 (s), 880 (m), 857 (s), 822 (s), 806 (vs), 766 (m), 745 (vs), 732 (s), 688 (vs), 680 (vs), 659 (vs), 639 (vs), 609 (s), 584 (s), 561 (s), 535 (vs), 486 (s), 465 (s), 452 (vs), 422 (m), 412 (m), 398 (vs) cm⁻¹.

Synthese von BocArg(Tos)-Pro-Ala(DibromPBI)-OMe mit kurzem Linker (105)



210 mg (0.30 mmol, 1.00 Äquiv.) Alkin-PBI Grundbaustein **104** wurden gemäß **AAV 7** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (376 mg, 0.28 mmol) in 93 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.37 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.82 (s, 2H), 8.64 – 8.57 (m, 2H), 7.92 (s, 1H), 7.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 5.52 (s, 1H), 5.44 (q, $J = 14.6$ Hz, 2H), 4.98 (q, $J = 5.9$ Hz, 1H), 4.84 (dd, $J = 14.3, 3.7$ Hz, 1H), 4.75 (dd, $J = 14.3, 6.1$ Hz, 1H), 4.60 (q, $J = 3.4$ Hz, 1H), 4.43 (s, 1H), 4.22 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.71 (s, 1H), 3.61 (d, $J = 31.6$ Hz, 1H), 3.54 – 3.44 (m, 2H), 3.27 – 3.14 (m, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.24 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 1.89 (d, $J = 21.3$ Hz, 3H), 1.76 (q, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.60 (d, $J = 29.0$ Hz, 3H), 1.44 (s, 9H), 1.42 – 1.34 (m, 3H), 1.34 (s, 6H), 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H).

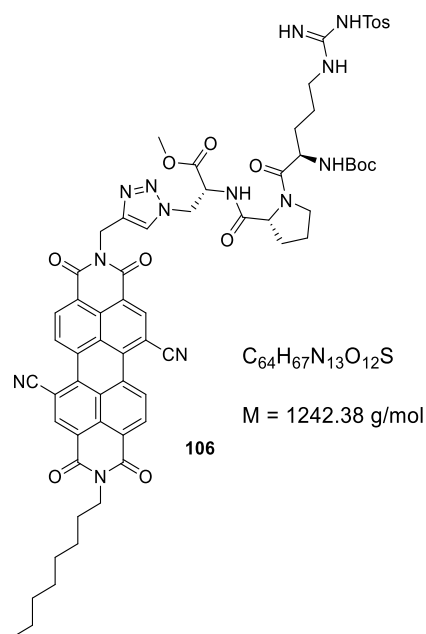
^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 171.85, 168.85, 162.66, 162.57, 162.16, 162.09, 161.81, 156.91, 155.65, 144.29, 142.96, 141.59, 141.25, 138.16, 137.88, 134.75, 133.38, 133.18, 132.43, 132.29, 130.30, 129.85, 129.08, 129.05, 128.93, 128.67, 128.34, 128.00, 126.71, 126.04, 125.60, 123.76, 123.30, 122.85, 122.33, 121.92, 121.15, 120.69, 79.89, 77.30, 77.04, 76.79, 75.03, 60.17, 54.11, 53.45,

53.25, 52.59, 51.46, 50.80, 47.30, 47.09, 40.87, 38.62, 35.18, 31.83, 29.92, 29.34, 29.23, 28.39, 28.08, 27.13, 24.97, 22.66, 21.44, 16.56, 14.12.

HR-MS (ESI): berechnet für $C_{62}H_{68}Br_2N_{11}O_{12}S$ $[M+H]^+$: 1348.3136;
gefunden: 1348.3151.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3428 (w), 3335 (w), 3136 (w), 2951 (w), 2924 (w), 2854 (w), 1741 (w), 1698 (vs), 1659 (vs), 1588 (vs), 1545 (vs), 1499 (s), 1431 (vs), 1392 (vs), 1364 (s), 1329 (vs), 1237 (vs), 1164 (vs), 1129 (vs), 1081 (vs), 1047 (vs), 1030 (s), 1018 (s), 916 (m), 858 (m), 823 (s), 807 (vs), 790 (s), 762 (m), 742 (s), 722 (vs), 708 (s), 673 (vs), 642 (s), 619 (s), 603 (s), 572 (vs), 552 (vs), 534 (vs), 514 (vs), 487 (vs), 452 (vs), 438 (vs), 416 (s), 398 (vs), 380 (vs) cm^{-1} .

Synthese von BocArg(Tos)-Pro-Ala(dicyanoPBI)-OMe mit kurzem Linker (106)



340 mg (0.25 mmol, 1.00 Äquiv.) Dibrom-PBI wurden gemäß **AAV 8** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (87 mg, 0.07 mmol) in 28 % Ausbeute erhalten.

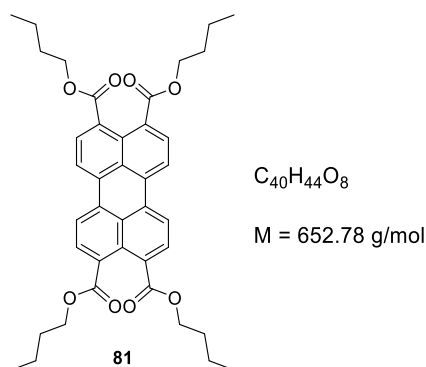
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.82 – 9.49 (m, 2H), 9.10 – 8.73 (m, 4H), 7.89 (s, 1H), 7.63 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.15 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.40 (s, 2H), 5.50 (s, 2H), 5.05 – 4.97 (m, 1H), 4.88 – 4.74 (m, 2H), 4.62 – 4.56 (m, 1H), 4.45 – 4.37 (m, 1H), 4.27 – 4.16 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.64 – 3.56 (m, 1H), 3.55 – 3.46 (m, 1H), 3.42 – 3.28 (m, 1H), 3.20 – 3.01 (m, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.01 – 1.87 (m, 3H), 1.84 – 1.76 (m, 4H), 1.76 – 1.71 (m, 2H), 1.62 – 1.51 (m, 1H), 1.44 (s, 9H), 1.35 – 1.29 (m, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 206.99, 171.74, 168.82, 156.52, 155.62, 142.70, 141.64, 140.97, 128.99, 125.92, 125.89, 125.82, 125.06, 80.01, 77.29, 77.03, 76.78, 69.51, 60.11, 53.79, 53.35, 52.51, 47.33, 41.08, 35.44, 31.94, 31.81, 31.76, 30.95, 30.01, 29.71, 29.29, 29.26, 29.21, 28.37, 28.03, 27.09, 27.06, 25.32, 24.99, 24.82, 22.65, 21.40, 14.11, 1.03.

HR-MS (ESI): berechnet für C₆₄H₆₇N₁₃O₁₂S: 1241.4753; gefunden: 1241.4775.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3428 (w), 3339 (w), 3149 (w), 3047 (w), 2925 (w), 2853 (w), 2223 (vw), 1749 (w), 1703 (vs), 1660 (vs), 1601 (vs), 1567 (s), 1544 (s), 1434 (vs), 1409 (vs), 1347 (vs), 1332 (vs), 1247 (vs), 1163 (vs), 1128 (vs), 1081 (vs), 1047 (vs), 1018 (s), 953 (m), 924 (m), 857 (m), 834 (m), 812 (vs), 785 (s), 766 (s), 748 (s), 728 (s), 705 (vs), 673 (vs), 643 (s), 609 (vs), 584 (vs), 554 (vs), 524 (vs), 518 (vs), 506 (vs), 496 (vs), 477 (vs), 458 (vs), 436 (vs), 425 (vs), 415 (vs), 399 (vs), 381 (vs) cm⁻¹.

Synthese von Perylentetracarbonsäurebutylester (81)



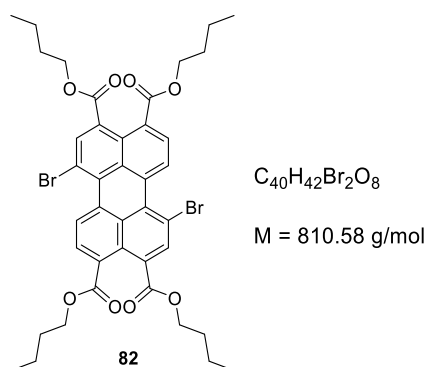
Die Synthese wurde gemäß der Literaturvorschrift von Chen *et al.*^[149] durchgeführt.

In einem Rundkolben wurden 3.50 g (8.92 mmol, 1.00 Äquiv.) Perylendianhydrid (PDA) wurden mit 3.00 g (53.5 mmol, 6.00 Äquiv.) KOH in 100 mL Wasser auf 70°C erhitzt, bis eine klare dunkelrote Lösung mit grüner Fluoreszenz erhalten wurde. Es wurden 1.40 g (0.2 g pro 0.5 g PDA) tetraoctylammoniumbromid (TOAB) und 7.5 mL (9.78 g, 71.4 mmol, 8.00 Äquiv.) 1-Brombutan hinzugefügt. Das Gemisch wurde über Nacht Rückflusiert. Nach dem Abkühlen wurden 30 mL CHCl₃ hinzugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit 30 mL CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden drei Mal mit Wasser und einmal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in sehr wenig DCM gelöst und durch Zugabe von kaltem Ethanol kristallisiert. Es wurde ein golden-orangener Feststoff (5.60 g, 8.56 mmol) in 96 % Ausbeute erhalten. Die analytischen Daten stimmten mit der Literatur überein.^[149]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.13 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.95 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 4.35 (t, *J* = 6.8 Hz, 8H), 1.80 (tt, *J* = 8.6, 6.6 Hz, 9H), 1.57 – 1.39 (m, 9H), 1.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H).

MALDI-MS: berechnet für C₄₀H₄₄O₈ [M-H⁺]: 651.30; gefunden: 651.47.

Synthese von Dibrom-Perylentetracarbonsäurebutylester (82)



Die Synthese des dibromierten Perylentetraesters erfolgte gemäß der Literaturvorschrift von Sengupta et al.^[122]

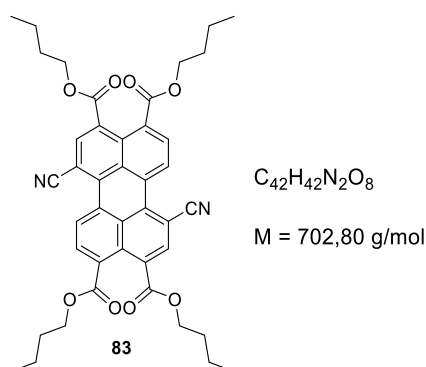
In einem Rundkolben wurden 2.50 g (3.83 mmol, 1.00 Äquiv.) Perylentetracarbonsäurebutylester mit in 50 mL DCM gelöst. Es wurden 1.27 g (9.19 mmol, 2.40 Äquiv.) K_2CO_3 und 2.53 mL (7.89 g, 49.4 mmol, 12.9 Äquiv.) Brom hinzugefügt. Das Gemisch wurde für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Brom durch Zugabe einer wässrigen Na_2SO_3 -Lsg. vernichtet. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde drei Mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit DCM als Eluent. Das Produkt wurde als orangener Feststoff (2.48 g, 3.06 mmol) in 80 % Ausbeute erhalten. Die analytischen Daten stimmten mit der Literatur überein.^[122]

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.93 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.28 (s, 2H), 8.08 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 4.34 (t, J = 6.9 Hz, 8H), 1.78 (pd, J = 7.1, 1.9 Hz, 8H), 1.49 (qd, J = 7.4, 2.3 Hz, 8H), 0.99 (t, J = 7.4 Hz, 12H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 168.43, 168.12, 167.26, 166.97, 136.98, 136.78, 132.81, 132.12, 131.90, 131.84, 131.23, 130.95, 130.89, 130.56, 130.10, 129.16, 129.02, 127.74, 127.32, 127.24, 126.61, 126.01, 119.76, 118.84, 77.41, 77.16, 76.91, 66.01, 65.96, 65.74, 65.69, 30.77, 30.75, 30.72, 30.69, 19.40, 19.37, 19.36, 13.94, 13.93, 1.17.

MALDI-MS: berechnet für $C_{40}H_{43}Br_2O_8$ [$M+H^+$]: 809.13; gefunden: 809.25.

Synthese von Dicyano-Perylentetracarbonsäurebutylester 83



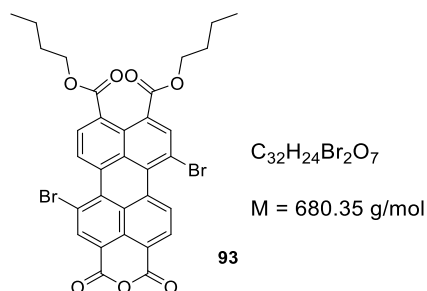
Die Synthese des Dicyanoverbindung erfolgte gemäß **AAV 8** aus dibromiertem Perylentetraester (2.50 g, 3.08 mmol, 1.00 Äquiv.). Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit DCM (+1 % Aceton) als Eluent. Das Produkt wurde als orangener Feststoff (1.84 g, 2.62 mmol) in 85 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.13 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.36 – 8.21 (m, 4H), 4.36 (qd, J = 7.0, 1.6 Hz, 9H), 1.87 – 1.74 (m, 9H), 1.57 – 1.45 (m, 8H), 1.00 (td, J = 7.4, 3.2 Hz, 12H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 189.01, 167.73, 167.35, 166.67, 166.31, 143.42, 137.76, 136.19, 135.92, 134.91, 134.31, 133.90, 132.64, 132.24, 131.59, 131.07, 130.62, 130.48, 130.28, 129.76, 129.44, 129.21, 129.08, 128.78, 128.65, 128.52, 128.06, 128.02, 127.91, 125.52, 119.60, 119.58, 107.37, 106.98, 77.41, 77.16, 76.91, 66.44, 66.34, 66.14, 66.05, 30.69, 30.66, 19.37, 19.35, 13.90, 13.89, 1.16.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für C₄₂H₄₂N₂O₈ [M⁺]: 702.2941; gefunden: 702.2922.

Synthese von Dibrom-Perylendiestermonoanhydrid 93

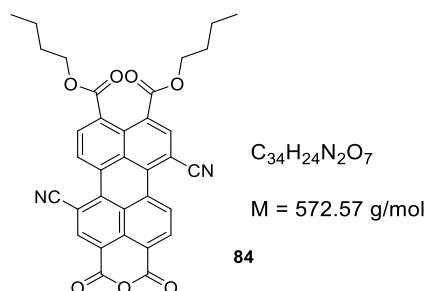


Die Synthese des Monoanhydrids erfolgte gemäß der Literaturvorschrift von Sengupta et. al.^[122]

In einem 100 mL Rundkolben wurden 1.28 g (1.58 mmol, 1.00 Äquiv.) dibromierter Perylentetraester wurden mit 0.39 g (2.05 mmol, 1.30 Äquiv.) *p*-TsOH in 20 mL *n*-Heptan für 5 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Cyclohexan gewaschen, bis das Filtrat keine Färbung mehr aufwies. Anschließend wurde der Feststoff mit wenig Wasser und eiskaltem MeOH gewaschen, um *p*-TsOH-Reste zu entfernen. Nach der Trocknung unter Hochvakuum wurde das Produkt als roter Feststoff (1.04 g, 1.53 mmol) in 97 % Ausbeute erhalten. Die analytischen Daten stimmten mit der Literatur überein.^[122]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.35 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.85 (s, 2H), 8.29 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.32 (td, *J* = 6.8, 3.2 Hz, 3H), 1.82 – 1.68 (m, 4H), 1.51 – 1.37 (m, 4H), 0.95 (td, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 6H).

Synthese von Dicyano-Perylendiestermonoanhydrid 84



Die Synthese des Monoanhydrids erfolgte angepasst gemäß der Literaturvorschrift von Sengupta et. al.^[122]

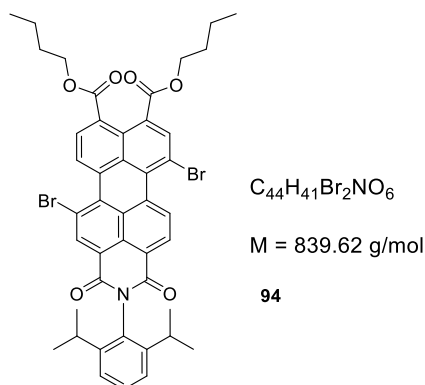
In einem 100 mL Rundkolben wurden 500 mg (0.71 mmol, 1.00 Äquiv.) dicyano-Perylentetraester wurden mit 180 mg (0.92 mmol, 1.30 Äquiv.) *p*-TsOH in 20 mL *n*-Heptan für 5 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Cyclohexan gewaschen, bis das Filtrat keine Färbung mehr aufwies. Anschließend wurde der Feststoff mit wenig Wasser und eiskaltem MeOH gewaschen, um *p*-TsOH-Reste zu entfernen. Nach der Trocknung unter Hochvakuum wurde das Produkt als orangener Feststoff (91 mg, 0.16 mmol) in 22 % Ausbeute erhalten.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.40 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 9.35 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.85 (s, 1H), 8.82 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.31 – 8.23 (m, 1H), 4.34 – 4.26 (m, 4H), 1.79 – 1.70 (m, 4H), 1.50 – 1.37 (m, 4H), 0.99 – 0.90 (m, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.35, 166.96, 166.67, 166.26, 165.93, 159.20, 158.63, 158.39, 138.91, 137.86, 136.18, 135.92, 135.74, 135.47, 134.56, 134.47, 134.32, 134.29, 133.86, 133.47, 133.43, 132.65, 132.40, 132.30, 132.25, 131.59, 131.42, 130.49, 130.27, 129.85, 129.66, 129.49, 129.45, 129.34, 129.21, 128.32, 128.23, 128.06, 126.88, 120.96, 119.91, 119.61, 119.11, 118.81, 109.05, 108.75, 107.92, 106.99, 77.41, 77.16, 76.91, 66.79, 66.71, 66.49, 66.35, 66.15, 66.07, 30.69, 30.66, 30.64, 19.37, 19.36, 19.34, 13.91, 13.90, 1.16.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für C₃₄H₂₄N₂O₇Na [M+Na⁺]: 595.1481; gef.: 595.2629.

Synthese von Dibrom-Perylendiestermonoimid 94

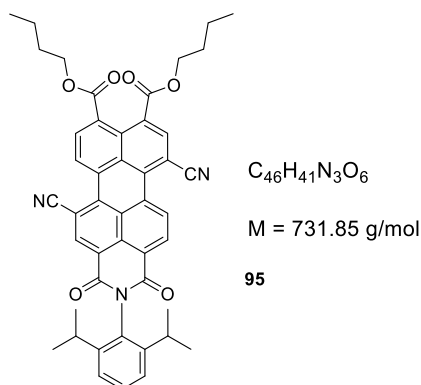


Die Synthese des Monoanhydrids erfolgte gemäß der Literaturvorschrift von Sengupta et. al.^[122]

In einem Schlenk-Kolben wurden 1.04 g (1.53 mmol, 1.00 Äquiv.) dibromiertes Perylendiestermonoanhydrid mit 0.64 mL (0.60 g, 3.37 mmol, 2.20 Äquiv.) 2,6-Diisopropylanilin in 10.5 mL eines NMP/AcOH-Gemisches (20:1) gelöst und für 48 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf 50 mL Wasser geschüttet und mit 10 mL 1M HCl angesäuert. Nach der Filtration wurde der Feststoff so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine lila Färbung aufwies. Die weitere Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte mittels Säulenchromatographie mit DCM als Eluent. Das Produkt wurde als roter, glasartiger Feststoff (722 mg, 0.86 mmol) in 56 % Ausbeute erhalten. Die analytischen Daten stimmten mit der Literatur überein.^[122]

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.35 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.93 (s, 2H), 8.31 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.32 (td, J = 6.8, 3.0 Hz, 4H), 2.63 (p, J = 6.8 Hz, 4H), 1.75 (tdd, J = 10.0, 8.4, 5.1 Hz, 4H), 1.46 – 1.40 (m, 3H), 1.11 (d, J = 6.9 Hz, 12H), 0.95 (td, J = 7.4, 1.4 Hz, 6H).

Synthese von Dicyano-Perylendiestermonoimid 95



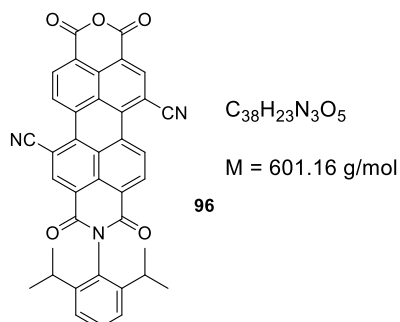
Die Synthese erfolgte gemäß **AAV 8** aus 720 mg (0.86 mmol, 1.00 Äquiv.) **94**. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (495 mg, 0.68 mmol) in 79 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.35 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.94 (s, 2H), 8.32 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.44 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 4.32 (tdd, J = 5.9, 3.6, 2.1 Hz, 4H), 2.63 (dq, J = 13.6, 6.8 Hz, 2H), 1.85 – 1.66 (m, 5H), 1.49 – 1.41 (m, 4H), 1.10 (d, J = 6.9 Hz, 12H), 0.95 (td, J = 7.5, 1.7 Hz, 6H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 167.54, 167.19, 166.68, 166.50, 166.15, 163.03, 162.61, 162.16, 145.73, 145.66, 139.84, 138.50, 137.86, 136.61, 136.51, 136.37, 136.23, 135.94, 135.36, 134.75, 134.48, 134.33, 134.00, 133.93, 133.20, 132.87, 132.67, 132.32, 131.90, 131.69, 131.61, 131.48, 131.29, 130.99, 130.40, 130.21, 130.17, 130.01, 129.99, 129.91, 129.59, 129.03, 128.87, 128.76, 128.39, 128.35, 128.08, 127.39, 126.95, 126.42, 125.29, 125.14, 124.99, 124.47, 124.41, 124.33, 123.97, 123.22, 122.99, 122.00, 119.41, 119.37, 119.31, 108.43, 108.14, 107.82, 77.41, 77.16, 76.91, 66.67, 66.57, 66.36, 66.29, 66.15, 34.31, 33.85, 31.09, 30.70, 30.67, 29.52, 29.46, 29.43, 24.14, 23.89, 22.89, 19.38, 19.36, 19.35, 14.41, 13.91, 1.17.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $C_{46}H_{41}N_3O_6$: 731.2995; gefunden: 731.3008.

Synthese von Dicyano-Perylenmonoanhydridmonoimid 96

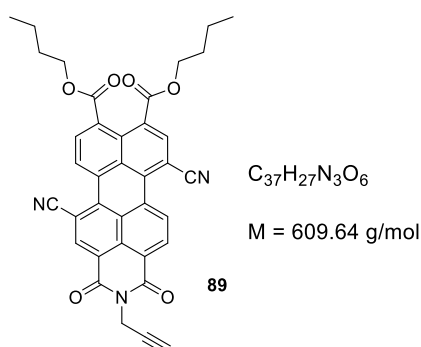


Die Synthese des Monoanhydridmonoimids erfolgte auf angepasste Weise gemäß der Literaturvorschrift von Sengupta et. al.^[122]

In einem 250 mL Rundkolben wurden 200 mg (0.27 mmol, 1.00 Äquiv.) Dicyano-Perylendiestermonoimid **1** mit 260 mg (1.37 mmol, 5.00 Äquiv.) *p*-TsOH in 50 mL Toluol gelöst und für 18 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die organische Phase drei Mal mit Wasser und ein Mal mit NaCl-Lsg. gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als hellroter Feststoff (92 mg, 0.15 mmol) in 57 % Ausbeute erhalten. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

HR-MS (neg. ESI, DCM): berechnet C₃₈H₂₃N₃O₅ [M⁻] 601.1638; gef.: 601.1647.

Synthese von Dicyano-Perylendiestermonoimid 89



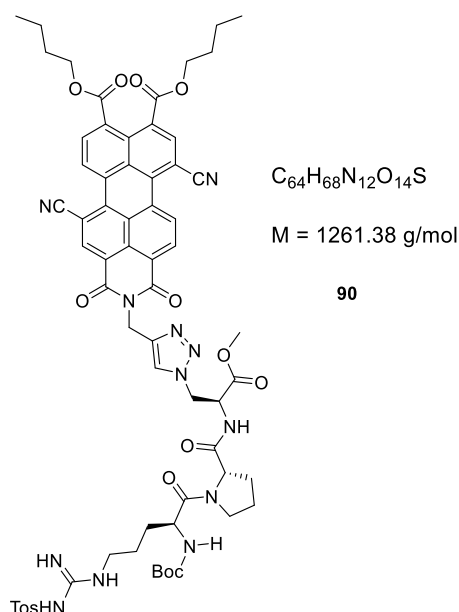
In einem Schlenk-Kolben wurden 1.50 g (2.62 mmol, 1.00 Äquiv.) dicyano-Perylendiestermonoanhydrid mit 0.21 mL (0.18 g, 3.27 mmol, 1.25 Äquiv.) Propargylamin in 22 mL eines NMP/AcOH-Gemisches (10:1) gelöst und für 18 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf 300 mL Wasser geschüttet und mit 1M HCl angesäuert. Nach der Filtration wurde der Feststoff so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine lila Färbung aufwies. Die weitere Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte mittels Säulenchromatographie mit DCM als Eluent. Das Produkt wurde als roter, glasartiger Feststoff (909 mg, 1.49 mmol) in 57 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.39 (d, *J* = 8.1, 3.5 Hz, 1H), 9.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.89 (s, 1H), 8.85 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.32 (s, 1H), 8.29 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 4.93 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 4.31 (td, *J* = 6.8, 3.8 Hz, 4H), 2.18 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H), 1.81 – 1.70 (m, 4H), 1.48 – 1.39 (m, 4H), 0.94 (d, *J* = 7.4 Hz, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.35, 167.11, 166.67, 166.42, 166.07, 162.16, 161.72, 161.27, 137.91, 136.41, 136.32, 136.23, 134.53, 134.47, 134.32, 134.02, 133.82, 133.23, 132.93, 132.26, 131.74, 131.60, 131.35, 130.49, 130.08, 129.88, 129.84, 129.51, 129.41, 128.96, 128.26, 128.20, 128.06, 126.77, 126.24, 124.62, 123.60, 122.65, 119.36, 119.32, 119.29, 108.45, 108.16, 107.66, 106.99, 78.10, 77.84, 77.41, 77.16, 76.91, 71.42, 71.25, 66.66, 66.57, 66.36, 66.15, 30.68, 30.65, 30.01, 29.90, 19.37, 19.35, 13.90, 1.17.

MALDI-MS (neg): berechnet für C₃₇H₂₆N₃O₆ [M-H⁺]: 608.18; gefunden: 608.09.

Synthese von Dicyano-Perylendiestermonoimid-Peptid **90**



Die Synthese erfolgte gemäß **AAV 7** aus 488 mg (0.80 mmol, 1.00 Äquiv.) Dicyano-Perylendiestermonoimid **2**. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (1.01 g, 0.80 mmol) in quant. Ausbeute erhalten.

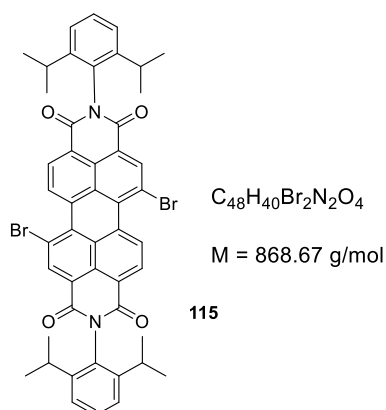
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.33 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 1H), 9.30 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H), 8.82 (s, 1H), 8.77 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.27 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.60 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.17 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H), 6.40 (d, $J = 29.8 \text{ Hz}$, 4H), 5.43 – 5.37 (m, 3H), 4.93 – 4.84 (m, 1H), 4.70 (qd, $J = 14.4, 4.8 \text{ Hz}$, 2H), 4.52 – 4.44 (m, 1H), 4.30 (td, $J = 6.7, 4.0 \text{ Hz}$, 4H), 3.70 (s, 3H), 3.56 – 3.45 (m, 1H), 3.45 – 3.25 (m, 2H), 3.21 – 3.01 (m, 1H), 2.26 (s, 3H), 2.20 – 2.12 (m, 1H), 1.91 – 1.80 (m, 3H), 1.80 – 1.68 (m, 8H), 1.58 – 1.39 (m, 8H), 1.34 (s, 9H), 0.94 (td, $J = 7.4, 1.3 \text{ Hz}$, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 171.29, 169.87, 168.93, 167.11, 166.42, 166.04, 162.78, 162.41, 161.93, 156.96, 156.85, 155.72, 142.92, 141.74, 141.18, 137.98, 136.27, 136.20, 134.83, 134.48, 134.40, 133.92, 133.64, 133.31, 132.88, 132.26, 131.74, 131.66, 129.81, 129.44, 129.31, 129.20, 129.14, 128.80, 128.33, 128.15, 126.70, 126.11, 126.05, 125.40, 123.40, 122.44, 119.37, 119.30, 108.09, 107.74, 80.09, 77.41, 77.16, 76.91, 66.63, 66.52, 66.30, 60.53, 60.45, 60.26, 54.24, 53.42, 53.24, 52.66, 52.56, 52.10, 47.45, 38.74, 35.47, 30.66, 30.63, 30.05, 28.48,

28.47, 25.27, 25.11, 24.94, 21.58, 21.54, 21.51, 21.19, 19.35, 19.33, 14.33, 13.88, 1.15.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für C₆₄H₆₈N₁₂O₁₄S: 1260.4699; gefunden: 1260.4708.

Synthese von PBI 115



Methode A:

Die Verbindung wurde gemäß der Literaturvorschrift von Müllen et al.^[139] In einem Rundkolben wurden 1.25 g (2.28 mmol, 1.00 Äquiv.) Dibrom-PDA in 80 mL Propionsäure suspendiert und 2.2 mL (2.02 g, 11.4 mmol, 5.00 Äquiv.) 2,6-Diisopropylanilin hinzugefügt. Das Gemisch wurde für 20 h Rückflussiert und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur auf 500 mL H₂O gekippt. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hex/DCM→DCM). Das Produkt wurde als roter Feststoff (0.69 g, 0.80 mmol) in 35 % Ausbeute erhalten.

Methode B:

0.50 g (0.91 mmol, 1.00 Äquiv.) Dibrom-PDA wurden in einem Mikrowellen-Vial mit 1.71 mL (1.61 g, 9.10 mmol, 10.0 Äquiv.) 2,6-Diisopropylanilin versetzt und in 2.5 mL Propionsäure suspendiert. Das Vial wurde mit einer Bördelkappe dicht verschlossen und 5 min im Ultraschallbad homogenisiert. Anschließend wurde das Vial mit

folgenden Einstellungen in der Mikrowelle erhitzt: *Run time*: 30 min; *Hold time*: 30 min; max. Temp. 140 °C, *cooling*: an. Die Mischung wurde auf 50 mL Wasser gegeben und der rote Niederschlag wurde abfiltriert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie mit Hexan/DCM als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff (553 mg, 0.64 mmol) in 70 % Ausbeute erhalten.

Anm.: Die Verbindung wurde ebenfalls als Nebenprodukt bei der Synthese des Alkin-PBI Grundbausteins B erhalten mit einer Ausbeute von ca. 20 %.

HR-MS, ¹H- and ¹³C-NMR Spektren stimmten mit der Literatur überein.^[139]

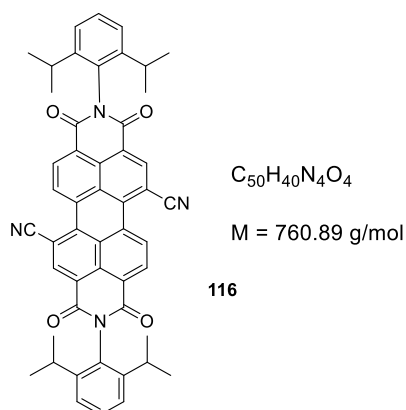
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.61 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 9.06 (s, 2H), 8.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.55 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 2.79 (dq, *J* = 14.1, 7.2, 6.0 Hz, 4H), 1.23 (d, *J* = 6.9 Hz, 24H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 163.46, 163.32, 163.11, 162.79, 162.62, 162.28, 150.29, 146.04, 145.76, 145.71, 145.67, 139.41, 138.73, 138.60, 138.50, 135.36, 133.81, 133.60, 133.56, 133.47, 133.40, 133.31, 132.99, 132.91, 131.09, 130.84, 130.78, 130.65, 130.47, 130.24, 130.14, 130.07, 130.03, 130.01, 129.91, 129.75, 129.69, 128.85, 128.63, 128.54, 128.46, 128.14, 127.82, 127.66, 127.31, 126.97, 125.23, 125.06, 124.39, 124.33, 124.28, 123.53, 123.50, 123.30, 123.28, 123.18, 122.98, 122.93, 122.65, 122.04, 121.19, 121.17, 121.13, 77.41, 77.16, 76.91, 53.57, 34.29, 33.82, 33.57, 29.84, 29.41, 29.38, 28.94, 27.04, 24.17, 24.14, 23.91, 23.89, 22.87, 22.58, 14.43, 14.27.

HR-MS (ESI): berechnet für C₄₈H₄₀Br₂N₂O₄: 866.1355; gefunden: 866.1380.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3233 (w), 3068 (w), 3026 (w), 2959 (m), 2927 (w), 2867 (w), 1773 (vw), 1704 (vs), 1664 (vs), 1588 (vs), 1527 (m), 1503 (m), 1465 (m), 1455 (m), 1415 (w), 1404 (w), 1385 (vs), 1334 (vs), 1239 (vs), 1197 (vs), 1179 (vs), 1147 (s), 1108 (m), 1072 (m), 1055 (s), 1024 (m), 990 (w), 958 (m), 936 (m), 912 (m), 857 (m), 833 (vs), 810 (vs), 793 (vs), 768 (m), 739 (vs), 707 (s), 691 (s), 636 (m), 603 (s), 572 (m), 516 (vs), 497 (s), 483 (m), 473 (m), 445 (s), 421 (m), 404 (m), 385 (vs) cm⁻¹.

Synthese von PBI 116



Die Verbindung wurde aus 940 mg (1.08 mmol, 1.00 Äquiv.) gemäß **AAV 8** hergestellt. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/DCM) aufgereinigt und als roter Feststoff (0.49 g, 0.65 mmol) in 60 % Ausbeute erhalten.

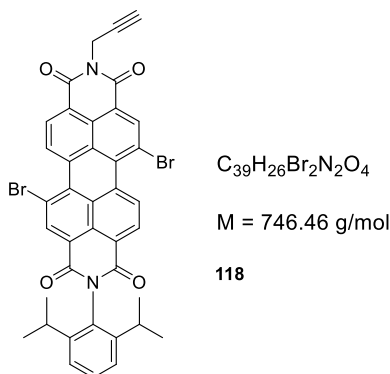
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.78 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$) + 9.75 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 9.13 (s) + 9.09 (s, 1H), 9.03 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$) + 8.98 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H), 7.58 – 7.51 (m, 2H), 7.38 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 4H), 2.78 – 2.63 (m, 4H), 1.18 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 24H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 162.63, 162.23, 161.79, 161.40, 145.58, 145.50, 145.43, 138.59, 138.42, 136.57, 136.52, 134.02, 132.52, 131.93, 131.46, 130.72, 130.30, 130.20, 130.17, 130.03, 129.87, 129.59, 129.31, 129.14, 129.03, 127.82, 127.26, 126.68, 125.95, 124.84, 124.41, 124.34, 124.26, 123.90, 122.90, 118.97, 118.93, 109.08, 108.81, 77.34, 77.03, 76.71, 53.44, 29.43, 29.39, 29.36, 24.02, 24.01.

IR: $\tilde{\nu} = 2962$ (m), 2928 (w), 2870 (w), 1710 (vs), 1670 (vs), 1601 (vs), 1574 (s), 1538 (w), 1469 (m), 1448 (m), 1405 (s), 1385 (w), 1364 (w), 1349 (vs), 1333 (vs), 1252 (vs), 1200 (s), 1181 (s), 1153 (s), 1091 (m), 1074 (m), 1058 (m), 1045 (w), 1023 (w), 997 (w), 987 (m), 969 (w), 949 (w), 928 (w), 875 (w), 857 (w), 836 (s), 815 (vs), 803 (s), 769 (s), 745 (vs), 731 (s), 700 (vs), 669 (m), 605 (w), 584 (m), 572 (w), 550 (m), 538 (m), 528 (m), 496 (w), 476 (w), 460 (m), 443 (w), 418 (w), 391 (m) cm^{-1} .

HR-MS (neg. ESI, DCM): berechnet für: $C_{50}H_{40}N_4O_4$ [M $^-$] 760.3050; gefunden: 760.3057.

Synthese des Alkin-Grundbausteins 118



Methode A:

1) Synthese des Monokaliumsalzes

In einem Rundkolben wurden 2.50 g (4.54 mmol, 1.00 Äquiv.) Dibrom-PDA mit 6.25 g (111 mmol, 24.5 Äquiv.) KOH in 50 mL H₂O aufgeschlämmt und auf 90 °C erwärmt bis eine klare, dunkle Lösung erhalten wurde. Die Lösung wurde langsam durch Zugabe von 20 mL konz. AcOH angesäuert (pH ~5 – 6), um das Perylenanhydridmonokaliumsalz zu fällen. Nach der Filtration wurde der Feststoff mit H₂O und MeOH gewaschen.

2) Synthese des Monoanhydridmonoimids

Das Rohprodukt wurde in 60 mL Wasser resuspendiert und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 1.0 mL (0.88 g, 15.8 mmol, 3.50 Äquiv.) Propargylamin langsam hinzugefügt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 6 h gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung für 1 h auf 90 °C erhitzt. Danach wurde durch Zugabe von 1 M HCl angesäuert und für eine weitere Stunde auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der rote Niederschlag abfiltriert und drei Mal mit Wasser und einmal mit wenig MeOH gewaschen. Das Rohprodukt wurde als dunkelroter Feststoff (2.40 g, 4.09 mmol) in 90 % Ausbeute erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

3) Synthese des unsymmetrischen PBI

2.40 g (4.09 mmol, 1.00 Äquiv.) Perylenmonoanhydridmonoimid wurden mit 3.85 mL (3.62 g, 20.4 mmol, 5.00 Äquiv.) 2,6-Diisopropylanilin in 80 mL Propionsäure suspendiert und für 24 h Rückflusiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch auf 500 mL Wasser geschüttet. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hexan/DCM). Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (0.61 g, 0.82 mmol) mit einer Ausbeute von 20 % erhalten.

Anm.: Als Nebenprodukt wurde symPBI (0.72 g, 0.82 mmol) in 20 % Ausbeute isoliert.

Methode B:

Schritt 1 und 2 wurden nach **Methode A** durchgeführt. Die Synthese des unsymmetrischen PBIe wurde mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung durchgeführt. Hierzu wurden in einem Mikrowellen-Vial 0.50 g (0.91 mmol, 1.00 Äquiv.) Perylenmonoanhydridmonoimid mit 0.43 mL (0.40 g, 2.27 mmol, 2.50 Äquiv.) 2,6-Diisopropylanilin in 2.5 mL Propionsäure suspendiert. Das Gemisch wurde 5 min im Ultraschallbad homogenisiert und anschließend mit folgenden Einstellungen unter Mikrowellenbestrahlung zur Reaktion gebracht: *Run time*: 30 min; *Hold time*: 30 min; max. Temp. 140 °C, *cooling*: an. Die Mischung wurde auf 50 mL Wasser gegeben und der rote Niederschlag wurde abfiltriert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie mit Hexan/DCM als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff (114 mg, 0.15 mmol) in 18 % Ausbeute erhalten.

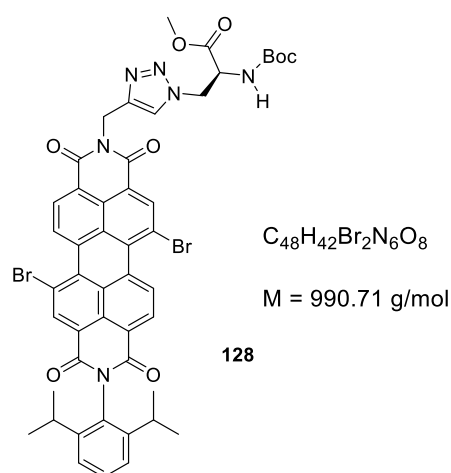
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.47 (dt, J = 8.2, 2.2 Hz, 2H), 8.93 (s, 2H), 8.75 – 8.69 (m, 2H), 7.45 (td, J = 7.9, 2.5 Hz, 1H), 7.32 – 7.27 (m, 2H), 4.98 – 4.91 (m, 2H), 2.72 – 2.57 (m, 2H), 2.17 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 1.11 (dd, J = 6.9, 1.7 Hz, 12H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 162.50, 162.12, 138.45, 133.54, 130.50, 129.90, 128.65, 128.25, 124.20, 123.45, 120.86, 71.05, 60.40, 29.29, 28.78, 24.00, 22.63.

HR-MS (neg. ESI): berechnet für C₃₉H₂₆Br₂N₂O₄ [M⁻] 744.0259; gefunden 744.0266.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2961 (m), 2927 (w), 2867 (w), 1706 (vs), 1666 (vs), 1587 (vs), 1558 (m), 1499 (w), 1465 (w), 1455 (w), 1448 (w), 1418 (m), 1385 (vs), 1323 (vs), 1302 (vs), 1234 (vs), 1198 (vs), 1181 (vs), 1142 (s), 1078 (m), 1054 (m), 1030 (m), 1009 (m), 999 (m), 959 (m), 949 (m), 938 (m), 916 (m), 882 (w), 857 (s), 846 (m), 834 (s), 824 (m), 805 (vs), 766 (m), 744 (vs), 701 (s), 690 (s), 669 (s), 657 (s), 643 (s), 613 (s), 603 (s), 574 (m), 562 (m), 524 (vs), 484 (s), 452 (s), 394 (vs) cm^{-1} .

Synthese von PBI 128



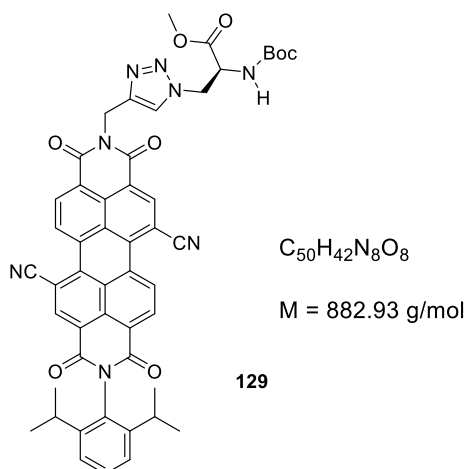
Alkin-PBI Grundbaustein **118** (650 mg, 0.87 mmol, 1.00 Äquiv.) wurden mit 276mg (1.13mmol, 1.30 äquiv.) Boc-entschützten β -Azidoalanin gemäß **AAV 7** zur Reaktion gebracht. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCVC) mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (748mg, 0.76 mmol) in 87 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.55 – 9.43 (m, 2H), 9.03 – 8.93 (m, 2H), 8.88 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 8.81 – 8.71 (m, 2H), 7.67 (s, 1H), 7.55 – 7.47 (m, 1H), 7.36 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H), 5.55 (dd, $J = 6.7, 2.7 \text{ Hz}$, 2H), 5.34 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1H), 4.86 – 4.62 (m, 3H), 3.77 (s, 3H), 1.42 (s, 9H), 1.18 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.46, 155.09, 145.62, 138.57, 130.29, 129.90, 129.04, 128.73, 128.24, 124.26, 123.19, 121.92, 80.70, 77.28, 77.03, 76.78, 53.66, 53.13, 50.87, 35.26, 29.71, 29.29, 28.23, 24.01, 1.03.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $C_{48}H_{43}Br_2N_6O_8$ $[M+H^+]$: 989.1509;
gefunden: 989.1507.

Synthese von PBI 129



PBI **129** wurde aus 0.89 g (0.90 mmol, 1.00 Äquiv.) **128** gemäß **AAV 8** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCVC) mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (725 mg, 0.83 mmol) in 92 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.59 – 9.50 (m, 2H), 9.02 (2x s, 2H), 8.84 – 8.72 (m, 2H), 7.80 – 7.68 (m, 1H), 7.60 – 7.48 (m, 1H), 7.48 – 7.35 (m, 2H), 5.60 – 5.53 (m, 2H), 5.39 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.90 – 4.68 (m, 2H), 4.47 – 4.41 (m, 1H), 4.21 – 4.13 (m, 1H), 3.80 (2x s, 3H), 2.79 – 2.64 (m, 1H), 1.45 (2x s, 9H), 1.20 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H).

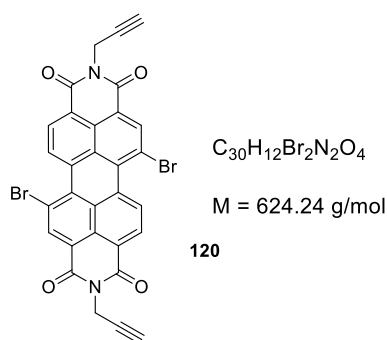
^{13}C -NMR 126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 169.46, 162.99, 162.94, 162.56, 162.50, 162.16, 162.09, 155.08, 145.60, 145.56, 145.49, 143.26, 143.02, 138.57, 138.45, 138.28, 134.51, 134.45, 134.40, 133.60, 133.37, 133.34, 133.16, 132.79, 131.77, 131.58, 131.15, 130.62, 130.41, 130.28, 130.16, 130.12, 130.01, 129.89, 129.59, 129.53, 129.40, 128.80, 128.75, 128.71, 128.63, 128.23, 128.19, 127.93, 127.64, 127.11, 126.80, 124.71, 124.66, 124.62, 124.41, 124.33, 124.25, 124.20, 123.17, 122.99, 122.81, 122.61, 122.49, 121.92, 121.08, 120.83, 77.30, 77.05, 76.79, 76.03, 75.95, 53.67, 53.16, 53.13, 53.12, 50.84, 35.45, 35.25, 35.17, 29.41, 29.37, 29.31, 29.28, 28.25, 28.23, 24.03, 24.00.

IR $\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 2929 (w), 2867 (w), 1704 (vs), 1663 (vs), 1588 (vs), 1538 (w), 1497 (m), 1449 (w), 1426 (m), 1409 (m), 1388 (s), 1364 (m), 1327 (vs), 1238 (vs), 1200 (s), 1159 (vs), 1099 (m), 1045 (s), 1026 (s), 999 (m), 936 (m), 925 (m), 919 (m), 884 (w), 857 (m), 844 (m), 836 (m), 824 (m), 807 (vs), 778 (m), 744 (s), 701 (s), 691 (s), 660 (m), 645 (m), 636 (m), 605 (m), 585 (m), 564 (m), 547 (m), 514 (s), 486 (s), 463 (s), 456 (s), 442 (s), 433 (s), 416 (m), 394 (vs), 380 (vs) cm^{-1} .

ESI-MS (neg., DCM) m/z (%): 882,3139 (100).

HR-MS (neg., DCM): berechnet für: $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_8$ [M⁻] 882.3126; gefunden 882.3139.

Synthese des Alkin-Grundbausteins **120**



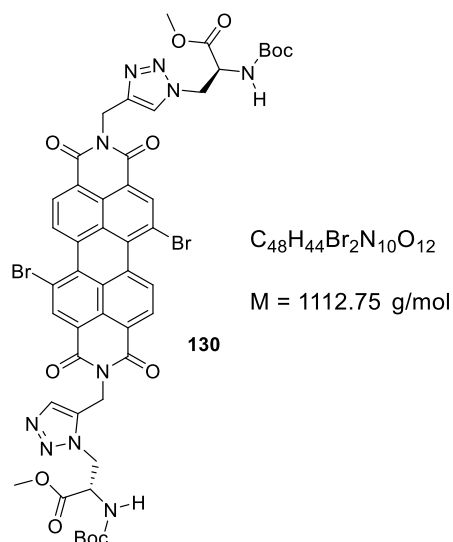
Die Synthese des Alkin-Grundbausteins **120** wurde mit angepassten Bedingungen analog zur Arbeit von Prato *et al.*^[128] durchgeführt.

In einem verschraubbaren Druckrohr wurden 0.50 g (0.91 mmol, 1.00 Äquiv.) Dibrom-PDA mit 0.15 mL (0.13 g, 2.27 mmol, 2.50 Äquiv.) in 60 mL einer Mischung aus DMF/AcOH (5:1) suspendiert und 5 min im Ultraschallbad homogenisiert. Das Gemisch wurde mit folgenden Einstellungen unter Mikrowellenbestrahlung zur Reaktion gebracht: *Run time*: 5 min; *Hold time*: 60 min; max. Temp. 90 °C, *cooling*: an. Die Mischung wurde auf 50 mL Wasser gegeben und der rote Niederschlag wurde abfiltriert. Der feste Rückstand wurde mehrmals mit Wasser und MeOH gewaschen und anschließend getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie mit DCM/THF als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (310 mg, 0.51 mmol) in 56 % Ausbeute erhalten. Die

geringe Löslichkeit des PBI-Bausteins in organischen Lösungsmitteln machte die Aufnahme eines ^{13}C -NMR- Spektrums unmöglich.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.46 (dd, $J = 8.2, 2.5$ Hz, 2H), 8.92 (s, 2H), 8.70 (dd, $J = 8.2, 3.0$ Hz, 2H), 4.93 (td, $J = 7.8, 7.3, 2.6$ Hz, 4H), 2.17 (t, $J = 2.2$ Hz, 2H).

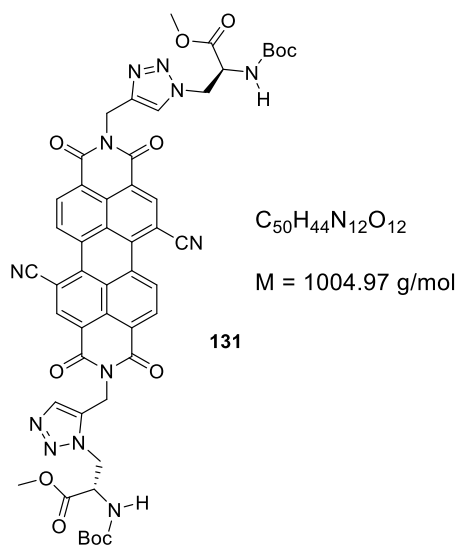
Synthese von PBI 130



PBI **130** wurde aus 668 mg (1.07 mmol, 1.00 Äquiv.) Alkin-PBI Grundbaustein **120**, 254 mg (1.28 mmol, 1.20 Äquiv.) NaAsc, 214 mg (0.86 mmol, 0.80 Äquiv.), 454 mg (0.86 mmol, 0.80 Äquiv.) TBTA und 601 mg (2.46 mmol, 2.30 Äquiv.) Boc- β -Azidoalanin gemäß **AAV 7** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCVC) mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (232 mg, 0.21 mmol) in 19 % Ausbeute erhalten. Die mäßige Löslichkeit des PBI in organischen Lösungsmitteln machte die Aufnahme eines ^{13}C -NMR- Spektrums unmöglich.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = δ 9.34 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.80 (s, 2H), 8.59 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.62 (s, 2H), 5.44 (q, $J = 5.0$ Hz, 4H), 5.32 – 5.23 (m, 2H), 4.83 – 4.58 (m, 6H), 3.70 (s, 6H), 1.35 (s, 18H).

Synthese von PBI 131

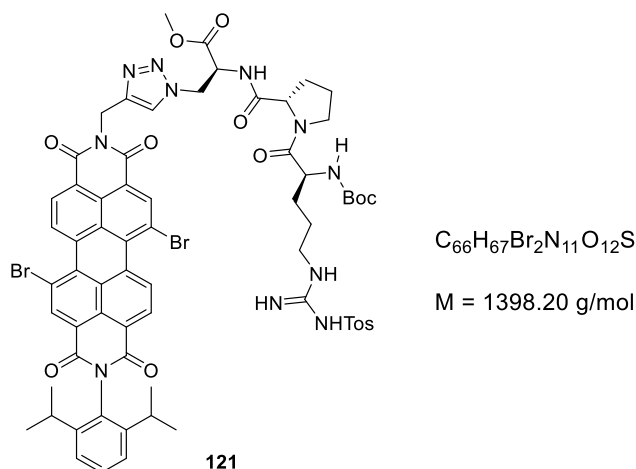


PBI **131** wurde aus 430 mg (0.39 mmol, 1.00 Äquiv.) PBI **130** gemäß **AAV 8** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCVC) mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (138 mg, 0.14 mmol) in 35 % Ausbeute erhalten. Die mäßige Löslichkeit des PBI in organischen Lösungsmitteln machte die Aufnahme eines ^{13}C -NMR- Spektrums unmöglich.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.39 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H), 8.84 (s, 2H), 8.63 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2H), 7.61 (s, 2H), 5.45 (q, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 4H), 5.34 – 5.21 (m, 2H), 4.76 (d, $J = 13.9 \text{ Hz}$, 2H), 4.68 (dd, $J = 14.0, 4.0 \text{ Hz}$, 2H), 4.62 (s, 2H), 3.70 (s, 6H), 1.35 (s, 18H).

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $\text{C}_{66}\text{H}_{65}\text{Br}_2\text{N}_{11}\text{O}_{12}\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}^+]$: 1004.3202; gefunden 1004.3213.

Synthese von PBI 121



PBI **121** wurde aus 545 mg (0.73 mmol, 1.00 Äquiv.) Alkin-PBI Grundbaustein **118** gemäß **AAV 7** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCVC) mit DCM/MeCN als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (918 mg, 0.66 mmol) in 90 % Ausbeute erhalten.

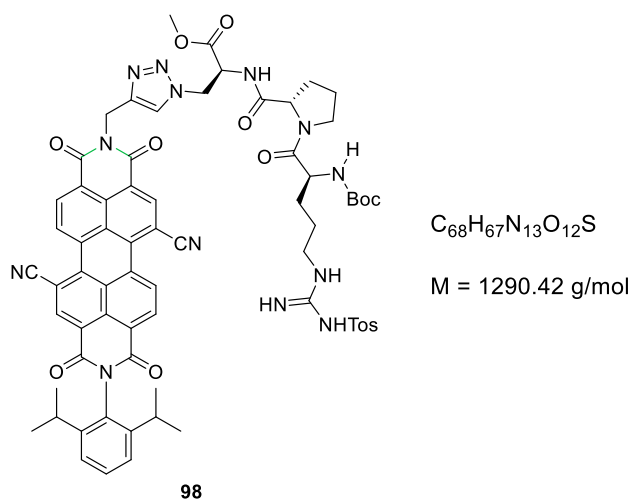
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.52 – 9.35 (m, 2H), 8.92 (s, 2H), 8.73 – 8.62 (m, 2H), 7.77 (s, 1H), 7.71 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.48 – 7.41 (m, 1H), 7.29 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.16 – 7.10 (m, 2H), 6.61 – 6.40 (m, 3H), 5.40 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 4.92 (s, 1H), 4.77 – 4.60 (m, 2H), 4.51 (d, J = 5.9 Hz, 1H), 4.30 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.52 – 3.44 (m, 1H), 3.40 – 3.31 (m, 2H), 3.19 – 3.05 (m, 1H), 2.65 (hept, J = 13.2, 6.8 Hz, 2H), 2.29 (s, 3H), 2.24 – 2.16 (m, 1H), 1.88 – 1.68 (m, 4H), 1.57 – 1.41 (m, 4H), 1.35 (s, 9H), 1.11 (d, J = 6.9 Hz, 12H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 207.21, 171.70, 169.79, 168.84, 163.11, 162.97, 162.74, 162.49, 162.24, 162.14, 156.90, 145.58, 145.54, 143.02, 141.65, 141.14, 138.58, 138.43, 138.30, 133.68, 133.44, 133.22, 133.02, 130.65, 130.54, 130.46, 130.07, 129.92, 129.82, 129.45, 129.36, 129.12, 129.08, 128.93, 128.65, 128.26, 127.83, 127.59, 126.99, 126.76, 126.05, 125.44, 124.28, 124.22, 123.24, 122.86, 122.69, 122.57, 122.15, 121.25, 120.85, 79.95, 77.33, 77.07, 76.82, 60.32, 60.14, 53.75, 53.50, 53.32, 53.15, 52.54, 52.43, 51.97, 47.47, 47.33, 35.17, 35.03, 31.80, 31.00, 29.31, 29.28, 28.39, 28.36, 24.98, 24.04, 24.02, 23.77, 21.47.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $C_{66}H_{65}Br_2N_{11}O_{12}S$ $[M+H^+]$: 1398.3071;
gefunden 1398.3106.

IR $\tilde{\nu}$ = 3367 (w), 3339 (w), 3333 (w), 3316 (w), 3306 (w), 3296 (w), 2963 (w), 2928 (w), 2871 (w), 1703 (s), 1663 (vs), 1588 (vs), 1545 (s), 1500 (m), 1426 (s), 1390 (vs), 1366 (m), 1329 (vs), 1306 (s), 1238 (vs), 1200 (s), 1164 (vs), 1129 (vs), 1081 (s), 1051 (s), 1018 (m), 1001 (m), 952 (w), 939 (w), 909 (s), 877 (w), 858 (m), 846 (m), 836 (m), 824 (m), 807 (vs), 782 (m), 764 (w), 725 (vs), 705 (vs), 690 (s), 673 (vs), 645 (s), 620 (s), 603 (s), 554 (vs), 533 (vs), 514 (vs), 484 (s), 466 (s), 453 (s), 422 (m), 414 (m), 394 (vs) cm^{-1} .

Synthese von PBI 98



PBI **98** wurde aus 890 mg (0.64 mmol, 1.00 Äquiv.) PBI **121** gemäß **AAV 8** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCVC) mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (460 mg, 0.36 mmol) in 56 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.73 – 9.52 (m, 2H), 9.05 – 8.74 (m, 4H), 7.84 (s, 1H), 7.73 – 7.49 (m, 2H), 7.50 – 7.42 (m, 1H), 7.29 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.14 – 7.02 (m, $J = 6.5, 6.1$ Hz, 2H), 6.60 – 6.14 (m, 2H), 5.55 – 5.31 (m, 3H), 4.97 – 4.85 (m, 1H), 4.75 (d, $J = 17.5$ Hz, 2H), 4.53 – 4.43 (m, 1H), 4.39 – 4.27 (m, 1H), 3.70 (s, 3H), 3.58 – 3.36 (m, 2H), 3.33 – 3.18 (m, 1H), 3.11 – 2.93 (m, 1H), 2.70 – 2.54 (m,

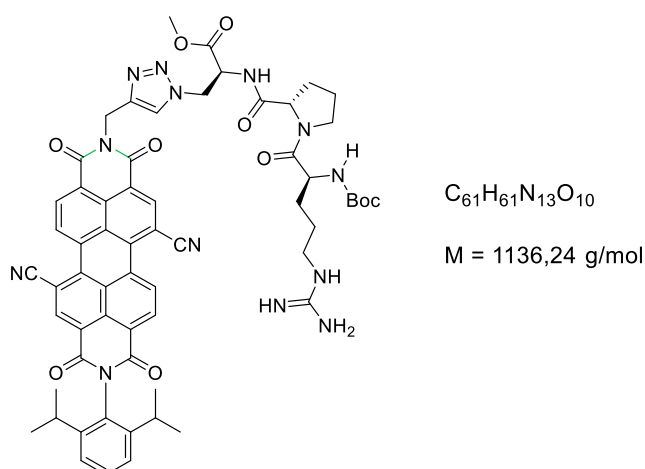
2H), 2.26 (s, 3H), 2.19 – 2.09 (m, 1H), 1.93 – 1.82 (m, 7H), 1.77 – 1.66 (m, 1H), 1.53 – 1.41 (m, 3H), 1.35 (s, 9H), 1.11 (d, $J = 6.7$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 166.91, 160.58, 160.31, 159.89, 159.47, 153.65, 143.52, 143.46, 139.77, 138.79, 136.56, 136.41, 134.54, 134.44, 134.28, 132.00, 131.66, 130.54, 129.67, 128.29, 128.15, 127.62, 127.32, 127.07, 126.84, 126.29, 125.78, 125.17, 123.91, 123.24, 122.74, 122.42, 122.34, 121.81, 120.89, 117.09, 114.49, 107.10, 106.72, 78.02, 75.33, 75.08, 74.82, 58.24, 51.51, 51.40, 50.60, 45.42, 33.54, 27.91, 27.35, 26.40, 23.03, 22.04, 21.79, 19.44.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{67}\text{N}_{13}\text{O}_{12}\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 1290.4786;
gefunden 1290.4822.

IR $\tilde{\nu} = 2963$ (w), 1707 (s), 1666 (vs), 1639 (s), 1630 (s), 1591 (s), 1543 (s), 1426 (s), 1408 (s), 1391 (s), 1364 (s), 1347 (vs), 1330 (vs), 1244 (vs), 1205 (s), 1162 (vs), 1129 (vs), 1081 (s), 1048 (s), 1020 (m), 1004 (m), 958 (m), 926 (m), 884 (w), 853 (m), 841 (m), 812 (vs), 782 (m), 765 (m), 741 (s), 731 (s), 705 (s), 671 (vs), 643 (s), 620 (s), 606 (s), 579 (vs), 554 (vs), 517 (vs), 507 (vs), 496 (vs), 477 (vs), 459 (vs), 441 (vs), 422 (vs), 409 (vs), 392 (vs) cm^{-1} .

Detosylierung von PBI 98

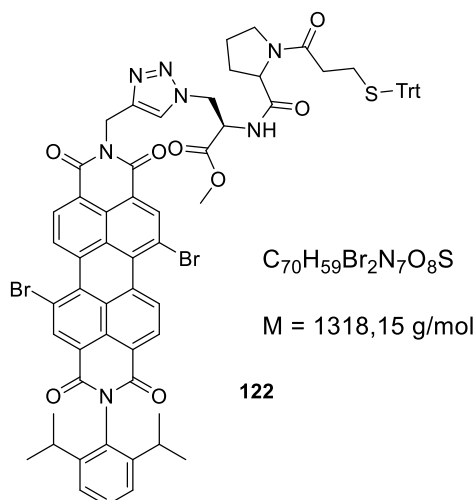


Die Entschützung wurde nach der Vorschrift von Sabitha *et al.* durchgeführt.^[150]

Unter Argon wurden 3.50 mg (23.3 μmol , 1.50 Äq.) NaI in 10 mL wasserfreiem MeCN gelöst. Die Lösung wurde durch Kühlung mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 3.00 μL (23.3 μmmol , 1.50 Äquiv.) TMSCl hinzugegeben. Das Gemisch wurde 30 min bei 0 °C gerührt. Es wurden 20.0 mg (15.5 μmol , 1.00 Äquiv.) **PBI 98** in 10 mL wasserfreiem MeCN hinzugefügt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet und die wässrige Phase drei Mal mit EE extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit 10%iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ - und NaCl -Lsg. gewaschen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als roter Feststoff (17 mg, 15.0 μmol) in 97 % Ausbeute erhalten.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $\text{C}_{61}\text{H}_{61}\text{N}_{13}\text{O}_{10}\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}^+]$: 1158.4562;
gefunden: 1158.6701.

Synthese von PBI 122



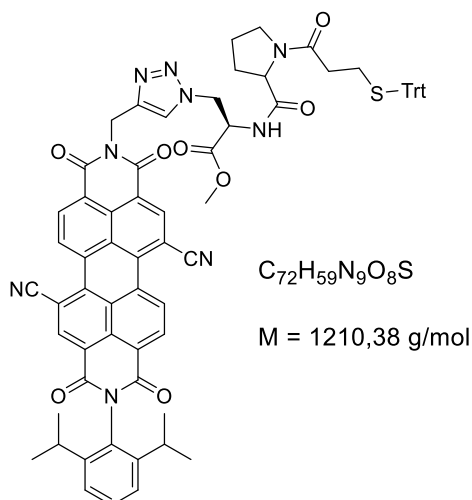
PBI **122** wurde aus 440 mg (0.59 mmol, 1.00 Äquiv.) Alkin-PBI Grundbaustein **118** gemäß **AAV 7** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCVC) mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (689 mg, 0.53 mmol) in 89 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.54 – 9.46 (m, 2H), 8.99 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 8.79 – 8.69 (m, 2H), 7.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.51 (td, $J = 7.7, 2.4$ Hz, 1H), 7.38 – 7.32 (m, 8H), 7.25 – 7.19 (m, 5H), 7.18 – 7.11 (m, 3H), 5.56 – 5.38 (m, 2H), 4.92 – 4.82 (m, 1H), 4.81 – 4.57 (m, 2H), 4.47 – 4.37 (m, 1H), 3.75 (d, $J = 2.6$ Hz, 3H), 3.39 (ddd, $J = 10.1, 7.7, 3.8$ Hz, 1H), 3.19 – 3.07 (m, 1H), 2.77 – 2.64 (m, 2H), 2.49 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.02 – 1.76 (m, 5H), 1.18 (dd, $J = 7.0, 1.9$ Hz, 12H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 171.57, 171.45, 169.10, 163.11, 163.03, 162.65, 162.29, 145.73, 145.69, 144.87, 143.23, 138.69, 138.56, 138.30, 133.39, 132.82, 130.72, 130.40, 130.27, 130.02, 129.74, 128.73, 128.35, 127.99, 126.74, 124.65, 124.33, 123.45, 123.29, 122.90, 122.58, 121.99, 120.96, 77.48, 77.16, 76.84, 66.91, 59.74, 53.57, 53.25, 52.66, 50.42, 47.33, 35.72, 34.09, 31.07, 29.42, 27.73, 27.00, 24.94, 24.16, 24.14.

MALDI-MS: berechnet für $C_{70}H_{59}Br_2N_7O_8S$ [M^-]: 1315.25; gefunden: 1315.57.

Synthese von PBI 123



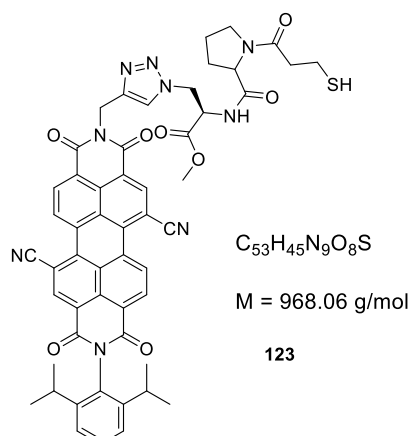
PBI **123** wurde aus 890 mg (0.64 mmol, 1.00 Äquiv.) PBI **122** gemäß **AAV 8** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCVC) mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (460 mg, 0.36 mmol) in 56 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.47 – 9.36 (m, 1H), 8.92 (s, 2H), 8.73 – 8.61 (m, 2H), 7.75 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.44 (td, J = 7.8, 2.3 Hz, 1H), 7.31 – 7.23 (m, 6H), 7.12 – 7.06 (m, 14H), 5.50 – 5.31 (m, 2H), 4.82 – 4.75 (m, 1H), 4.71 – 4.51 (m, 2H), 4.40 – 4.30 (m, 1H), 3.71 – 3.65 (m, 3H), 3.40 – 3.27 (m, 1H), 3.12 – 2.98 (m, 1H), 2.64 (dp, J = 13.7, 6.9 Hz, 2H), 2.48 – 2.34 (m, 2H), 2.19 – 2.09 (m, 2H), 1.93 – 1.69 (m, 4H), 1.11 (dd, J = 6.9, 2.1 Hz, 12H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 171.57, 171.45, 169.10, 163.11, 163.03, 162.28, 145.73, 145.69, 144.89, 144.87, 144.78, 143.46, 143.23, 138.69, 138.56, 138.30, 138.00, 133.78, 133.33, 132.82, 130.72, 130.28, 130.03, 129.74, 129.68, 129.16, 128.82, 128.35, 127.99, 127.77, 126.78, 126.74, 125.43, 124.65, 124.38, 124.33, 123.46, 123.28, 122.90, 122.59, 121.99, 120.96, 77.48, 77.16, 76.84, 66.92, 59.74, 53.94, 53.25, 52.66, 50.42, 47.33, 34.09, 31.88, 29.42, 27.72, 27.00, 24.94, 24.16, 24.14, 21.60.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $C_{72}H_{59}N_9O_8S$ [M^+] 1209.4207; gefunden 1209.4216.

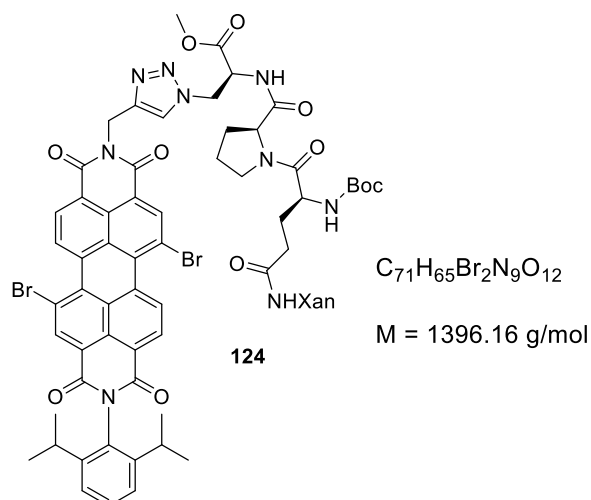
Detritylierung von PBI 123



Unter Argon wurden 50.0 mg (37.9 μ mol, 1.00 Äquiv.) PBI **123** in 10 mL HFIP gelöst. Es wurden 50 μ L (35.3 mg, 303 μ mol, 8.00 Äquiv.) Et_3SiH und 10 μ L (10.8 mg, 75.9 mmol, 2.00 Äquiv.) $BF_3 \cdot Et_2O$ hinzugefügt und für 30 min bei RT gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde via DC (DCM/Aceton) kontrolliert. Nach Reaktionsende wurde 10 mL ges. $NaHCO_3$ -Lsg. und $NaCl$ -Lsg. hinzugegeben und die wässrige Phase drei Mal mit MeCN extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCM/Aceton). Das Produkt wurde als violetter Feststoff (32 mg, 26.5 μ mol) in 70 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (500 MHz, MeCN- d_3): δ (ppm) = 9.45 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.90 (s, 1H), 8.84 (s, 1H), 8.70 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.47 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.38 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.52 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.43 – 7.38 (m, 6H), 6.39 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 5.52 (d, J = 14.8 Hz, 1H), 5.38 (d, J = 14.8 Hz, 1H), 4.80 (dd, J = 14.3, 3.4 Hz, 1H), 4.65 (dt, J = 7.8, 3.8 Hz, 1H), 4.59 – 4.49 (m, 14H), 4.42 (dd, J = 14.4, 4.2 Hz, 1H), 4.13 – 4.06 (m, 1H), 3.84 (dd, J = 15.4, 9.8 Hz, 2H), 3.68 (s, 3H), 3.53 – 3.46 (m, 2H), 3.30 – 3.22 (m, 1H), 3.04 – 2.99 (m, 2H), 2.95 – 2.69 (m, 4H).

Synthese von PBI 124



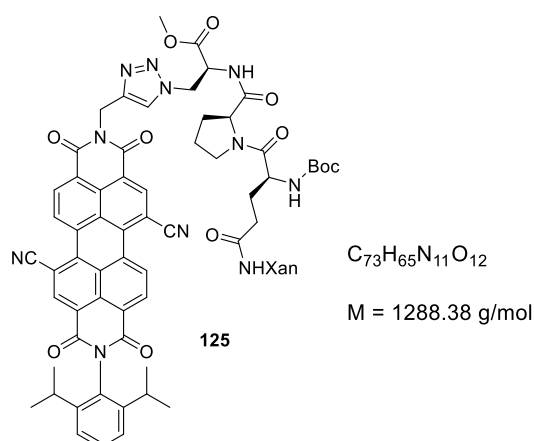
PBI **124** wurde aus 709 mg (0.95 mmol, 1.00 Äquiv.) Alkin-PBI Grundbaustein **118** gemäß **AAV 7** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCVC) mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (861 mg, 0.62 mmol) in 65 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.45 – 9.34 (m, 2H), 8.90 (s, 2H), 8.62 – 8.51 (m, 2H), 7.77 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 7.47 – 7.39 (m, 2H), 7.35 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.17 – 7.08 (m, 3H), 7.05 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 6.98 – 6.91 (m, 2H), 6.91 – 6.84 (m, 2H), 6.30 (dd, $J = 9.0, 2.4$ Hz, 1H), 5.52 (q, $J = 7.6, 6.1$ Hz, 1H), 5.40 – 5.26 (m, 2H), 4.69 – 4.56 (m, 3H), 4.46 – 4.40 (m, 1H), 4.41 – 4.32 (m, 1H), 3.61 (s, 3H), 3.54 – 3.46 (m, 1H), 3.46 – 3.38 (m, 1H), 2.65 (dp, $J = 13.6, 6.8$ Hz, 2H), 2.30 – 2.22 (m, 1H), 2.21 – 2.14 (m, 1H), 2.02 – 1.92 (m, 1H), 1.92 – 1.78 (m, 2H), 1.34 (s, 9H), 1.11 (s, 12H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 207.09, 171.85, 171.72, 171.55, 169.07, 163.08, 163.02, 162.65, 162.60, 162.25, 162.15, 155.63, 151.18, 151.14, 151.11, 145.69, 145.65, 143.26, 143.02, 138.67, 138.54, 138.28, 133.64, 133.41, 133.35, 133.20, 133.17, 132.79, 130.70, 130.43, 130.30, 130.24, 130.11, 130.00, 129.84, 129.70, 129.67, 129.58, 129.43, 129.08, 129.04, 128.79, 128.69, 128.30, 128.22, 127.95, 127.73, 127.14, 126.89, 125.09, 125.01, 124.37, 124.31, 123.75, 123.54, 123.25, 123.23, 123.06, 122.88, 122.68, 122.57, 121.98, 121.47, 121.42, 121.13,

120.89, 116.44, 116.41, 80.00, 77.41, 77.16, 76.91, 60.33, 60.31, 53.92, 53.57, 53.27, 53.08, 52.95, 51.21, 50.03, 47.49, 43.91, 43.89, 35.45, 35.37, 31.86, 31.06, 29.43, 29.39, 28.93, 28.51, 28.49, 28.29, 28.25, 25.17, 24.14, 24.12, 23.13, 14.41, 1.14.

Synthese von PBI 125



PBI **125** wurde aus 860 mg (0.62 mmol, 1.00 Äquiv.) PBI **124** gemäß **AAV 8** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCVC) mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (485 mg, 0.38 mmol) in 61 % Ausbeute erhalten.

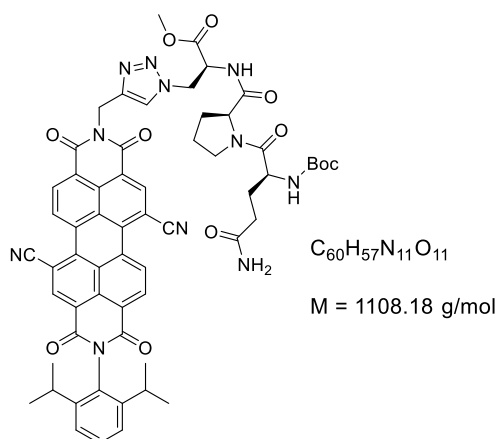
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.46 – 9.36 (m, 2H), 8.91 (s, 2H), 8.75 – 8.57 (m, 2H), 7.77 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 7.50 – 7.39 (m, 3H), 7.35 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.16 – 7.07 (m, 3H), 7.04 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.98 – 6.81 (m, 5H), 6.30 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 5.50 (dt, J = 18.3, 9.5 Hz, 1H), 5.38 – 5.28 (m, 2H), 4.74 – 4.51 (m, 4H), 4.46 – 4.29 (m, 2H), 3.66 – 3.64 (m, 1H), 3.61 (s, 3H), 3.50 (q, J = 8.7, 7.0 Hz, 1H), 3.45 – 3.37 (m, 1H), 2.64 (tq, J = 12.7, 6.4, 6.0 Hz, 2H), 2.30 – 2.13 (m, 2H), 2.04 – 1.95 (m, 1H), 1.93 – 1.76 (m, 4H), 1.34 (s, 9H), 1.11 (d, J = 6.7 Hz, 12H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 207.10, 171.88, 171.72, 171.55, 169.07, 163.09, 163.04, 162.67, 162.61, 162.27, 162.17, 155.65, 151.19, 151.15, 150.98, 145.70, 145.66, 143.28, 143.03, 138.68, 138.55, 138.31, 133.65, 133.43, 133.22, 132.82, 130.71, 130.45, 130.32, 130.24, 130.13, 130.01, 129.85, 129.71, 129.60,

129.45, 129.10, 129.05, 128.81, 128.70, 128.31, 127.97, 127.75, 127.17, 126.91, 125.10, 125.02, 124.38, 124.32, 123.60, 123.56, 123.25, 123.07, 122.90, 122.70, 122.59, 121.99, 121.48, 120.90, 116.46, 116.43, 80.02, 77.41, 77.16, 76.91, 60.34, 53.92, 53.57, 53.29, 52.96, 51.22, 50.05, 47.51, 43.92, 43.90, 35.46, 31.87, 31.07, 29.50, 29.44, 29.40, 28.96, 28.51, 28.50, 28.48, 28.28, 25.18, 24.15, 24.13, 1.15.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $C_{73}H_{65}N_{11}O_{12}$ $[M^+]$ 1287.4814;
gefunden 1287.4813.

Entfernung der Xanthyenyl-Schutzgruppe von PBI 125



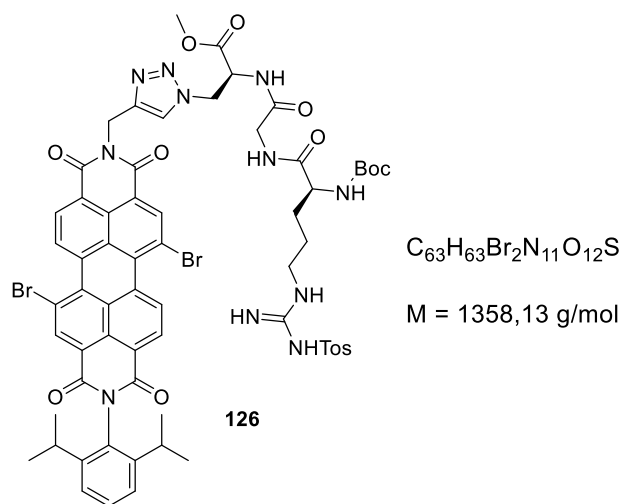
In einem Rundkolben wurden 50.0 mg (0.04 mmol, 1.00 Äquiv.) **PBI 125** in 25 mL DCM gelöst. Unter Rühren wurden langsam 0.25 mL Et_3SiH und 0.5 mL TFA hinzugegeben. Der Reaktionsfortschritt wurde durch DC-Kontrollen überprüft. Nach ca. 2 h war voller Umsatz des Edukts via DC zu erkennen. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10 mL ges. $NaHCO_3$ -Lsg. beendet. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde zwei Mal mit $NaHCO_3$ -Lsg. und einmal mit $NaCl$ -Lsg. gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_5 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (25 mg, mmol) in 58 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 9.50 – 9.42 (m, 2H), 8.93 (s, 3H), 8.74 – 8.64 (m, 1H), 7.80 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 7.55 – 7.39 (m, 2H), 7.29 (dd, $J = 7.5, 2.7$ Hz, 2H), 5.53 – 5.37 (m, 3H), 4.85 – 4.66 (m, 3H), 4.49

– 4.38 (m, 2H), 3.72 (s, 2H), 3.65 – 3.50 (m, 3H), 2.69 – 2.58 (m, 1H), 2.31 – 2.23 (m, 2H), 2.18 – 2.04 (m, 1H), 2.01 – 1.81 (m, 5H), 1.19 (s, 9H), 1.11 (dd, $J = 6.9, 2.3$ Hz, 12H).

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $C_{73}H_{65}N_{11}O_{12}$ $[M+H^+]$ 1108.4317;
gefunden 1108.4318.

Synthese von PBI 126



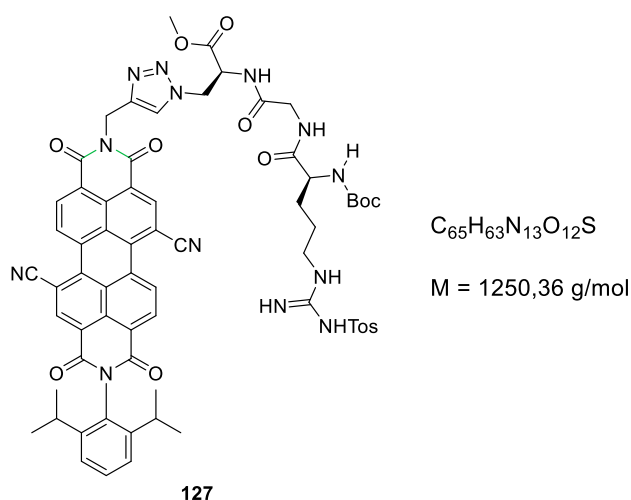
PBI **126** wurde aus 370 mg (0.50 mmol, 1.00 Äquiv.) Alkin-PBI Grundbaustein **118** gemäß **AAV 7** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCVC) mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (397 mg, 0.30 mmol) in 59 % Ausbeute erhalten.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.55 – 9.40 (m, 2H), 8.99 (s, 1H), 8.87 – 8.65 (m, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.80 – 7.69 (m, 2H), 7.53 (dd, $J = 9.6, 6.1$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 7.9$ Hz, 3H), 6.57 (d, $J = 53.8$ Hz, 2H), 5.79 – 5.44 (m, 3H), 5.07 – 4.80 (m, 4H), 4.14 – 3.96 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.54 – 3.14 (m, 2H), 2.75 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.91 – 1.76 (m, 3H), 1.75 – 1.53 (m, 4H), 1.41 (s, 9H), 1.22 – 1.17 (m, 12H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 207.02, 169.86, 169.10, 162.93, 162.44, 157.15, 155.86, 145.59, 142.03, 141.93, 140.76, 138.43, 138.14, 133.20, 132.99, 130.55, 130.43, 130.10, 129.92, 129.42, 129.20, 129.18, 128.59, 127.59, 126.94, 125.98, 124.21, 123.24, 122.84, 122.71, 122.34, 121.17, 120.75, 77.29, 77.04, 76.78, 69.52, 53.80, 53.23, 52.98, 52.29, 51.90, 50.40, 43.12, 31.76, 30.95, 29.28, 28.36, 24.03, 24.00, 21.41, 1.03.

HR-MS (neg. ESI, DCM): berechnet für C₆₃H₆₄Br₂N₁₁O₁₂S [M+H⁺] 1356.2745; gef.: 1356.2792.

Synthese von PBI 127



PBI **127** wurde aus 320 mg (0.26 mmol, 1.00 Äquiv.) PBI **126** gemäß **AAV 8** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCVC) mit DCM/Aceton als Laufmittel. Das Produkt wurde als roter Feststoff (92 mg, 0.08 mmol) in 29 % Ausbeute erhalten.

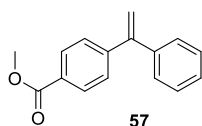
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.77 – 9.59 (m, 2H), 9.12 – 8.77 (m, 4H), 7.92 (s, 1H), 7.78 – 7.70 (m, 1H), 7.63 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.55 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.39 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.15 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.54 (s, 2H), 5.78 (s, 1H), 5.52 (q, *J* = 15.1 Hz, 2H), 5.05 – 4.81 (m, 3H), 4.08 – 3.81 (m, 4H), 3.76 (s, 3H), 3.26 (d, *J* = 51.4 Hz,

3H), 2.71 (p, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 1.80 – 1.69 (m, 1H), 1.58 (d, $J = 42.5$ Hz, 2H), 1.37 (s, 9H), 1.19 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.19, 157.01, 145.52, 142.03, 140.48, 134.01, 130.40, 130.14, 129.64, 129.17, 128.80, 127.17, 125.90, 124.32, 80.08, 77.28, 77.03, 76.78, 53.44, 53.29, 52.36, 50.19, 43.07, 35.59, 29.34, 28.31, 23.99, 21.38.

HR-MS (neg. ESI, DCM): berechnet für $\text{C}_{65}\text{H}_{63}\text{N}_{13}\text{O}_{12}\text{S}$ [M^-]: 1249.4440;
gef.: 1249.4438.

Synthese von 4-(1-Phenylvinyl)benzoat (57)



$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$

$M = 238.29$ g/mol

57 wurde aus 1.62 g (7.52 mmol, 1.00 Äquiv.) 4-Bromobenzoat gemäß **AAV 2** synthetisiert. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hexan/DCM). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (1.54 g, 6.47 mmol) in 86 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.93 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.29 – 7.21 (m, 5H), 5.47 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H), 3.85 (s, 3H).

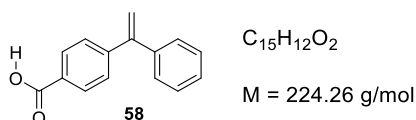
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 166.92, 149.30, 146.06, 145.58, 140.81, 138.11, 137.10, 130.08, 129.65, 129.53, 129.35, 128.60, 128.32, 128.23, 128.21, 128.00, 127.11, 126.79, 115.86, 77.35, 77.03, 76.71, 52.12, 52.10.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2$ [$\text{M}+\text{H}^+$] 239.1027; gefunden 239.1064.

IR $\tilde{\nu}$ = 3080 (w), 3054 (w), 3021 (w), 3003 (w), 2951 (w), 2842 (w), 1707 (vs), 1670 (w), 1649 (w), 1605 (m), 1575 (w), 1562 (w), 1492 (w), 1432 (s), 1405 (w), 1397 (w), 1381 (w), 1371 (w), 1313 (m), 1278 (vs), 1271 (vs), 1186 (s), 1150 (w), 1106 (vs), 1071 (w), 1028 (w), 1016 (s), 959 (m), 925 (w), 912 (s), 858 (vs), 844 (w), 819 (m),

788 (m), 772 (vs), 727 (s), 694 (vs), 659 (m), 645 (w), 620 (m), 611 (m), 571 (m), 531 (w), 494 (m), 484 (s), 446 (w), 409 (w), 392 (w), 378 (w) cm^{-1} .

Synthese von 4-(1-Phenylvinyl)benzoesäure (**58**)



58 wurde aus 579 mg (2.43 mmol, 1.00 Äquiv.) **57** gemäß **AAV 4** synthetisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (545 mg, 2.43 mmol) in quant. Ausbeute erhalten.

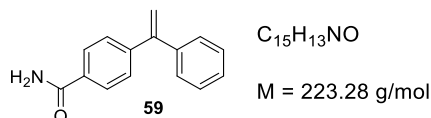
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.02 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.31 – 7.22 (m, 5H), 5.50 (d, J = 3.7 Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 171.70, 149.24, 147.00, 140.69, 130.75, 130.20, 129.70, 128.42, 128.36, 128.22, 128.06, 127.16, 126.92, 116.18, 77.33, 77.02, 76.70.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 225.0837; gefunden 225.0908.

IR $\tilde{\nu}$ = 3027 (w), 2976 (w), 2945 (w), 2931 (w), 2881 (w), 2876 (w), 2808 (w), 2724 (w), 2660 (w), 2612 (w), 2595 (w), 2541 (w), 2533 (w), 2509 (w), 1676 (vs), 1604 (vs), 1574 (w), 1562 (m), 1492 (w), 1426 (s), 1394 (w), 1319 (vs), 1295 (vs), 1180 (m), 1153 (w), 1126 (w), 1115 (w), 1065 (w), 1028 (w), 1016 (w), 945 (s), 911 (s), 867 (vs), 844 (m), 822 (w), 799 (w), 788 (s), 772 (vs), 717 (vs), 693 (vs), 647 (m), 630 (w), 619 (w), 612 (w), 571 (s), 541 (vs), 476 (m), 455 (m), 407 (w) cm^{-1} .

Synthesis of 4-(1-Phenylvinyl)benzamid (59)



59 wurde aus 500 mg (2.23mmol, 1.00 Äquiv.) **58** gemäß **AAV 3** synthetisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (420 mg, 1.87 mmol) in 84 % Ausbeute erhalten.

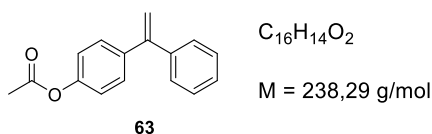
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.73 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.35 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 5H), 5.93 (br d, $J = 61.6 \text{ Hz}$, 2H), 5.46 (dd, $J = 7.1, 2.3 \text{ Hz}$, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.10, 149.16, 145.28, 140.79, 132.39, 129.67, 128.49, 128.33, 128.20, 128.01, 127.89, 127.33, 127.05, 115.74, 77.34, 77.02, 76.70, 30.33, 25.62, 21.17.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $C_{15}H_{14}NO$ $[M+H^+]$ 224.1031; gef.: 224.1067.

IR = 3394 (w), 3380 (w), 3364 (w), 3343 (w), 3308 (w), 3291 (w), 3252 (w), 3223 (w), 3191 (w), 3099 (w), 3057 (w), 3036 (w), 1652 (vs), 1609 (vs), 1577 (w), 1557 (m), 1493 (w), 1445 (w), 1404 (s), 1383 (s), 1336 (w), 1315 (w), 1307 (w), 1292 (w), 1272 (w), 1247 (w), 1193 (w), 1159 (w), 1133 (w), 1120 (w), 1082 (w), 1069 (w), 1030 (w), 1017 (w), 916 (m), 861 (s), 844 (w), 790 (m), 773 (vs), 734 (w), 696 (vs), 650 (m), 635 (m), 613 (m), 598 (s), 586 (s), 572 (vs), 523 (s), 507 (s), 476 (s), 445 (s), 399 (m), 380 (w) cm^{-1} .

Synthese von 4-(1-phenylvinyl)phenylacetat 63



1) Acetylierung von 4-Hydroxybenzophenon

In einem 250 mL Rundkolben wurden 1.50 g (6.29 mmol, 1.00 Äquiv.) 4-Hydroxybenzophenon in 50 mL DCM gelöst. Der Lösung wurden 1.80 mL (1.27 g, 12.59 mmol, 2.00 Äquiv.) Et₃N und 0.7 mL (0.74 g, 9.44 mmol, 1.10 Äquiv.) Acetylchlorid hinzugefügt. Das Gemisch wurde über Nacht Rückflusiert (18 h). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von 40 mL Wasser beendet und mit 20 mL DCM verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde je drei Mal mit NH₄Cl-, NaHCO₃- und NaCl-Lsg. gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt als gelbliches Öl erhalten. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit DCM als Eluent aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (1.37 g, 6.10 mmol) in 97 % Ausbeute erhalten.

2) Wittig-Reaktion

Acetyliertes 4-Hydroxybenzophenon (1.37 g, 6.10 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde gemäß **AAV 1** umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hexan/DCM). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (0.54 g, 2.26 mmol) in 37 % Ausbeute erhalten.

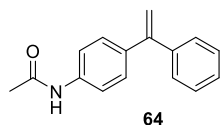
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37 – 7.32 (m, 7H), 7.08 – 7.03 (m, 2H), 5.45 (s, 2H), 2.31 (s, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.50, 150.28, 149.18, 141.26, 139.16, 129.30, 128.28, 128.22, 127.84, 121.25, 114.52, 77.35, 77.03, 76.71, 31.49, 21.18.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für C₁₅H₁₄NO [M+H⁺] 239.1027; gefunden: 239.1063.

IR = 3051 (w), 1765 (w), 1744 (vs), 1708 (w), 1609 (w), 1599 (vw), 1502 (m), 1492 (w), 1441 (w), 1407 (vw), 1368 (m), 1326 (w), 1299 (w), 1215 (s), 1191 (vs), 1164 (vs), 1109 (w), 1081 (w), 1069 (w), 1040 (w), 1024 (w), 1016 (m), 1004 (w), 975 (w), 950 (w), 908 (vs), 856 (s), 844 (m), 799 (w), 779 (vs), 748 (w), 718 (w), 700 (vs), 652 (w), 639 (m), 623 (m), 611 (m), 594 (m), 572 (m), 547 (w), 492 (s), 452 (w), 415 (w) cm⁻¹.

Synthese von 4-(1-phenylvinyl)phenylacetamid **64**



C₁₆H₁₅NO

M = 237.30 g/mol

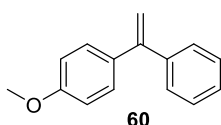
64 wurde aus 1.18 g (5.52 mmol, 1.00 Äquiv.) *N*-(4-Bromophenyl)acetamid gemäß **AAV 2** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hexan/DCM). Das Produkt wurde als leicht gelber Feststoff (1.01 g, 4.25 mmol) in 77 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.47 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.35 – 7.31 (m, 5H), 7.29 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 5.42 (dd, *J* = 12.0, 1.3 Hz, 2H), 2.18 (s, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 168.42, 149.35, 141.42, 137.47, 137.45, 128.86, 128.30, 128.18, 127.76, 119.58, 113.86, 77.30, 77.05, 76.79, 24.63.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für C₁₆H₁₆NO [M+H⁺] 238.1187; gef.: 238.1223.

Synthese von 1-Methoxy-4-(1-phenylvinyl)benzol (**60**)



C₁₅H₁₄O

M = 210,28 g/mol

60 wurde aus 1.00 g (4.70 mmol, 1.00 Äquiv.) 4-Methoxybenzophenon nach **AAV 1** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hexan/DCM). Das Produkt wurde als farblose Kristalle (810 mg, 3.85 mmol) in 82 % Ausbeute erhalten.

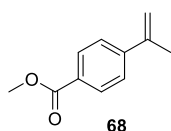
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.41 – 7.34 (m, 5H), 7.32 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.90 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 5.42 (dd, *J* = 21.5, 1.3 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 159.45, 149.62, 141.93, 134.09, 129.51, 128.43, 128.24, 127.76, 113.64, 113.07, 77.41, 77.16, 76.91, 55.39.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für C₁₅H₁₅O [M+H⁺] 211.1078; gef.: 211.1115.

IR = 3092 (w), 3030 (w), 3004 (w), 2951 (w), 2932 (w), 2904 (w), 2834 (w), 1599 (m), 1571 (w), 1504 (s), 1490 (s), 1455 (m), 1439 (m), 1414 (w), 1401 (w), 1327 (w), 1313 (w), 1288 (m), 1242 (s), 1177 (s), 1162 (m), 1150 (m), 1115 (m), 1082 (m), 1069 (m), 1026 (vs), 1000 (m), 975 (w), 962 (w), 948 (w), 929 (w), 901 (vs), 840 (vs), 783 (vs), 745 (m), 705 (vs), 680 (m), 650 (w), 623 (m), 612 (w), 578 (s), 548 (s), 521 (w), 507 (s), 479 (m), 436 (m), 411 (w), 394 (w), 375 (w) cm⁻¹.

Methyl 4-(prop-1-en-2-yl)benzoat 68



C₁₁H₁₂O₂

M = 176.22 g/mol

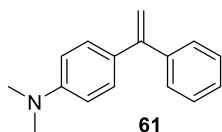
Die Synthese erfolgte gemäß **AAV 1** aus 750 mg (4.23 mmol, 1.00 Äquiv.) Acetophenon-4-carbonsäuremethylester. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hex/EE 10:1). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (544 mg, 3.09 mmol, 73 %). Die Analytik stimmte mit bereits publizierten Daten überein.^[29]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.52 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 5.47 (s, 1H), 5.19 (s, 1H), 3.91 (s, 3H), 2.17 (s, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.05, 145.75, 142.56, 129.69, 129.03, 125.54, 114.69, 77.41, 77.16, 76.91, 52.18, 30.43, 21.76.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für C₁₁H₁₃O₂ [M+H⁺] 177.0871; gefunden: 177.0909.

Synthese von *N,N*-Dimethyl-4-(1-phenylvinyl)anilin (**61**)



$C_{16}H_{17}N$

$M = 223.32 \text{ g/mol}$

Me₂N-1 wurde gemäß **AAV 1** aus dem korrespondierenden Benzophenonderivat synthetisiert. Die Aufreinigung des Produkts erfolgte durch Säulenchromatographie mit Hexan/DCM als Laufmittel. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (645 mg, 2.89 mmol) in 65 % Ausbeute erhalten.

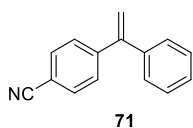
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.31 – 7.28 (m, 2H), 7.28 – 7.19 (m, 3H), 7.16 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 2H), 6.61 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H), 5.30 (d, $J = 1.4 \text{ Hz}$, 1H), 5.18 (d, $J = 1.4 \text{ Hz}$, 1H), 2.89 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.18, 149.79, 142.28, 129.41, 129.02, 128.50, 128.37, 128.04, 127.48, 111.93, 111.46, 77.31, 77.06, 76.81, 40.56.

IR = 3087 (w), 3050 (w), 3030 (w), 3019 (w), 2980 (w), 2884 (m), 2856 (m), 2802 (m), 1601 (vs), 1571 (w), 1519 (vs), 1489 (s), 1442 (s), 1351 (vs), 1332 (s), 1281 (w), 1222 (s), 1200 (vs), 1173 (m), 1147 (s), 1125 (m), 1084 (m), 1061 (s), 1024 (m), 945 (m), 890 (s), 880 (vs), 817 (vs), 800 (m), 775 (vs), 758 (m), 744 (m), 700 (vs), 647 (w), 625 (m), 612 (m), 569 (s), 545 (s), 506 (s), 479 (m), 462 (m) cm⁻¹

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für $C_{16}H_{18}N$ [$M+H^+$] 224.1395; gefunden: 224.1432.

Synthese von 4-(1-phenylvinyl)benzitril **71**



$C_{15}H_{11}N$

$M = 205.26 \text{ g/mol}$

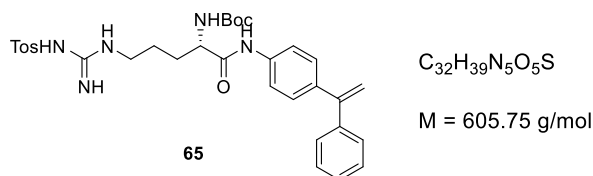
71 wurde aus 728 mg (4.00 mmol, 1.00 Äquiv.) *N*-(4-Bromophenyl)acetamid gemäß **AAV 2** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hexan/DCM). Das Produkt wurde als farbloses Öl (689 mg, 3.36 mmol) in 84 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = δ 7.66 – 7.51 (m, 2H), 7.44 – 7.33 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 3H), 7.24 – 7.15 (m, 2H), 5.49 (dd, *J* = 17.5, 0.8 Hz, 2H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 148.84, 146.21, 145.73, 140.33, 138.87, 136.39, 132.69, 132.40, 132.20, 129.96, 129.76, 128.97, 128.77, 128.59, 128.39, 128.28, 127.59, 127.18, 119.16, 118.99, 116.85, 111.48, 110.68, 77.48, 77.16, 76.84, 21.31.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für C₁₅H₁₂N [M+H⁺] 206.0925; gef.: 206.0964.

Synthese des L-Arginin-Styrolderivats **65**



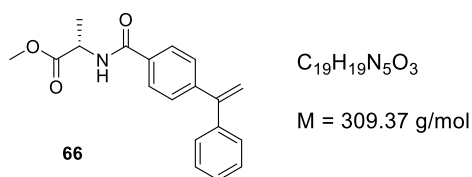
Das Styrolderivat **65** wurde aus 800 mg (1.87 mmol, 1.00 Äquiv.) **34** und 456 mg (2.33 mmol, 1.25 Äquiv.) **62** gemäß **AAV 6** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hex/EE). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (972 mg, 1.61 mmol) in 86 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.88 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.26 – 7.21 (m, 5H), 7.16 – 7.02 (m, 5H), 6.33 (s, 2H), 5.82 – 5.57 (m, 1H), 5.30 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 4.44 – 4.31 (m, 1H), 3.34 – 3.21 (m, 1H), 3.21 – 3.03 (m, 1H), 2.27 (s, 3H), 1.86 – 1.71 (m, 1H), 1.65 – 1.47 (m, 1H), 1.31 (s, 9H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 156.90, 149.38, 142.47, 141.41, 140.05, 137.46, 137.39, 129.37, 128.69, 128.26, 128.14, 127.71, 126.00, 113.78, 80.33, 77.34, 77.02, 76.71, 60.42, 28.36, 21.44, 21.07, 14.21.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für C₃₂H₄₀N₅O₅S [M+H⁺]: 606.2705; gef.: 606.2741.

Synthese des L-Alanin-Styrolderivats **66**



Das Styrolderivat **66** wurde aus 250 mg (1.11 mmol, 1.00 Äquiv.) **58** und 195 mg (1.39 mmol, 1.25 Äquiv.) L-Alaninmethylesterhydrochlorid **52** gemäß **AAV 6** hergestellt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hex/EE). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (268 mg, 0.89 mmol) in 78 % Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.73 – 7.66 (m, 2H), 7.37 – 7.31 (m, 2H), 7.30 – 7.21 (m, 4H), 6.70 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 5.45 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 4.75 (p, *J* = 7.2 Hz, 1H), 3.97 – 3.83 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 1.46 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 207.04, 173.82, 166.61, 149.33, 145.10, 140.95, 133.19, 129.77, 128.58, 128.43, 128.31, 128.11, 127.68, 127.13, 115.70, 107.77, 106.50, 77.48, 77.16, 76.84, 68.60, 67.78, 67.56, 52.72, 48.62, 31.05, 29.68, 29.64, 27.92, 23.97, 23.95, 22.32, 21.28, 18.81.

HR-MS (ESI, DCM): berechnet für C₁₉H₂₀N₅O₃ [M+H⁺]: 310.1398; gef.: 310.1433.

7. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
anhydr.	wasserfrei
Anm.	Anmerkung
Äquiv.	Äquivalente
ATT	6-Aza-2-thiothymin
Boc	tert-Butyloxycarbonyl
ca.	circa
cm	Zentimeter
CuCN	Kupfer(I)-cyanid
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DPE	1,1-Diphenylethylen
∅	Durchmesser
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (lat. und andere)
FAB	fast atom bombardement
GC	Gaschromatographie
HATU	O-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium-hexafluorphosphat
h	Stunde
HOMO	engl. <i>highest occupied molecular orbital</i> das höchste besetzte Molekülorbital
IOC	Institut für Organische Chemie
KOH	Kaliumhydroxid
LiOH	Lithiumhydroxid
Lsg.	Lösung
LUMO	engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> das niedrigste unbesetzte Molekülorbital
MALDI	Matrix-assistierte Laser-Desorption-

	Ionisierung
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
mL	Milliliter
min	Minuten
mm	Millimeter
μ L	Mikroliter
μ M	Mikromolar
M	Molarität
MS	Massenspektrometrie
N	Normalität
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
nm	Nanometer
PDA	3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid
PVBA	1-Phenylvinylbenzoesäure
PVBE	1-Phenylvinylbenzoesäuremethylester
SCE	engl.: <i>saturated calomel electrode</i> Kalomelelektrode
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode, Standardpotential
TBAPF ₆	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
THAP	2,4,6-Trihydroxyacetophenon
<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
TOAB	Tetraoctylammoniumbromid

8. Literaturverzeichnis

- [1] BP, *Bp Statistical Review of World Energy 2021 - All Data*, UK, **2021**.
- [2] M. E. El-Khouly, E. El-Mohsawy, S. Fukuzumi, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2017**, *31*, 36–83.
- [3] G. Ciamician, *Science (80-.)*. **1912**, *36*, 385–395.
- [4] G. Ciamician, P. Silber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 2899–2900.
- [5] N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052–1103.
- [6] <https://www.webofscience.com>, “Web of Science,” **2021**.
- [7] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belsler, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.
- [8] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. Macmillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [9] D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803–5820.
- [10] A. Savateev, M. Antonietti, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9790–9808.
- [11] S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1600–1601.
- [12] A. Joshi-Pangu, F. Lévesque, H. G. Roth, S. F. Oliver, L. C. Campeau, D. Nicewicz, D. A. DiRocco, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7244–7249.
- [13] V. Srivastava, P. K. Singh, A. Srivastava, P. P. Singh, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 14251–14259.
- [14] J. M. Haimerl, I. Ghosh, B. König, J. M. Lupton, J. Vogelsang, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 10728–10735.
- [15] J. H. Park, K. C. Ko, E. Kim, N. Park, J. H. Ko, D. H. Ryu, T. K. Ahn, J. Y. Lee, S. U. Son, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5502–5505.
- [16] F. Speck, D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 52–59.
- [17] A. Penner, E. Bätznner, H.-A. Wagenknecht, *Synlett* **2012**, *23*, 2803–2807.
- [18] F. Zhang, W. Li, T. Jiang, X. Li, Y. Shao, Y. Ma, J. Wu, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 23024–23037.
- [19] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927–2934.
- [20] M. Weiser, S. Hermann, A. Penner, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 568–575.
- [21] A. Vega-Peñaloza, J. Mateos, X. Companyó, M. Escudero-Casao, L. Dell’Amico, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2021**, *60*, 1082–1097.
- [22] D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science (80-.)*. **2008**, *322*, 77–80.
- [23] B. List, R. A. Lerner, C. F. B. Iii, N. Torrey, P. Road, L. Jolla, R. V December, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395–2396.
- [24] E. R. Welin, A. A. Warkentin, J. C. Conrad, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**,

- 54, 9668–9672.
- [25] R. Cannalire, S. Pelliccia, L. Sancineto, E. Novellino, G. C. Tron, M. Giustiniano, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 866–897.
- [26] E. A. C. Davie, S. M. Mennen, Y. Xu, S. J. Miller, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5759–5812.
- [27] H. Wennemers, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12036–12041.
- [28] S. Hermann, H.-A. Wagenknecht, *J. Pept. Sci.* **2017**, *23*, 563–566.
- [29] S. Hermann, D. Sack, H.-A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 2204–2207.
- [30] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293–465.
- [31] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.
- [32] C. Michelin, N. Hoffmann, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 12046–12055.
- [33] A. Jablonski, *Nature* **1933**, *131*, 839–840.
- [34] H. H. Jaffé, A. L. Miller, *J. Chem. Educ.* **1966**, *43*, 469–473.
- [35] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds*, Wiley-VCH-Verlag, Chichester, **2009**.
- [36] J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536–542.
- [37] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 858–872.
- [38] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 8–16.
- [39] E. B. Priestley, A. Haug, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 622–629.
- [40] K. Michael, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.
- [41] A. P. Demchenko, V. I. Tomin, P. T. Chou, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13353–13381.
- [42] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **1998**.
- [43] D. Sarkar, N. Bera, S. Ghosh, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1310–1326.
- [44] S. Ha, Y. Lee, Y. Kwak, A. Mishra, E. Yu, B. Ryou, C. M. Park, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1–12.
- [45] M. Sicignano, R. I. Rodríguez, J. Alemán, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 3303–3321.
- [46] L. D. Elliott, S. Kayal, M. W. George, K. Booker-Milburn, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14947–14956.
- [47] K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035–10074.
- [48] F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190–7202.
- [49] T. Förster, K. Kasper, *Z. Phys. Chemie* **1954**, *1*, 275–277.
- [50] L. Capaldo, D. Ravelli, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 2056–2071.
- [51] C. J. Martin, G. Rapenne, T. Nakashima, T. Kawai, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*

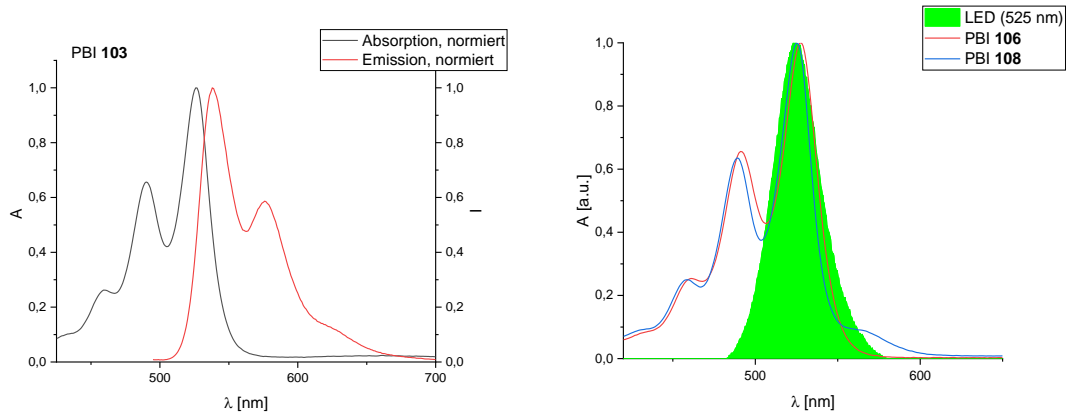
- 2018**, *34*, 41–51.
- [52] K. M. Solntsev, D. Huppert, N. Agmon, L. M. Tolbert, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4658–4669.
- [53] J. Großkopf, T. Kratz, T. Rigotti, T. Bach, *Chem. Rev.* **2021**, DOI 10.1021/acs.chemrev.1c00272.
- [54] E. A. Jares-Erijman, T. M. Jovin, *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 1387–1395.
- [55] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836–850.
- [56] X. Zhao, J. Liu, J. Fan, H. Chao, X. Peng, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4185–4219.
- [57] J. R. Chen, X. Q. Hu, L. Q. Lu, W. J. Xiao, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1911–1923.
- [58] I. Ghosh, R. S. Shaikh, B. König, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 8544–8549.
- [59] I. Ghosh, B. König, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 7676–7679.
- [60] D. C. Fabry, M. Rueping, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1969–1979.
- [61] T. M. Faraggi, C. Rouget-Virbel, J. A. Rincón, M. Barberis, C. Mateos, S. García-Cerrada, J. Agejas, O. De Frutos, D. W. C. Macmillan, *Org. Process Res. Dev.* **2021**, *25*, 1966–1973.
- [62] O. Stern, M. Volmer, *Phys. Zeitschrift* **1919**, *20*, 183–188.
- [63] A. Weller, *Z. Phys. Chemie* **1982**, *133*, 93–98.
- [64] D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834–839.
- [65] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angew. Chemie* **2010**, *122*, 9252–9278.
- [66] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, *4*, 1564–1579.
- [67] E. Clar, *Chem. Ber.* **1948**, *81*, 52–63.
- [68] Y. Avlasevich, C. Li, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3814–3826.
- [69] H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. für Prakt. Chemie* **1991**, *333*, 733–748.
- [70] H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1988**, *44*, 1189–1193.
- [71] A. Nowak-Król, F. Würthner, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1272–1318.
- [72] S. Seifert, D. Schmidt, F. Würthner, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1663–1667.
- [73] B. A. Jones, M. J. Ahrens, M. H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43*, 6363–6366.
- [74] Y. Kumar, S. Kumar, S. Kumar Keshri, J. Shukla, S. S. Singh, T. S. Thakur, M. Denti, A. Facchetti, P. Mukhopadhyay, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 472–475.
- [75] J. Zhang, W. Xu, P. Sheng, G. Zhao, D. Zhu, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1654–1662.
- [76] S. Meena, T. Mohammad, V. Dutta, J. Jacob, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 30468–30480.
- [77] L. Schmidt-Mende, M. Watson, K. Müllen, R. H. Friend, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 73–90.

- [78] H. Langhals, M. Rauscher, *Z. Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **2013**, *68*, 683–686.
- [79] I. Ghosh, T. Ghosh, J. Bardagi, B. König, *Science (80-)*. **2014**, *346*, 725–728.
- [80] D. W. C. Macmillan, *Nature* **2008**, *455*, 304–308.
- [81] B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5413–5415.
- [82] A. Berkessel, H. Gröger, in *Asymmetric Organocatalysis*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2005**, pp. 1–8.
- [83] B. List, *Synlett* **2001**, *11*, 1675–1686.
- [84] M. Gruttadauria, F. Giacalone, R. Noto, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1666–1688.
- [85] A. J. A. Cobb, D. M. Shaw, D. A. Longbottom, J. B. Gold, S. V. Ley, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 84–96.
- [86] S. K. Panday, *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 1817–1847.
- [87] B. U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1971**, *10*, 496–497.
- [88] Z. Hajos, D. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615–1621.
- [89] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. Macmillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243–4244.
- [90] D. Castelvechi, E. Stoye, *Nature* **2021**, *598*, 247–248.
- [91] B. Reiß, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 2043–2051.
- [92] D. L. Hughes, C. Therapeutics, N. Ridge, S. Diego, *Org. Process Res. Dev.* **2018**, *22*, 9, 1063–1083.
- [93] P. Krattiger, R. Kovasy, J. D. Revell, S. Ivan, H. Wennemers, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1101–1103.
- [94] E. R. Jarvo, S. J. Miller, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2481–2495.
- [95] S. J. Miller, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 601–610.
- [96] S. J. Miller, G. T. Copeland, N. Papaioannou, T. E. Horstmann, E. M. Ruel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1629–1630.
- [97] M. Crisma, M. De Zotti, F. Formaggio, C. Peggion, A. Moretto, C. Toniolo, *J. Pept. Sci.* **2014**, *20*, 307–322.
- [98] P. Cowan, S. McGavin, *Nature* **1955**, *176*, 501–503.
- [99] S. Dobitz, M. R. Aronoff, H. Wennemers, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2420–2428.
- [100] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Stryer Biochemie*, Springer Verlag, **2018**.
- [101] M. Kümin, L. S. Sonntag, H. Wennemers, M. Ku, L. S. Sonntag, H. Wennemers, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 466–467.
- [102] J. Egli, T. Schnitzer, J. C. B. Dietschreit, C. Ochsenfeld, H. Wennemers, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 348–351.
- [103] T. Schnitzer, J. S. Möhler, H. Wennemers, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1943–1947.

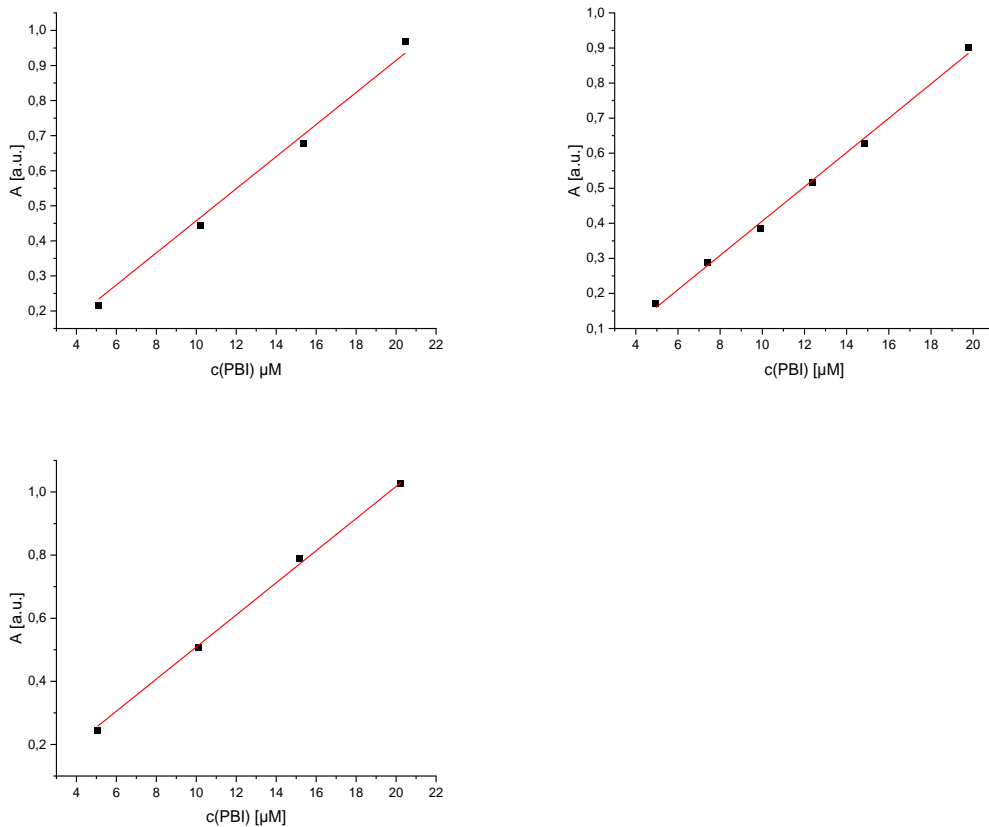
- [104] T. Schnitzer, R. L. Ganzoni, H. Wennemers, *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131184.
- [105] T. Schnitzer, H. Wennemers, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 7633–7640.
- [106] J. S. Möhler, T. Schnitzer, H. Wennemers, *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26*, 15623–15628.
- [107] T. Schnitzer, H. Wennemers, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15356–15362.
- [108] T. Schnitzer, M. Wiesner, P. Krattiger, J. D. Revell, H. Wennemers, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 5877–5881.
- [109] M. Wiesner, J. D. Revell, S. Tonazzi, H. Wennemers, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5610–5611.
- [110] N. Y. Shin, J. M. Ryss, X. Zhang, S. J. Miller, R. R. Knowles, *Science (80-.)*. **2019**, *366*, 364–369.
- [111] A. Tröster, A. Bauer, C. Jandl, T. Bach, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 3538–3541.
- [112] D. Shetty, J. M. Jeong, C. H. Ju, Y. J. Kim, J.-Y. Lee, Y.-S. Lee, D. S. Lee, J.-K. Chung, M. C. Lee, *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 7338–7347.
- [113] S. Hermann, Synthese Und Photoredoxkatalytische Aktivität von Aminosäuren Und Kurzen Peptiden Mit (N,N) -Dimethylaminopyren Und Dicyanoperylenbisimid, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), **2019**.
- [114] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330.
- [115] J. Barluenga, P. Moriel, C. Valdés, F. Aznar, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 5587–5590.
- [116] A. Böhm, H. Arms, G. Henning, P. Blaschka, *1,7-Diaroxy-Oder -Arylthiosubstituierte Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsäuren, Deren Dianhydride Und Diimide*, **1997**.
- [117] F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möller, N. Kocher, D. Stalke, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7933–7939.
- [118] R. K. Dubey, A. Efimov, H. Lemmetyinen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 778–788.
- [119] A. Facchetti, T. J. Marks, *US2008177073 (A1)*, **2008**.
- [120] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529–535.
- [121] R. K. Gupta, A. S. Achalkumar, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 6290–6300.
- [122] S. Sengupta, R. K. Dubey, R. W. M. Hoek, S. P. P. Van Eeden, D. D. Gunbasç, F. C. Grozema, E. J. R. Sudhölter, W. F. Jager, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6655–6662.
- [123] D. I. Rozkiewicz, D. Jańczewski, W. Verboom, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5292–5296.
- [124] P. E. Maligres, M. S. Waters, F. Fleitz, D. Askin, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8193–8195.
- [125] M. J. Ahrens, M. J. Fuller, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2684–2686.
- [126] D. S. Pedersen, C. Rosenbohm, *Synthesis (Stuttg.)*. **2001**, 2431–2434.
- [127] T. Schnitzler, C. Li, K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 2525–2531.
- [128] F. Rigodanza, E. Tenori, A. Bonasera, Z. Syrgiannis, M. Prato, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 5060–5063.

- [129] M. Weiser, Perylenbisimide Energietransfer Und Aggregation in DNA Sowie Einsatz Als Photokatalysatoren, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), **2015**.
- [130] J. W. Verhoeven, *Glossary of Terms Used in Photochemistry (IUPAC Reconunendations 1996)*, **1996**.
- [131] A. Beer, *Ann. Phys.* **1852**, *162*, 78–88.
- [132] H. Lambert, *Photometria, Sive de Mensura et Gradibus Luminis, Colorum et Umbrae.*, **1760**.
- [133] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293–465.
- [134] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271.
- [135] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.
- [136] H. G. Roth, N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Synlett* **2016**, *27*, 714–723.
- [137] X. Baucherel, J. Uziel, S. Jugé, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4504–4510.
- [138] R. S. Murthy, M. Bio, Y. You, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1041–1044.
- [139] C. Kohl, T. Weil, J. Qu, K. Müllen, *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 5297–5310.
- [140] D. Bao, B. Millare, W. Xia, B. G. Steyer, A. A. Gerasimenko, A. Ferreira, A. Contreras, V. I. Vullev, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1259–1267.
- [141] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [142] T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795–3892.
- [143] D. Sack, H.-A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6400–6407.
- [144] Y. Q. Zou, F. M. Hörmann, T. Bach, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 278–290.
- [145] T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2853–2855.
- [146] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [147] H. Becker, W. Berger, *Organikum*, Deutscher Verlag Der Wissenschaften, Berlin, **1976**.
- [148] A. Endres, M. Schaffroth, F. Paulus, H. Reiss, H. Wadepohl, F. Rominger, R. Krämer, U. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1792–1795.
- [149] X. Mo, H. Z. Chen, M. M. Shi, M. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 457–460.
- [150] G. Sabitha, B. V. Subba Reddy, S. Abraham, J. S. Yadav, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1569–1570.

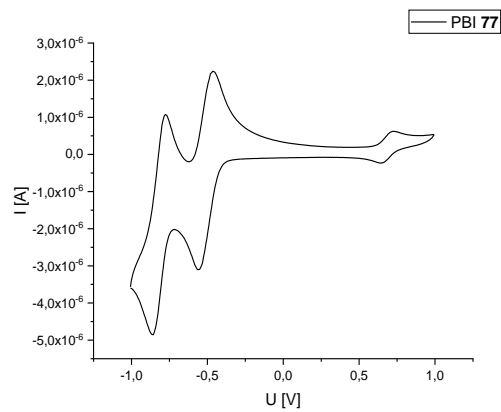
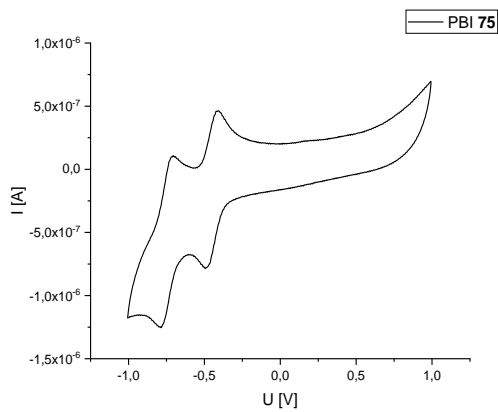
9. Anhang



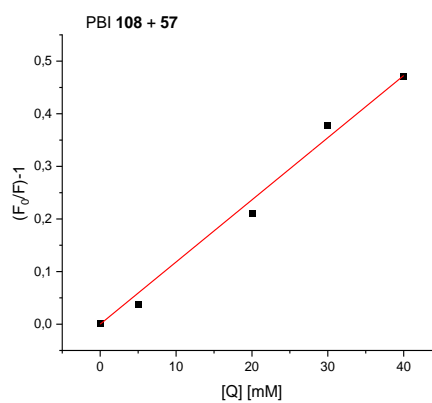
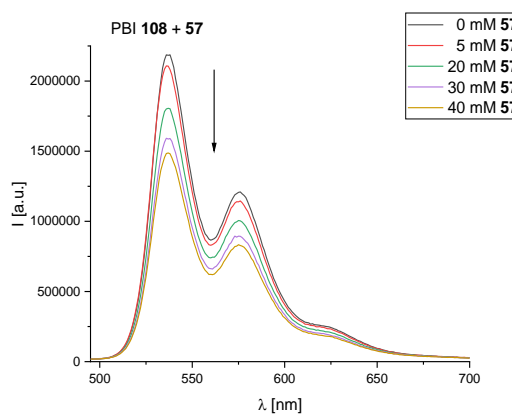
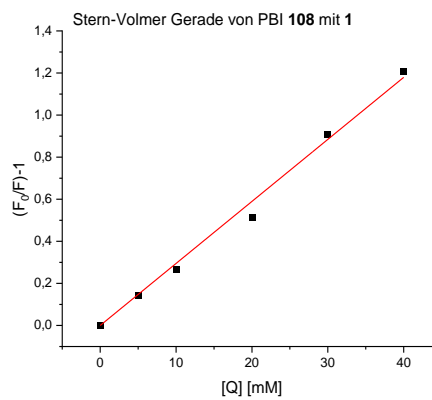
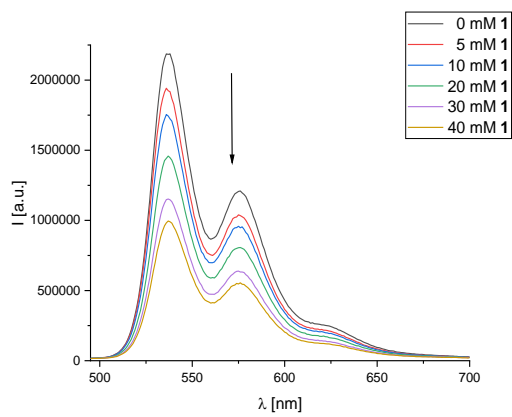
Anhang A. 1: Links: normiertes Absorptions- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von PBI **103** mit langem Linker; Rechts: Absorptionsspektren von PBI **106** und **108** mit dem Emissionsspektrum der LED (525 nm).

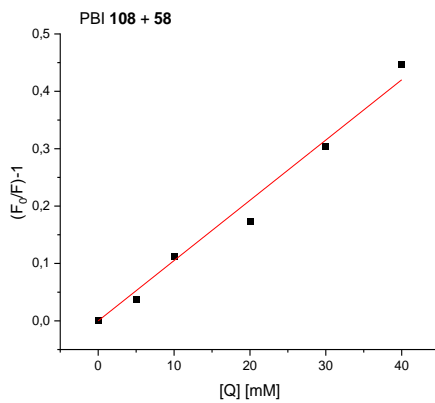
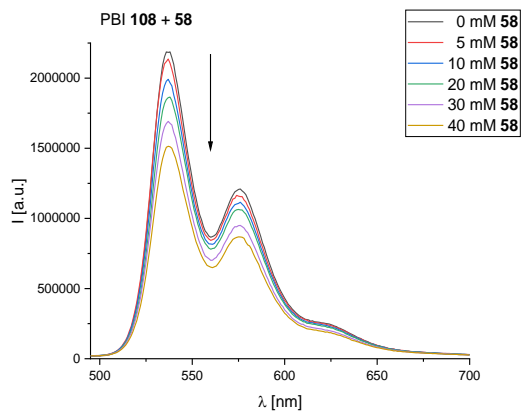


Anhang A. 2: Bestimmung der Extinktionskoeffizienten über die lineare Anpassung der Korrelation von Absorbanz A mit der Konzentration $c(\text{PBI})$: Referenz-PBI **108** (links oben), Peptid-PBI **103** (rechts oben) und Peptid-PBI **106** (links unten).

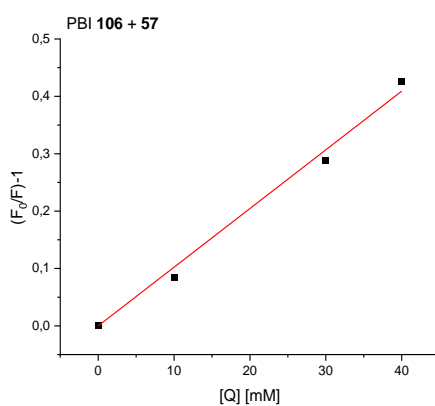
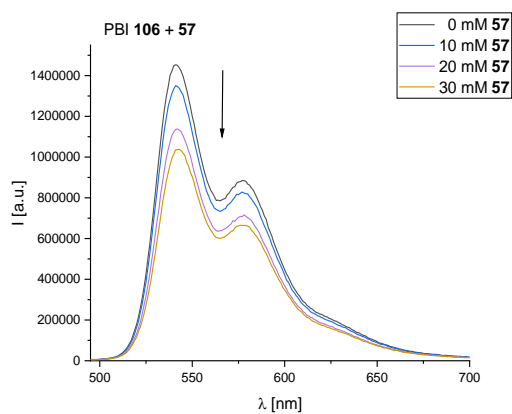
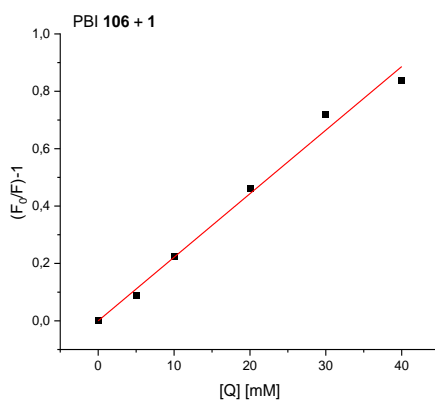
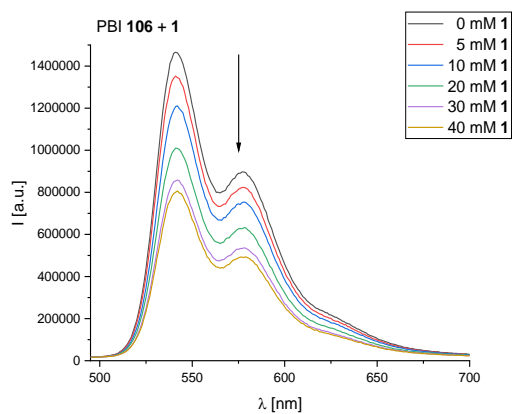


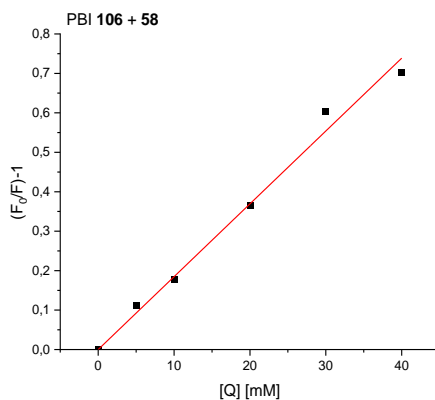
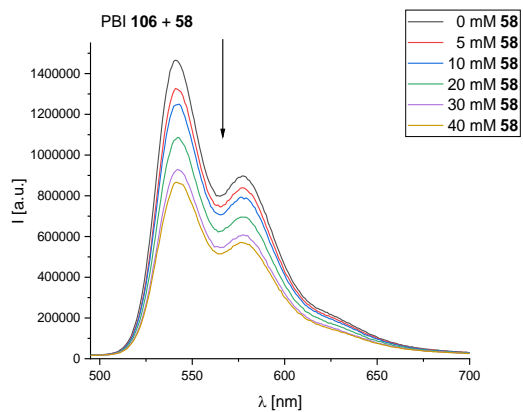
Anhang A. 3: Cyclovoltogramme von Peptid-PBI 106 (links) und Referenz-PBI 108 (rechts), referenziert gegen den externen Standard Fc/Fc⁺, Vorschubgeschwindigkeit 50 mV•s⁻¹.



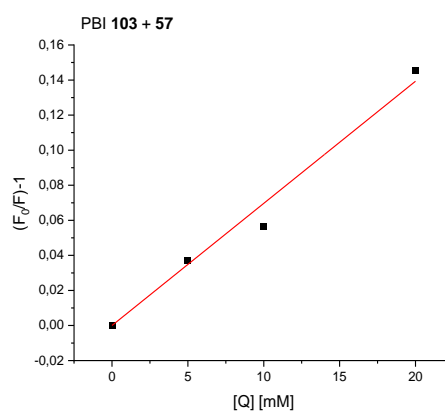
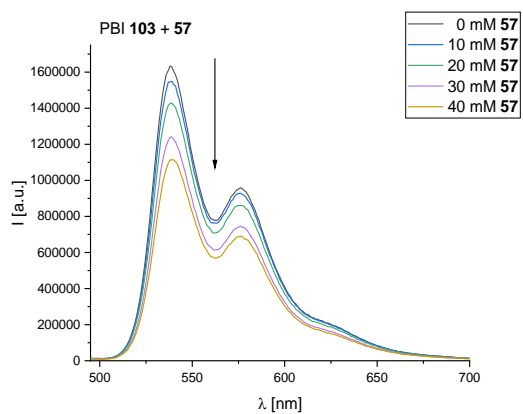
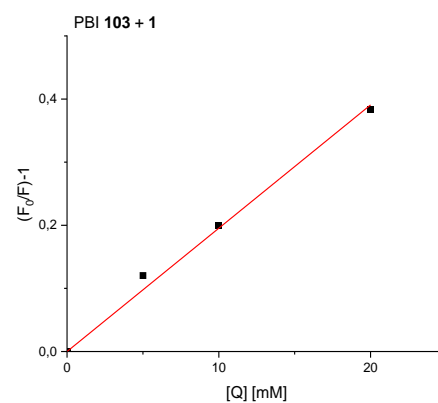
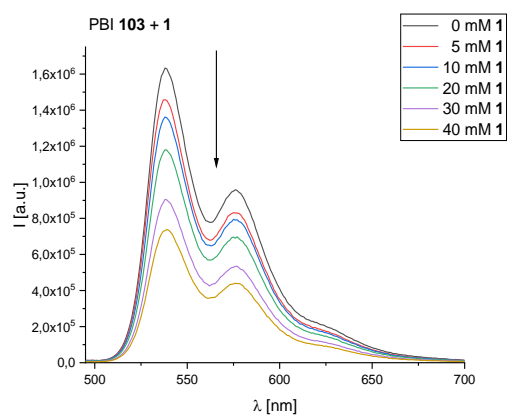


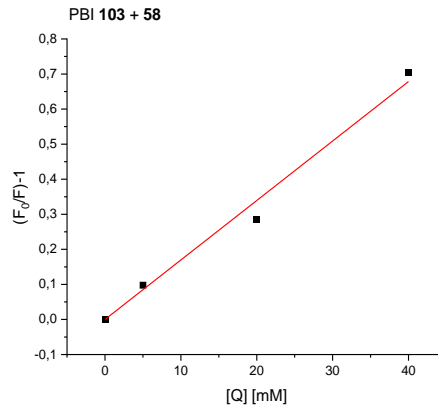
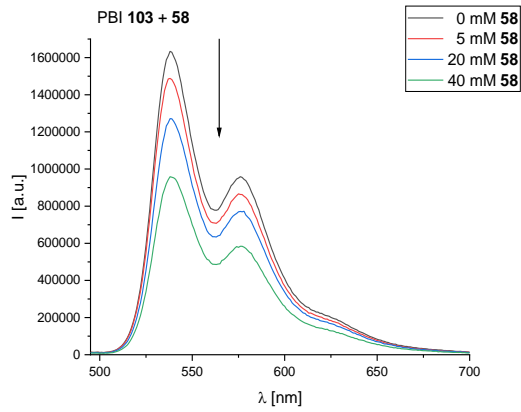
Anhang A. 4: Emissionsspektren von PBI 108 mit verschiedenen Fluoreszenzlöschern und resultierende Stern-Volmer Gerade: Fluoreszenzlöschung mit 1 (oben), mit 57 (mitte) und 58 (unten).



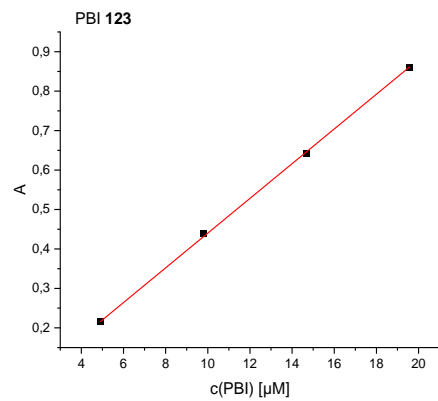
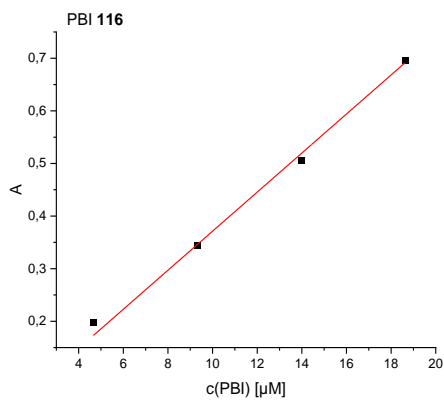
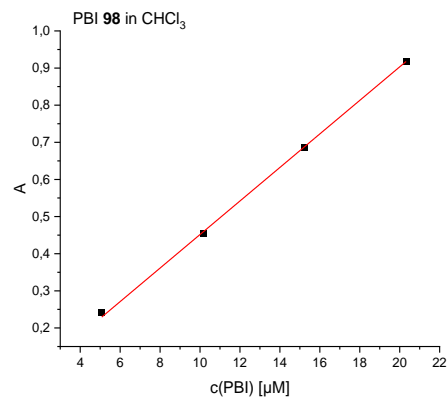
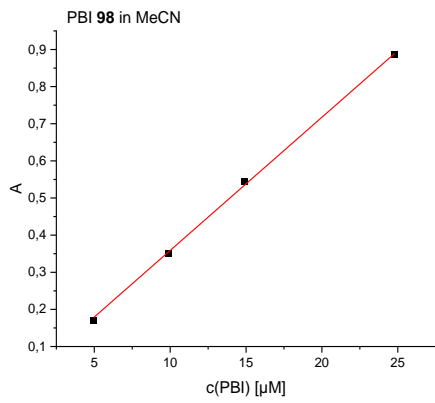


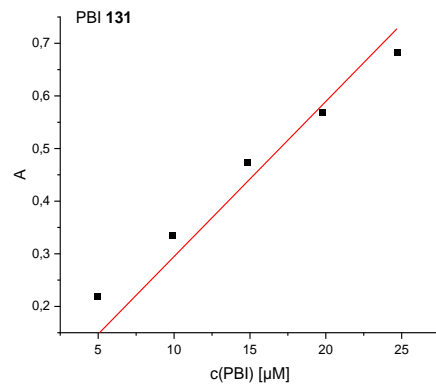
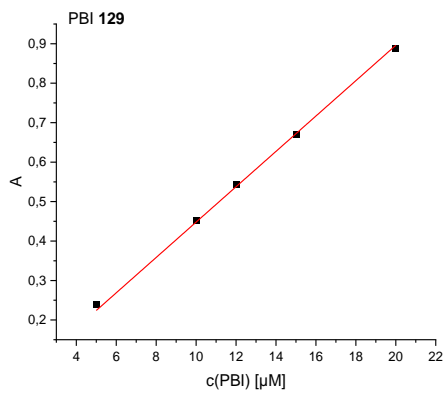
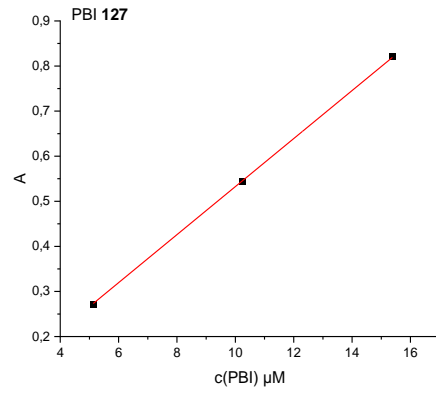
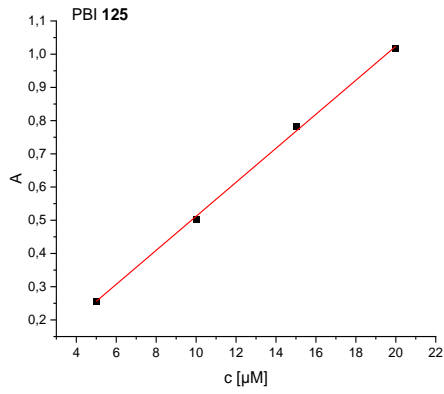
Anhang A. 5: Emissionsspektren von PBI 106 mit verschiedenen Fluoreszenzlöschern und resultierende Stern-Volmer Gerade: Fluoreszenzlöschung mit 1 (oben), mit 57 (mitte) und 58 (unten).



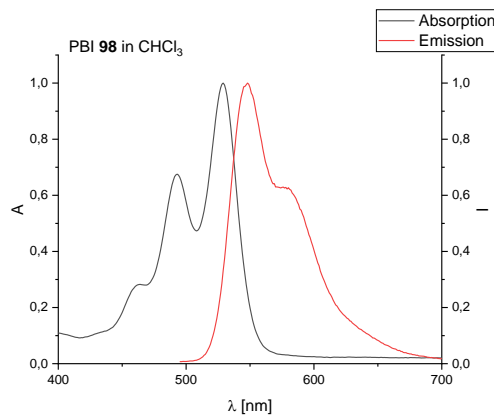


Anhang A. 6: Emissionsspektren von PBI **103** mit verschiedenen Fluoreszenzlöschern und resultierende Stern-Volmer Gerade: Fluoreszenzlöschung mit **1** (oben), mit **57** (mitte) und **58** (unten).

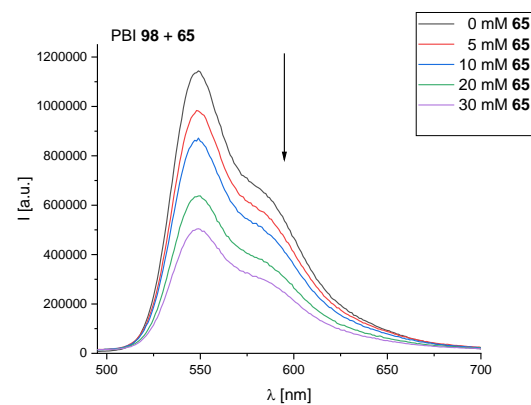
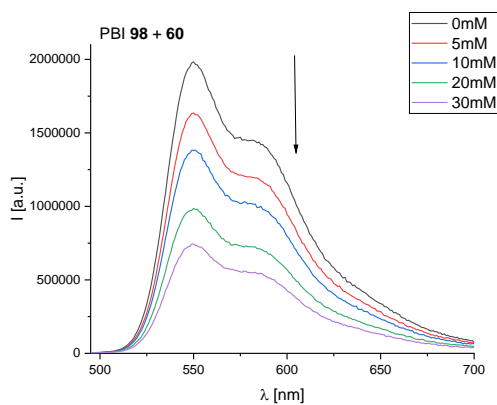
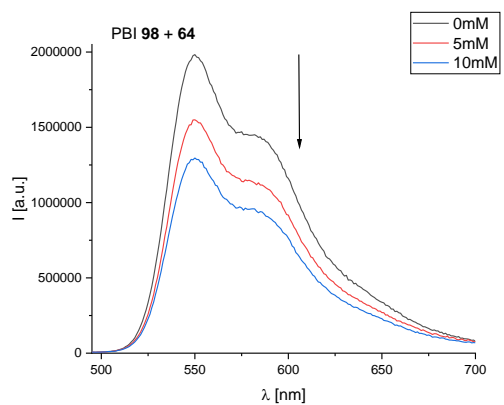
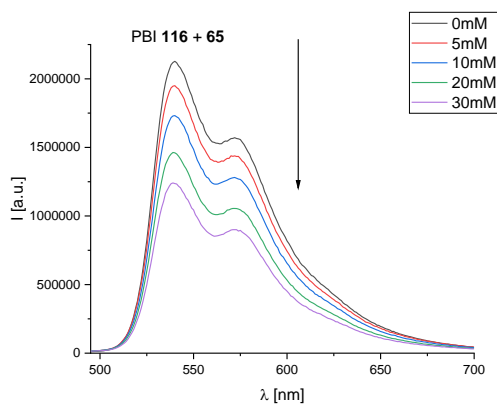
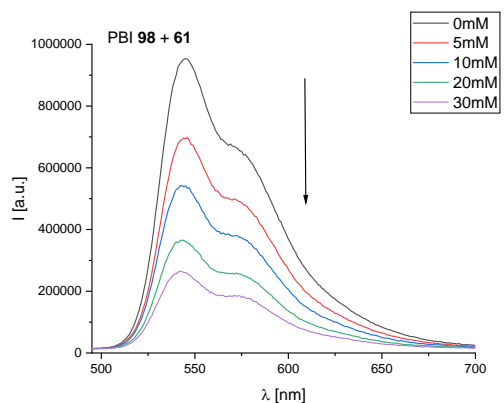
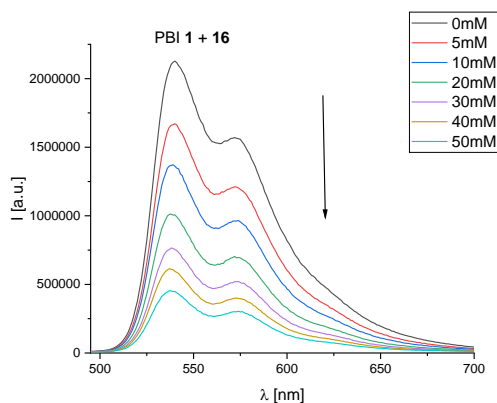
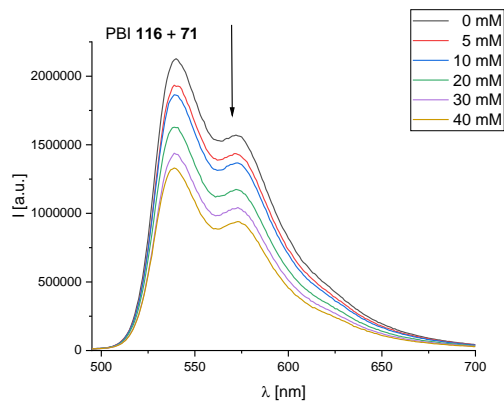
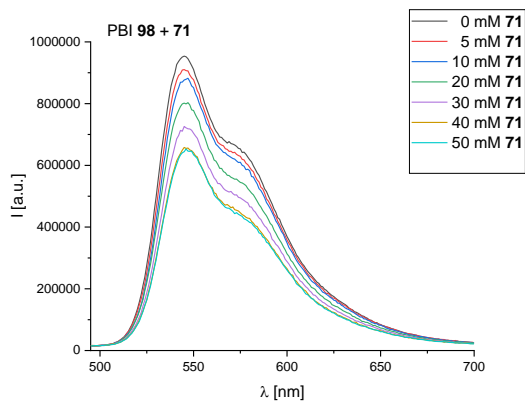




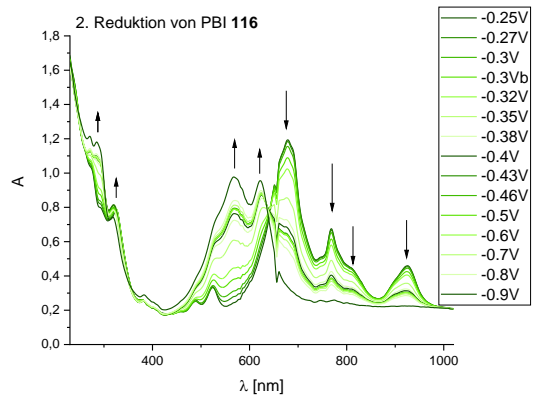
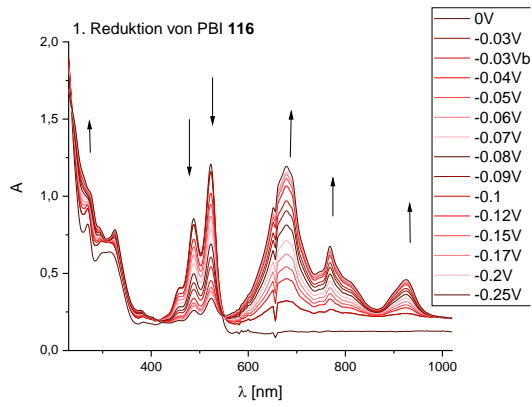
Anhang A. 7: Bestimmung der Extinktionskoeffizienten über die lineare Anpassung der Korrelation von Absorbanz A mit der Konzentration c(PBI): Anordnung gemäß der Reihenfolge in Tabelle 8.



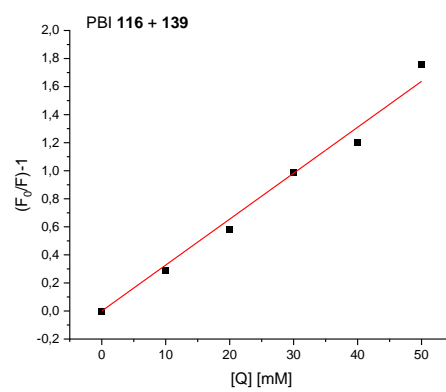
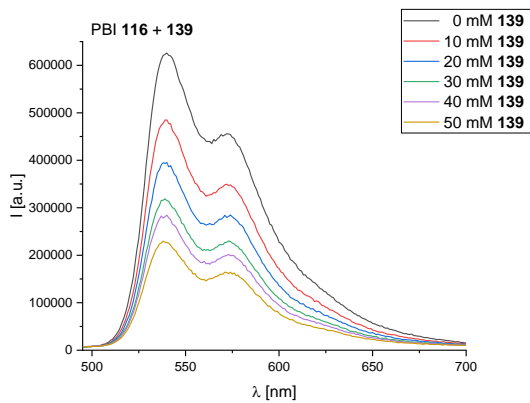
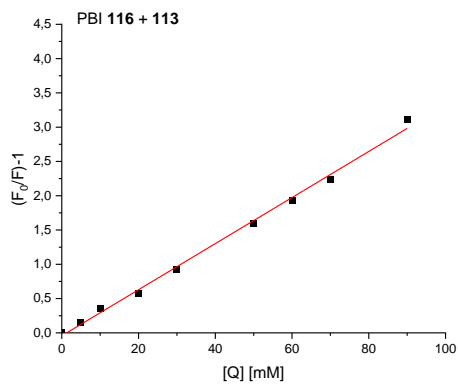
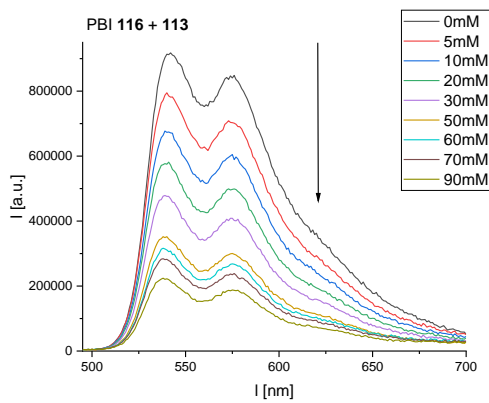
Anhang A. 8: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von PBI 98 in CHCl₃.



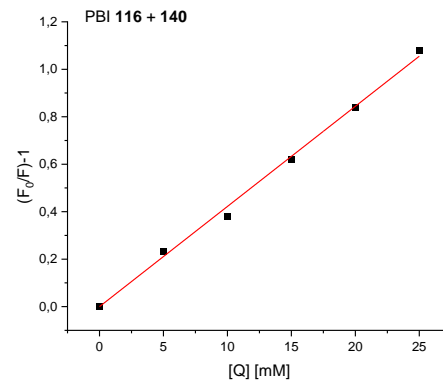
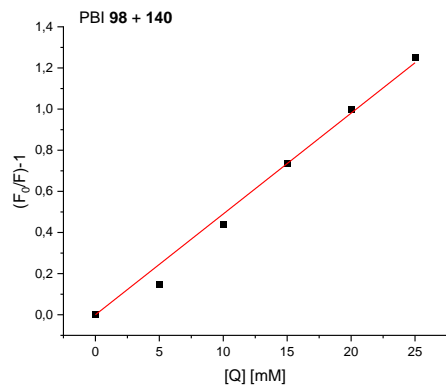
Anhang A. 9: Fluoreszenzspektren von PBI 98 und 116 mit den Substraten 1, 57 – 66 und 71.



Anhang A. 10: Spektroelektrochemische Messungen mit PBI 116.



Anhang A. 11: Fluoreszenzspektren von PBI 116 mit 113 und 139.



Anhang A. 12: Stern-Volmer-Geraden für die Fluoreszenzlösung von PBI **98** (links) und PBI **116** (rechts) mit durch das Enamin **140**.

10. Appendix

10.1. Lehre

Wintersemester 2018/19	Betreuung des Grundpraktikums Organische Chemie
Wintersemester 2018/19	Betreuung des Fortgeschrittenen Praktikums in Organischer Chemie
01/2019 – 04/2019	Betreuung einer Bachelorarbeit
Sommersemester 2019	Betreuung des Fortgeschrittenen Praktikums in Organischer Chemie
Wintersemester 2019/20	Betreuung des Fortgeschrittenen Praktikums in Organischer Chemie
11/2019 – 02/2020	Betreuung eines Vertieferpraktikums
Sommersemester 2020	Betreuung des Fortgeschrittenen Praktikums in Organischer Chemie
03/2020 – 05/2020	Betreuung eines Vertieferpraktikums
Wintersemester 2020/21	Betreuung des Grundpraktikums Organische Chemie
Wintersemester 2020/21	Betreuung des Fortgeschrittenen Praktikums in Organischer Chemie
Sommersemester 2021	Betreuung des Grundpraktikums Organische Chemie
Sommersemester 2021	Betreuung des Fortgeschrittenen Praktikums in Organischer Chemie

10.2. Veröffentlichungen

- **Proline-rich short peptides with photocatalytic activity for the nucleophilic addition of methanol to phenylethylenes**
S. Hermann, D. Sack, H.-A. Wagenknecht, *Eur. Journal of Organic Chemistry* **2018**, 2204-2207.
- **The concept of photozymes: Short peptides with photoredox catalytic activity for nucleophilic additions to α -phenyl styrenes**
D. Sack, H.-A. Wagenknecht, *Eur. Journal of Organic Chemistry* **2021**, 6400-6407.

10.3. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe und die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe. Weiterhin versichere ich, dass die elektronische Version der Arbeit mit der schriftlichen übereinstimmt, und die Abgabe und Archivierung der Primärdaten gemäß Abs. A (6) der Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis des KITs beim Institut gesichert ist.

Karlsruhe, den

Daniel Sack

